



Original Article

# Studying Nitrocellulose Decomposition Process in Nitrocellulose-Cellulose-Trinitrotoluene System

Pham Van Khuong<sup>1,2</sup>, Hoang The Vu<sup>2</sup>, Nguyen Manh Tuong<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry and Material, 17 Hoang Sam, Nghia Do, Hanoi, Vietnam*

<sup>2</sup>*Institute of Propellants, Explosives, 192 Duc Giang, Viet Hung, Hanoi, Vietnam*

Received 28<sup>th</sup> February 2025

Revised 26<sup>th</sup> August 2025; Accepted 28<sup>th</sup> August 2025

**Abstract:** This study presents the results of determining the kinetic parameters of the decomposition process of system Nitrocellulose-Cellulose-Trinitrotoluene. The kinetic parameters were determined based on differential scanning calorimetry (DSC) data using the Kissinger and Ozawa methods of NC in the samples of NC, NC-Cellulose, NC-Trinitrotoluene dissolved in solution, molten NC-Trinitrotoluene, NC-Cellulose-Trinitrotoluene, NC-Cellulose-Trinitrotoluene-DPA, NC-Cellulose-Trinitrotoluene-Centralite No. 1, NC-Cellulose-Trinitrotoluene-Centralite No. 2. The degree of thermal decomposition of the samples of NC-Cellulose-Trinitrotoluene containing chemical stabilizers such as DPA, Centralite No. 1, Centralite No. 2 was evaluated by measuring the gas pressure over time of the decomposition products.

**Keywords:** Nitrocellulose, Nitrocellulose-Cellulose-Trinitrotoluene, kinetics, thermal decomposition, manometer.

\* Corresponding author.

E-mail address: [manhtuong74@gmail.com](mailto:manhtuong74@gmail.com)

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5869>

# Nghiên cứu quá trình phân hủy nitrocellulose trong hệ nitrocellulose-cellulose-trinitrotoluene

Phạm Văn Khương<sup>1,2</sup>, Hoàng Thế Vũ<sup>2</sup>, Nguyễn Mạnh Tường<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Viện Hóa học Vật liệu, 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam*

<sup>2</sup>*Viện Thuốc phóng Thuốc nổ, 192 Đức Giang, Việt Hưng, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 28 tháng 02 năm 2025

Chỉnh sửa ngày 26 tháng 8 năm 2025; Chấp nhận đăng ngày 28 tháng 8 năm 2025

**Tóm tắt:** Nghiên cứu này trình bày kết quả xác định các thông số động học của quá trình phân hủy của hệ NC-Cellulose-Trinitrotoluene. Xác định được các thông số động học dựa trên dữ liệu phân tích nhiệt lượng quét (DSC) bằng phương pháp Kissinger và Ozawa của NC trong các mẫu NC, NC-Cellulose, NC-Trinitrotoluene hòa tan bằng dung dịch, NC-Trinitrotoluene nóng chảy, NC-Cellulose-Trinitrotoluene, NC-Cellulose-Trinitrotoluene-DPA, NC-Cellulose-Trinitrotoluene-Centralite số 1, NC-Cellulose-Trinitrotoluene-Centralite số 2. Mức độ phân hủy nhiệt của các mẫu vật liệu NC-Cellulose-Trinitrotoluene có chứa các chất an định hóa học như DPA, Centralite số 1, Centralite số 2 được đánh giá bằng phương pháp đo áp suất khí theo thời gian của sản phẩm phân hủy.

**Từ khóa:** Nitrocellulose, Nitrocellulose-Cellulose-Trinitrotoluene, động học, phân hủy nhiệt, áp kế.

## 1. Mở đầu

Hiện nay một trong những hướng nghiên cứu quan trọng của khoa học quân sự là nghiên cứu thay thế các chi tiết vỏ liều phóng, vỏ đạn kim loại bằng vật liệu compozit mang năng lượng [1]. Các loại vật liệu này thường chứa nitrocellulose (NC), cellulose (bột kraft), phụ gia công nghệ, chất an định hóa học và các phụ gia mang năng lượng khác [[3]. Trong số các phụ gia mang năng lượng, trinitrotoluene, do có nhiệt độ nóng chảy phù hợp với quá trình gia công (khoảng 80 °C), được sử dụng để thấm tẩm vào tẩm vật liệu nền nitrocellulose-cellulose để tạo ra tẩm vật liệu Nitrocellulose-Cellulose-Trinitrotoluene có cơ tính tốt và trữ lượng năng lượng cao [4].

Ở nước ngoài, vật liệu Nitrocellulose-Cellulose-Trinitrotoluene đã được ứng dụng trong quân sự, tuy nhiên vì yêu cầu bảo mật, không có các công bố cụ thể về tính chất phân hủy nhiệt, độ an định hóa học và các tính chất

khác của vật liệu này. Ở trong nước vật liệu này đang bước đầu được nghiên cứu, chế tạo. Để có thể đưa vào ứng dụng cần nghiên cứu quá trình phân hủy nhiệt của hệ Nitrocellulose-Cellulose-Trinitrotoluene, cũng như đánh giá độ an định hóa học của hệ với hàm lượng các chất an định hóa học khác nhau để đưa ra được chủng loại, hàm lượng chất an định hóa học phù hợp nhất cho vật liệu.

Nitrocellulose là hợp chất không bền về mặt hóa học, nó bị phân hủy chậm theo thời gian. Các sản phẩm của quá trình phân hủy là các oxit của nitơ, các oxit nitơ có tác dụng xúc tác cho quá trình phân hủy của nitroxenlulo. Vì vậy để đảm bảo độ bền hóa học của các vật liệu chứa nitrocellulose người ta thường bổ sung các chất an định hóa học có khả năng phản ứng với các oxit nitơ. Khi các oxit nitơ bị bắt giữ bởi các chất an định hóa học sẽ không còn khả năng xúc tác cho quá trình phân hủy NC, làm tăng độ bền hóa học của vật liệu. Các chất an định hóa học thường được dùng là diphenyl amine (DPA), metyl Centralite (Cen 2), etyl Centralite (Cen 1) [9, 10].

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: manhtuong74@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5869>

Để nghiên cứu quá trình phân hủy của NC, phương pháp phân tích quét nhiệt vi sai (DSC) không đẳng nhiệt thường được sử dụng. Mẫu cần nghiên cứu được đưa vào phân tích DSC ở các tốc độ gia nhiệt khác nhau. Kết quả đưa ra là các giản đồ nhiệt với các đỉnh phân hủy khác nhau. Các thông số động học của quá trình phân hủy như năng lượng hoạt hóa, hệ số Arrhenius được xác định bằng phương pháp của Kissinger và Ozawa dựa trên các đỉnh phân hủy đó [10-14]. Năng lượng hoạt hóa ( $E_a$ ) là mức năng lượng tối thiểu mà một phân tử cần để tự chuyển sang trạng thái chuyển tiếp và phân hủy thành sản phẩm. Giá trị năng lượng hoạt hóa càng thấp, phân tử càng dễ phân hủy. Hệ số Arrhenius (A) biểu thị tần suất mà một phân tử đơn lẻ tự đạt được cấu hình hoặc năng lượng cần thiết để phản ứng xảy ra. Giá trị này bị chi phối bởi chuyển động nội phân tử và cấu trúc phân tử, không phụ thuộc vào va chạm với phân tử khác. Giá trị A càng cao, tần suất phân tử bị phân hủy càng cao, để đơn giản trong biểu thị các nghiên cứu thường tính toán giá trị logarit cơ số 10 của hệ số A ( $\log A$ ) [12].

S.M. Pourmortazavi và cộng sự nghiên cứu các thông số động học của quá trình phân hủy NC có hàm lượng nitơ 13,9% dựa trên phân tích dữ liệu DSC ở các tốc độ gia nhiệt 5, 10, 15, 20 °C/phút, bằng phương pháp Kissinger và Ozawa. Năng lượng hoạt hóa xác định bằng hai phương pháp trong ứng là 156,8 kJ/mol và 154,0 kJ/mol; logarit cơ số 10 ( $\log$ ) của hệ số trước hàm mũ lần lượt là 16,89 và 16,58 [15].

Slimane Bekhouche và cộng sự dựa trên dữ liệu DSC ở các tốc độ gia nhiệt 5, 10, 15, 20 °C/phút xác định được năng lượng hoạt hóa của NC gốc có hàm lượng nitơ 12,6% là 191,8 kJ/mol và giảm khi bổ sung các phụ gia nano, cụ thể xuống còn 163 kJ/mol (MgAl-CuO), 167,3 kJ/mol (MgAl-NiO) và 189,0 kJ/mol (MgAl-TiO<sub>2</sub>), giá trị Log A lần lượt là 18,4, 15,3, 15,7, và 18,2 cho thấy rằng việc bổ sung các chất phụ gia nano như vậy giúp thúc đẩy quá trình phân hủy của NC [16].

