

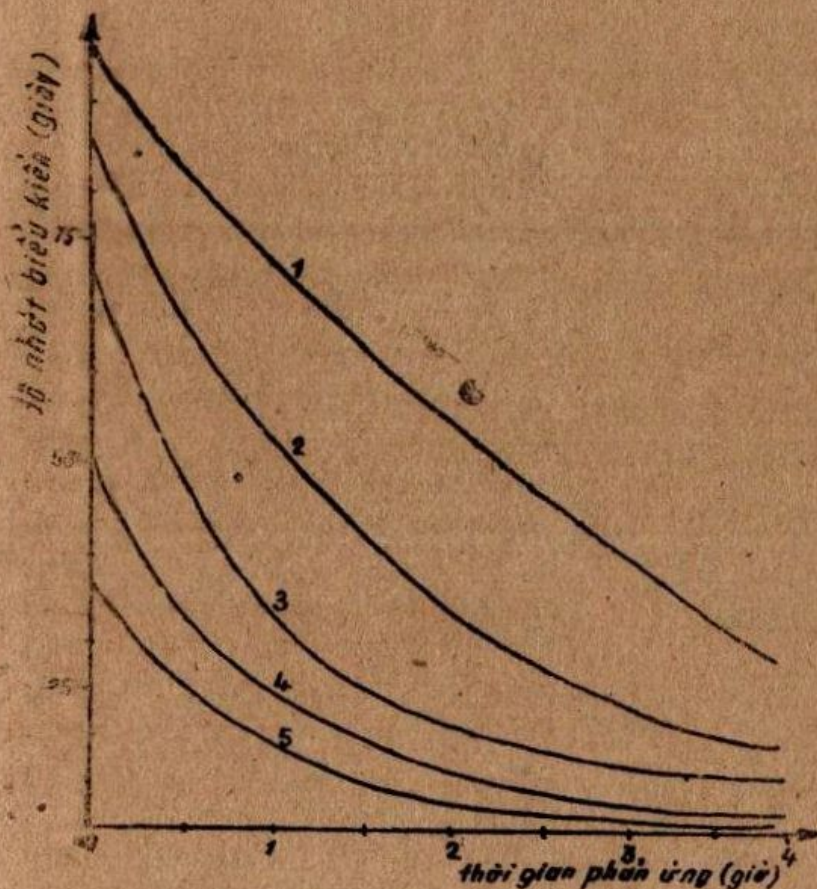
## OXY HÓA CAO SU THIÊN NHIÊN VÀ PHA CHẾ VEC-NI

Phan Văn Ninh, PTS. Ngô Duy Cường, Vũ Văn Tinh,  
Lê Văn Định, Phó Đức Hạnh.

Một trong những dẫn xuất hóa học của cao su thiên nhiên có khả năng dùng trong tổ hợp chất kết dính tạo màng cho vật liệu sơn là sản phẩm oxy hóa nó. Phản ứng oxy—hóa cao su, cho đến gần đây, vẫn còn là đối tượng của nhiều công trình nghiên cứu (1, 2). Thông báo này trình bày kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và hàm lượng xúc tác tạo gốc lên sự cắt mạch cao su thiên nhiên bằng oxy, trong dung môi xylen. Sản phẩm oxy—hóa được pha chế vec-ni và kiểm tra tính chất tạo màng.

### I — PHẦN THỰC NGHIỆM

Mẫu cao su thiên nhiên Việt Nam, dạng crep lá, được cắt thành sợi nhỏ và chiết trong socollet với dung môi axeton qua 48 giờ. Mỗi thí nghiệm dùng 10 gam crep sạch, cân mềm trên máy cân nhỏ qua 15 phút, hòa tan trong 100ml xylen tinh khiết. Thí nghiệm oxy hóa tiến hành trong bình 4 cổ, 250ml; có khuấy cơ học với tốc độ không đổi; xúc khí oxy, đã được làm khan bằng axit sunfuric



Hình 1 — Sự thay đổi độ nhớt ( $\eta$ ) của khối phản ứng, trong thời gian oxy hóa ở, nhiệt độ khác nhau. Đường cong 1, 2, 3, 4, 5, tương ứng với  $1^{\circ}\text{C}$ ,  $90^{\circ}$ ,  $100^{\circ}$ ,  $110^{\circ}$ ,  $120^{\circ}$ ,  $130^{\circ}$

đậm đặc qua mao quản với tốc độ ổn định  $6,6 \pm 0,21$ /giờ, tương ứng với 2 mol oxy/mol mất xích Izopren giờ.

