



Original Article

Studying the Influence of some Technological Factors on the Properties of Nitrocellulose-cellulose Material Sheets

Pham Van Khuong^{1,2,*}, Hoang The Vu², Ngo Van Huu³, Nguyen Manh Tuong¹

¹*Institute of Chemistry and Material, 17 Hoang Sam, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

²*Institute of Propellants, Explosives, 192 Duc Giang, Long Bien, Hanoi, Vietnam*

³*Institute of Paper and Cellulose Industry, 59 Vu Trong Phung, Thanh Xuan Trung, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

Received 08th July 2024

Revised 05th September 2024; Accepted 09th September 2024

Abstract: This study presents the results of manufacturing cellulose-cellulose nitrate materials using paper-making equipment in the laboratory Rapid-Kothen. Determine the influence of the ratio of components, pulp grinding, additives, and lamination technology on the properties of cellulose-cellulose nitrate materials. Using chemical analysis, the technical specifications of some UKP pulps were analyzed and US softwood UKP pulps were selected for use in research. Through SEM images and experiments, it is shown that the morphology of NC greatly affects the remaining nitrate cellulose content in the material. NC-C material samples with different mixing ratios, using pulp with different grinding degrees were also investigated for mechanical properties and the degree of preservation of materials on the mesh. The influence of additives such as cationic starch and carboxymethyl cellulose (CMC) on the mechanical properties of the material was also investigated. Lamination using nitrate cellulose glue or alcohol:ether solvent mixture can significantly increase the mechanical properties of the material.

Keywords: Cellulose-cellulose nitrate material, cellulose nitrate, kraft, paperboard, mechanical properties, heat of combustion.

* Corresponding author.

E-mail address: phamkhuong.ipe@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5766>

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố công nghệ tới tính chất của tấm vật liệu Nitroxenlulo-xenlulo

Phạm Văn Khuong^{1,2,*}, Hoang The Vu², Ngô Văn Hữu³, Nguyễn Mạnh Tường¹

¹*Viện Hóa học-Vật liệu, 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam*

²*Viện Thuốc phóng Thuốc nổ, 192 Đức Giang, Long Biên, Hà Nội, Việt Nam*

³*Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulô, 59 Vũ Trọng Phụng, Thanh Xuân Trung, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 08 tháng 7 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 05 tháng 9 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 09 tháng 9 năm 2024

Tóm tắt: Nghiên cứu này trình bày kết quả chế tạo vật liệu nitroxenlulo-xenlulo (NC-X) bằng thiết bị xeo giấy trong phòng thí nghiệm Rapid-Kothen. Xác định được sự ảnh hưởng của tỷ lệ các thành phần, độ nghiền của bột giấy, các phụ gia, công nghệ ghép lớp đến tính chất của tấm vật liệu NC-X. Bằng phương pháp phân tích hóa học đã phân tích chỉ tiêu kỹ thuật của một số bột giấy UKP và lựa chọn được bột giấy UKP gỗ mềm của Mỹ để sử dụng trong nghiên cứu. Qua ảnh chụp SEM và thực nghiệm cho thấy hình thái của NC ảnh hưởng nhiều đến hàm lượng NC còn lại trên vật liệu. Các mẫu tấm vật liệu NC-X với tỷ lệ phối trộn khác nhau, sử dụng bột giấy có độ nghiền khác nhau cũng được khảo sát cơ tính, mức độ bảo lưu các nguyên liệu trên lưới xeo. Ảnh hưởng của các phụ gia như tinh bột cation, carboxymethyl cellulose (CMC) đến cơ tính của vật liệu cũng được khảo sát. Ghép lớp sử dụng keo NC hoặc hỗn hợp dung môi cồn:ete có thể tăng đáng kể cơ tính của vật liệu.

Từ khóa: Vật liệu nitroxenlulo-xenlulo, nitroxenlulo, kraft, xeo giấy, cơ tính, nhiệt lượng cháy.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây việc sử dụng các loại vật liệu composít mang năng lượng thay thế các vật liệu hợp kim cho chế tạo vỏ liều là xu hướng tất yếu trong khoa học quân sự [1]. Vỏ liều chế tạo từ vật liệu mang năng lượng thường được gọi là vỏ liều cháy được hoặc vỏ liều cháy. Sử dụng vỏ liều cháy làm tăng thêm năng lượng đẩy đầu đạn, giảm khối lượng tổng thể của phát bắn do vật liệu composít có khối lượng riêng nhỏ hơn nhiều so với các hợp kim [2].

Vỏ liều cháy thường có dạng ống hình trụ hoặc hình côn, có kích thước lớn (đường kính khoảng 150 mm) [3]. Công nghệ chế tạo vỏ liều cháy có thể chia ra làm hai hướng chính. Hướng thứ nhất trộn tất cả các thành phần bao gồm

nitroxenlulo, xenlulo, vật liệu bão hòa năng lượng, polyme nhiệt dẻo hoặc nhiệt rắn rồi ép hỗn hợp ở nhiệt độ, áp suất cao để định hình sản phẩm. Hướng thứ hai chế tạo vật liệu cốt dạng tấm, khổ lớn sau đó thấm tẩm các phụ gia, rồi quấn tạo ống và ép định hình sản phẩm.

Công nghệ chế tạo vỏ liều cháy ở các nước NATO hoặc sử dụng trang bị của NATO chủ yếu theo tiến trình gồm các bước trộn các thành phần, lọc, sấy, ép nóng tạo hình. Công nghệ này yêu cầu trộn đều tất cả các thành phần bao gồm nitroxenlulo, sợi bột giấy kraft, polyme (nhiệt dẻo, hoặc nhiệt rắn), phụ gia năng lượng (thuốc nổ mạnh) trong nước, sau đó lọc trên lưới lọc có hình dạng của sản phẩm mục tiêu. Lưới lọc đó được đem sấy đuổi nước và ép ở nhiệt độ cao từ 120-140 °C để các polyme nóng chảy và liên kết các cấu tử. Công nghệ này có ưu điểm sản phẩm sau ép cơ bản đạt kích thước theo yêu cầu, tuy nhiên có một số nhược điểm đó là: yêu cầu thiết bị trộn phải có dung tích

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: phamkhuong.ipe@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5766>

lớn; Yêu cầu mặt bằng sản xuất lớn, cần nhiều khuôn ép, lưới lọc, hệ gia nhiệt.

Công nghệ chế tạo vỏ liệu cháy theo hướng thứ hai gồm hai bước chính. Bước thứ nhất: chế tạo vật liệu dạng tấm, khổ rộng có bề rộng lớn hơn chiều dài của sản phẩm và có chiều dài thích hợp để quấn được nhiều lớp. Vật liệu dạng tấm này cần phải có cơ tính tốt, độ đồng đều cao, cũng như chứa một hàm lượng đủ lớn hợp chất mang năng lượng (NC) để đáp ứng yêu cầu về nhiệt lượng cháy của sản phẩm cuối cùng. Bước thứ hai: tấm vật liệu kể trên bằng các phụ gia (mang năng lượng hoặc không mang năng lượng), quấn thành ống hình trụ rồi ép thành sản phẩm mong muốn.