Ling Chen và cộng sự nghiên cứu xác định năng lượng hoạt hóa của quá trình phân hủy NC gốc, và composit của NC và các thuốc nổ RDX, HMX và CL-20. Kết quả phân tích dữ liệu DSC

ở các tốc độ gia nhiệt 5, 10, 15 °C/phút bằng phương pháp Kissinger cho thấy năng lượng hoạt hóa của NC gốc (hàm lượng nitơ 12,6%), các composit NC/RDX, NC/HMX, NC/CL-20 lần lượt là 219,6 kJ/mol, 207,5 kJ/mol, 156,1 kJ/mol, 104,9 kJ/mol [17].

Lingfeng Yang và cộng sự dựa trên dữ liệu DSC ở các tốc độ gia nhiệt 5, 10, 15, 20 °C/phút xác định được năng lượng hoạt hóa của NC gốc có hàm lượng nitơ 12,86% là 186,73 kJ/mol và khi có mặt 30% 3-methyl-4-nitro-furoxan là 297,55 kJ/mol, logarit tự nhiên của hệ số A lần lượt là 37,64 và 66,67, quy đổi ra logarit cơ số 10 ( $\log$ ) lần lượt là 16,37 và 28,99 [18].

Như vậy, khi có mặt các phụ gia khác các thông số động học của quá trình phân hủy NC bị thay đổi, giá trị  $E_a$  và  $\log A$  có thể tăng hoặc giảm tùy vào tính chất của phụ gia và tương tác của nó với NC.

Các phép phân tích DSC với lượng mẫu chỉ khoảng 1 mg thường cho các đánh giá so sánh tương đối giữa các mẫu, để có các đánh giá tin cậy hơn cần sử dụng các phương pháp phân tích phân hủy nhiệt khác, trong đó phương pháp áp kế là một phương pháp có nhiều ưu điểm. Lượng mẫu sử dụng lớn (1,0 gam) cho mức độ tin cậy cao hơn, phép đo áp suất có độ chính xác cao, dễ định lượng [19, 20]. Thời gian để biến thiên áp suất đạt một giá trị quy định được sử dụng làm chỉ tiêu để đánh giá độ an định hóa học của vật liệu. Giá trị này thường từ 200-300 mm Hg tương ứng với mức độ phân hủy phân hủy (1,5-2,0)% đối với hầu hết các loại vật liệu mang năng lượng [19].

Theo tiêu chuẩn TCVN/QS 629:2016 thử nghiệm áp kế với các loại thuốc phóng pirocxinlin mới sản xuất có phụ gia đặc biệt tiến hành ở 125 °C, biến thiên áp suất sau 3,5 giờ (tính từ thời điểm 1 giờ sau gia nhiệt) không lớn hơn 200 mm Hg thì được phép đưa vào sử dụng. Theo tiêu chuẩn TCVN/QS 630:2016 sau thời gian áp kế 5 giờ mà biến thiên áp suất không lớn hơn 120 mm Hg thì thuốc phóng được đánh giá là có độ an định hóa học cao. Các tiêu chuẩn nêu trên áp dụng cho thuốc phóng, là đối tượng có sự khác biệt nhất định đối với vật liệu mà công trình này nghiên cứu,

tuy nhiên về cơ bản có thể sử dụng các chỉ tiêu đã nêu để làm thông số tham chiếu.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Vật tư và hóa chất

Bột giấy kraft chưa tẩy trắng gỗ mềm nhập khẩu từ Mỹ. Nitrocellulose dạng sợi mác Pi-BA-2 hàm lượng nitơ 13,21% (Nhà máy Z1, Việt Nam). Trinitrotoluene dạng bột (Nhà máy Z2, Việt Nam).

Tinh bột cation (MinhYang Biochemistry, Việt Nam), 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 phục vụ phân tích quét nhiệt vi sai (DSC)

i) Chuẩn bị mẫu NC

NC được hong khô tự nhiên đến khi có hàm ẩm khoảng 5,0%, sau đó lấy khoảng 2,0 g mẫu cho vào sấy hút chân không ở 40 °C trong 6 giờ. Sấy xong cho vào túi đựng mẫu kín bảo quản trong bình hút ẩm;

ii) Chuẩn bị mẫu Nitrocellulose-Cellulose

Cellulose (bột giấy kraft) sau nghiền được phối trộn với NC theo tỷ lệ 50:50 và 0,5% tinh bột cation bằng máy khuấy IKA trong thời gian không nhỏ hơn 15 phút. Nồng độ huyền phù khoảng 10%. Pha loãng huyền phù bột giấy, NC tới nồng độ (theo khối lượng) từ 0,2% đến 0,5%. Tạo mẫu bằng phương pháp xeo giấy trong thiết bị xeo giấy phòng thí nghiệm Rapid-Kothen. Tấm vật liệu sau khi lấy khỏi thiết bị xeo được sấy hút chân không trong thiết bị chuyên dụng trong khoảng 5 đến 7 phút ở nhiệt độ 105 °C. Sau đó được đặt trong bình hút ẩm, tại phòng điều hòa.

iii) Chuẩn bị mẫu Nitrocellulose-Trinitrotoluene

Đối với mẫu trộn bằng dung môi: Cân khối lượng NC, trinitrotoluene chính xác tới 0,02 g, cho vào cốc thủy tinh, từ từ cấp acetone vào, vừa cấp vừa khuấy đều cho đến khi NC và

trinitrotoluene tan hết, rót dung dịch ra cốc petri, dàn đều, để bay hơi trong 6 giờ, sau đó cho vào sấy hút chân không ở 60 °C trong 6 giờ, rồi lấy ra bảo quản trong bình hút ẩm ở phòng điều hòa.

Đối với mẫu trộn khô: cân khối lượng NC, trinitrotoluene chính xác tới 0,02g, cho vào cốc thủy tinh, trộn đều, sau đó cho lên bếp đun cách thủy, khi trinitrotoluene nóng chảy, dùng đũa thủy tinh trộn đều, rồi lấy ra bảo quản trong bình hút ẩm ở phòng điều hòa.

iv) Chuẩn bị mẫu Nitrocellulose-Cellulose-Trinitrotoluene

Cân khối lượng mẫu Nitrocellulose-Cellulose chính xác đến 0,02 g, cân lượng trinitrotoluene cần thiết, cấp vào cốc chịu nhiệt trong bồn gia nhiệt nước nóng, gia nhiệt đến (90-95) °C cho trinitrotoluene nóng chảy hết, tấm mẫu Nitrocellulose-Cellulose bằng trinitrotoluene, mẫu sau đó được đặt trong bình hút ẩm, ở phòng điều hòa.

Đối với các mẫu chứa chất an định hóa học: dùng bình phun tạo sương phun dung dịch 5% chất an định trong cồn vào vật liệu Nitrocellulose-Cellulose sao cho lượng chất an định bám lại trên bề mặt vật liệu theo định lượng cần nghiên cứu, sấy khô ở 70 °C trong 2 giờ. Tấm vật liệu sau đó được tấm trinitrotoluene nóng chảy với tỷ lệ 1:1,5.

2.2.2. Phương pháp xác định các thông số động học bằng dữ liệu DSC theo phương pháp Kissinger.

Phương trình Arrhenius là một công cụ quan trọng trong nghiên cứu hóa học, mô tả sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ. Phương trình có dạng:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

Trong đó:  $k$ : hệ số tốc độ phản ứng ( $s^{-1}$ );  $A$ : Hằng số trước số mũ hay còn gọi là hệ số tần số ( $s^{-1}$ );  $E_a$ : Năng lượng hoạt hóa (kJ/mol);  $R$ : hằng số khí lý tưởng (0,008314 kJ/(mol·K));  $T$ : nhiệt độ (K).

