

Nghiên cứu chế tạo vật liệu mang năng lượng từ nitrate cellulose, cellulose và polyester không no

Phạm Văn Khương^{1, 2*}, Đỗ Đức Trí², Nguyễn Mạnh Tường¹, Hoàng Thế Vũ²

¹Viện Hóa học – Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam;

²Viện Thuốc phóng Thuốc nổ, Tổng cục CNQP, số 192 Đức Giang, Long Biên, Hà Nội, Việt Nam.

*Email: phamkhuong.ipe@gmail.com.

Nhận bài: 19/8/2024; Hoàn thiện: 16/9/2024; Chấp nhận đăng: 18/9/2024; Xuất bản: 14/10/2024.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.IPE.2024.68-73>

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu, chế tạo vật liệu composit mang năng lượng từ nitrate cellulose (NC), cellulose (C) và polyester không no. Kết quả cho thấy, mẫu vật liệu có các tính chất tương đương với các sản phẩm trong các công trình đã công bố của nước ngoài khi có tỷ lệ NC:C- 80:20 và hàm lượng dung dịch 50% polyethylene glycol maleate phthalate trong triethylene glycol dimethacrylate 15%, vật liệu có độ bền kéo không nhỏ hơn 10 MPa (11,56 MPa), độ giãn dài không nhỏ hơn 1,5% (4,2%), nhiệt lượng cháy không dưới 500 kcal/kg (513,6 kcal/kg), nhiệt độ chớp cháy không dưới 180 °C (193 °C).

Từ khóa: Polyethylene glycol maleate phthalate; Tính chất cơ học; Nhiệt lượng cháy; Điểm chớp cháy.

1. MỞ ĐẦU

Xu hướng hiện nay của khoa học quân sự thế giới là nghiên cứu thay thế các vật liệu kim loại của vũ khí, đạn dược bằng các loại vật liệu composit nhẹ hơn. Một trong những hướng nghiên cứu quan trọng là nghiên cứu thay thế các chi tiết vỏ đạn, vỏ liều từ kim loại màu đất tiền bằng vật liệu composit rẻ tiền và mang năng lượng [1-3]. Trên thế giới có nhiều công bố về vật liệu mang năng lượng thay thế cho các chi tiết vỏ đạn, đơn thành phần và công nghệ chế tạo rất đa dạng, được mô tả trong nhiều tài liệu khác nhau.

Tác giả Krestovskii A.N trong tài liệu [4] trình bày phương pháp chế tạo các chi tiết của vỏ liều phóng bằng phương pháp trộn đều nhựa không no oligomer uretan acrylate Д-10ТМ, triethylene glycol dimethacrylate, methyl methacrylate, benzoyl peroxide, manganese (III) acetylacetonate được trộn đều với nitrate cellulose, “hợp chất 67”, phụ gia công nghệ trong máy trộn trục Z. Hỗn hợp sau đó được ép định hình trong khuôn và sấy hóa rắn trong khoảng 4 giờ. Kết thúc quá trình sấy hóa rắn sản phẩm được tháo khỏi khuôn ép và sấy đến khi loại bỏ hết ẩm và các chất bay hơi.

Tác giả P.L. De Luca trong tài liệu [5] chế tạo vỏ liều cháy được bằng cách trộn nitrocellulose có hàm lượng ni tơ trong khoảng 12-13% (85%), cellulose (15%), diphenyl amine (1,5% tính ngoài) trong nước, hỗn hợp được lọc bằng lưới lọc và sấy khô, bán thành phẩm thu được được sấy khô và ép ở nhiệt độ khoảng 250 °F (121 °C) với áp suất 100 psi trong 2÷6 phút. Sản phẩm sau đó được nhúng vào dung dịch được chế tạo từ 2 lb nhựa polyvinylformal hòa tan trong 23 lb dung môi chứa 40% ethanol và 60% toluen trong 1 đến 2 phút, và sấy khô.