Bilalov và cộng sự đã mô tả sơ lược công nghệ chế tạo vỏ liệu cháy, trong đó một loại vật liệu có tên gọi là “tấm pirocxilin - xenlulo” được chế tạo thành dạng tấm mỏng và dài, cuộn thành các cuộn như giấy, vật liệu này sau đó được tẩm trinitrotoluen, rồi quấn lại thành ống hình trụ, các ống sau đó nén ép định hình thành sản phẩm [4]. Các thông số quan trọng của quá trình chế tạo tấm vật liệu “pirocxilin - xenlulo” không được mô tả cụ thể trong tài liệu. Trong thành phần của tấm vật liệu “pirocxilin - xenlulo” có các thành phần pirocxilin (NC có hàm lượng ni tơ cao), xenlulo, và phụ gia khác.

Yang và cộng sự chế tạo vật liệu vỏ liệu cháy từ NC, sợi bột giấy kraft, polyvinyl acetate (PVAc), diphenyl amine (DPA) [5]. Tỷ lệ tối ưu các thành phần các tác giả chọn tính theo NC là NC:Kraft – 85:15, NC:PVAc – 80:20, và 3,5% dibutylphthalate (DBP) tính ngoài. Các nguyên liệu được trộn đều trong nước, sau đó được lọc và sấy khô tạo thành tấm hình tròn có đường kính 80 mm và bề dày 35 mm. Ép nóng tấm vật liệu về bề dày 4 mm và tiến hành đo đạc các chỉ tiêu. Vật liệu có nhiệt lượng cháy 2384,4 J/g (570 cal/g), độ bền kéo 26,69 Mpa, độ giãn dài tương đối 6,56%.

Phạm Kim Đạo và cộng sự đưa ra công nghệ gần tương tự, trong đó các thành phần bao gồm NC, xenlulo (bột giấy tẩy trắng), chất an định và một lượng nhỏ chất hóa dẻo (cho ngoài 3,5%) [6]. Bột xenlulo đã định lượng được cho vào cốc thủy tinh có chứa nước tại nhiệt độ 50 ± 3 °C, khuấy đều cho tới khi xenlulo trương

nở hoàn toàn. Tiếp tục cho NC định lượng, Diphenylamin - 1% và dibutylphthalat - 3,5% trong cốc vào hỗn hợp và khuấy 3-4 giờ. Công đoạn khử nước được tiến hành trên sàng 0,1 mm, sau đó, cho vào khuôn để ép tấm sơ bộ, bề dày tấm gấp 4-5 lần bề dày sản phẩm dự định ép. Tấm sơ bộ được sấy trong tủ sấy tại nhiệt độ 60 ± 2 °C trong 4-5 giờ (hàm ẩm không lớn hơn 2%). Ép sản phẩm trên máy ép thủy lực 40 tấn, nhiệt độ ép 100 ± 5 °C, áp suất ép 180-200 kG/cm².

Bảng 1. Độ bền kéo của các mẫu vật liệu NC-X theo tài liệu [6]

Chỉ tiêu	Đơn vị	Tỷ lệ NC:X			
		60:40	70:30	75:25	80:20
Độ bền kéo	MPa	6,7	14,2	16,5	16,2
Độ giãn dài	%	3,5	3,0	4,9	3,9

Tấm vật liệu NC-X với tỷ lệ 75:25 trong tài liệu [6] có cơ tính khá tốt với độ bền kéo đứt 16,5 Mpa, độ giãn dài tương đối 4,9. Tuy nhiên tấm vật liệu có bề dày lớn (khoảng 2÷3mm), độ bền cơ học đạt được do lực ép lớn của máy ép thủy lực ở nhiệt độ cao.

Các nghiên cứu của các tác giả trong các nghiên cứu [5-11] đều sử dụng công nghệ trộn các thành phần trong nước, lọc hỗn hợp, sấy khô rồi ép thành tấm hoặc sản phẩm, sau đó có thể tẩm thêm phụ gia. Tuy nhiên công nghệ này chỉ phù hợp khi chế tạo các tấm vật liệu để đo đạc, khó ứng dụng đối với các sản phẩm mục tiêu có dạng ống dài, quấn nhiều lớp.

Trong tài liệu [12] tác giả Milos Filipovic nghiên cứu tính chất của các tấm vật liệu NC:X sử dụng một số loại NC khác nhau, tỷ lệ NC trong vật liệu (48,0÷49,0)%, một số tính chất của vật liệu như sau.

Bảng 2. Độ bền kéo của các mẫu vật liệu NC-X theo tài liệu [12]

Chỉ tiêu	Đơn vị	Ký hiệu mẫu			
		NC1	NC2	NC3	NC4
Định lượng	g/m ²	280,5	284,7	289,8	284,8

Bề dày	mm	0,557	0,568	0,543	0,556
Chỉ số kéo	Nm/g	27,6	29,76	27,99	25,53
Giãn dài	%	4,8	4,0	4,4	4,7
Độ bền kéo	MPa	13,90	14,92	14,94	13,08

Trong sản xuất giấy, nguyên liệu chính là bột giấy, ngoài ra còn có một số thành phần khác như chất tăng bền để tạo ra các tính chất đặc trưng của giấy. Tính chất của giấy (vật liệu giấy) phụ thuộc vào điều kiện công nghệ như chủng loại nguyên liệu sử dụng (bột giấy nguyên thủy gỗ mềm/gỗ cứng, giấy tái chế); tỷ lệ nguyên liệu; độ nghiền và chế độ nghiền; mức dùng các chất phụ gia; chế độ vận hành trong sản xuất [14-16].

Các loại bột giấy gỗ mềm chưa tẩy trắng (UKP) chủ yếu được nhập khẩu, có chiều dài xơ sợi, độ bền cơ lý cao hơn bột giấy gỗ cứng chưa tẩy trắng [13]. Được đánh giá làm tăng tính chất cơ lý, tạo xương sống, tăng độ bền của vật liệu nói chung, phù hợp trong nghiên cứu tạo tấm vật liệu NC-X. Trong đó thành phần bột giấy đóng vai trò tạo tấm, khung cơ học cho vật liệu, NC đóng vai trò là thành phần mang năng lượng, các phụ gia như tinh bột cation, carboxymethyl cellulose có tác dụng tăng cường cơ tính của vật liệu.

Cho thấy, công nghệ tạo tấm vật liệu NC-X hoàn toàn có thể áp dụng dựa trên điều kiện công nghệ và máy móc của sản xuất giấy. Tuy nhiên, để đưa ra được quy trình công nghệ phù hợp, sản phẩm tấm vật liệu NC-X đạt chất lượng, cần từng bước nghiên cứu và hiệu chỉnh các yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến tính chất vật liệu như chủng loại nguyên liệu ban đầu, các thành phần khác tham gia tạo vật liệu và điều kiện vận hành, sản xuất,...

Mục tiêu của nghiên cứu là nghiên cứu chế tạo và đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất của tấm vật liệu NC-X được tạo mẫu bằng phương pháp xeo giấy trên thiết bị trong phòng thí nghiệm.

