



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
2-0001968

(51)⁷ **C08F 136/04**

(13) **Y**

(21) 2-2016-00227

(22) 29.06.2016

(45) 25.02.2019 371

(43) 25.10.2016 343

(73) **VIỆN HÓA HỌC-VẬT LIỆU (VN)**

17 phố Hoàng Sâm, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) **Chu Chiến Hữu (VN), Nguyễn Việt Bắc (VN), Trịnh Đắc Hoàn (VN), Hồ Ngọc Minh (VN), Đặng Trần Thiêm (VN), Phạm Minh Tuấn (VN)**

(54) **QUY TRÌNH TỔNG HỢP CAO SU BUTADIEN ACRYLONITRIL DẠNG LỎNG
CHỨA NHÓM CARBOXYL Ở ĐẦU MẠCH**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tổng hợp hợp cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch. Cụ thể, theo giải pháp hữu ích, trước khi nạp nguyên liệu, bình phản ứng được làm lạnh xuống nhiệt độ -5°C, quá trình nạp nguyên liệu được thực hiện liên tục một giai đoạn bằng cách nạp toàn bộ lượng dung môi tert-butanol; 1,3 butadien; acrylonitril- axit 4 4'-azobis-4-xanovaleric theo tỷ lệ khối lượng tert-butanol: 1,3 butadien:acrylonitril:axit 4,4'-azobis-4-xanovaleric là 100:100:25:4 vào bình phản ứng sau khi các nguyên liệu và bình phản ứng đã được làm lạnh xuống nhiệt độ yêu cầu, sau đó nâng nhiệt độ của bình phản ứng lên 70°C với tốc độ nâng nhiệt từ 0,5 đến 1,0°C/phút, duy trì bình phản ứng ở nhiệt độ 70°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) này trong suốt thời gian xảy ra phản ứng, khi kết thúc phản ứng, làm mát bình phản ứng xuống nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 35°C với tốc độ giảm nhiệt từ 0,5 đến 1,0°C/phút, sau đó tháo sản phẩm ra khỏi bình phản ứng tách và tinh chế sản phẩm vừa được tháo ra khỏi bình phản ứng để thu được cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực tổng hợp các hợp chất cao phân tử, cụ thể là đề cập đến quy trình tổng hợp cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch bằng các trang thiết bị, vật tư và hóa chất trong nước.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch là thành phần quan trọng trong việc chế tạo các loại keo, chất kết dính, đặc biệt sử dụng trong các ngành công nghiệp hàng không, vũ trụ và trong công nghiệp quốc phòng. Cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch là một trong những dẫn xuất quan trọng của cao su butadien acrylonitril.

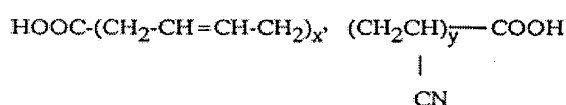
* Tình hình nghiên cứu, sản xuất cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch

Các dẫn xuất của cao su butadien acrylonitril như cao su butadien acrylonitril chứa nhóm carboxyl, cao su butadien acrylonitril chứa hàm lượng nối đôi thấp, cao su butadien acrylonitril chứa nhóm clo được tổng hợp bằng phản ứng carboxylat hóa, hydro hóa cao su butadien acrylonitril hoặc tạo hỗn hợp của cao su butadien acrylonitril với nhựa polyvinylclorua (PVC). Cao su nitril carboxyl hóa (XNBR) chứa một hoặc nhiều nhóm carboxyl ($-\text{COOH}$) trong phân tử. Cấu tạo mạch phân tử của cao su XNBR tương tự như cao su nitril, ngoại trừ việc xuất hiện của những nhóm carboxyl ở mỗi đoạn mạch có chiều dài từ 100 đến 200 nguyên tử cacbon. Sự có mặt của nhóm carboxyl trong mạch đại phân tử ngay cả ở hàm lượng thấp cũng ảnh hưởng rất lớn đến các tính chất của cao su butadien acrylonitril như tính chịu mài mòn, độ cứng, độ bền kéo và xé, tăng khả năng chống lão hóa trong không khí và dầu nóng, giảm nhiệt độ thủy tinh hóa so với cao su nitril ban đầu. Ngoài ra, sự có mặt của