Các vật liệu theo các tài liệu đã công bố có độ bền kéo không nhỏ hơn 10 MPa, độ giãn dài không nhỏ hơn 1,5%, nhiệt lượng không nhỏ hơn 500 kcal/kg, nhiệt độ bùng cháy không nhỏ hơn 180 °C. Các nghiên cứu trên sử dụng công nghệ chế tạo các sản phẩm qua ba công đoạn chính: trộn đều các thành phần (trộn trong nước hoặc trộn khô trong máy trộn trục Z), ép định hình sản phẩm, sấy hóa rắn hoặc tẩm thêm phụ gia. Tuy nhiên, công nghệ này chỉ phù hợp khi chế tạo các chi tiết có kích thước nhỏ, khó ứng dụng đối với các sản phẩm có dạng ống dài cấu tạo từ nhiều lớp vật liệu. Các sản phẩm dạng ống như vậy thường được chế tạo bằng phương pháp quấn ống. Đây là phương pháp có nhiều ưu điểm như năng suất cao, thiết bị và trang bị công nghệ đơn giản, chất lượng sản phẩm ổn định.

Mục tiêu của nghiên cứu này là tạo ra tấm vật liệu mang năng lượng dùng để thay thế cho kim loại màu cho chế tạo các chi tiết của vỏ đạn, liều phóng có các tính chất tương đương với các công bố quốc tế, từ các thành phần chính như NC, cellulose (bột giấy kraft) và polyeste không no. Phương pháp chế tạo vật liệu sử dụng trong nghiên cứu này có khả năng ứng dụng để chế tạo các tấm vật liệu có kích thước lớn phục vụ chế tạo các sản phẩm vỏ đạn, vỏ liều phóng bằng phương pháp khuôn ổng.

Nghiên cứu lựa chọn NC có hàm lượng ni tơ 13,21% là loại nitrocellulose có hàm lượng ni tơ cao, nhằm nâng cao chỉ tiêu nhiệt lượng cháy của sản phẩm. Bột giấy kraft được lựa chọn vì cho sản phẩm có cơ tính tốt, được sử dụng trong nhiều nghiên cứu quốc tế. Trong nghiên cứu này sử dụng polyester không no có bản chất là dung dịch 50% polyethylene glycol maleate phthalate trong triethylene glycol dimethacrylate được chế tạo trong nước để làm nguyên liệu chế tạo tấm vật liệu.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

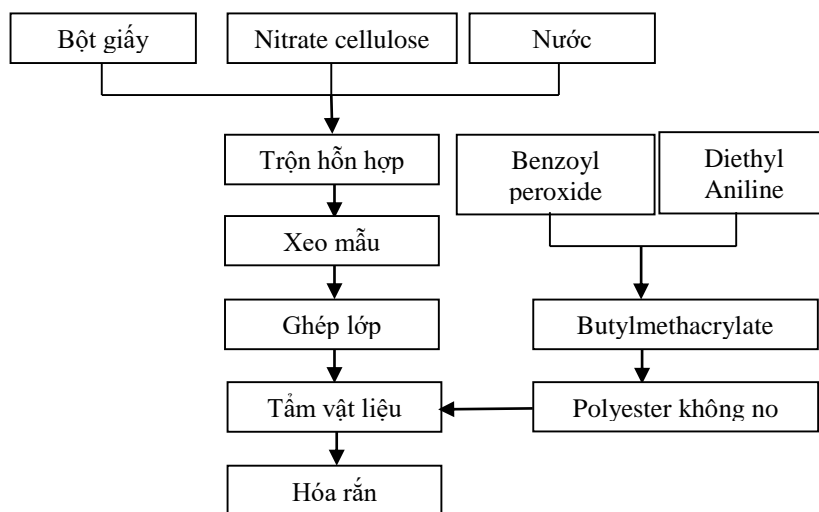
2.1. Vật tư, hóa chất

Dung dịch 50% polyethylene glycol maleate phthalate trong triethylene glycol dimethacrylate (polyeste không no); Bột giấy kraft, Mỹ; NC hàm lượng ni tơ 13,21%, Việt Nam; Tinh bột cation, Việt Nam; Acetone, Việt Nam; Benzoyl peroxide, Trung Quốc, AR; Butylmethacrylate, Mỹ, P; Diethyl Aniline, Trung Quốc.