Vật liệu NC-X trong nghiên cứu này được định hướng làm bán thành phẩm cho chế tạo vật

liệu vỏ liều cháy. Tấm vật liệu NC-X sau khi chế tạo xong được tẩm trinitrotoluen với tỷ lệ khoảng 1:1, để phục vụ cho chế tạo vỏ liều cháy. Thành phẩm (chứa 50% trinitrotoluen trong thành phần) phải có khả năng cháy hết trong buồng đạn khi bắn [1, 4] vì vậy yêu cầu hàm lượng NC còn lại trên tấm vật liệu NC-X phải không nhỏ hơn 40%. Từ các kết quả đã công bố ở các tài liệu [3, 12], yêu cầu về độ bền kéo của vật liệu NC-X như sau: độ bền kéo đứt không nhỏ hơn 12MPa, độ giãn dài không nhỏ hơn 2%.

Kết quả của nghiên cứu là cơ sở cho việc ứng dụng chế tạo tấm vật liệu NC-X có kích thước lớn phục vụ chế tạo sản phẩm vỏ liều cháy bằng phương pháp tẩm phụ gia, quán, ép.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật tư và hóa chất

Bột giấy kraft chưa tẩy trắng (UKP): UKP gỗ mềm nhập khẩu từ Mỹ, UKP gỗ mềm nhập khẩu từ Canada, UKP gỗ cứng sản xuất trong nước.

Nitroxenlulo dạng sợi: NC mác Pi-BA-2 hàm lượng nitơ 13,21%, Pi-CA-2 hàm lượng nitơ 13,0%, NC-BW hàm lượng nitơ 13,20%, NC số 3 hàm lượng nitơ 11,96%, (Nhà máy Z, Việt Nam).

Carboxymethyl cellulose (Nippon Paper Industries, Nhật Bản), Tinh bột cation (MinhYang Biochemistry, Việt Nam), Polyacrylamide lưỡng tính (Hangrui, Trung Quốc). Ethanol 99,5% (HC Đức Giang, Việt Nam), Ether ethylic 99,5% (HC Đức Giang, Việt Nam), Acetone 99% (Xilong, Trung Quốc).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Quy trình tạo mẫu tấm vật liệu NC-X

i) Chuẩn bị nguyên liệu

Bột giấy kraft ở dạng tấm được xé nhỏ, ngâm trong nước khoảng 24 giờ. Sau đó được tiến hành đánh toi trong thiết bị đánh toi 5 lít phòng thí nghiệm. Bột giấy sau đánh toi được cô đặc trên lưới, vắt khô, lấy khoảng 20 g mẫu đem xác định hàm lượng nước trong bột giấy đã đánh toi.

NC được hong khô tự nhiên đến khi có hàm ẩm khoảng 10%, sau đó lấy khoảng 10 g mẫu đem xác định hàm ẩm.

Các nguyên liệu khác đem sấy ở 85 °C trong 2 giờ, sau đó xác định hàm ẩm;

ii) Nghiền bột giấy

Tiến hành nghiền bột giấy trên máy nghiền thí nghiệm PFI với nồng độ bột giấy là 10%, khối lượng nghiền 30 g bột khô tuyệt đối một mẻ. Sau khi nghiền xong bột được đánh toi, chuẩn bị cho công đoạn phối trộn nguyên liệu;

iii) Phối trộn với NC

Bột giấy kraft sau nghiền được phối trộn với NC theo tỷ lệ nghiền cứ bằng máy khuấy IKA trong thời gian không nhỏ hơn 15 phút. Nồng độ huyền phù khoảng 10%.

iv) Phối trộn phụ gia

Phụ gia được bổ sung vào huyền phù với lượng cần nghiền cứ. Khuấy đều bằng máy khuấy IKA trong thời gian không nhỏ hơn 15 phút. Sau đó, huyền phù được mang đi tạo mẫu trên thiết bị xeo mẫu Rapid-Kothen;

v) Xeo mẫu

Phương pháp sử dụng thiết bị Rapid-Kothen cho việc xeo các tờ mẫu trong phòng thí nghiệm.

Pha loãng huyền phù bột giấy tới nồng độ (theo khối lượng) từ 0,2% đến 0,5%. Xác định nồng độ huyền phù bột giấy (theo khối lượng) theo ISO 4119.

Thao tác xeo mẫu.

Đặt lưới xeo đã được rửa sạch lên lưới đỡ. Đặt bình chứa huyền phù lên trên phần lưới và đóng đường ra của buồng hút. Bơm nước vào bình chứa huyền phù. Đổ vào bình chứa huyền phù một lượng huyền phù bột giấy-NC-phụ gia đã được chuẩn bị, tương ứng với bột giấy-NC-phụ gia khô tuyệt đối để xeo được tờ giấy có định lượng theo yêu cầu. Bổ sung thêm nước để làm loãng huyền phù bột giấy. Sử dụng bơm khí nén, bơm khí đi vào bình chứa huyền phù bột giấy trong thời gian 5 giây để khuấy trộn đều huyền phù bột giấy. Tắt phần cấp khí nén và để 5 giây cho ngừng xáo trộn. Bắt đầu cho thoát nước bằng cách mở van nối bơm chân không với buồng hút. Trong quá trình thoát nước, áp suất trong buồng hút không được vượt quá 27 kPa. Tại thời điểm nước đã chảy hết qua lớp xơ sợi, cho khí đi qua tờ giấy xeo bằng cách hút trong 10 ± 1 giây. Tắt bơm chân không, giải phóng chân không trong buồng hút, mở đường

nước ra của buồng hút. Tháo bình chứa huyền phù ra khỏi phần lưới.

Lấy tờ mẫu ra.

Đặt tờ giấy thấm vào tờ mẫu ướt đã xeo. Lăn ống ép qua lại trên tờ mẫu khoảng 2 giây, không được tác dụng thêm bất cứ lực ép nào, lăn theo hai chiều vuông góc với nhau. Ống ép được đặt ở cạnh của lưới nhưng không được đặt lên tờ mẫu ướt. Lấy lưới xeo cùng với tờ mẫu ướt và giấy thấm ra khỏi lưới đỡ.

Làm khô và điều hòa.

Trong khoảng 1 phút từ khi lấy tờ mẫu ra khỏi lưới, đặt tờ mẫu dính với bìa đỡ vào bộ phận sấy đang mở. Đặt tờ giấy phủ lên tờ mẫu ướt, đóng ngay bộ phận sấy và tạo chân không bằng bơm chân không. Trong khi sấy, tính thời gian từ lúc đạt áp suất 96 kPa là khoảng 5 phút đến 7 phút. Tắt bơm chân không, giải phóng chân không trong bộ phận sấy và lấy tờ mẫu cùng tờ bìa đỡ và tờ giấy phủ ra. Bỏ tờ giấy phủ và bìa đỡ ra khỏi tờ mẫu đã được sấy khô. Đối với các tờ mẫu xeo định lượng cao, thời gian sấy cần thiết phải lâu hơn (tối thiểu là 12 phút).