Phản ứng phân hủy của các chất cũng có thể mô tả bằng phương trình phản ứng bậc n:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

Trong đó:  $k$ : hệ số tốc độ phản ứng ( $s^{-1}$ );  
 $\alpha$ : tỷ lệ chất đã phản ứng;  $n$ : bậc của phản ứng;  
 $t$ : thời gian (s). Kết hợp phương trình (1) và (2)  
 có phương trình sau:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n \quad (3)$$

Do tốc độ phản ứng đạt được giá trị lớn nhất khi  $d^2\alpha/dt^2 = 0$ , đạt cực đại ở nhiệt độ ( $T_p$ ) trong đó đường cong DSC hiển thị đỉnh, Kissinger biến đổi phương trình (3) thành:

$$\frac{E_a\beta}{RT_p^2} = A \cdot n(1-\alpha)^{n-1} A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

Trong đó:  $T_p$  là nhiệt độ đỉnh của giản đồ DSC (nghĩa là tại nhiệt độ này, tốc độ phản ứng lớn nhất) ở một tốc độ gia nhiệt nhất định  $\beta=dT/dt$ , Kissinger [12] giả thuyết rằng biểu thức  $n(1-\alpha)^{(n-1)}$  không phụ thuộc vào tốc độ gia nhiệt  $\beta$ . Khi đó, phương trình (4) được biểu diễn thành:

$$\frac{d\left(\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{-E_a}{R} \quad (5)$$

hoặc biến đổi thành (6)

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{-E_a}{RT_p} + \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a}\right) \quad (6)$$

Như vậy, từ kết quả thực nghiệm DSC với các tốc độ quét nhiệt  $\beta$  khác nhau, giá trị năng lượng hoạt hóa được xác định từ hệ số góc ( $-E_a/R$ ) của đường thẳng biểu diễn mối quan hệ giữa  $\ln(\beta/T_p^2)$  và  $(1/T_p)$ . Giá trị  $A$  được xác định từ hệ số bậc 0 của phương trình mô tả đường thẳng. Các bước xác định các thông số động học theo phương pháp Kissinger như sau:

- i) Chạy thử nghiệm DSC với nhiều tốc độ gia nhiệt khác nhau;
- ii) Tìm giá trị nhiệt độ tại đó đường cong DSC đạt cực đại,  $T_p$ ;
- iii) Quy đổi nhiệt độ đỉnh từ ( $^{\circ}C$ ) sang (K);
- iv) Tính  $\ln(\beta/T_p^2)$  ( $\beta$  ở đơn vị K/s);

v) Xây dựng đường thẳng  $\ln(\beta/T_p^2)$  theo  $1000/T_p$  (tăng tính trực quan), sử dụng phương pháp hồi quy tuyến tính để xác định phương trình của đường thẳng dạng  $y = a \cdot x + b$ ;

vi) Năng lượng hoạt hóa  $E_a$  được tính theo công thức (7).

$$E_a = a \cdot R \quad (7)$$

vii) Hệ số trước số mũ  $A$  được xác định theo công thức (8).

$$A = e^b \cdot E_a \cdot R \quad (8)$$

2.2.3. Phương pháp xác định các thông số động học bằng dữ liệu DSC theo phương pháp Ozawa

Ở tốc độ gia nhiệt  $\beta=dT/dt$ , phương trình (3) biến đổi thành:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) dT \quad (9)$$

Phương pháp Ozawa [14], giả thiết rằng  $A$ ,  $f(\alpha)$  và  $E_a$  không phụ thuộc vào  $T$ ;  $A$  và  $E_a$  độc lập với  $\alpha$ . Biến đổi (9) ta có:

$$\log f(\alpha) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log \beta - 2,315 \quad (10)$$

$$-0,4567 \frac{E_a}{RT_p}$$

$$\log \beta = 0,4567 \frac{E_a}{RT_p} + const \quad (11)$$

Giá trị năng lượng hoạt hóa của phản ứng được tính toán dựa vào hệ số góc ( $-0,4567E_a/R$ ) của đường thẳng biểu diễn mối quan hệ giữa  $\log \beta$  và  $(1000/T_p)$  ở các tốc độ quét nhiệt  $\beta$  khác nhau.

Các giá trị thừa số trước hàm mũ  $A$  được tính toán theo công thức:

$$A = \frac{\beta \cdot E_a \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT_p}\right)}{RT_p^2} \quad (12)$$

Các bước xác định các thông số động học theo phương pháp Ozawa như sau:

- i) Chạy thử nghiệm DSC với nhiều tốc độ gia nhiệt khác nhau;

ii) Tìm giá trị nhiệt độ tại đó đường cong DSC đạt cực đại,  $T_p$ ;

iii) Quy đổi nhiệt độ đỉnh từ ( $^{\circ}\text{C}$ ) sang (K);

iv) Tính  $\log(\beta)$  ( $\beta$  ở đơn vị K/s);

v) Xây dựng đường thẳng  $\log(\beta)$  theo  $1000/T_p$ , sử dụng phương pháp hồi quy tuyến tính để xác định phương trình của đường thẳng dạng  $y = a \cdot x + b$ ;

vi) Năng lượng hoạt hóa  $E_a$  được tính theo công thức (13):

$$E_a = \frac{1000 \cdot a \cdot R}{0,4567} \quad (13)$$

vii) Hệ số trước số mũ  $A$  được xác định theo công thức (12) ở các nhiệt độ  $T_p$  khác nhau rồi lấy giá trị trung bình.

#### 2.2.4. Phương pháp phân tích quét nhiệt vi sai (DSC)

Các đường cong DSC được thu được bằng máy đo nhiệt lượng quét vi sai Rigaku DSC 8231 (Nhật Bản) khoảng nhiệt độ làm việc từ ( $-150$ )  $^{\circ}\text{C}$  đến  $725$   $^{\circ}\text{C}$  (max.  $750$   $^{\circ}\text{C}$ ). Thử nghiệm từ nhiệt độ phòng tới nhiệt độ  $500$   $^{\circ}\text{C}$  với tốc độ (2, 5, 10, 15 và 20  $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ ), sử dụng cốc nhôm oxit hơ, trong môi trường khí nitơ với lưu lượng dòng chảy 50 mL/phút. Khối lượng mẫu được sử dụng cho các thí nghiệm DSC là khoảng 1,0 mg.

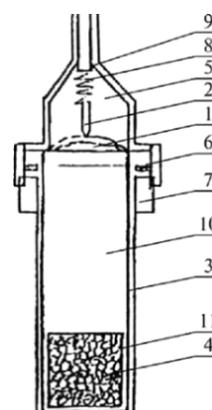
#### 2.2.5. Phương pháp áp kế đánh giá độ an định hóa học của vật liệu

Phương pháp áp kế đánh giá độ an định hóa học của vật liệu dựa trên việc đo áp suất tổng cộng của các chất khí sinh ra theo thời gian khi vật liệu phân hủy trong cốc kín ở nhiệt độ quy định. Thí nghiệm được tiến hành trên thiết bị LAVA của Nga, dải đo áp suất: (50÷1800) mm Hg; sai số:  $\pm 0,1\%$ . Căn cứ vào thời gian áp kế, giá trị áp suất tại thời điểm dừng thử nghiệm để đánh giá độ an định hóa học của vật liệu.

Bộ phận nhạy cảm của cốc kín là một màng đàn hồi làm bằng thép không gỉ, có tâm cứng chạm vào kim được cách điện với cốc. Chúng cùng nhau tạo thành một mạch điện, mà dựa vào đó toàn bộ quá trình đo có thể được kiểm soát. Dưới màng là phần thể tích phản ứng của cốc kín với vật liệu nổ, phía trên màng có thể tích cân bằng, được cung cấp khí nén để bù cho

độ lệch của màng do áp suất của các sản phẩm phân hủy dạng khí của vật liệu nổ. Đạt được sự cân bằng giữa áp suất đo được và áp suất bù được xác định bởi thời điểm tách màng và kim. Giữa cốc và màng có một vòng đệm kín làm bằng cao su chịu nhiệt, đai ốc bịt kín và bộ hạn chế độ lệch của màng, trên đó nó tựa vào khi áp suất trong thể tích phản ứng thay đổi do lực nén của lò xo tựa vào ống.

Căn cứ vào áp suất phân hủy ( $P_i$ ), tốc độ tăng áp suất ( $W_i$ ) của từng mẫu tại thời điểm kiểm tra để xác định thời điểm dừng thử nghiệm;



Hình 1. Cấu tạo của cốc kín dùng để đo độ an định hóa học theo phương pháp áp kế.

1. Màng tiếp xúc; 2. Kim; 3. Thân cốc kín; 4. Vật liệu nổ; 5. Thể tích cân bằng; 6. Zoăng làm kín; 7. Vai cốc kín; 8. Lò xo; 9. Đế giữ kim; 10. Thể tích phản ứng; 11. Cốc chứa vật liệu nổ.

Áp suất phân hủy  $P_i$  tại lần đo thứ  $i$  được tính theo công thức sau:

$$P_i = P_i^a - P_{1h}^a \quad (\text{mm Hg}) \quad (14)$$

Trong đó:

$P_i^a$  - Giá trị áp suất tuyệt đối trong cốc phản ứng tại thời điểm đo thứ  $i$ , kPa (mm Hg);  $P_{1h}^a$  - Giá trị áp suất tuyệt đối trong cốc phản ứng tại thời điểm 1 h, kPa (mm Hg);  $P_{i-1}^a$  - Giá trị áp suất tuyệt đối đo được trong cốc phản ứng lần thứ  $i-1$ , kPa (mm Hg);  $\Delta T$  - Khoảng thời gian giữa hai thời điểm đo (h).