2.2. Thiết bị và dụng cụ

Máy đánh toi bột giấy, máy nghiền bột giấy PFI trong phòng thí nghiệm; Thiết bị xeo giấy trong phòng thí nghiệm Rapid-Kothen; Bình cầu thủy tinh 3 cỡ 2 lít; Cốc thủy tinh 250 mL, 500 mL, 1000 mL, 2 lít; Khay inox, muôi nhựa, panme; Tủ sấy hăng Binder, model ED 115, nhiệt độ tối đa 300 °C; Tủ sấy hút chân không: hăng SH SCIENTIFIC, có chỉnh nhiệt độ tối đa; Cân phân tích Ohaus PA214 độ chính xác 10^{-4} , giới hạn 210 g; Cân kỹ thuật Ohaus PR2202/E độ chính xác 10^{-2} , giới hạn 2,2 kg; Máy khuấy từ gia nhiệt: gia nhiệt tiếp xúc đến 100 °C.

2.3. Phương pháp nghiên cứu



Hình 1. Sơ đồ công nghệ chế tạo tấm vật liệu.

2.3.1. Phương pháp chế tạo tấm vật liệu mang năng lượng

2.3.1.1. Chế tạo tấm vật liệu nitrate cellulose- cellulose (NC-C)

a, 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, sau đó được nghiền trên máy nghiền thí

nghiệm PFI. 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.

b, Phối trộn các thành phần

Bột giấy kraft sau nghiền được phối trộn với NC theo tỷ lệ nghiên cứu và 0,5% tinh bột cation (tính theo tổng khối lượng NC và bột giấy kraft) bằng máy khuấy IKA trong thời gian không nhỏ hơn 15 phút. Nồng độ huyền phù khoảng 10%.

c, Xeo mẫu

Sử dụng thiết bị Rapid-Kothen cho việc xeo các tờ mẫu trong phòng thí nghiệm với nồng độ độ huyền phù bột giấy và NC từ 0,2% đến 0,5%, định lượng 90 g/m². Sau khi xeo mẫu xong lấy mẫu ra để sấy khô trong thiết bị sấy chân không rồi để điều hòa mẫu trong phòng điều hòa.

d, Ghép lớp

Hòa tan NC đã sấy khô, có hàm ẩm nhỏ hơn 0,5% vào acetone với nồng độ 1%. Quét một lớp keo mỏng (khoảng 0,5 g) lên 02 tờ mẫu đã sấy khô có định lượng 90 g/m², rồi ghép lại đạt định lượng 180 g/m², lăn nhẹ ống ép lên các lớp vật liệu cho dính chặt, sau đó mang đi sấy trong thiết bị sấy hút chân không.

2.3.1.2. Chế tạo tấm vật liệu mang năng lượng

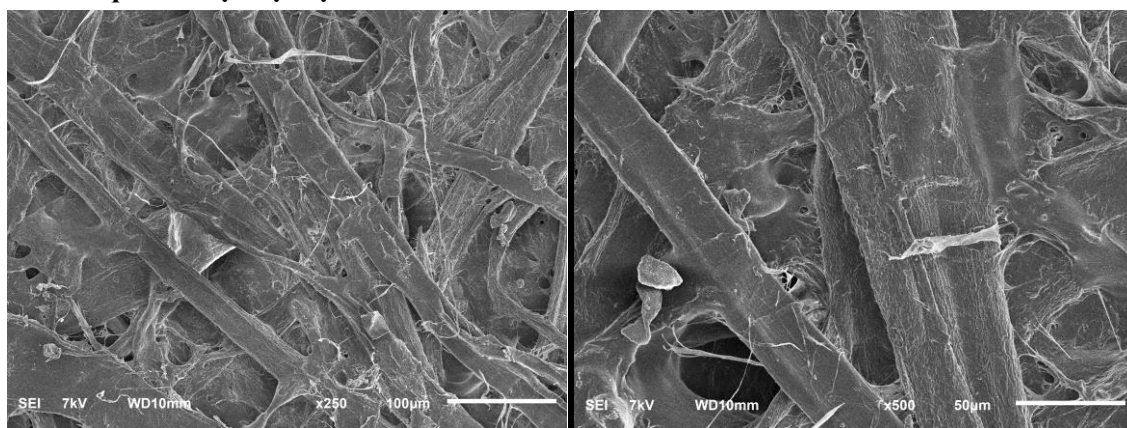
Hòa tan 1 g Benzoyl peroxide trong 10 g Butylmethacrylate, hòa tan thêm 0,1 mL Diethyl Aniline. Cấp dung dịch thu được vào 100 g polyester không no và trộn đều. Dung dịch polyester không no đã chứa chất đông rắn được tẩm vào tấm vật liệu thu được ở trên với tỷ lệ cân nghiên cứu, sau đó đem đi sấy hóa rắn ở 50 °C trong 20 giờ.