2.2.2. Quy trình ghép nhiều lớp tấm vật liệu NC-X

i) Chế tạo tấm vật liệu NC-X nhiều lớp trên thiết bị xeo

Xeo các tờ mẫu có định lượng 60 g/m², 90 g/m², rồi tiến hành ghép nhiều lớp trước khi sấy. Trình tự thao tác giống như ở mục 2.1.1, chỉ khác khi tiến hành lấy tờ mẫu khỏi thiết bị xeo thì không đem đi sấy ngay mà được đặt chồng lên các tờ mẫu khác cho đủ số lượng lớp ghép cần nghiền cứ, sau đó tiến hành sấy;

ii) Chế tạo tấm vật liệu NC-X nhiều lớp bằng keo NC trong acetone

Hòa tan NC mức Pi-BA-2 đã sấy khô, có hàm ẩm nhỏ hơn 0,5% vào acetone với các nồng độ khác nhau (1%, 2%, 3%). Khảo sát độ nhớt của keo NC bằng đầu đo R1, tốc độ 60 vòng/phút, trên thiết bị NDJ-8S Viscometer. Quét một lớp keo mỏng (khoảng 0,5 g) lên các tờ mẫu đã sấy khô có định lượng 60 g/m², 90 g/m², rồi ghép lại nhiều lớp sao cho đạt định lượng 180 g/m², lăn nhẹ ống ép lên các lớp vật liệu cho dính chặt, sau đó mang đi sấy như ở mục 2.1.1;

iii) Chế tạo tấm vật liệu NC-X nhiều lớp bằng hỗn hợp dung môi còn-ete

Pha hỗn hợp dung môi theo các tỷ lệ 1:1, 1:1,5, 1:2 theo thể tích. Phun một lượng dung môi (khoảng 0,5 g) lên các tờ mẫu có định lượng 60 g/m², 90 g/m², rồi ghép lại nhiều lớp sao cho đạt định lượng 180 g/m², lăn nhẹ ống ép lên các lớp vật liệu cho dính chặt, sau đó mang đi sấy như ở mục 2.1.1.

2.2.3. Các phương pháp đánh giá các chỉ tiêu của tấm vật liệu NC-X

i) Xác định độ bảo lưu của nguyên liệu trên lưới xeo:

Sấy nguyên liệu (NC, bột giấy) ở 95 °C trong 6 giờ. Cân chính xác khối lượng khô tuyệt đối của nguyên liệu bằng cân phân tích với sai số không lớn hơn 0,0002 g. Tiến hành tạo mẫu vật liệu với tỷ lệ cân nghiên cứu như trong mục 2.2.1. Các tấm vật liệu thu được đem sấy ở 95 °C trong 6 giờ, xác định tổng khối lượng.

Mức độ bảo lưu của nguyên liệu trên lưới xeo được xác định theo công thức:

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{\sum_{i=1}^m b_i} \quad (1)$$

Trong đó:

X là mức độ bảo lưu nguyên liệu trên lưới xeo;
a_i, b_i là khối lượng nguyên liệu và các tấm vật liệu thành phẩm;

ii) Xác định hàm lượng NC còn lại trên vật liệu bằng phương pháp chiết Soxhlet:

Lấy mẫu thử đại diện và cắt thành các mảnh nhỏ có kích thước khoảng 10 mm². Sấy mẫu ở 105±2 °C trong 1 giờ, sau sấy để vào bình hút ẩm trong 15 phút.

Cân khoảng 5,0 g mẫu để phân tích. Cho mẫu thử vào bình cầu 250 mL. Xử lý mẫu thử bằng 150 mL axeton, dùng thìa thủy tinh khuấy đều để hòa tan NC có trong mẫu. Tiến hành lọc, chất bỏ dung dịch hòa tan. Cho tiếp vào bình 150 mL axeton mới, khuấy đều rồi chất lọc bỏ dung dịch như trên, lặp lại như vậy khoảng 3 ÷ 4 lần cho đến khi không tạo kết tủa trắng với nước cất nóng. Tiếp tục cho vào bình chứa mẫu 150 mL axeton mới lắp vào bộ Soxhlet đun trên bếp cách thủy ở nhiệt độ 65±2 °C trong

thời gian 4 ÷ 5 giờ. Sau đó lấy bình chứa dịch trích ly ra loại bỏ và rửa lại bằng axeton.

Chuyển mẫu thử còn lại sau trích ly vào giấy lọc, rửa sạch bằng nước cất nóng. Mẫu thử và giấy lọc được sấy khô ở nhiệt độ 105±2 °C tới khối lượng không đổi.

Tiến hành làm thí nghiệm trắng với mẫu không có chứa NC.

Hàm lượng NC còn lại tính bằng % theo công thức:

$$X = 100 - A - \frac{W_b - W_g}{W_a} \cdot 100 \quad (2)$$

Trong đó:

W_a: khối lượng mẫu thử khô tuyệt đối (g)

W_b: khối lượng mẫu thử sau chất trích ly khô tuyệt đối (g)

W_g: khối lượng giấy lọc (g)

A: % Khối lượng trong thí nghiệm mẫu trắng (%);

iii) Xác định cơ tính của vật liệu theo TCVN 1862-2:2010. Để thuận lợi cho việc so sánh độ bền kéo của tấm vật liệu NC-X trong nghiên cứu này với các kết quả đã được công bố, cần quy đổi độ bền kéo đo được theo đơn vị kgf thành MPa theo công thức (3).

$$\sigma_{MPa} = \frac{\sigma_{kgf} \cdot 9,81}{b \cdot 15,0} \quad (3)$$

Trong đó:

σ_{MPa}: Độ bền kéo tính toán (MPa)

σ_{kgf}: Độ bền kéo đo được (kgf)

9,81: hệ số quy đổi

b: bề dày của mẫu vật liệu NC-X (mm)

15,0: bề rộng của mẫu đo độ bền kéo (mm);

iv) Khảo sát cấu trúc vật liệu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JMS-6510LV, JEOL – Nhật Bản, kính điện tử nghiên cứu kim tương GX-53, Olympus - Nhật Bản.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của bản chất nguyên liệu đầu đến cơ tính của vật liệu

Khảo sát, đánh giá tính chất của 03 loại bột giấy có sẵn trên thị trường để làm cơ sở cho việc lựa chọn loại bột giấy cho chế tạo tấm vật liệu NC-X: bột giấy hóa học chưa tẩy trắng gỗ

cứng (UKP từ gỗ cứng), bột giấy hóa học chưa tẩy trắng gỗ mềm gồm: UKP Mỹ và UKP Canada.

Các tính chất được khảo sát bao gồm trị số Kappa, kích thước xơ sợi, hàm lượng chất tan trong acetone, độ nghiền ban đầu, và tính chất cơ lý của bột giấy. Để xác định tính chất cơ lý, bột giấy được nghiền đến độ nghiền 40 ± 2 °SR trong máy nghiền PFI theo TCVN 9574-2:2013, sau đó xeo mẫu với định lượng 75 g/m² rồi đem đi phân tích.