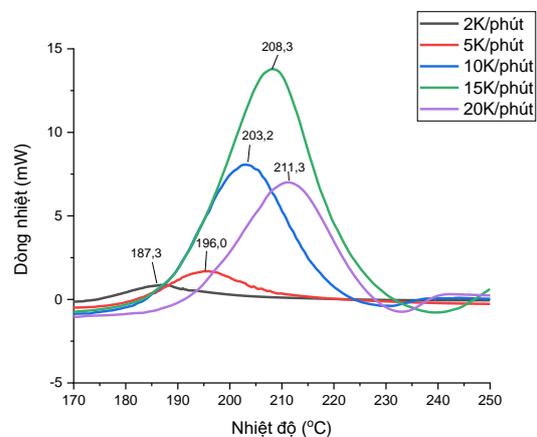
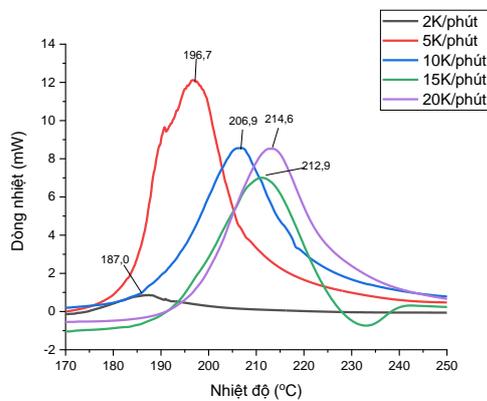
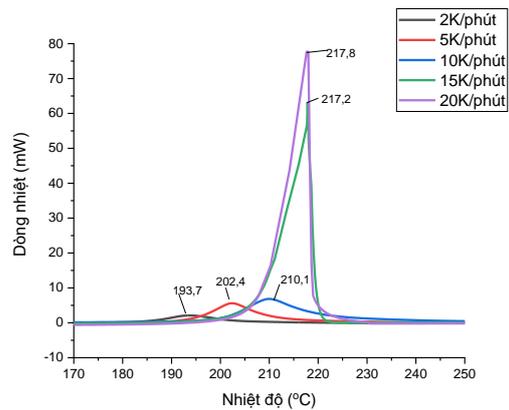
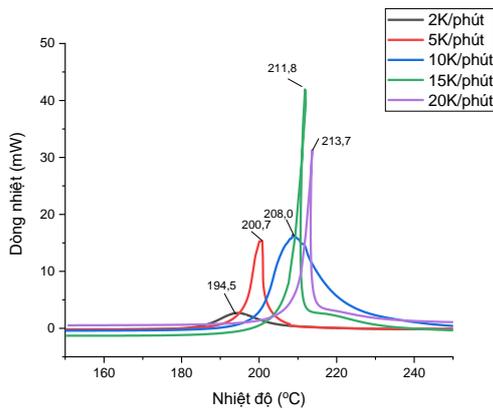
### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Xác định các thông số động học phân hủy NC dựa trên dữ liệu DSC

3.1.1. Xác định các thông số động học phân hủy NC gốc và khi kết hợp với các thành phần khác

Giản đồ DSC của NC gốc và NC trong vật liệu NC-Cellulose (NC-C) cho thấy ở các tốc độ

gia nhiệt 2, 5, 10K/phút peak phân hủy của NC có đỉnh dòng nhiệt thấp, đáy rộng minh chứng cho quá trình phân hủy từ từ theo nhiệt độ. Trong khi đó ở các tốc độ gia nhiệt 15, 20 K/phút peak phân hủy có đỉnh dòng nhiệt cao, đáy hẹp thể hiện quá trình phân hủy diễn ra đồng thời ở xung quanh đỉnh, chứng tỏ quá trình phân hủy của NC diễn ra mạnh mẽ khi được cung cấp đủ năng lượng để khơi mào.



c)

d)

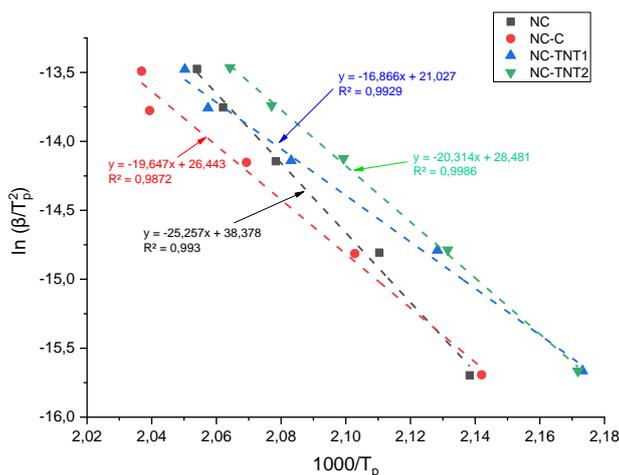
Hình 2. Giản đồ DSC của NC gốc (a), NC trong NC-C (b), NC trong hỗn hợp NC-TNT hòa tan bằng acetone (c), NC tẩm nóng chảy TNT (d).

Giản đồ DSC của NC khi có mặt TNT cho thấy nhiệt độ của đỉnh phân hủy ở tốc độ gia nhiệt 2 K/phút trong trường hợp NC hòa tan cùng trinitrotoluene (TNT) bởi acetone là 187,0 và NC tẩm TNT nóng chảy là 187,3 °C thấp

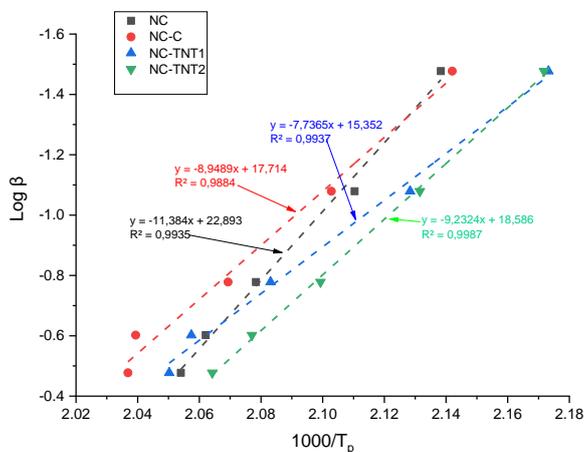
hơn đáng kể so với 194,5 và 193,7 °C trong mẫu NC gốc và NC trong NC-C. Điều này cho thấy NC khi có mặt TNT bị phân hủy sớm hơn đáng kể, do trong quá trình gia nhiệt TNT nóng chảy ở nhiệt độ khoảng 82 °C thành dạng lỏng,

cung cấp khả năng truyền nhiệt tốt hơn và khả năng lưu giữ các sản phẩm phân hủy ban đầu của NC (các oxit nitơ), trong khi đó các oxit này có tác dụng xúc tác cho quá trình phân hủy NC. Mặt khác TNT nóng chảy có tác dụng phân tán lượng nhiệt sinh ra từ quá trình phân hủy

NC, trong khối NC không dự trữ đủ lượng nhiệt để phân hủy một cách ô ạt, do đó ở tất cả các tốc độ gia nhiệt peak phân hủy của NC có đỉnh dòng nhiệt thấp, đáy rộng minh chứng cho quá trình phân hủy từ từ theo nhiệt độ.



Hình 3. Phân tích dữ liệu DSC theo phương pháp Kissinger.



Hình 4. Phân tích dữ liệu DSC theo phương pháp Ozawa.

Bảng 1. Kết quả xác định các thông số động học của quá trình phân hủy nhiệt theo phương pháp Kissinger

STT	Tên mẫu	Hệ số a	Hệ số b	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	Log A	Hệ số R <sup>2</sup>
1	NC gốc	-25,257	38,378	209,99	21,0697	0,993
2	NC-C	-19,647	26,443	163,35	15,7773	0,9872
3	NC-TNT dung dịch	-16,866	21,027	140,22	13,3589	0,9929
4	NC-TNT nóng chảy	-20,314	28,481	168,89	16,6769	0,9986

Bảng 2. Kết quả xác định các thông số động học của quá trình phân hủy nhiệt theo phương pháp Ozawa

STT	Tên mẫu	Hệ số a	Hệ số b	Ea (kJ/mol)	Log A	Hệ số R <sup>2</sup>
1	NC gốc	-11,384	22,893	207,24	20,7641	0,9935
2	NC-C	-8,9489	17,714	162,91	15,7288	0,9884
3	NC-TNT dung dịch	-7,7365	15,352	140,84	13,4280	0,9937
4	NC-TNT nóng chảy	-9,2324	18,586	168,07	16,5847	0,9987

Phương pháp Kissinger và Ozawa cho kết quả tính toán năng lượng hoạt hóa có sự tương đồng cao, trong khi đó giá trị của hệ số A trước số mũ có một vài sự sai khác.