2.3.2. Phương pháp phân tích đặc tính kỹ thuật của vật liệu mang năng lượng

Độ bền cơ lý được đo trên thiết bị đo độ bền kéo nén M350-10CT. Tốc độ kéo 20 mm/phút. Kết quả đo là giá trị trung bình của 5 lần đo; Xác định nhiệt lượng cháy theo TCVN/QS 889: 2019; Nhiệt độ bùng cháy xác định trên thiết bị T900. Nhiệt độ bùng cháy là điểm được xác định mà tại đó thời gian từ khi nạp mẫu đến khi bùng cháy không lớn hơn 6 s. Kết quả thử nghiệm song song không sai lệch lớn hơn 1 s; Khảo sát cấu trúc vật liệu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JMS-6510LV, JEOL – Nhật Bản.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả chế tạo vật liệu NC-C



Hình 2. Ảnh chụp SEM của vật liệu NC-C.

Khi xem ảnh SEM của vật liệu có thể thấy các chi tiết về cấu trúc bề mặt vật liệu. Cấu trúc này gồm các sợi cellulose (các phần tử bột giấy kraft), nitrate cellulose chồng chất lên nhau. Các phần tử bột giấy kraft có cấu trúc dạng bó sợi dài được liên kết với nhau bởi các nhánh sợi nhỏ hơn được

tách ra từ bó sợi chính trong quá trình nghiền. Các sợi cellulose được đan xen, sắp xếp ngẫu nhiên, tạo thành một mạng lưới, có vai trò làm khung cơ học cho các phần tử NC có cấu trúc dạng sợi ngắn hơn đan xen vào. Một số phần tử NC đã được hòa tan bởi acetone trong quá trình ghép lớp nên mất đi cấu trúc dạng sợi ban đầu mà tạo thành các cấu trúc keo, làm tăng cơ tính của vật liệu NC-C. Hiệu ứng có được do quá trình hòa tan một phần các sợi NC vào dung dịch keo, sau đó, khi dung môi acetone bay hơi hết, hình thành liên kết các sợi cellulose bởi các sợi NC bị hòa tan.

Bảng 1. Tính chất của vật liệu NC-C với các tỷ lệ NC:C khác nhau.

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Tỷ lệ NC:C			
			80:20	70:30	60:40	50:50
1	Nhiệt lượng	Cal/g	613,5	552,4	432,5	327,4
2	Modun Young	MPa	874	1125	1576	2133
3	Độ bền kéo	MPa	7,8	14,5	20,2	30,32
4	Độ giãn tương đối khi đứt	%	2,5	3,1	3,4	3,9