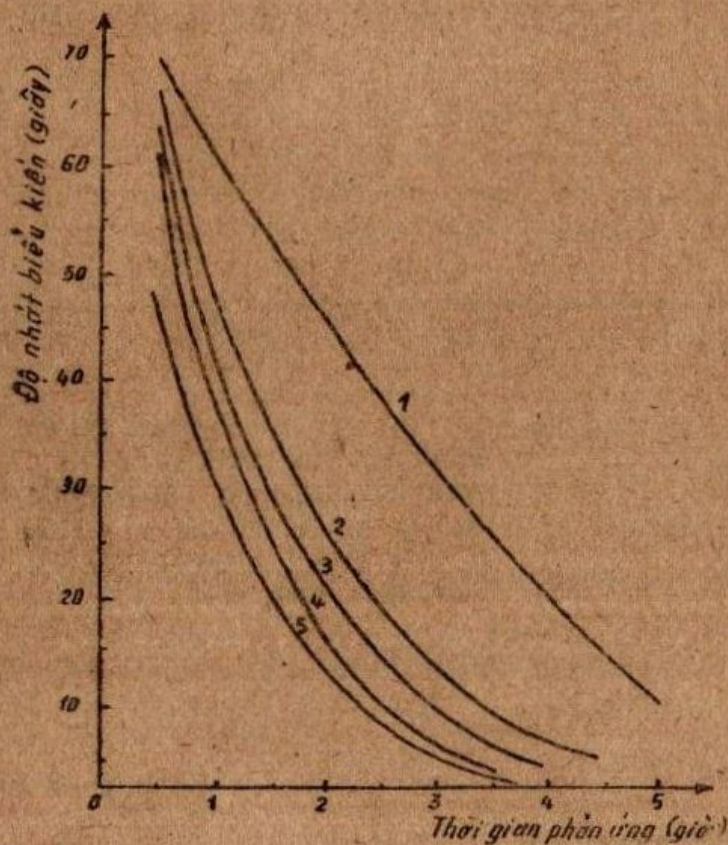
Mức độ cắt mạch cao su được kiểm tra theo sự thay đổi độ nhớt biểu kiến của khối phản ứng, tại nhiệt độ làm việc, trong suốt quá trình oxy hóa, bằng một nhớt kế mao quản, lắp sẵn trong hệ thống. Mẫu ban đầu và sản phẩm cuối được kiểm tra độ nhớt bằng phễu số 4 (BZ - 4), đo ở nhiệt độ thường. Sản phẩm oxy hóa này, được tổ hợp với dầu thực vật đã trung hợp nhiệt; và pha chế thành vec-ni. Tạo màng vec-ni trên các mẫu để thử tính năng cơ học và hóa lý theo tiêu chuẩn.

## II — KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Khi có mặt oxy của không khí, cao su thiên nhiên đã bị phân hủy ngay ở nhiệt độ thường, nhưng rất chậm. Trên  $100^{\circ}\text{C}$  cao su phân hủy mạnh và trên  $200^{\circ}\text{C}$  thì nó phân hủy mãnh liệt (3). Sự cắt mạch nhiệt cao su thiên nhiên hòa tan trong xylen có xúc oxy được khảo sát trong khoảng  $90-130^{\circ}\text{C}$ .

