NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO KEO DÁN TRÊN CƠ SỞ HỖN HỢP CAO SU NITRIL VÀ CAO SU THIÊN NHIÊN

PHAN VĂN TRƯỜNG [(1)], ĐÀM QUANG SANG [(2)], NGUYỄN VĂN BỘ [(1)], NGUYỄN VĂN THÀNH [(1)], ĐỖ MINH HIẾU [(1)]

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong ngành kỹ thuật hàng không vũ trụ và tên lửa, để dán các chi tiết chế tạo từ vật liệu kim loại, phi kim loại người ta thường sử dụng các loại keo dán đặc chủng. Yêu cầu chung đối với các loại keo này là có độ bền cao, làm việc trong điều kiện nhiệt độ thay đổi, có thể dán được các chủng loại vật liệu khác nhau với nhau. Một số chủng loại keo đang được sử dụng như: keo dán trên cơ sở cao su nitril, keo epoxy, keo bền nhiệt,… [1, 2].

Đối với các loại tên lửa vác vai Igla, để đảm bảo độ bền của động cơ dưới tác động của nhiệt sinh ra khi nhiên liệu tên lửa bị đốt cháy người ta dán lớp cao su cách nhiệt vào thành động cơ. Keo được sử dụng để dán là keo trên cơ sở hỗn hợp cao su nitril và cao su thiên nhiên. Loại keo này dùng để dán các vật liệu kim loại - kim loại, kim loại - phi kim và phi kim - phi kim có độ bền mối dán cao (trên 15 Mpa).

Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu chế tạo keo dán với có độ bền mối dán cao (trên 15 Mpa) trên cở sở hỗn hợp cao su nitril và cao su thiên nhiên từ nguyên liệu có sẵn trong nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật tư hóa chất

Cao su nitril 3965F (Hàm lượng Acrylo-nitril 38÷40%, độ nhớt Mooney 58÷72 MU, Pháp), cao su thiên nhiên (Việt Nam), butyl axetat (≥ 99%, Trung Quốc), ZnO (≥ 99%, Trung Quốc), MgO (≥ 97%, Trung Quốc), lưu huỳnh (≥ 99%, Hàn Quốc), 2-Mercaptobenzothiazol (MBT) (Trung Quốc), ФЛ-5111 (Nga), hợp kim nhôm D-16.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Quy trình chế tạo keo

Cán luyện hỗn hợp cao su nitril và cao su thiên nhiên theo tỷ lệ nghiên cứu trên máy cán trục vít thí nghiệm trong thời gian 10-12 phút, khoảng cách giữa hai trục là 1-1,5mm. Tấm cao su sau khi cán được cắt thành các mẫu có kích thước 4-6 mm. Hỗn hợp cao su được ngâm trong dung môi butyl axetat trong thời gian 20-24 giờ sau đó được nghiền bằng cối nghiền bi dung tích 2 lít trong thời gian 4-5 giờ, tốc độ quay 200-250 vòng/phút. Bổ sung các thành phần chất độn, MBT và lưu huỳnh theo tỷ lệ khối lượng nghiên cứu và tiếp tục nghiền trong 10-12 giờ thu được hỗn hợp đồng nhất. Điều chỉnh độ nhớt phù hợp, thu được keo dán bán thành phẩm.

Trộn và khuấy đều hỗn hợp thu được ở trên với dung dịch nhựa phenolformaldehyd theo tỷ lệ nghiên cứu thu được keo dán thành phẩm.

2.2.2. Kiểm tra dạng ngoài

Dạng ngoài của dung dịch hỗn hợp cao su và keo được kiểm tra bằng phương pháp trực quan.

2.2.3. Xác định hàm lượng chất không bay hơi

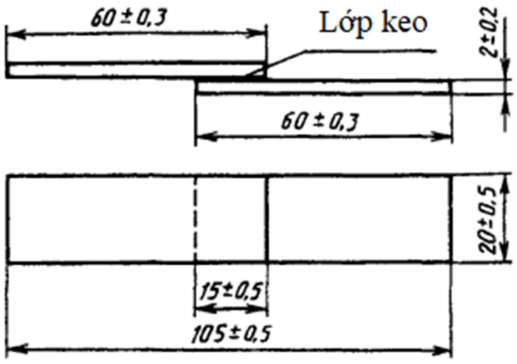
Hàm lượng chất không bay hơi của dung dịch hỗn hợp cao su được xác định theo OCT 1 90080-84 bằng phương pháp sấy ở nhiệt độ (125±2) ^{o}C trong thời gian 2 giờ.