Kết quả phân tích trong Bảng 3 cho thấy bột UKP gỗ cứng có trị số Kappa thấp nhất, thể hiện hàm lượng lignin còn lại trong bột giấy ít

hơn các loại bột giấy còn lại. Bột UKP gỗ cứng cũng có kích thước sợi ngắn hơn các loại bột UKP gỗ mềm, dẫn đến tấm giấy tạo ra có cơ tính kém nhất. Các chỉ tiêu khác của 03 loại bột giấy tương đương nhau. Bột UKP gỗ mềm nhập khẩu từ Mỹ cho tấm giấy có cơ tính tốt nhất, vì vậy có thể lựa chọn loại bột giấy này cho nghiên cứu chế tạo tấm vật liệu NC-X.

Khảo sát, đánh giá ảnh hưởng của hình thái 04 loại NC đến tính chất của tấm vật liệu NC-X với tỷ lệ phối trộn ban đầu theo khối lượng 50:50. Vật liệu sau đó được đem đi xác định các chỉ tiêu cơ tính, hàm lượng NC còn lại.

Bảng 3. Một số tính chất của bột giấy

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Bột UKP gỗ mềm Mỹ	Bột UKP gỗ mềm Canada	Bột UKP gỗ cứng
1	Trị số Kappa		TCVN 4361 : 2002	34,8	45,5	18,5
2	Chiều dài xơ sợi	mm	TCVN 3980-1: 2001	1,68	1,61	0,85
3	Bề rộng xơ sợi	µm		25,59	26,12	17,31
4	Hàm lượng chất tan trong acetone	%	Chiết soxhlet	0,12	0,12	0,11
5	Độ nghiền ban đầu	°SR	TCVN 8202-1:2009	13	13	16
6	Cơ tính của bột giấy		TCVN 1862-2:2010			
	Độ bền kéo	kgf		4,8	4,2	2,4
	Bề dày	mm		0,114	0,109	0,115
	Độ bền kéo quy đổi	MPa		27,54	25,11	13,66

Các loại NC được khảo sát là: NC mác Pi-BA-2 hàm lượng nitor 13,21%, Pi-CA-2 hàm lượng nitor 13,0%, NC-BW hàm lượng nitor 13,20%, NC số 3 hàm lượng nitor 11,96%. Hình thái và kích thước của NC được khảo sát bằng SEM. Chiều dài xơ sợi NC khoảng $0,3 \div 0,5$ mm, bề rộng khoảng 25 µm. Độ nghiền 10 °SR.

Kết quả thực nghiệm cho thấy mẫu vật liệu sử dụng NC mác Pi-CA-2, Pi-BA-2, NC số 3, NC-BW cho vật liệu có cơ tính tương đương nhau. Hàm lượng NC còn lại trên tấm NC-X thu được khi sử dụng NC số 3 thấp nhất chỉ 42,1% so với khoảng 45% khi sử dụng các loại NC khác.

Điều này có thể giải thích bằng sự khác biệt của hình thái của NC số 3. Trên ảnh SEM, NC số 3 có dạng sợi mịn hình trụ, các loại NC còn lại có dạng sợi dẹt nhiều khuyết tật. Các khuyết tật trên sợi NC tạo các liên kết với các sợi

xenlulo làm tăng khả năng lưu giữ NC trên tấm vật liệu NC-X.

Sử dụng NC mác Pi BA-2 cho vật liệu có nhiệt lượng cháy cao nhất do Pi BA-2 là mác NC có hàm lượng nito lớn nhất và mức độ lưu giữ trên vật liệu tốt nhất.

3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ và độ nghiền của bột giấy đến tính chất của tấm vật liệu NC-X

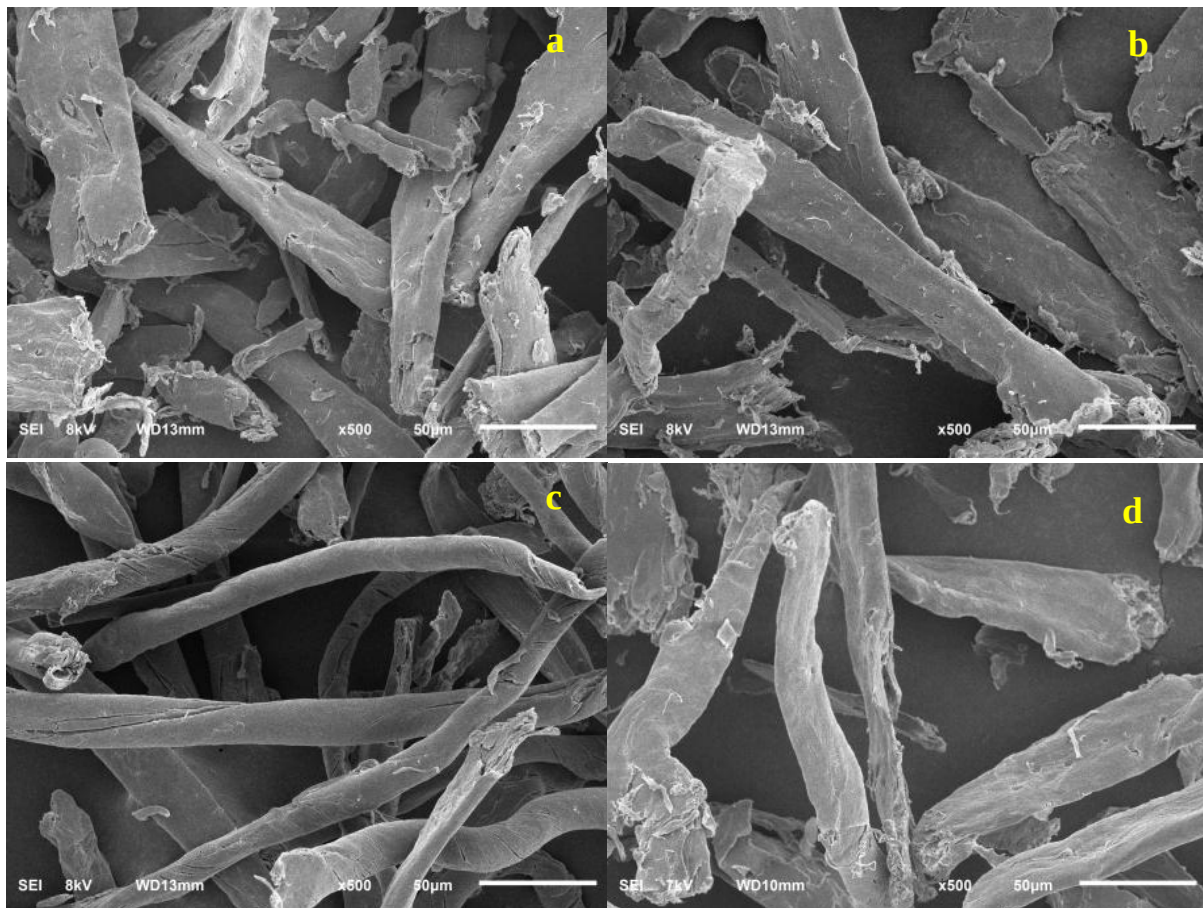
Độ nghiền của bột giấy là yếu tố công nghệ quan trọng quyết định đến tính chất cơ lý của vật liệu, chúng thể hiện ở khả năng liên kết giữa xơ sợi - xơ sợi, xơ sợi - thành phần khác do quá trình nghiền, xơ sợi được phân tởo chổi hóa, tạo nhiều nhóm -OH ở đầu xơ sợi. Điều này được minh chứng bằng hình ảnh SEM, trên Hình 2, thấy rõ sự khác nhau giữa hình thái của bột giấy chưa nghiền và bột giấy đã nghiền. Bột giấy chưa nghiền có bề mặt mịn, đồng nhất