Kết quả thí nghiệm được trình bày trên hình 1 cho thấy dưới  $100^{\circ}\text{C}$ , độ nhớt diễn biến ( $\eta$ ) của khối phản ứng gần như tỷ lệ nghịch với thời gian oxy hóa. Nhiệt độ càng cao độ nhớt giảm càng nhanh ở những giờ đầu và sau đó giảm chậm lại. Đường cong số 4 và số 5 xít gần nhau ở những giờ sau; điều đó chứng tỏ rằng khi thổi oxy qua dung dịch cao su ở trên  $100^{\circ}\text{C}$  thì sự cắt mạch phân tử chỉ xảy ra mạnh ở 4 - 5 giờ đầu và sau đó thay đổi không đáng kể. Thêm nữa, thí nghiệm còn cho thấy ở nhiệt độ cao  $130^{\circ}\text{C}$ , trong hệ phản ứng xuất hiện những hạt nhỏ, không tan, bám lên thành bình. Có thể đó là sản phẩm khâu mạch (4). Những khảo sát tiếp theo được thực hiện dưới  $100^{\circ}\text{C}$ .



Hình 2 — Sự thay đổi độ nhớt biểu kiến ( $\eta$ ) của khối phản ứng trong thời gian oxy hóa cao su với lượng xúc tác khác nhau. Đường số 1-5 tương ứng với mẫu có chứa 1,8; 3,0; 4,2; 5,4; và 6,6% xúc tác benzoylperoxyt.

### 2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Xúc tác cho phản ứng oxy hóa cao su có nhiều loại. Thí nghiệm tiến hành trong dung môi xylen đã dùng benzoylperoxyt và giữ nhiệt độ ổn định  $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Hàm lượng xúc tác được xem xét trong khoảng 0 - 6,6% so với khối lượng cao su. Hình 2 trình bày kết quả sự thay đổi độ nhớt của khối phản ứng qua 5 giờ thí nghiệm với lượng xúc tác khác nhau. Từ đó thấy rằng càng tăng hàm lượng xúc tác độ nhớt càng giảm nhanh; ảnh hưởng của xúc tác rõ rệt nhất ở 3 giờ đầu phản ứng. Có lẽ qua 3 - 4 giờ lượng xúc tác benzoylperoxyt đã phân hủy hết, sau đó phản ứng tiến hành như không có xúc tác.

Ở trên  $100^{\circ}\text{C}$ , benzoylperoxyt bị phân hủy rất nhanh, thí nghiệm trên, khi thực hiện ở  $110^{\circ}\text{C}$ , toàn

khối cao su bị hóa keo ngay sau khi đưa xúc tác vào. Có lẽ lượng oxy tan trong dung dịch không đủ nhận hết gốc tự do, các gốc này trở thành tác nhân khâu mạch.

### 2.3. Tính chất tạo màng

Cao su oxy-hóa có nhiều ứng dụng. Để làm chất kết dính tạo màng cho lớp phủ sơn, chúng tôi khảo sát tổ hợp giữa cao su oxy-hóa với dầu thực vật đã trùng hợp nhiệt trong một khoảng rộng tỷ lệ các hợp phần. Màng được tạo trên mẫu đóng rắn và thử các tính chất cơ, lý, hóa theo tiêu chuẩn. Kết quả được trình bày trong bảng sau:

Tỷ lệ cao su oxy hóa dầu trùng hợp	$\frac{3}{7}$	$\frac{4}{6}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{6}{4}$	$\frac{7}{3}$
Tính năng					
Tính bền cơ học	50	50	50	50	50
Bền va đập KG.Cm	50	50	50	50	50
Bền uốn qua mm	1	1	1	1	1
Độ cứng (M-3)	0,20	0,25	0,3	0,25	0,25
Bám dính (khía 8)	70	80	100	100	90
Tính bền điện học					
Điện trở suất bề mặt	$1.2 \cdot 10^{11}$	$1.1 \cdot 10^{11}$	$1.5 \cdot 10^{11}$	$2.1 \cdot 10^{11}$	$1.8 \cdot 10^{11}$
Điện trở suất khối	$2.5 \cdot 10^{11}$	$2.1 \cdot 10^{11}$	$3.0 \cdot 10^{11}$	$4.1 \cdot 10^{11}$	$3.2 \cdot 10^{11}$
Hệ số tổn điện môi	0,104	0,116	0,128	0,108	0,124
Điện thế xuyên thủng	70	70	60	80	60

Màng sơn chịu được các môi trường: nước, muối, NaCl 3%, axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3% qua 360 giờ ở 1° thường.