nhóm carboxyl cũng là điều kiện để mở rộng lĩnh vực sử dụng loại cao su này trong các ngành kỹ thuật khác nhau. Về lý thuyết, có thể chia cao su nitril carboxyl hóa thành hai loại: loại 1 với sự phân bố nhóm carboxyl trong mạch một cách ngẫu nhiên (XNBR), loại 2 với nhóm carboxyl được phân bố một cách định hướng ở hai đầu mạch phân tử (BAC).

* Cao su nitril chứa nhóm carboxyl ở hai đầu mạch (BAC)

Với cao su loại này, nhóm carboxyl được sắp xếp một cách có định hướng vào hai đầu mạch đại phân tử, tạo nên các tính chất đặc biệt hơn của nó, được sử dụng trong công nghiệp cao su và là hợp phần trong các loại keo dán đặc biệt, với công thức cấu tạo như sau:



trong đó x' và y là số lượng các đơn vị trùng hợp của 1,3 butadien và acrylonitril.

Cho đến nay, chỉ có một số nước như Nga, Hoa Kỳ, Trung Quốc có thể tổng hợp được cao su butadien acrylonitril dạng lỏng có chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch. Các công trình công bố về điều kiện tổng hợp loại cao su này cũng rất chung chung, không thể tiến hành lặp lại được. Các thông tin có được chủ yếu về các tính năng kỹ thuật của sản phẩm. Ngoài ra, khác với cao su butadien acrylonitril, cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch chỉ được sản xuất với số lượng rất hạn chế, đồng thời được kiểm soát rất chặt chẽ vì nó phục vụ cho những mục đích rất đặc biệt trong ngành hàng không vũ trụ và an ninh quốc phòng. Ở Việt Nam, chưa có bất kỳ một cơ sở nào có thể tổng hợp được loại cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl này, kể cả ở quy mô phòng thí nghiệm.

Đã biết hai phương pháp tổng hợp cao su butadien acrylonitril dạng lỏng có chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch là phương pháp trùng hợp trong dung dịch (xem US 3551471A (1970) và US 3285949A (1966)) và phương pháp trùng hợp trong môi trường nhũ tương (xem RU 2342404 C1). Cả hai phương pháp này

đều sử dụng hai monome chính là 1,3 butadien và acrylonitril với tỷ lệ mol thích hợp, đồng thời phải tiến hành phản ứng trong thiết bị chịu áp lực cao, môi trường phản ứng là khí nitơ đạt độ tinh khiết 99,99% được nén vào bình phản ứng đến 4 kG/cm², nhiệt độ tiến hành phản ứng từ 15°C đến 80°C. Phương pháp trùng hợp trong môi trường nhũ tương phải sử dụng nhiều loại hóa chất như chất nhũ hóa, chất khơi mào (các peroxit và hydroxy metyl natri sulfit), chất điều chỉnh khối lượng phân tử (dodexyl mercaptan) khó mua trên thị trường, thiết bị phản ứng phức tạp khi vừa phải duy trì môi trường khí trơ, áp suất cao, nhiệt độ cao, vừa phải thường xuyên nạp liệu, trong khi đó nếu tiến hành tổng hợp cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch theo phương pháp trùng hợp trong dung dịch có thể khắc phục được những nhược điểm này của phương pháp trùng hợp trong môi trường nhũ tương. Chính vì vậy, các tác giả giải pháp hữu ích đã lựa chọn phương pháp trùng hợp nhiệt trong dung dịch để tổng hợp cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất hệ thống đồng bộ các điều kiện về tiến trình nạp nguyên liệu trong quá trình phản ứng, chu trình cấp và thoát nhiệt cho bình phản ứng nhằm đảm bảo tổng hợp được cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch.