Vật liệu NC-C được chế tạo trên thiết bị xeo mẫu trong phòng thí nghiệm Rapid-Kothen và được ghép lớp bằng keo NC cho cơ tính tăng dần khi tăng hàm lượng cellulose trong vật liệu. Khi tăng tỷ lệ của phần tử này cơ tính của vật liệu tăng nhanh, từ độ bền kéo 7,8 MPa với tỷ lệ NC:C-80:20, tăng lên 30,32 với tỷ lệ NC:C-50:50; modun đàn hồi Young của vật liệu cũng tăng từ 874 MPa với tỷ lệ NC:C-80:20 lên đến 2133 MPa với tỷ lệ NC:C-50:50; độ giãn tương đối khi đứt tăng mạnh từ 2,5% lên 3,9% tương ứng với tỷ lệ NC:C từ 80:20 đến 50:50. Cùng với sự tăng dần của tỷ lệ cellulose trong vật liệu số lượng các liên kết hình thành bởi các cấu trúc sợi cellulose nhỏ tách ra từ bó sợi chính cũng tăng theo, hình thành mạng lưới dày đặc hơn và từ đó cho cơ tính của vật liệu tốt hơn.

Khi tăng tỷ lệ cellulose nhiệt lượng cháy của vật liệu giảm nhanh từ 613,5 kcal/kg với tỷ lệ NC:-80:20, giảm xuống 327,4 với tỷ lệ NC:C-50:50. Khi bị tác động của nhiệt độ các liên kết “mang năng lượng” ester nitrate (-ONO₂) trong cellulose nitrate bắt đầu bị phá vỡ, giải phóng các khí như nitơ oxit (NO_x), carbon dioxide (CO₂) và hơi nước (H₂O), quá trình phân hủy của nitrate cellulose tỏa nhiệt. Trong khi đó, cellulose không có các nhóm chức mang năng lượng do đó, trong quá trình cháy, hấp thụ nhiệt lượng sinh ra từ quá trình phân hủy nitrate cellulose, làm giảm nhiệt lượng cháy của hệ.

3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ NC:C:Polyester không no đến nhiệt lượng cháy của vật liệu

Bảng 2. Kết quả đo nhiệt lượng mẫu vật liệu NC-C-Polyester không no.

STT	Tỷ lệ NC:C	Đơn vị	Hàm lượng Polyester không no			
			5%	10%	15%	20%
1	50:50	kcal/g	305,5	290,2	275,3	266,5
2	60:40		401,4	382,5	366,2	345,9
3	70:30		516,5	501,8	480,0	458,4
4	80:20		564,7	537,7	513,6	491,0

Từ bảng 3 có thể thấy, khi tăng hàm lượng polyester không no thì nhiệt lượng cháy của mẫu vật liệu giảm. Polyester không no cũng tương tự như cellulose không có các nhóm chức mang năng lượng do đó, trong quá trình cháy, hấp thụ nhiệt lượng sinh ra từ quá trình phân hủy nitrate cellulose, làm giảm nhiệt lượng cháy của hệ. Trong tất cả các mẫu thí nghiệm chỉ có 5 mẫu có nhiệt lượng cháy lớn hơn 500 cal/g đó là 02 mẫu với tỷ lệ NC:C – 70:30 và 03 mẫu với tỷ lệ NC:C – 80:20, các mẫu vật liệu này có thể đáp ứng yêu cầu đặt ra của nghiên cứu, tuy nhiên, cần khảo sát cơ tính để có thể lựa chọn được mẫu vật liệu tối ưu nhất.

3.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ NC:C: Polyester không no đến cơ tính của mẫu vật liệu

Bảng 3. Ảnh hưởng của tỉ lệ NC:C: Polyester không no đến modun Young.

STT	Tỷ lệ NC:C	Đơn vị	Hàm lượng Polyester không no			
			5%	10%	15%	20%
1	50:50	MPa	2155	2264	2361	2417
2	60:40		1657	1802	1864	1947
3	70:30		1198	1321	1453	1605
4	80:20		905	986	1102	1211

Bảng 4. Ảnh hưởng của tỉ lệ NC:C: Polyester không no đến độ bền kéo.