Như vậy các mẫu sơn có tính bền và điện tốt có chứa hai hợp phần nhựa bằng nhau.

### III — KẾT LUẬN

Đã xác định rằng việc oxy hóa cao su thiên nhiên bằng cách thổi oxy qua dung dịch cao su trong xylen tiến hành ở 90—100°C với xúc tác benzoylperoxyt) 5—7% cho được sản phẩm thích hợp.

Sản phẩm oxy hóa này tương hợp hoàn toàn với dầu thực vật. Khi hai hợp phần có tỷ lệ gần bằng nhau tạo được màng sơn bền cơ học và bền điện tốt.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Morand, J. L. Rubber Chemistry and Technology N° 2 (50) 373—385 (1977)
2. HOWARD J. A. Rubber Chemistry and Technology N° 4 (47), 976 (1974).
3. KUZMINSKI A. S... Okislenie Kautrukovirezin «Goskhimzdat» Moskva 1957.
4. BEVILACQUA J. «Polymer Sciences», C (24), 285—293 (1968).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ  
НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ НЕГОЛАКОВ

Фам Ван Нин, Нго Зуи Кыонг  
Бу Ван Тинх, Ле Ван Вин, Фо Дык Хань

РЕЗЮМЕ

Были проведены процессы окисления натурального каучука в растворе в присутствии катализатора перекиси бензоила 5—7% при продувании кислорода со скоростью 2 моля кислорода на 1 моль звеньев изопрена в течение 1 часа при температуре 90—100°C. Продукт окисления в виде смолы, растворимый в обычных растворителях, хорошо смешивается с растительными маслами. Пленки, полученные из продуктов окисления в смеси с растительными маслами имеют высокие технические и электрические свойства

OXIDATION OF NATURAL RUBBER AND PREPARATION OF FILM OF GENEVEHICLE

Phan Văn Ninh, Ngô Duy Cường,  
Vũ Văn Tĩnh, Lê Văn Định, Phó Đức Hạnh

SUMMARY

Natural rubber was calandered on labor two - roll mill and was solved in xylene solution (LO g rubber in 100 ml of xylene).

The oxydation was carried out by oxygene bubbling with the rate of 2 mol oxygene per mol. isoprene segment in an hour with benzoyl-peroxyde catalysator.

The experiment resultat showed that, in the ranges of temperature 90-100°C. and catalysator 5—7%, the reaction resultat was a resinous product, which have good compatibility with vegetable oils.

From the compounds of oxydated rubber and plant oils, we got the films with satisfactory mechanical properties and good electrical isolation.

Bộ môn Hóa lý

Ngày nhận bài: 5-5-1985

(tiếp theo trang 14)

3. Была исследована избирательность реакции произведено определение скандия в некоторых подложных пробах. Метод определения был с ошибкой  $\pm 5\%$ .

MIXED COMPLEX OF SCANDIUM — ALIZARIN S' — ALKALINO  
EARTH CATIONS

Trần Tử Hiếu, Trần Khiêm Thâm, Nguyễn Chiêu Quán

SUMMARY

It has been found that a new complex between Scandium and Alizarin-S is formed in the presence of alkalino-earth cations. The light absorption of this complex is very much stronger than the complex of Scandium and alizarin S. The maximum absorption of this complex is shifted towards the longer waves lengths

The ratio of the new complex has been determined. At pH: 4,0, the ratio is Sc:R:Me(Ca, Sr, Ba) = 1:3:3. The instability constant has been found  $K = 1,5 \cdot 10^{-25}$ . The apparent molecular extinction have been determined also.

The selectivity of the complex reaction has been studied. Scandium has been determined quantitatively in many specimens with an accuracy of  $\pm 5\%$ .

Bộ môn Hóa phân tích

Ngày nhận bài: 5-5-1985