Để đạt được mục đích nêu trên, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình tổng hợp cao su butadien acrylonitril chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch bao gồm các bước sau:

hút chân không, sau đó tiến hành nạp, xả khí nitơ từ 3 đến 4 lần để loại bỏ hết oxy trong bình phản ứng, sau đó, nén khí nitơ vào bình phản ứng đến áp suất tối thiểu 4 kG/cm²;

làm lạnh bình phản ứng xuống nhiệt độ -5°C và duy trì bình phản ứng ở nhiệt độ -5°C này trong ít nhất 30 phút trước khi thực hiện công đoạn nạp nguyên liệu;

nạp toàn bộ nguyên liệu bao gồm dung môi tert-butanol; 1,3 butadien; acrylonitril; axit 4,4'-azobis-4-xyanovaleic vào bình phản ứng, trong đó toàn bộ lượng dung môi tert-butanol, toàn bộ lượng 1,3 butadien phải được làm lạnh từ trước xuống nhiệt độ -15°C ; toàn bộ lượng acrylonitril phải được làm lạnh từ trước xuống nhiệt độ -5°C ; toàn bộ lượng axit 4,4'-azobis-4-xyanovaleic phải được làm lạnh từ trước xuống nhiệt độ $+5^{\circ}\text{C}$;

tiếp tục nén khí nitơ vào bình phản ứng sao cho áp suất tối thiểu trong bình đạt 4 kG/cm^2 để bổ sung lượng khí nitơ bị thất thoát trong quá trình nạp nguyên liệu;

nâng nhiệt độ của hỗn hợp nguyên liệu nêu trên trong bình phản ứng với tốc độ nâng nhiệt nằm trong khoảng từ $0,5$ đến $1,0^{\circ}\text{C/phút}$ đến nhiệt độ 70°C để tiến hành phản ứng, và duy trì nhiệt độ của bình phản ứng ở 70°C này trong suốt thời gian xảy ra phản ứng, đồng thời trong quá trình nâng nhiệt phải tiến hành khuấy;

khi phản ứng tiến hành đủ thời gian theo quy định thì dừng cấp nhiệt đồng thời tiến hành làm mát bình phản ứng về nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 35°C với tốc độ giảm nhiệt từ $0,5$ đến $1,0^{\circ}\text{C/phút}$, khi bình phản ứng đạt nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 35°C thì tiếp tục duy trì bình phản ứng ở nhiệt độ này trong ít nhất 15 phút, sau đó tháo sản phẩm ra khỏi bình phản ứng; và

tách và tinh chế sản phẩm vừa được tháo ra khỏi bình phản ứng để thu được cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Quy trình đồng bộ các điều kiện về tiến trình nạp nguyên liệu trong quá trình phản ứng, chu trình cấp và thoát nhiệt cho bình phản ứng nhằm đảm bảo tổng hợp được cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch là các thông tin quan trọng nhất mà bất kỳ một hãng sản xuất nào cũng phải tuyệt đối giữ bí mật và được coi là những bí quyết công nghệ trong tổng hợp các hợp chất cao phân tử bằng phương pháp trùng hợp.

Từ thông tin của các sách, bài báo, patent kết hợp với nhiều thí nghiệm thực tế, các tác giả giải pháp hữu ích đã xây dựng được quy trình đồng bộ các điều kiện về tiến trình nạp nguyên liệu trong quá trình phản ứng, chu trình cấp và thoát nhiệt cho bình phản ứng đảm bảo tổng hợp được cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch trong điều kiện trang thiết bị vật tư, hóa chất đều có thể được cung cấp trên thị trường Việt Nam. Sau đây, các tác giả giải pháp hữu ích trình bày một cách chi tiết hơn về hệ thống các điều kiện này.