2.2.4. Xác định độ nhớt

Độ nhớt của dung dịch hỗn hợp cao su được xác định bằng phễu đo độ nhớt VZ-1 đường kính lỗ 6mm ở nhiệt độ (20±2) ^{o}C.

2.2.5. Xác định độ bền mối dán của keo

Keo được chế tạo theo mục 2.2.1 để ổn định 15 phút, sau đó tiến hành phủ keo lên tấm mẫu hợp kim D-16 đã được anot hóa (trong dung dịch axit sunfuric 180-200 g/l) bằng chổi lông mềm. Tiến hành bôi keo 2 lớp, mỗi lớp có mức tiêu hao 0,15-0,20 g/cm^2. Bôi lớp thứ nhất ở nhiệt độ (15÷30) ^{o}C, để khô tự nhiên 30 phút sau đó bôi lớp thứ hai, để khô tự nhiên 30 phút. Các mẫu được sấy ở nhiệt độ (65±2) ^{o}C trong 90 phút. Cuối cùng các mẫu được ghép lại với nhau và được nén ở áp suất 5 Kgf/cm^2, nhiệt độ (165±5) ^{o}C trong 1 giờ. Sau khi kết thúc thời gian nén và lưu hóa, tắt chế độ gia nhiệt, làm nguội đến nhiệt độ nhỏ hơn 40^{o}C tiến hành nhả áp suất và tháo mẫu. Các mẫu keo sau khi gắn với nhau có dạng như hình 1.



Hình 1. Kích thước và hình dạng các mẫu keo sau khi dán

Keo sau khi lưu hóa được để ổn định ở nhiệt độ môi trường ít nhất 12 giờ, sau đó tiến hành thử nghiệm kiểm tra độ bền kéo trượt.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ cao su đến độ bền mối dán

Dung dịch nhựa phenolformaldehyd sử dụng để xác định độ bền mối dán của keo là sản phẩm ФЛ-5111 có các chỉ tiêu kỹ thuật đáp ứng tiêu chuẩn đưa ra ở bảng 1 [3].

Bảng 1. Chỉ tiêu kỹ thuật của dung dịch ФЛ-5111

TT	Tên chỉ tiêu	Mức yêu cầu	Kết quả thử nghiệm
1	Ngoại quan và màu sắc	Chất lỏng trong suốt đồng nhất từ màu vàng đến đỏ sẫm - tối, không chứa các tạp thất cơ học	Chất lỏng trong suốt đồng nhất màu đỏ sẫm - tối, không chứa các tạp thất cơ học
2	Thời gian gel hóa ở nhiệt độ (160±2) ^{o}C, giây	60 ÷ 110	86
3	Hàm lượng nhựa, %	55 ÷ 65	57
4	Độ nhớt theo nhớt kế VZ-246, giây	30 ÷ 100	88

Cao su thiên nhiên có tính thấm ướt tức thời bề mặt vật liệu cần dán, vì vậy để làm tăng tính bám dính của keo trên cơ sở cao su nitril thường sử dụng thêm cao su thiên nhiên trong chế tạo keo dán [4].

Để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ cao su nitril và cao su thiên nhiên đến độ bền mối dán, nhóm nghiên cứu sử dụng đơn cơ sở để chế tạo dung dịch hỗn hợp cao su có tỷ lệ như sau: 100 phần khối lượng hỗn hợp cao su nitril và cao su thiên nhiên, 0,5 phần khối lượng MBT, 5 phần khối lượng ZnO, 7 phần khối lượng MgO, 0,05 phần khối lượng lưu huỳnh [5]. Dung môi sử dụng là butyl axetat để hòa tan và pha loãng hợp phần trên về giá trị quy định: hàm lượng chất không bay hơi 14÷18%, độ nhớt 150÷300 giây [6]. Tỷ lệ khối lượng của hàm lượng chất rắn của hỗn hợp cao su và ФЛ-5111 là 1:1. Tiến hành khảo sát các mẫu M1-M4 ứng với các tỷ lệ của cao su nitril và cao su thiên nhiên được đưa ra ở bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ cao su nitril và cao su thiên nhiên đến độ bền mối dán