Năng lượng hoạt hóa của NC gốc có giá trị cao hơn so với năng lượng của NC trong các mẫu khác. Đối với mẫu NC-C, quá trình chế tạo trải qua nhiều công đoạn trộn cơ học, lọc, sấy dẫn đến sự phân hủy một phần của NC, những sản phẩm phân hủy lại có tác dụng xúc tác cho quá trình phân hủy NC. Đối với mẫu NC và trinitrotoluene hòa tan trong acetone, để tạo mẫu đem đi phân tích DSC đã trải qua quá trình sấy đuổi dung môi, quá trình này cũng gây phân hủy NC một phần. Đối với mẫu NC tẩm trinitrotoluene nóng chảy hiện tượng tương tự cũng xảy ra. Đồng thời như phân tích ở trên, quá trình phân tích DSC, trinitrotoluene nóng chảy là chất dẫn nhiệt tốt, đồng thời lưu giữ các oxit nitơ có tác dụng xúc tác cho quá trình phân hủy nhiệt của NC. Năng lượng hoạt hóa ở mức cao ( $\geq 140$  kJ/mol) cũng cho thấy mức độ bền nhiệt của NC ở nhiệt độ thường, tuy nhiên với hệ số A lớn ở nhiệt độ cao NC phân hủy rất nhanh.

Hệ số R<sup>2</sup> là giá trị R bình phương hiệu chỉnh tiệm cận 1,0 cho thấy khoảng cách từ các điểm quan sát đến đường ước lượng hồi quy nhỏ, như vậy mức độ phù hợp của mô hình tuyến tính với kết quả khảo sát ở mức cao. Hệ số R<sup>2</sup> tương đồng khi xác định bằng hai phương pháp Kissinger và Ozawa minh chứng cho tính đúng đắn và phù hợp của phương pháp phân tích số liệu sử dụng trong nghiên cứu.

3.1.2. Xác định các thông số động học phân hủy của NC trong hệ NC-C-TNT khi có mặt các chất an định hóa học khác

Giản đồ DSC của NC trong hệ NC-C-TNT khi có mặt các chất an định hóa học ở mức 1,2% cho thấy nhiệt độ của đỉnh phân hủy ở tốc

độ gia nhiệt 2 °C/phút trong trường hợp có mặt DPA là 185,8 và Cen 1 là 186,0 °C, Cen 2 là 186,3 °C thấp hơn so với 187,9 °C trong mẫu không có mặt chất an định hóa học. Điều này cho thấy NC khi có mặt chất an định hóa học ở nồng độ quá lớn bị este hóa bởi môi trường kiềm do chất an định hóa học tạo ra [19, 20].

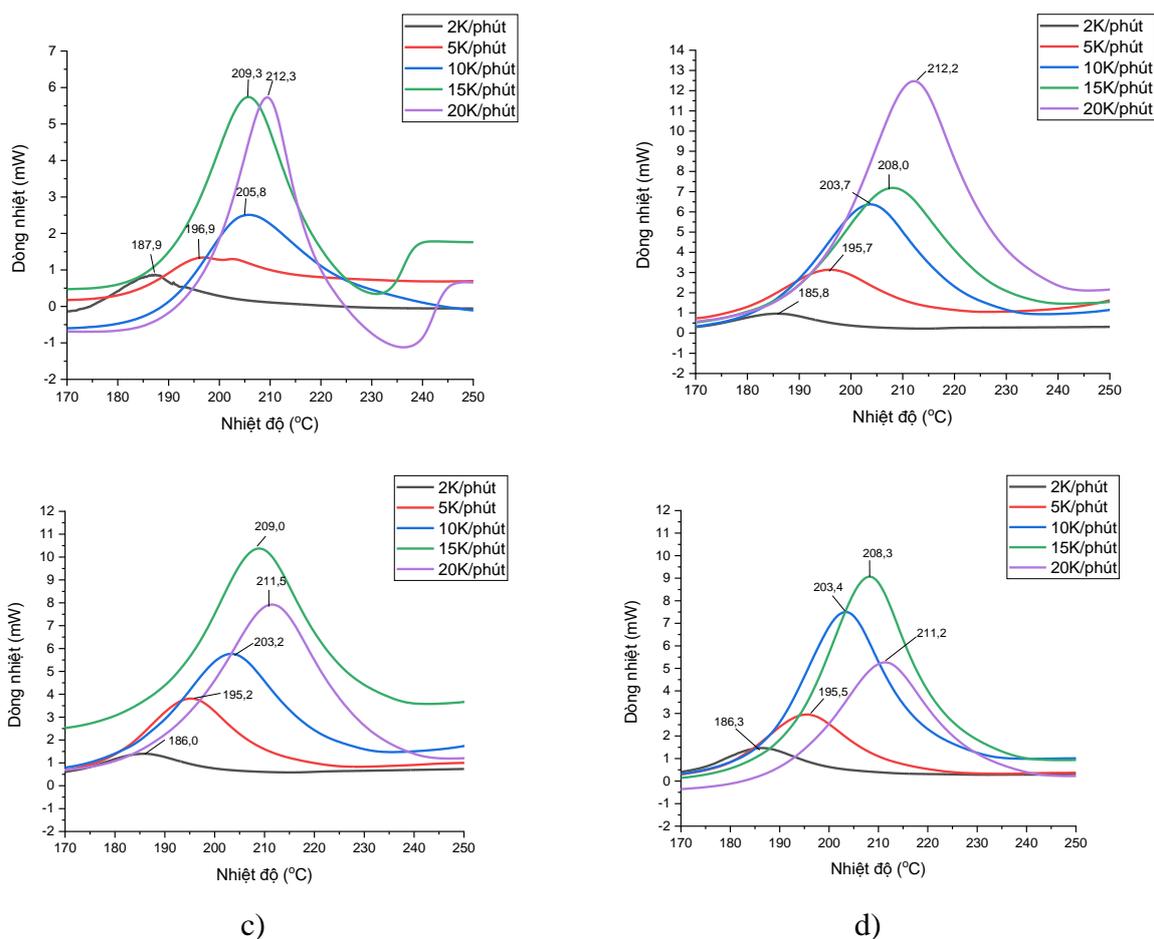
Giá trị năng lượng hoạt hóa của hệ NC-C-TNT khi không có mặt chất an định hóa học xác định bằng phương pháp Kissinger là 164,53 kJ/mol, bằng phương pháp Ozawa là 163,94. Sai lệch giữa hai phương pháp 0,59 kJ/mol, đây cũng là sai lệch lớn nhất trong số các mẫu, cho thấy sự sai lệch rất nhỏ giữa hai phương pháp. Giá trị log A xác định bằng hai phương pháp cũng cho thấy sự tương đồng lớn. Hệ số R<sup>2</sup> tương đồng và rất gần 1,0 khi xác định bằng hai phương pháp Kissinger và Ozawa cho thấy phương pháp phân tích số liệu trong nghiên cứu là hoàn toàn phù hợp.

Năng lượng hoạt hóa của mẫu không có chất an định hóa học cao hơn các mẫu có chất an định hóa học. Bởi vì DPA và Cen 1 có tính chất kiềm mạnh hơn so với Cen 2 [19], nên ảnh hưởng cũng rõ rệt hơn đến sự suy giảm của giá trị năng lượng hoạt hóa. Trong đó mẫu chứa Cen 2 có giá trị năng lượng hoạt hóa khoảng 161 kJ/mol thấp hơn giá trị năng lượng hoạt hóa của mẫu không chứa chất an định hóa học khoảng 3 kJ/mol. Các mẫu chứa DPA và Cen 1 có giá trị năng lượng hoạt hóa thấp hơn khoảng 9 kJ/mol. Để có so sánh trực quan hơn có thể tính toán hệ số tốc độ phản ứng k ở 125 °C theo công thức (1), kết quả được trình bày trong Bảng 5.

Tính toán hệ số tốc độ phản ứng ở 125 °C theo phương trình (1) sử dụng các kết quả xác định E<sub>a</sub> và A theo 02 phương pháp Kissinger và Ozawa, kết quả tính toán được trình bày ở Bảng 5. Kết quả cho thấy giá trị hệ số tốc độ

phản ứng của mẫu NC-C-TNT là thấp nhất, mẫu NC-C-TNT-DPA là cao nhất, mẫu chứa Cen 1 có hệ số tốc độ phản ứng nhỏ hơn mẫu chứa Cen 2. Như vậy cũng có thể dự đoán được tốc độ phân hủy của mẫu chứa DPA sẽ là lớn nhất khi thử nghiệm ở 125 °C. Phương pháp áp

kế có thể định lượng được sản phẩm phân hủy của vật liệu thông qua đo đặc áp suất khí trong cốc kín chứa vật liệu được gia nhiệt ở 125 °C. Kết quả khảo sát độ an định hóa học của hệ NC-C-TNT bằng phương pháp áp kế ở mục sau sẽ làm rõ những nhận định trên.