1. Tiến trình nạp nguyên liệu trong quá trình phản ứng

Trong các quy trình, patent của nước ngoài, các thông tin về tiến trình nạp nguyên liệu khi tổng hợp cao su butadien acrylonitril dạng lỏng có chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch đều rất ít và không rõ ràng. Đã biết công nghệ nạp nguyên liệu gián đoạn cho phép nhà sản xuất chủ động chế tạo được nhiều mác cao su lỏng khác nhau với nhiều tính chất khác nhau do có thể chủ động điều chỉnh được khối lượng phân tử, hàm lượng nhóm acrylonitril, hàm lượng nhóm chức carboxyl. Tuy nhiên, để thực hiện được tiến trình nạp nguyên liệu gián đoạn như trên, đòi hỏi phải có hệ thống trang thiết bị, hệ thống van nạp nguyên liệu, van tháo sản phẩm, hệ thống khuấy, hệ thống kiểm soát nhiệt độ, kiểm soát áp suất rất đồng bộ, an toàn và chất lượng cao vì nguyên liệu được nạp trong điều kiện áp suất trong bình phản ứng rất cao (trên 5 kG/cm^2). Nếu hệ thống thiết bị, hệ thống khuấy, hệ thống kiểm soát nhiệt độ, áp suất, hệ thống nạp nguyên liệu không đạt yêu cầu, các loại nguyên liệu có thể bị rò rỉ ra ngoài làm cho sản phẩm không đạt được các chỉ tiêu kỹ thuật cần có, đồng thời ảnh hưởng tới sức khỏe con người, thậm chí có thể gây nổ thiết bị.

Để khắc phục phần nào về điều kiện trang thiết bị, các tác giả giải pháp hữu ích đề xuất giải pháp thực hiện tiến trình nạp nguyên liệu liên tục một giai đoạn theo phương pháp cụ thể như sau:

- Bước 1: Hút chân không, sau đó tiến hành nạp, xả khí nitơ từ 3 đến 4 lần để loại bỏ hết oxy trong bình phản ứng. Sau đó, nén khí nitơ vào bình phản ứng đến áp suất tối thiểu 4 kG/cm².

- Bước 2: Đưa nhiệt độ của bình phản ứng xuống -5°C.

- Bước 3: Nạp toàn bộ lượng dung môi tert-butanol; 1,3 butadien; acrylonitril; axit 4,4'-azobis-4-xyanovaleic vào bình phản ứng. Trong đó, toàn bộ lượng dung môi tert-butanol, toàn bộ lượng 1,3 butadien phải được làm lạnh từ trước xuống nhiệt độ -15°C; toàn bộ lượng acrylonitril phải được làm lạnh từ trước xuống nhiệt độ -5°C; toàn bộ lượng axit 4,4'-azobis-4-xyanovaleic phải được làm lạnh từ trước xuống nhiệt độ 5°C.

- Bước 4: Tiếp tục nén khí nitơ vào bình phản ứng sao cho áp suất tối thiểu trong bình đạt 4 kG/cm². Mục đích là để bổ sung lượng khí nitơ bị thất thoát trong quá trình nạp nguyên liệu.

- Bước 5: Nâng hỗn hợp đến nhiệt độ 70°C để tiến hành phản ứng. Trong quá trình nâng nhiệt đều phải duy trì hệ thống khuấy hoạt động.