TT	Tên mẫu	Phần khối lượng cao su nitril/cao su thiên nhiên	Hàm lượng cặn khô, %	Độ nhớt trên thiết bị VZ-1, giây	Độ bền mối dán, MPa
1	M1	95/5	15,87	155	17,48
2	M2	90/10	15,88	189	16,54
3	M3	85/15	15,87	243	15,87
4	M4	80/20	15,89	292	14,48

Từ kết quả ở bảng trên ta thấy, khi tăng hàm lượng cao su thiên nhiên thì độ nhớt của dung dịch tăng lên nhanh. Khi tăng thêm hàm lượng cao su thiên nhiên, dung dịch thu được có độ nhớt rất cao gây khó khăn cho quá trình thao tác dán keo. Mặt khác tăng thêm hàm lượng cao su thiên nhiên làm giảm độ bền mối dán của keo. Điều này là do keo làm từ cao su tự nhiên có độ bền mối dán thấp, khi tăng tỷ lệ cao su thiên nhiên thì sẽ làm giảm độ bền mối dán của keo làm từ hỗn hợp cao su nitril và cao su thiên nhiên.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ chất độn đến độ bền mối dán

Để tăng độ bền mối dán, cơ lý của keo và có thể làm việc ở nhiệt độ cao (đến 200^{o}C) người ta thêm vào keo các chất độn ZnO và MgO. Ngoài tác nhân làm tăng cơ lý và điều kiện khai thác của keo thì các oxit này cũng đóng vai trò là tác nhân lưu hóa cao su [4].

Để khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ chất độn đến độ bền mối dán, qua phân tích tài liệu nhóm nghiên cứu sử dụng đơn cơ sở để chế tạo dung dịch hỗn hợp cao su có tỷ lệ như sau: 95 phần khối lượng cao su nitril, 5 phần khối lượng cao su thiên nhiên, 0,5 phần khối lượng MBT, 0,05 phần khối lượng lưu huỳnh, 12 phần khối lượng chất độn (ZnO và MgO), dung môi butyl axetat. Sản phẩm sau pha chế có các yêu cầu kỹ thuật thõa mãn: hàm lượng chất không bay hơi 14÷18%, độ nhớt 150÷300 giây [5]. Tiến hành khảo sát các mẫu M5-M8 ứng với các tỷ lệ của MgO và ZnO được đưa ra ở bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ chất độn lên độ bền mối dán keo

TT	Tên mẫu	Phần khối lượng MgO/ZnO	Hàm lượng cặn khô, %	Độ nhớt trên thiết bị VZ-1, giây	Độ bền mối dán, MPa
1	M5	2/10	15,87	155	16,36
2	M6	5/7	15,86	154	16,54
3	M7	7/5	15,87	156	17,48
4	M8	10/2	15,86	155	17,17

Từ kết quả xác định độ bền mối dán ở trên ta nhận thấy rằng tỷ lệ của các chất độn ảnh hưởng đến độ bền mối dán. Cụ thể khi tăng hàm lượng MgO và giảm hàm lượng ZnO tương ứng thì độ bền mối dán tăng lên. Độ bền mối dán cao nhất ở tỷ lệ 7 phần khối lượng MgO và 5 phần khối lượng ZnO.