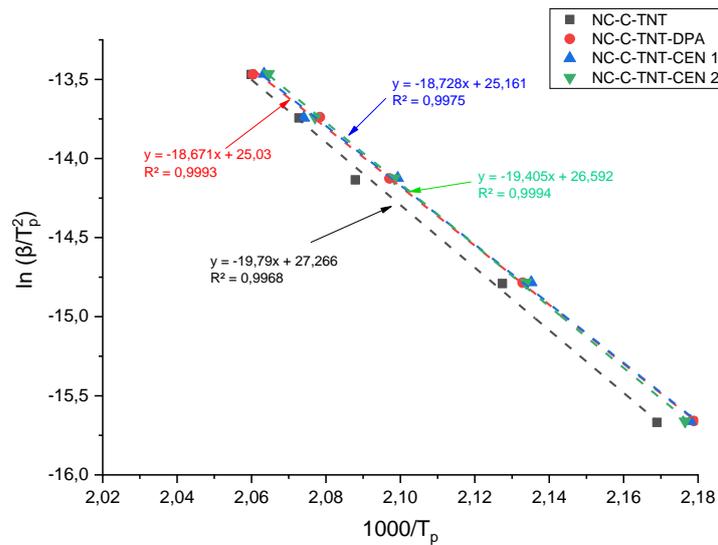
Hình 5. Giảm đồ DSC của NC trong vật liệu NC-C-TNT (a), có DPA (b), có Cen 1 (c), có Cen 2 (d).

Bảng 3. Kết quả xác định các thông số động học của quá trình phân hủy nhiệt theo phương pháp Kissinger

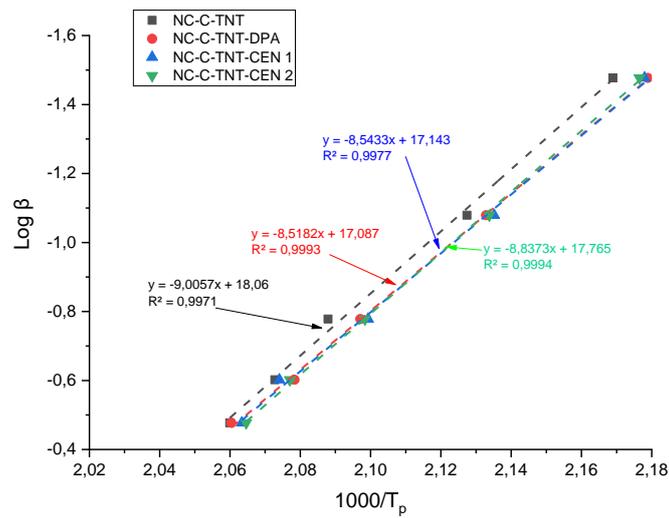
STT	Tên mẫu	Hệ số a	Hệ số b	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	Log A	Hệ số R <sup>2</sup>
1	NC-C-TNT	-19,79	27,266	164,53	16,1379	0,9968
2	NC-C-TNT-DPA	-18,671	25,03	155,23	15,1416	0,9993
3	NC-C-TNT-CEN 1	-18,728	25,161	155,70	15,1998	0,9975
4	NC-C-TNT-CEN 2	-19,405	26,592	161,33	15,8367	0,9994

Bảng 4. Kết quả xác định các thông số động học của quá trình phân hủy nhiệt theo phương pháp Ozawa

STT	Tên mẫu	Hệ số a	Hệ số b	Ea (kJ/mol)	Log A	Hệ số R <sup>2</sup>
1	NC-C-TNT	-9,0057	18,06	163,94	16,0711	0,9971
2	NC-C-TNT-DPA	-8,5182	17,087	155,07	15,1239	0,9993
3	NC-C-TNT-CEN 1	-8,5433	17,143	155,53	15,1793	0,9977
4	NC-C-TNT-CEN 2	-8,8373	17,765	160,88	15,7850	0,9994



Hình 6. Phân tích dữ liệu DSC theo phương pháp Kissinger.



Hình 7. Phân tích dữ liệu DSC theo phương pháp Ozawa.

Bảng 5. Kết quả tính toán hệ số tốc độ phản ứng ở 125 °C

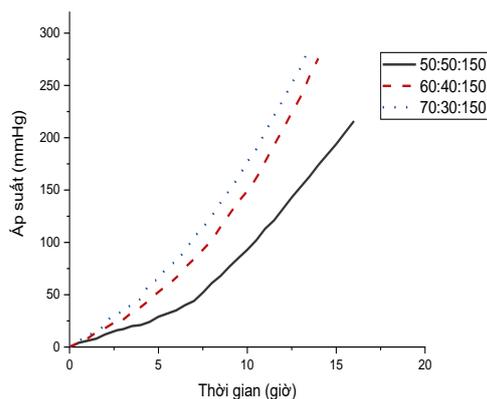
STT	Tên mẫu	Hệ số k theo phương pháp Kissinger ( $10^{-6} \text{ c}^{-1}$ )	Hệ số k theo phương pháp Ozawa ( $10^{-6} \text{ c}^{-1}$ )
1	NC-C-TNT	3,49322195326	3,58294371057
2	NC-C-TNT-DPA	5,86016085823	5,90863325581
3	NC-C-TNT-CEN 1	5,80668119769	5,84966157018
4	NC-C-TNT-CEN 2	4,59291635942	4,67869420023

3.2. Khảo sát độ an định hóa học của hệ NC-C-TNT bằng phương pháp áp kế

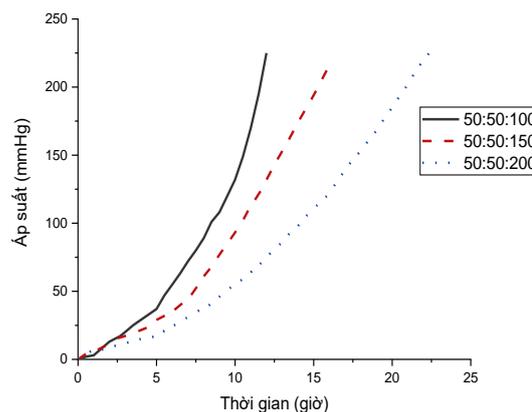
Kết quả đo đặc áp suất khí sinh ra từ các mẫu có tỷ lệ NC:X khác nhau (Hình 8) cho thấy tỷ lệ NC trong vật liệu càng lớn thì lượng khí sinh ra càng nhiều. Đối với mẫu NC:X:TNT tỷ lệ 50:50:150 áp suất khí sinh đạt 200 mmHg sau 15 giờ trong khi đó các mẫu tỷ lệ 60:40:150 và 70:30:150 đạt 200 mm Hg sau 12 và 11 giờ.

Kết quả đo đặc áp suất khí sinh ra từ các mẫu có tỷ lệ TNT khác nhau (Hình 9) cho thấy tỷ lệ TNT trong vật liệu càng lớn thì lượng khí sinh ra càng ít. Đối với mẫu NC:X:TNT tỷ lệ 50:50:100 áp suất khí sinh đạt 200 mmHg sau 11,5 giờ trong khi đó các mẫu TNT tỷ lệ 150% và 200% đạt 200 mm Hg sau 15 và 21 giờ.

Kết hợp hai kết quả ở trên có thể khẳng định trong vật liệu NC-C-TNT chất bị phân hủy nhiều nhất là NC, hàm lượng của NC trong vật liệu quyết định lượng khí sinh ra khi thử nghiệm phân hủy nhiệt theo phương pháp áp kế.



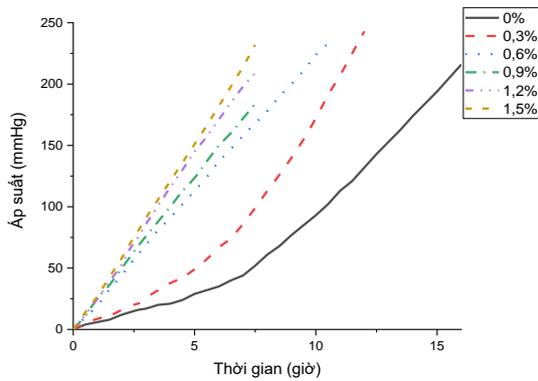
Hình 8. Kết quả khảo sát áp suất khí sinh ra từ các mẫu có tỷ lệ NC:X khác nhau.