2. Quá trình cấp, thoát nhiệt cho bình phản ứng

Quá trình cấp nhiệt, thoát nhiệt cho hệ phản ứng cũng không được bất kỳ hãng sản xuất, cơ sở nghiên cứu nào trong và ngoài nước công bố. Yếu tố nhiệt độ cũng có ảnh hưởng quyết định đến chất lượng và hiệu suất thu hồi sản phẩm thu được. Ngoài ra, nếu không kiểm soát và thực hiện đúng chu trình cấp thoát nhiệt có thể gây mất an toàn, ảnh hưởng đến sức khỏe và môi trường sống của con người. Qua nhiều thí nghiệm thực hiện phản ứng tổng hợp cao su butadien acrylonitril dạng lỏng có chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch bằng phương pháp trùng hợp nhiệt trong dung dịch với tiến trình nạp liệu như đã đề xuất ở mục 1 nêu trên, các tác giả giải pháp hữu ích rút ra được chu trình cấp nhiệt và thoát nhiệt cho bình phản ứng như sau:

- Bước 1: Đưa nhiệt độ của bình phản ứng xuống -5°C. Khi nhiệt độ của bình phản ứng đạt -5°C thì tiếp tục duy trì bình phản ứng ở nhiệt độ -5°C trong ít

nhất 30 phút trước khi thực hiện công đoạn nạp nguyên liệu.

- Bước 2: Sau khi nạp nguyên liệu xong, kiểm tra hệ thống khuấy, hệ thống áp suất, hệ thống nạp nguyên liệu, hệ thống tháo sản phẩm, nếu đạt yêu cầu thì tiến hành nâng nhiệt độ của bình phản ứng lên 70°C với tốc độ nâng nhiệt từ $0,5$ đến $1,0^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Khi nhiệt độ của bình phản ứng đạt 70°C thì tiếp tục duy trì bình phản ứng ở nhiệt độ $70^{\circ}\text{C} (\pm 2^{\circ}\text{C})$ trong suốt thời gian xảy ra phản ứng.

- Bước 3: Khi phản ứng tiến hành đủ thời gian theo quy định, dừng cấp nhiệt đồng thời tiến hành làm mát bình phản ứng về nhiệt độ từ 20°C đến $+35^{\circ}\text{C}$ với tốc độ giảm nhiệt từ $0,5$ đến $1,0^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Khi bình phản ứng đạt nhiệt độ từ 20°C đến 35°C thì tiếp tục duy trì bình phản ứng ở nhiệt độ này trong ít nhất 15 phút, sau đó tháo sản phẩm ra khỏi bình phản ứng.

- Bước 4: Tách và tinh chế sản phẩm vừa được tháo ra khỏi bình phản ứng để thu được cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch.

Cao su butadien acrylonitril dạng lỏng có chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch do các tác giả giải pháp hữu ích tổng hợp được (ký hiệu là BAC-10/VH) khi thực hiện phản ứng theo các giải pháp về môi trường phản ứng, tiến trình nạp phản ứng và quá trình cấp nhiệt nêu trên đạt được các tính năng kỹ thuật tương đương sản phẩm do nước ngoài tổng hợp và công bố (xem các tính năng kỹ thuật trong Bảng 1).

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Sau đây, ví dụ tổng hợp cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch (BAC-10/VH) sẽ được mô tả ở quy mô phản ứng 50 gam/mẻ khi áp dụng các giải pháp kỹ thuật do các tác giả giải pháp hữu ích đề xuất.

Ví dụ về tổng hợp cao su lỏng BAC-10/VH trong dung môi tert-butanol

Bước 1: Chuẩn bị nguyên liệu:

Các nguyên liệu được chuẩn bị theo tỷ lệ như sau:

1,3 Butadien:	100g
Acrylonitril:	25g
Tert-butanol:	100g
Axit 4,4'-azobis-4-xyanovaleic:	4g.

Sau khi cân các nguyên liệu theo đúng tỷ lệ, toàn bộ lượng dung môi tert-butanol, 1,3 butadien được làm lạnh xuống nhiệt độ -15°C ; toàn bộ lượng acrylonitril được làm lạnh xuống nhiệt độ -5°C ; toàn bộ lượng axit 4,4'-azobis-4-xyanovaleic được làm lạnh xuống nhiệt độ 5°C .