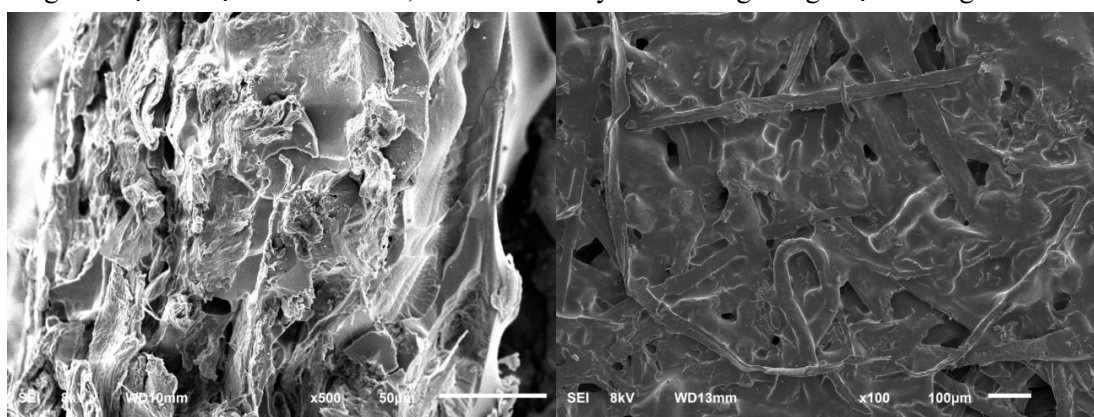
STT	Tỷ lệ NC:C	Đơn vị	Hàm lượng Polyester không no			
			5%	10%	15%	20%
1	50:50	MPa	33,2	36,6	39,8	41,3
2	60:40		22,5	25,4	29,4	32,1
3	70:30		15,5	17,2	19,9	21,1
4	80:20		8,2	9,5	11,56	16,5

Bảng 5. Ảnh hưởng của tỉ lệ NC:C: Polyester không no đến độ giãn dài tương đối khi đứt.

STT	Tỷ lệ NC:C	Đơn vị	Hàm lượng Polyester không no			
			5%	10%	15%	20%
1	50:50	MPa	4,2	4,6	5,6	6,3
2	60:40		3,6	3,9	4,9	5,5
3	70:30		3,3	3,8	4,4	4,8
4	80:20		2,9	3,4	4,2	4,6

Từ các bảng số liệu 3,4, 5 có thể thấy, khi tăng hàm lượng polyester không no thì modun Young, độ bền kéo đứt, độ giãn dài tương đối khi đứt của mẫu vật liệu tăng. Quy luật này có thể được giải thích bởi sự điền đầy các khoảng trống giữa các sợi cellulose và NC bằng polyester không no. Khi polyester không no hóa rắn mang lại sự liên kết trong cấu trúc của vật liệu thể hiện rõ trên ảnh SEM.

Polyester xuất hiện như một pha liên tục, mịn màng lấp đầy các khoảng trống giữa các sợi cellulose. Ở mặt cắt, polyester có thể xuất hiện như một lớp đồng nhất, sáng bóng hoặc có một số điểm không đồng đều nhỏ ở nơi nó tương tác với các sợi, cho thấy nhựa đã thâm nhập vào cấu trúc xốp của vật liệu NC-C. Ở các vị trí được đóng rắn tốt, nhựa sẽ bám chặt vào các sợi, trong khi ở những khu vực có độ bám dính kém, có thể nhìn thấy các khoảng trống hoặc lỗ rỗng.



Hình 3. Kết quả chụp SEM mặt cắt (bên trái) và bề mặt (bên phải) vật liệu NC-C-Polyester không no.

Polyester không no khi hóa rắn có cơ tính tốt [6], độ bền kéo (90÷120) MPa, modun đàn hồi Young (2500÷3000) MPa, độ giãn dài tương đối (3,0÷10) %. Sự tăng cơ tính của hệ là kết quả của

hiệu ứng kết hợp của polyester sau đóng rắn và vật liệu NC-C.