(Hình 2a), bột giấy có độ nghiền thấp hơn 40 °SR (Hình 2b) có số lượng các sợi nhỏ tách ra ít hơn so với bột giấy có độ nghiền cao hơn 55 °SR (Hình 2c). Kết quả thực nghiệm tại Bảng 5 cho thấy độ bền kéo của vật liệu tăng khi độ nghiền tăng và đạt giá trị lớn nhất khi độ nghiền đạt giá trị khoảng 60 °SR. Sau đó, nếu

tiếp tục nghiền thì độ bền kéo sẽ giảm do chiều dài xơ sợi đã bị cắt ngắn. Kết quả thực nghiệm ở Bảng 6, 7 cho thấy cùng tỷ lệ phối trộn NC:X vật liệu có cơ tính tốt hơn khi sử dụng bột giấy có độ nghiền 55 °SR so với sử dụng bột giấy có độ nghiền 40 °SR.

Bảng 4. Kết quả khảo sát tính chất vừa tấm vật liệu NC-X phối trộn với tỷ lệ 50:50 sử dụng các loại NC khác nhau với độ nghiền của bột giấy 40 °SR

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Pi CA-2	Pi BA-2	NC số 3	NC-BW
1	Độ bền kéo	kgf	TCVN 1862-2:2010	4,14	4,00	4,05	3,90
2	Bề dày	mm		0,369	0,351	0,353	0,348
3	Độ bền kéo quy đổi	MPa		7,34	7,45	7,50	7,33
4	Độ giãn dài	%		1,9	1,9	1,9	1,9
5	Hàm NC còn lại	%	Chiết soxhlet	45,2	45,7	42,1	44,8



Hình 1. Hình thái của các mẫu NC, a) Pi-CA-2, b) Pi-BA-2, c) NC số 3, d) NC-BW.

Bảng 5. Ảnh hưởng độ nghiền của bột giấy đến tính chất tấm vật liệu NC-X với tỷ lệ phối trộn 50:50

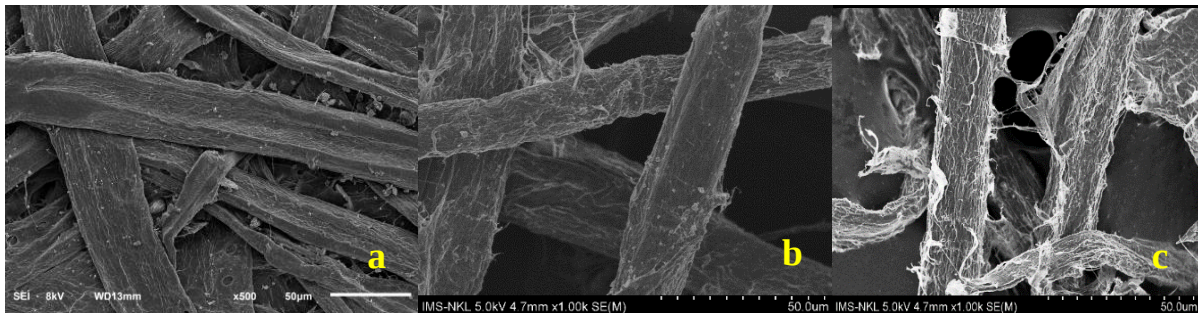
STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Độ nghiền, °SR					
				40	45	50	55	60	65
1	Độ bền kéo	kgf	TCVN 1862-2:2010	4,14	5,43	5,56	5,88	6,00	5,60
2	Bề dày	mm		0,369	0,322	0,33	0,342	0,335	0,345
3	Độ bền kéo quy đổi	MPa		7,34	11,03	11,02	11,24	11,71	10,62
4	Độ giãn dài	%		1,9	2,9	3,1	3,1	3,3	2,9

Bảng 6. Ảnh hưởng tỷ lệ phối trộn NC:X đến tính chất vật liệu với độ nghiền của bột giấy 40 °SR

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Tỷ lệ phối trộn NC:X			
				70:30	60:40	50:50	45:55
1	Độ bền kéo	kgf	TCVN 1862-2:2010	1,77	2,93	4,14	5,00
2	Bề dày	mm		0,372	0,378	0,369	0,337
3	Độ bền kéo quy đổi	MPa		3,11	5,07	7,34	9,70
4	Độ giãn dài	%		1,2	1,6	1,9	2,1

Bảng 7. Ảnh hưởng tỷ lệ phối trộn NC:X đến tính chất vật liệu với độ nghiền của bột giấy 55 °SR

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Tỷ lệ phối trộn NC:X			
				70:30	60:40	50:50	45:55
1	Độ bền kéo	kgf	TCVN 1862-2:2010	3,2	4,40	5,88	6,04
2	Bề dày	mm		0,361	0,345	0,342	0,327
3	Độ bền kéo quy đổi	MPa		5,8	8,3	11,24	12,08
4	Độ giãn dài	%		2,5	2,6	3,1	3,2



Hình 2. Bột giấy với các độ nghiền khác nhau, a) 13 °SR, b) 40 °SR, c) 55 °SR.

Để xác định được chính xác tỷ lệ cần phối trộn cũng cần đánh giá mức độ bảo lưu các thành phần trên lưới xeo.

Bảng 8. Mức độ bảo lưu của bột giấy trên lưới xeo ở các độ nghiền khác nhau

Chỉ tiêu	Đơn vị	Độ nghiền	
		40 °SR	55 °SR
Độ bảo lưu	%	96,78	94,19

Kết quả thực nghiệm ở Bảng 8 cho thấy khi tăng độ nghiền, mức độ bảo lưu của bột giấy giảm, do xơ sợi bị cắt ngắn.

Tại Bảng 9, trình bày kết quả khảo sát mức độ bảo lưu của hỗn hợp bột giấy, NC trên lưới xeo ở các tỷ lệ khác nhau. Kết quả thực nghiệm cho thấy khi tăng tỷ lệ NC trong hỗn hợp mức độ bảo lưu nguyên liệu của cả hỗn hợp giảm dần, điều này có thể giải thích bằng khả năng bảo lưu kém của NC trên lưới xeo, do hình thái sợi mịn của nó.