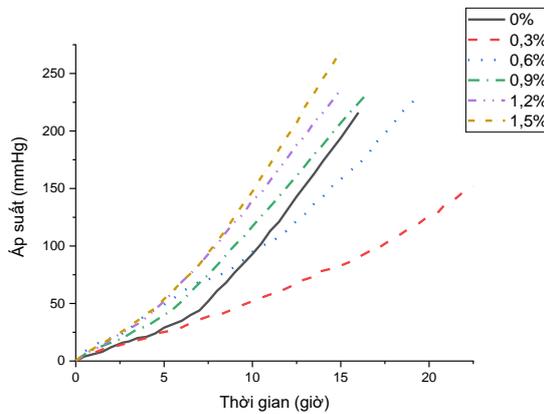
Hình 9. Kết quả khảo sát áp suất khí sinh ra từ các mẫu có tỷ lệ TNT khác nhau.

Kết quả đo áp suất khí của mẫu vật liệu tỷ lệ 50:50:150 với các hàm lượng DPA khác nhau được trình bày trong hình 10. Kết quả cho thấy khi hàm lượng DPA có mặt trong khoảng 0,3% trở lên thì áp suất khí tăng lên khi hàm lượng DPA tăng lên.

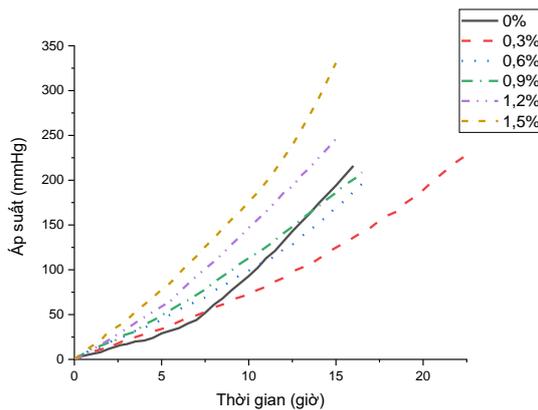
DPA cùng với tính chất liên kết các sản phẩm phân hủy có tính axit của vật liệu bão hòa năng lượng (VLBHNL) còn có một tính chất tiêu cực khác là có khả năng xà phòng hóa NC và nitroester với sự hình thành nitrosoamine [19]. Diphenylnitrosoamine thu được không còn tác dụng xà phòng hóa nữa. Kinh nghiệm sử dụng DPA trong thuốc phóng pirocxilin đã chỉ ra rằng không nên cho DPA vào quá 2% vì khi đó tác dụng xà phòng hóa bắt đầu thể hiện. Hàm lượng tối ưu là 1,0-1,5%. Trong trường hợp này, hầu hết DPA được chuyển đổi thành diphenylnitrosoamine trong quá trình sản xuất thuốc phóng và tác dụng xà phòng hóa của DPA không được biểu hiện [19, 20].



Hình 10. Kết quả khảo sát áp suất khí sinh ra từ các mẫu có hàm lượng DPA khác nhau.



Hình 11. Kết quả khảo sát áp suất khí sinh ra từ các mẫu có hàm lượng Cen 1 khác nhau.



Hình 12. Kết quả khảo sát áp suất khí sinh ra từ các mẫu có hàm lượng Cen 2 khác nhau.

Kết quả đo áp suất khí của mẫu vật liệu tỷ lệ 50:50:150 với các hàm lượng Cen 1, Cen 2 khác nhau được trình bày trong hình 11, 12. Kết quả cho thấy khi hàm lượng Centralite có mặt trong khoảng 0,3% trở lên thì áp suất khí tăng lên khi hàm lượng Cen tăng lên.

Đối với kết quả tại hình 11 khi hàm lượng Cen 1 là 0,3% cho lượng khí sinh nhỏ hơn mẫu không chứa Cen 1. Khi hàm lượng Cen 1 là 0,6%, trong khoảng 10 giờ đầu lượng khí sinh từ mẫu có Cen 1 lớn hơn mẫu không chứa Cen 1, sau 10 giờ mẫu không chứa chất an định hóa học phân hủy nhiều hơn mẫu chứa chất an định hóa học. Hiện tượng này là do chất an định hóa học bị thủy phân thành các amine như trình bày ở trên và xảy ra phản ứng hóa NC, khi lượng sản phẩm phân hủy càng nhiều các amine này chuyển thành các nitrosoamine và không còn khả năng xảy ra phản ứng hóa mà có tác dụng an định hóa học.

Đối với kết quả tại hình 12 khi hàm lượng Cen 2 là 0,3% cho lượng khí sinh nhỏ hơn mẫu không chứa Cen 2. Khi hàm lượng Cen 2 là 0,6%, trong khoảng 10 giờ đầu lượng khí sinh từ mẫu có Cen 2 lớn hơn mẫu không chứa Cen 2, sau 14 giờ mẫu không chứa chất an định hóa học phân hủy nhiều hơn mẫu chứa chất an định hóa học. Hiện tượng này được giải thích tương tự mẫu chứa Cen 1, tuy nhiên mẫu chứa Cen 2 về cơ bản cho độ an định hóa học tốt hơn đối với Cen 1 vì Ethylaniline (ethylphenylamine) được hình thành do quá trình thủy phân Centralite số 1 là một bazơ mạnh hơn methylaniline (methylphenylamine) từ Centralite số 2, tác dụng xảy ra phản ứng hóa mạnh hơn trên các thành phần VLBHNL.

TCVN/QS 629:2016 quy định mức biến thiên áp suất sau 3,5 giờ cho các loại thuốc phóng piroxinlin mới sản xuất có phụ gia đặc biệt ở 125 °C không lớn hơn 200 mm Hg. Do hàm lượng NC trong mẫu vật liệu là 20% so với khoảng 96% trong thuốc phóng, vì vậy có thể

lấy chỉ tiêu áp suất tối đa cho vật liệu vỏ liều cháy bằng 20% so với quy định trong TCVN/QS 629:2016, tức là 40 mm Hg. Đối với các mẫu vật liệu được đánh giá sau 3,5 giờ áp suất khí sinh ra đều ở mức thấp hơn, cụ thể mẫu NC-C-TNT gốc, mẫu chứa Cen 1, mẫu chứa Cen 2 với hàm lượng (0,3 ÷ 0,9)%, mẫu chứa DPA với hàm lượng 0,3% có áp suất khí sinh ra nhỏ hơn 40 mm Hg, có áp suất lớn nhất là mẫu chứa 1,5% DPA (106 mm Hg).

Để đảm bảo sự an định hóa học cần thiết của thuốc phóng và nhiên liệu tên lửa ballistit (liên kết với các sản phẩm phân hủy có tính axit) và ngăn chặn các phản ứng xà phòng hóa không mong muốn của NC, NG bởi các sản phẩm thủy phân khác của chất an định hóa học, hàm lượng của Centralite trong thuốc phóng và nhiên liệu tên lửa ballistit không được vượt quá 4-5%. Với hàm lượng cao hơn Centralite số 1, một phần ethylphenylamine và Centralite số 2 - một phần methylphenylamine, được hình thành trong quá trình thủy phân, ở trạng thái tự do và có khả năng xà phòng hóa nitroester. Cần lưu ý rằng các quá trình thủy phân chất an định hóa học diễn ra nhanh hơn khi nhiệt độ tăng. Tình huống này là cơ sở để kết luận rằng tác dụng của chất ổn định không mạnh như nhau trong các điều kiện khác nhau - trong quá trình bảo quản và trong quá trình thử nghiệm độ an định hóa học.

Khi lựa chọn các chất an định hóa học cụ thể, khả năng tương tác với các oxit nitơ, xu hướng phản ứng thủy phân và tương tác trực tiếp với các thành phần của VLBHNL, có thể dẫn đến giảm độ an định hóa học phải được xem xét. Một hợp chất càng dễ bị nitrat hóa bởi các oxit nitơ thì khả năng an định hóa học của nó càng cao. Đối với các dẫn xuất urê, tác dụng an định hóa học phụ thuộc vào các nhóm thế. Cơ chế tác động của các dẫn xuất urê chỉ khác với hoạt động của DPA ở chỗ ở giai đoạn đầu tiên, dưới tác động của nước, chúng trải qua quá trình thủy phân một phần với sự hình thành amine thứ cấp và carbon dioxide [16, 17]. Mặc dù các dẫn xuất urê có khả năng liên kết các sản phẩm phân hủy có tính axit của VLBHNL,

nhưng trước tiên chúng trải qua quá trình biến đổi thủy phân, vì ngay sau khi sản xuất VLBHNL chưa có sản phẩm phân hủy có tính axit hoặc ở dạng vết nhưng luôn có độ ẩm, và axit còn lại trong NC.