Trong 05 mẫu có nhiệt lượng cháy không nhỏ hơn 500 kcal/kg với tỷ lệ NC:C:Polyester không no lần lượt là 70:30:5, 70:30:10, 80:20:5, 80:20:10, 80:20:15 lựa chọn được vật liệu có tỉ lệ NC:C-80:20 và hàm lượng polyester không no 15% có đặc tính đạt theo yêu cầu đề ra: độ bền kéo không nhỏ hơn 10 MPa (11,56 MPa), độ giãn dài không nhỏ hơn 1,5% (4,2%), nhiệt cháy không dưới 500 kcal/kg (513,6 kcal/kg). Tiến hành đo nhiệt độ chớp cháy của mẫu vật liệu trên theo mục 2.3.2 cho kết quả 193,0 °C.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu NC-C-Polyester không no được chế tạo từ các nguyên liệu như nitrate cellulose, cellulose (bột giấy kraft), tinh bột cation, polyester không no. Trong đó, vật liệu NC-C được chế tạo trên máy xeo mẫu trong phòng thí nghiệm Rapid-Kothen, sấy khô, ghép lớp, rồi được tẩm dung dịch chứa polyester không no, butylmethacrylate và các chất đóng rắn, sau đó đem đi sấy hóa rắn ở 50 °C trong 20 giờ. Vật liệu mang năng lượng có tỷ lệ NC:C- 80:20 và hàm lượng polyester không no 15% có đặc tính đạt theo yêu cầu đề ra: độ bền kéo không nhỏ hơn 10 MPa (11,56 MPa), độ giãn dài không nhỏ hơn 1,5% (4,2%), nhiệt cháy không dưới 500 kcal/kg (513,6 kcal/kg), nhiệt độ chớp cháy không dưới 180 °C (193,0 °C).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. F.W. Robbin, J.W. Colburn. “*Combustible cartridge case: Current status and future prospects*”, Technial report, Ballistic research laboratory Aberdeen Proving Ground, Maryland (1992).
- [2]. G. R. Kurulkar, R. K. Syal & Haridwar Singh. “*Combustible cartridge case formulation and evaluation*”, Journal of Energetic Materials, 14:2, 127-149, (1996), DOI: 10.1080/07370659608216061.
- [3]. Yang W-t, Yang J-x, Zhang Y-c, Ying S-j. “*A coMParative study of combustible cartridge case materials*”. Defence Technology, (2017), doi: 10.1016/j.dt.2017.02.003.
- [4]. A.Н. Крестовский, “*Разработка олигоэфируретанакрилатного сгораемого материала и технологии изготовления нового поколения жестких сгораемых картузов для модульных метательных зарядов*”. ФГУП «Научно-исследовательский институт полимерных материалов». Пермь. (2011).
- [5]. Peter L. DeLuca, “*Cartridge case and method for the manufacture thereof*”. Patent US3320886.
- [6]. Гарбар М.И., Акутин М.С., Егорова Н.М. (ред.). *Справочник по пластическим массам*.
- [7]. Abhijit Dey, Javaid Athar. “*Improvements in the Structural Integrity of Resin Based Combustible Cartridge Cases (CCC) at Elevated Temperatures*”. Central European Journal of Energetic Materials, 12(1), 117-127. ISSN 2353-1843. (2015).
- [8]. Nguyen Van Hung, Tran Huu Thanh, Pham Van Khuong, Doan Van Diep, Nguyen Duc Long. “*Research and development of a fireproof coating under low-temperature conditions for ballistite fuel for a main rocket engine*”. Journal of Science and Technology 03B, pp. 34-38, (2023).

ABSTRACT

Research on manufacturing energy-carrying materials from nitrocellulose, cellulose and unsaturated polyester

This article presents the results of research and fabrication of energy-carrying composite materials from nitrocellulose (NC), cellulose (C) and unsaturated polyester. The results show that the material sample has satisfactory properties when the ratio nitrocellulose:cellulose (NC:C)-80:20 and the content of unsaturated polyester is 15%, the material has tensile strength is not less than 10 MPa (11.56 MPa), elongation is not less than 1.5% (4.2%), heat of combustion is not less than 500 kcal/g (513.6 kcal/g), flash temperature is not less than 180 °C (193 °C).

Keywords: Polyethylene glycol maleate phthalate; Mechanical properties; Heat of combustion; Flash point.