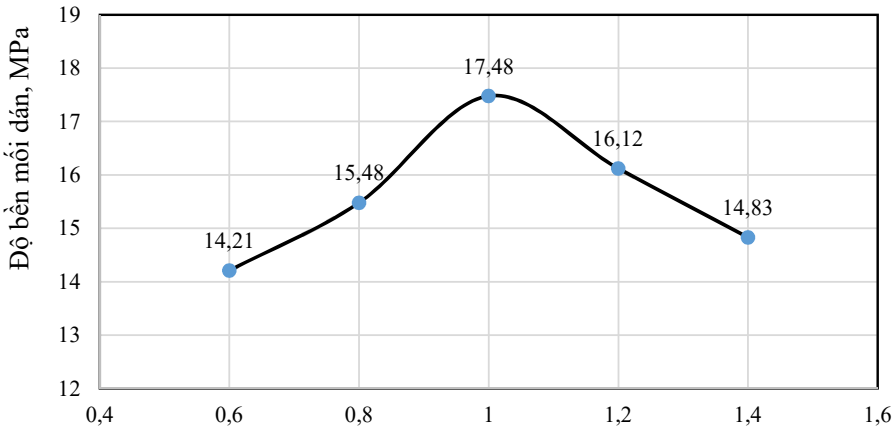
3.3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng nhựa phenolformaldehyd đến độ bền mối dán keo

Keo dán 1 thành phần được chế tạo trên cơ sở cao su nitril có độ bền mối dán không cao và lĩnh vực sử dụng hạn chế. Đối với keo trên cơ sở cao su nitril có độ bền mối dán nhỏ hơn 6 MPa [7, 8], còn đối với keo trên cơ sở nhựa phenolformaldehyd có độ bền mối dán nhỏ hơn 13 MPa [9, 10]. Để tăng độ bền mối dán và sử dụng để dán các vật liệu khác nhau người ta biến tính hỗn hợp keo cao su bằng nhựa phenolformaldehyd dạng rezol [1, 9, 10].

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhựa phenolformaldehyd đến độ bền mối dán keo, chúng tôi tiến hành chế tạo keo theo mục 2.2.1 với tỷ lệ các thành phần gồm dung dịch hỗn hợp cao su và nhựa phenolformaldehyd với các tỷ lệ khác nhau so với hỗn hợp cao su sau đó tiến hành xác định độ bền mối dán keo theo mục 2.2.5. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhựa phenolformaldehyd đến độ bền mối dán keo được đưa ra ở bảng 4 và hình 2.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nhựa phenolformaldehyd đến độ bền mối dán của keo

TT	Tên chỉ tiêu	Tỷ lệ khối lượng cao su : nhựa phenolformaldehyd				
		1:0,6	1:0,8	1:1	1:1,2	1:1,4
1	Ngoại quan	Chất lỏng đồng nhất có màu nâu sáng và không có tạp chất cơ học				
2	Thời gian sống, giờ	> 24	> 24	> 24	> 24	> 24
3	Độ bền kéo trượt ở 20°C của mối dán keo trên hợp kim nhôm D16 anot hóa, MPa	14,21	15,84	17,48	16,12	14,83



Hình 2. Đồ thị ảnh hưởng của tỷ lệ cao su : nhựa phenolforamldehyde đến độ bền kéo của keo

Từ kết quả thử nghiệm ảnh hưởng của tỷ lệ cao su và nhựa phenolforamldehyde đến độ bền mối dán của keo ta nhận thấy với tỷ lệ là 1:1 thì keo có độ bền mối dán là lớn nhất. Điều này được nhiều tác giả giải thích rằng cao su nitril được xem như là chất biến tính quá trình đóng rắn của nhựa phenolforamldehyde [8, 10, 11]. Khi tỷ lệ khối lượng là 1:1 thì khả năng biến tính của cao su tốt nhất, keo có độ bền mối dán là lớn nhất. Còn khi tỷ lệ nhựa/cao su lớn hơn hoặc nhỏ hơn 1 làm cho keo sau lưu hóa giòn hơn hoặc mềm hơn nên độ bền mối dán kém hơn.

3.4. Kết quả thử nghiệm

Trong quá trình nghiên cứu chúng tôi tiến hành thử nghiệm và so sánh với kết quả thử nghiệm của keo BK-3 do Liên bang Nga sản xuất. Kết quả so sánh cụ thể được đưa ra ở bảng 5.