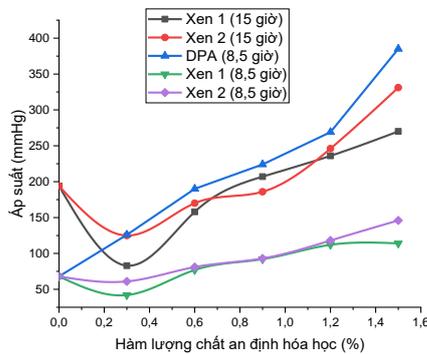
Các amine bậc hai thu được ethylphenylamine, methylphenylamine, diphenylamine, có khả năng xà phòng hóa NC và các chất khác, tương tác với các oxit nitơ để hình thành ban đầu nitrosoamine và sau đó là nitrate dọc theo vòng phenol, tức là sơ đồ tương tự như DPA. Các sản phẩm nitrate hóa của amine không có tác dụng xà phòng hóa Ethylaniline (ethylphenylamine) được hình thành do quá trình thủy phân centralite số 1 là một bazơ mạnh hơn methylaniline (methylphenylamine) từ centralite số 2, tác dụng xà phòng hóa mạnh hơn trên các thành phần VLBHNL [19].

Vì vậy, trong sản xuất thuốc phóng ballistit và nhiên liệu tên lửa ballistit, khi lựa chọn chất an định hóa học, người ta ưu tiên sử dụng Centralite số 2, do trong thành phần có nitroglycerin rất dễ bị xà phòng hóa. Ưu điểm của nó đã được chứng minh bởi T. N. Ykovlev dựa trên số liệu thực nghiệm phong phú [20].

Khi so sánh ở thời gian gia nhiệt 8,5 giờ, các mẫu vật liệu chứa DPA có áp suất khí phân hủy cao hơn các mẫu chứa Cen 1 hoặc Cen 2, thậm chí còn cao hơn các mẫu chứa Cen 1, Cen 2 sau khi gia nhiệt 15 giờ. Điều này có thể giải thích là do tác động xà phòng hóa NC của DPA, tạo ra các sản phẩm dễ phân hủy. Khi càng tăng hàm lượng DPA thì tác động này càng đáng kể và áp suất đo được càng tăng.

Đối với các mẫu chứa Cen 1, Cen 2 khi thời gian gia nhiệt là 8,5 giờ, áp suất khí ở các mẫu là tương đương nhau, gần như bằng nhau trong khoảng từ 0,6% đến 1,2%. Khi thời gian gia nhiệt là 15 giờ, sự khác biệt được thể hiện rõ ràng hơn, tuy nhiên về cơ bản khá tương đồng nhau.

Mức độ phân hủy của các mẫu vật liệu cũng có thể đánh giá sơ bộ qua màu sắc của sản phẩm sau phân hủy, trong đó mẫu có áp suất khí cao (lượng sản phẩm phân hủy lớn) có màu đậm hơn (Hình 14).



Hình 13. So sánh áp suất khí sinh ra khi sử dụng các chất an định hóa học khác nhau.

Từ kết quả trên, có thể đưa ra kết luận đối với hệ NC-Cellulose-Trinitrotoluene chất an định hóa học phù hợp nhất là Cen 2 hoặc Cen 1 với hàm lượng từ 0,3% đến 0,9%.



Hình 14. Hình ảnh mẫu VLVLC sau khi thử nghiệm an định hóa học theo phương pháp áp kế.

#### 4. Kết luận

Đã xác định được các thông số động học phân hủy của NC trong các mẫu khác nhau: NC, NC-cellulose, NC-trinitrotoluene hòa tan bằng dung dịch, NC-trinitrotoluene nóng chảy, NC-cellulose-trinitrotoluene, NC-cellulose-trinitrotoluene-DPA, NC-cellulose-trinitrotoluene-Centralite số 1, NC-cellulose-trinitrotoluene-Centralite số 2. Năng lượng hoạt hóa của NC gốc có giá trị khoảng 210kJ/mol cao hơn so với năng lượng của NC trong các mẫu khác. Điều này xảy ra do quá trình tạo mẫu

khiến NC phân hủy một phần hoặc các tác động xạ phòng hóa NC của các chất an định hóa học.

Mức độ phân hủy nhiệt của các mẫu vật liệu NC-cellulose-trinitrotoluene có hàm lượng các chất an định hóa học như DPA, Centralite số 1, Centralite số 2 được đánh giá bằng phương pháp đo áp suất khí theo thời gian của sản phẩm phân hủy. Kết quả cho thấy đối với hệ NC-Cellulose-Trinitrotoluene chất an định hóa học phù hợp nhất là Cen 2 hoặc Cen 1 với hàm lượng (0,3 ÷ 0,9)%.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả bày tỏ sự biết ơn sâu sắc với Viện Thuốc phóng Thuốc nổ, Viện Hóa học - Vật liệu, Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội 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 CO<sub>2</sub>, News of Higher Educational Institutions, Energy Problems, Vol. 19, No. 5-6, 2017, pp. 132-143.
- [5] Yang, T. Mao, Shih, Ch. Wen, Hwang, C. Ching, Composition Optimization and Characterization of Combustible Cartridge Cases with Polyvinyl Acetate (PVAc) as a Binder, Materials Express,

- Vo. 12, No. 5, 2022, pp. 713-725, <https://doi.org/10.1166/mex.2022.2192>.
- [6] 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, 2015, pp. 117-127.
- [7] 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.
- [8] W. Yang W, J. Yang J, Y. Zhang, 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>.
- [9] M. R. Sovizi, S. S. Hajimirsadeghi, B. Naderizadeh, Effect of Particle Size on Thermal Decomposition of Nitrocellulose, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 168, No. 2-3, 2009, pp. 1134-1139, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.146>.
- [10] M. F. Cherif, D. Trache, Fouad Benaliouche, Ahmed Fouzi Tarchoun, Salim Chelouche, Abderrahmane Mezroua, Organosolv Lignins as New Stabilizers for Cellulose Nitrate: Thermal Behavior and Stability Assessment, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 164, 2020, pp. 794-807, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.024>.
- [11] Ozawa T., Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis, *J. Thermal Anal.*, Vol. 2, 1970, pp. 301-324.
- [12] S. M. Mušanić, I. F. Houra, M. Sućeska, Applicability of Non-Isothermal DSC and Ozawa Method for Studying Kinetics of Double Base Propellant Decomposition, *Journal of Energetic Materials*, Vol. 7, No. 3, 2010, pp. 233-251.
- [13] T. Rotariu, T. V. Tiganescu, S. R. Esanu, Constantin Enache, Radu Stefanoiu, Researches on the Efficiency of Diphenylamine Addition to Aged Nitrocellulose Propellants, *Scientific Technical Review*, Vol. 37, No. 1, 1987, pp. 9-13.
- [14] N. Koga, Ozawa's Kinetic Method for Analyzing Thermoanalytical Curves: History and Theoretical Fundamentals, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 113, 2013, pp. 1527-1541, <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2882-5>.
- [15] S. M. Pourmortazavi, S. G. Hosseini, M. R. Nasrabadi, S. S. Hajimirsadeghi, H. Momenian, Effect of Nitrate Content on Thermal Decomposition of Nitrocellulose, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, 2009, pp. 1141-1144.
- [16] S. Bekhouche, D. Trache, H. Akbi, A. Abdelaziz, Ahmed Fouzi Tarchoun, Hassane Boudouh, Thermal Decomposition Behavior and Kinetic Study of Nitrocellulose in Presence of Ternary Nanothermites with Different Oxidizers, *FirePhysChem*, Vol. 3, 2023, pp. 208-216.
- [17] L. Chen, S. Liu, X. Cao, J. Gao, Y. Wang, Y. Qin, Y. Zhang, J. Zhang, G. Jin, M. Wang, J. Liu, W. He, Fabrication of Nitrocellulose-Based Nanoenergetic Composites, Study on its Structure, Thermal Decomposition Kinetics, Mechanism, and Sensitivity, *Nano Select*, Vol. 2, 2021, pp. 2225-2236, <https://doi.org/10.1002/nano.202100046>.
- [18] L. Yang, X. Shi, Z. Li, X. Duan, B. Wu, C. Pei, Effect of 3-Methyl-4-Nitro-Furoxan on Morphology, Thermal Stability, Rheological and Mechanical Properties of Nitrocellulose (NC)-Based Energetic Materials, *FirePhysChem*, Vol. 1, 2021, pp. 90-96.
- [19] A. V. Kostochko, N. M. Lyapin, Z. T. Valishina, Stabilization of Cellulose Nitrate Powders: Curriculum, Russian Ministry of Education and Science, Kazan Nation University, Kazan: KNITU, 2013, pp. 184.
- [20] A. V. Kostochko, B. M. Kaban, Gunpowder, Solid Rocket Fuels and their Properties: Physical and Chemical Properties of Gunpowder and Solid Rocket Fuels: Curriculum, Russian Ministry of Education and Science, Kazan Nation University, Kazan: KNITU, 2011, pp. 366.