Bảng 9. Mức độ bảo lưu của hỗn hợp bột giấy, NC trên lưới xeo ở các tỷ lệ khác nhau với độ nghiền bột giấy 55 °SR

Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Tỷ lệ phối trộn NC:bột giấy			
			70:30	60:40	50:50	45:55
Hàm lượng NC	%	Chiết soxhlet	65,02	54,74	45,29	40,48
Mức độ bảo lưu tổng	%	Phương pháp khối lượng	83,1	85,5	88,5	89,5

3.3. Ảnh hưởng của một số phụ gia đến cơ tính của tấm vật liệu NC-X

Độ bền của vật liệu phụ thuộc vào độ bền của xơ sợi và liên kết giữa các xơ sợi, số liên kết và phân bố của các liên kết (khi hình thành vật liệu). Tuy tăng độ nghiền của bột giấy là biện pháp thông dụng để tăng cơ tính, song để tránh những tác động bất lợi như tăng hàm lượng xơ sợi vụn khi tăng độ nghiền thì phương án được lựa chọn là bổ sung phụ gia tăng bền khô. Chất tăng bền khô thường là polyme tự nhiên hay tổng hợp, ưa nước, tan trong nước như tinh bột, CMC,... Kết quả thực nghiệm

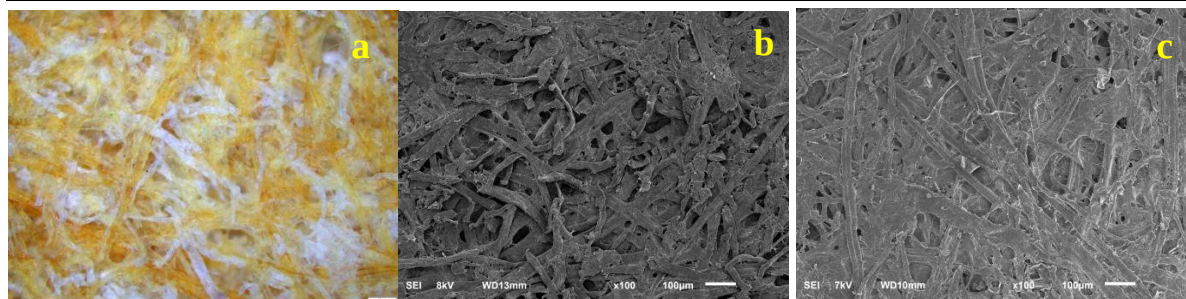
được trình bày trong các Bảng 10, 11 với tỷ lệ NC:X 50:50, độ nghiền của bột giấy là 55 °SR. Khi tăng hàm lượng CMC và tinh bột cation cơ tính của vật liệu có xu hướng tăng, tuy nhiên mức tăng không quá cao, tinh bột cation cho hiệu ứng tăng cơ tính (độ bền kéo) rõ ràng hơn CMC. Vật liệu sử dụng CMC có độ giãn dài lớn hơn. Cả hai trường hợp đều ghi nhận sự tăng đột biến cơ tính của vật liệu với hàm lượng phụ gia sử dụng là 2%. Tuy nhiên khi sử dụng nhiều phụ gia sẽ làm giảm tỷ lệ NC trong vật liệu, do đó có thể lựa chọn hàm lượng phụ gia sử dụng phù hợp là 0,5%.

Bảng 10. Ảnh hưởng của hàm lượng CMC đến cơ tính của vật liệu

Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Hàm lượng				
			0,25	0,5	0,75	1,0	2,0
Độ bền kéo	kgf	TCVN 1862-2:2010	5,85	6,38	6,10	6,20	6,7
Bề dày	mm		0,338	0,334	0,343	0,348	0,342
Độ bền kéo quy đổi	MPa		11,32	12,49	11,63	11,65	12,81
Độ giãn dài	%		3,1	3,7	3,6	3,6	3,9

Bảng 11. Ảnh hưởng của hàm lượng tinh bột cation đến cơ tính của vật liệu

Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Hàm lượng				
			0,25	0,5	0,75	1,0	2,0
Độ bền kéo	kgf	TCVN 1862-2:2010	6,70	6,6	6,46	6,48	7,8
Bề dày	mm		0,339	0,333	0,335	0,331	0,324
Độ bền kéo quy đổi	MPa		12,93	12,96	12,61	12,80	15,74
Độ giãn dài	%		3,3	3,3	3,3	3,3	3,4



Hình 3. Bề mặt vật liệu a) Ảnh chụp trên thiết bị kim tương, b) ảnh chụp SEM, c) Mẫu ghép lớp băng keo NC trong acetone.

3.4. Ảnh hưởng của phương pháp ghép nhiều lớp đến tính chất của tấm vật liệu NC-X

Có thể tăng số lượng các liên kết bằng cách ghép nhiều lớp vật liệu để tạo thành các liên kết mạng không gian, làm tăng cơ tính của vật liệu. Kết quả thực nghiệm tại Bảng 12 cho thấy, ghép lớp bằng phương pháp xeo nhiều lớp lên nhau không làm tăng cơ tính của vật liệu. Hiệu ứng này gây ra bởi sự có mặt của lượng lớn sợi NC (khoảng 45%) có mặt trong vật liệu, làm cản trở sự hình thành các liên kết mạng không gian trong vật liệu.

Bảng 12. Độ bền kéo của các mẫu vật liệu xeo nhiều lớp

Chỉ tiêu	Đơn vị	Định lượng		
		180 g/m ² (1 lớp)	180 g/m ² (2 lớp)	180 g/m ² (3 lớp)
Độ bền kéo	kgf	6,31	6,03	6,07
Bề dày	mm	0,33	0,343	0,337
Độ giãn dài	%	3,7	3,3	3,3
Độ bền kéo quy đổi	MPa	12,49	11,5	11,78

Khi sử dụng keo NC làm chất kết dính giữa các lớp vật liệu cho độ bền kéo tăng mạnh, kết quả được trình bày trong Bảng 13. Hiệu ứng có được do có sự hòa tan một phần các sợi NC vào dung dịch keo, sau đó khi dung môi acetone bay hơi hết, hình thành liên kết từ các sợi NC bị hòa tan. Càng ghép nhiều lớp hiệu ứng càng được tăng cường.

Bảng 13. Độ bền kéo của các mẫu vật liệu ghép lớp bằng keo NC trong acetone

Chỉ tiêu	Đơn vị	Định lượng		
		180 g/m ² (2 lớp)	180 g/m ² (3 lớp)	360 g/m ² (2 lớp)
Độ bền kéo	kgf	12,1	15,0	27,3
Bề dày	mm	0,261	0,211	0,528
Độ giãn dài	%	3,9	4,4	4,5
Độ bền kéo quy đổi	MPa	30,32	46,49	33,85

Bảng 14. Độ bền kéo của các mẫu vật liệu ghép lớp bằng keo NC trong acetone với các nồng độ khác nhau

Chỉ tiêu	Đơn vị	Nồng độ keo		
		1 %	2 %	3 %
Độ nhớt của keo	Pa.s	7,2	21,3	51,5
Độ bền kéo	kgf	12,29	10,73	9,12
Bề dày	mm	0,265	0,258	0,27
Độ giãn dài	%	3,9	3,7	2,9
Độ bền kéo quy đổi	MPa	30,32	27,2	22,1

Khi thay đổi nồng độ keo NC từ 1% đến 3% hiệu ứng tăng cơ tính khi chế tạo vật liệu định lượng 180 g/m² ghép từ 2 lớp vật liệu có định lượng 90 g/m² giảm dần. Do cùng với sự tăng nồng độ của NC làm tăng độ nhớt của keo khiến giảm khả năng thẩm thấu và tạo liên kết. Kết quả thực nghiệm trình bày ở Bảng 14.