Bảng 5. Kết quả thử nghiệm đối chiếu giữa keo trên cơ sở nitril và keo BK-3

TT	Tên chỉ tiêu	Kết quả thử nghiệm	
		Keo BK-3	Keo trên sở nitril
1	Ngoại quan	Chất lỏng đồng nhất có màu nâu sáng và không có tạp chất cơ học	Chất lỏng đồng nhất có màu nâu sáng và không có tạp chất cơ học
2	Thời gian sống, giờ	> 24	> 24
3	Độ bền kéo trượt của mối dán keo, MPa	17,40	17,48

Từ kết quả ở bảng 5 ta thấy keo trên cơ sở nitril do nhóm tác giả chế tạo có chất lượng tương đương với keo BK-3 của Liên bang Nga. Kết quả thử nghiệm các yêu cầu kỹ thuật đều tương đương nhau.

4. KẾT LUẬN

- Đã chế tạo được keo dán với có độ bền mối dán cao (trên 15 Mpa) trên cở sở cao su nitril với thành phần đơn chế tạo gồm: Cao su nitril - 95 phần khối lượng; cao su thiên nhiên - 5 phần khối lượng; magie oxit - 7 phần khối lượng; kẽm oxit - 5 phần khối lượng; chất xúc tiến MBT - 0,5 phần khối lượng, lưu huỳnh - 0,05 phần khối lượng; butyl axetat - 595 phần khối lượng.

- Kết quả thử nghiệm độ bền mối dán tương đương với keo BK-3 của Liên bang Nga (mẫu đối chứng). Độ bền mối dán của keo do nhóm nghiên cứu chế tạo đạt 17,48 MPa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ОСТ 1 90281-86, *Клей фенольно-каучуковые марки ВК-3, ВК-3А, ВК-13М, ВК-32-200, ВК-32-200В, ВК-25, ВК-25А, ВК-25С, ВК-25АС жидкие, Технические требованиею*.
2. Петрова А. П., Задорожняя Г. Н., Акулова О. А., Вьюгина Л. Н., Швец Н. И., *Теплостойкая клеевая композиция*, Патент 2002786С1, 1993.
3. ТУ 2311-083-05758799-2002, *Лак ФЛ-5111, Технические условия*.
4. Кардашов Д. А., Петрова А. П., *Полимерные клеи. Создание и применение,* Химия, Москва, 1983, 256 стр.
5. Патент RU 2002786 С1. *Теплостойкая клеевая композиция.*
6. ТУ 105761-83. *Продукты 3, 3Н, 4, 4А, 8, 8В и 3В. Технические.*
7. Айрапетян Л. Х., Заика В. Д., Елецая Л. Д., Яншина Л. А.*, Справочник по клеям,* Химия, Москва, 1980. 304 с., ил.

8. Кноп А., Шейб В., *Фенольные смолы и материалы на их основе*, Химия, Москва, 1983, 280с.

9. Кондратьев В. П., Доронин Ю.Г., *Водостойкие клеи в деревообработке.* Лесная промышленность, Москва, 1988, 216с.

10. Кардашов Д. А., *Конструкционные клеи,* Химия, Москва,1980, 288с.

11. Коршак В. В., *Технология пластических масс,* Химия, Москва, 1985, 560с.

SUMMARY

RESEARCH FOR PRODUCTION OF ADHESIVE ON THE BASE OF NITRILE RUBBER AND NATURAL RUBBER COMBINATION

Adhesives based on nitrile rubber are widely used in many different fields. In this article, the authors have proposed an application and process for making colloidal solutions based on a mixture of nitrile rubber and natural rubber. Research has been conducted to investigate the influence of the ratio of rubber components, the proportion of ingredients of fillers, the ratio of phenolformaldehyde resin to the calculation of technical requirements and the bond strength of the adhesive. Test results determine the bond strength is equivalent to BK-3 adhesive (in imported from Russia, OCT 1 190281-86).

Keywords: *Adhesive based on a mixture of nitrile rubber and natural rubber, BK-3 adhesive, nitrile rubber, phenolformaldehyde resin.*

Nhận bài ngày 09 tháng 12 năm 2021

Phản biện xong ngày 24 tháng 02 năm 2022

Hoàn thiện ngày 28 tháng 02 năm 2022

(1) Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

(2) Học viện Kỹ thuật Quân sự