Bước 2: Chuẩn bị bình phản ứng:

Bình phản ứng được chuẩn bị gồm các công việc sau:

- Rửa sạch nhiều lần để loại bỏ các chất bẩn ảnh hưởng đến phản ứng.
- Sấy khô bình phản ứng.
- Hút chân không bình đến áp suất $0,01 \text{ kG/cm}^2$.
- Tiến hành nạp, xả khí nitơ từ 3 đến 4 lần để loại bỏ hết oxy trong bình phản ứng. Cuối cùng, nén khí nitơ vào bình phản ứng đến áp suất tối thiểu 4 kG/cm^2 .
- Hạ nhiệt độ của bình phản ứng xuống -5°C . Khi nhiệt độ của bình phản ứng đạt -5°C thì tiếp tục duy trì bình phản ứng ở nhiệt độ -5°C này trong ít nhất 30 phút trước khi thực hiện công đoạn nạp nguyên liệu.

Bước 3: Nạp nguyên liệu vào bình phản ứng

Nạp lần lượt toàn bộ lượng dung môi tert-butanol; 1,3 butadien; acrylonitril; axit 4,4'-azobis-4-xyanovaleic đã được chuẩn bị ở bước 1 vào bình phản ứng đã được chuẩn bị ở bước 2.

Sau khi nạp xong toàn bộ nguyên liệu, kiểm tra lại áp suất trong bình phản ứng. Nếu áp suất thấp hơn 4 kG/cm^2 thì phải tiếp tục nén bổ sung khí nitơ vào bình phản ứng để sao cho áp suất tối thiểu trong bình đạt 4 kG/cm^2 .

Bước 4: Tiến hành thực hiện phản ứng

Sau khi nạp nguyên liệu xong, kiểm tra hệ thống khuấy, hệ thống áp suất, hệ thống nạp nguyên liệu, hệ thống tháo sản phẩm nếu đạt được yêu cầu thì tiến hành nâng nhiệt độ của bình phản ứng lên 70°C với tốc độ nâng nhiệt từ $0,5$ đến $1,0^{\circ}\text{C/phút}$. Khi nhiệt độ của bình phản ứng đạt 70°C thì tiếp tục duy trì bình phản ứng ở nhiệt độ $70^{\circ}\text{C} (\pm 2^{\circ}\text{C})$ này trong thời gian 16 giờ.

Bước 5: Kết thúc phản ứng, tách và tinh chế sản phẩm

Khi phản ứng tiến hành đủ thời gian theo quy định, dùng cấp nhiệt đồng thời tiến hành làm mát bình phản ứng về nhiệt độ từ 20°C đến 35°C với tốc độ giảm nhiệt từ $0,5$ đến $1,0^{\circ}\text{C/phút}$. Khi bình phản ứng đạt nhiệt độ từ 20°C đến 35°C thì tiếp tục duy trì bình phản ứng ở nhiệt độ này trong ít nhất 15 phút.

Tiến hành mở van áp suất để thu hồi khí butadien còn dư lại trong bình phản ứng thông qua hệ thống thu hồi khí.

Tháo van đáy để lấy sản phẩm ra khỏi bình phản ứng.

Tiến hành tách, tinh chế sản phẩm theo đúng quy trình công nghệ đã được phê duyệt BAC-10/VH.QTCN. Sản phẩm cao su butadien acrylonitril dạng lỏng có chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch (BAC-10/VH) tổng hợp được có các chỉ tiêu kỹ thuật như nêu ở Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1: Một số chỉ tiêu kỹ thuật của cao su butadien acrylonitril dạng lỏng
chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch

Tên chỉ tiêu	Mức công bố của Nga	Mức của BAC-10/VH	Phương pháp thử
Độ nhớt động học ở 50°C, Pa.s	7,5-11,0	7,5-11,0	TCVN 6090- 1:2010
Hàm lượng carboxyl tổng, %	2,8-3,0	2,8-3,0	TCVN 6127:2010
Hàm lượng nhóm acrylonitril trong copolyme, %	8,0-12,0	8,0-12,0	TCVN 6091. 2004
Tổn hao khối lượng khi khô,%, không lớn hơn	0,7	0,7	TCVN 2093 – 1993
Độ dẫn dài tương đối khi đứt, %, không nhỏ hơn	250	250	TCVN 4509: 2006
Độ biến dạng dư tương đối sau khi đứt, %, không lớn hơn	8,0	8,0	TCVN 4509: 2006
Độ bền kéo, MPa, không nhỏ hơn	1,0	1,0	TCVN 4509: 2006

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Các tác giả giải pháp hữu ích đã xây dựng được quy trình đồng bộ các điều kiện về tiến trình nạp nguyên liệu trong quá trình phản ứng, chu trình cấp và thoát nhiệt cho bình phản ứng để đảm bảo tổng hợp được cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch trong điều kiện trang thiết bị vật tư, hóa chất đều có thể được cung cấp trên thị trường Việt Nam.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp hợp cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch bao gồm các bước sau:

hút chân không, sau đó tiến hành nạp, xả khí nitơ từ 3 đến 4 lần để loại bỏ hết oxy trong bình phản ứng, sau đó, nén khí nitơ vào bình phản ứng đến áp suất tối thiểu 4 kG/cm^2 ;

làm lạnh bình phản ứng xuống nhiệt độ -5°C , và duy trì bình phản ứng ở nhiệt độ -5°C này trong ít nhất 30 phút trước khi thực hiện công đoạn nạp nguyên liệu;

nạp toàn bộ nguyên liệu bao gồm dung môi tert-butanol; 1,3 butadien; acrylonitril; axit 4,4'-azobis-4-xyanovaleric theo tỷ lệ khối lượng tert-butanol:1,3 butadien:acrylonitril:axit 4,4'-azobis-4-xyanovaleric là 100:100:25:4 vào bình phản ứng, trong đó toàn bộ lượng dung môi tert-butanol, toàn bộ lượng 1,3 butadien phải được làm lạnh từ trước xuống nhiệt độ -15°C ; toàn bộ lượng acrylonitril phải được làm lạnh từ trước xuống nhiệt độ -5°C ; toàn bộ lượng axit 4,4'-azobis-4-xyanovaleric phải được làm lạnh từ trước xuống nhiệt độ 5°C ;

tiếp tục nén khí nitơ vào bình phản ứng sao cho áp suất tối thiểu trong bình đạt 4 kG/cm^2 để bổ sung lượng khí nitơ bị thất thoát trong quá trình nạp nguyên liệu;

nâng nhiệt độ của hỗn hợp nguyên liệu nêu trên trong bình phản ứng với tốc độ nâng nhiệt nằm trong khoảng từ $0,5$ đến $1,0^\circ\text{C/phút}$ đến nhiệt độ 70°C để tiến hành phản ứng, và duy trì nhiệt độ của bình phản ứng ở 70°C trong suốt thời gian xảy ra phản ứng, đồng thời trong quá trình nâng nhiệt phải tiến hành khuấy;

khi phản ứng được tiến hành đủ thời gian cần thiết để thực hiện phản ứng thì dừng cấp nhiệt, đồng thời tiến hành làm mát bình phản ứng về nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 35°C với tốc độ giảm nhiệt từ $0,5$ đến $1,0^\circ\text{C/phút}$, khi bình phản ứng đạt nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 35°C thì tiếp tục duy

trì bình phản ứng ở nhiệt độ này trong ít nhất 15 phút, sau đó tháo sản phẩm ra khỏi bình phản ứng; và

tách và tinh chế sản phẩm vừa được tháo ra khỏi bình phản ứng để thu được cao su butadien acrylonitril dạng lỏng chứa nhóm carboxyl ở đầu mạch.