Khi sử dụng hỗn hợp dung môi cồn:ete theo các tỷ lệ 1:1, 1:1,5, 1:2 theo thể tích làm chất kết dính khi ghép nhiều lớp vật liệu, cho hiệu ứng tăng cơ tính yếu hơn. Bởi khả năng hòa tan hạn chế hơn và sự bay hơi nhanh hơn của hỗn hợp dung môi nói trên. Kết quả thực nghiệm trình bày trong Bảng 15.

Bảng 15. Độ bền kéo của các mẫu vật liệu ghép 02 lớp bằng hỗn hợp dung môi cồn:ete với các tỷ lệ khác nhau

Chỉ tiêu	Đơn vị	Tỷ lệ cồn:ete		
		1:1	1:1,5	1:2
Độ bền kéo	kgf	7,98	9,57	10,98
Bề dày	mm	0,285	0,291	0,286
Độ giãn dài	%	3,7	3,9	3,9
Độ bền kéo quy đổi	MPa	18,32	21,5	25,1

Tăng tỷ lệ ete trong hỗn hợp dung môi, làm tăng khả năng hòa tan NC và hình thành liên kết, do đó cơ tính của vật liệu cũng tăng.

Vật liệu NC-X được chế tạo từ bột giấy có độ nghiền 55 °SR, tỷ lệ NC:X- 50:50, ghép từ

03 lớp có độ bền kéo đứt 46,49 MPa, độ giãn dài 4,4% cao hơn so với các tài liệu đã công bố.

Bảng 16. So sánh cơ tính vật liệu NC-X trong nghiên cứu này và các tài liệu đã công bố

Chi tiêu	Đơn vị	Tài liệu đã công bố			
		[5]	[6]	[12]	NC này
Định lượng	g/m ²	-	-	289,8	180,0
Bề dày	mm	4	2÷3	0,543	0,33
Giãn dài	%	6,56	4,9	4,4	4,4
Độ bền kéo	MPa	26,69	16,5	14,94	46,49

4. Kết luận

Vật liệu nitroxenlulo-xenlulo được chế tạo bằng thiết bị xeo giấy trong phòng thí nghiệm Rapid-Kothen. Lựa chọn được bột giấy UKP gỗ mềm của Mỹ và NC mức Pi-BA-2 để sử dụng trong nghiên cứu. Xác định được sự ảnh hưởng của một số yếu tố đến tính chất của tấm vật liệu NC-X. Khi thay đổi độ nghiền của bột giấy từ 40 đến 65 °SR, cơ tính của tấm vật liệu NC-X tăng dần, đạt tối đa khi độ nghiền là 55-60 °SR. Khi giảm hàm lượng NC trong vật liệu thì cơ tính của vật liệu tăng lên. Với sự tăng lên của chỉ tiêu độ nghiền của bột giấy và hàm lượng NC mức độ bảo lưu nguyên liệu trên lưới xeo cũng giảm xuống. Sử dụng phụ gia như CMC, tính bột cation giúp làm tăng cơ tính của vật liệu, tỷ lệ tối ưu mà nghiên cứu đề xuất là 0,5%. Ghép lớp sử dụng keo NC hoặc hỗn hợp dung môi còn:ete có thể tăng đáng kể cơ tính của vật liệu.

Lời cảm ơn

Các tác giả bày tỏ sự biết ơn sâu sắc với Viện Thuốc phóng Thuốc nổ và Trung tâm phát triển công nghệ/Viện Công nghiệp giấy và xenlulo đã hỗ trợ các điều kiện tốt nhất cho việc thực hiện công trình này.

Tài liệu tham khảo

- [1] F. W. Robbin, J. W. Colburn, Combustible Cartridge Case: Current Status and Future Prospects, Technical Report, Ballistic Research Laboratory Aberdeen Proving Ground, Maryland, USA, 1992.
- [2] G. R. Kurulkar, R. K. Syal, H. Singh, Combustible Cartridge Case Formulation and Evaluation, Journal of Energetic Materials, Vol. 14, No. 2, 1996, pp. 127-149, <https://doi.org/10.1080/07370659608216061>.
- [3] P. V. Khuong, N. M. Tuong, H. T. Vu, The Results of a Survey on the Mechanical Properties, Energy Characteristics, and Qualitative Analysis of Materials on Combustible Cartridge Case, Journal of Military Science and Technology, No. 92, 2023, pp. 71-78, <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.92.2023.71-78>.
- [4] T. R. Bilalov, F. M. Gumerov, Extraction of Energy-Rich Components from Combustion Materials in an Environment of Pure and Modified Supercritical CO₂, News of Higher Educational Institutions, Energy Problems, Vol. 19, No. 5-6, 2017, pp. 132-143.
- [5] T. M. Yang, C. W. Shih, C. C. Hwang, Composition Optimization and Characterization of Combustible Cartridge Cases with Polyvinyl Acetate (PVAc) as a Binder, Materials Express, Vol. 12, No. 5, 2022, pp. 713-725, <https://doi.org/10.1166/mex.2022.2192>.
- [6] P. K. Dao, P. V. Toai, P. Q. Hieu, Research on Manufacturing Composite Materials Based on Nitrocellulose and Cellulose, Journal of Military Science and Technology Research, No. 74, 2021, pp. 64-69, <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.74.2021.64-69>.
- [7] A. Dey, J. Athar, Improvements in the Structural Integrity of Resin Based Combustible Cartridge Cases (CCC) at Elevated Temperatures, Central European Journal of Energetic Materials, Vol. 12, No. 1, pp 117-127.
- [8] H. Jia, G. Lu, The Influence of Humidity on Burning Perfectibility of Molded Combustible Cartridge Case, Advanced Materials Research, Vol. 295-297, 2011, pp. 446-449.
- [9] W. T. Yang, J. X. Yang, Y. C. Zhang, S. J. Ying, A Comparative Study of Combustible Cartridge Case Materials, Defence Technology, Vol. 13, 2017, pp 127-130, <https://doi.org/10.1016/j.dt.2017.02.003>.

- [10] P. L. DeLuca, Cartridge Case and Method for the Manufacture Thereof, Patent US3320886.
- [11] H. Lim, I. Jang, The Study on the Shelf Life of the Combustible Cartridge Case by the Stabilizer (DPA, ECL) and Migration of Nitroglycerin, *Journal of the KIMST*, Vol. 22, No. 4, 2019, pp. 509-516.
- [12] M. Filipovic, Characteristics of a Nitrocellulose-Cellulose Sheet as a Function of the Starting Materials, *Scientific Technical Review*, Vol. 37, No. 1, January 1987, pp. 9-13.
- [13] L. Q. Dien, *Pulp Production Technology*, First ed., Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, 2015.
- [14] M. Poletto, H. L. O. Junio, *Cellulose - Fundamental Aspects and Current*, Intech Open, 2015.
- [15] E. K. Monica, G. Gellerstedt, G. Henriksson, *Pulp and Paper Chemistry and Technology*, First ed, De Gruyter, Berlin, 2009.
- [16] J. Gullichsen, Paulapuro, *Papermaking Science and Technology*, Fapet Oy, Finland, 2000.