

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP HỢP CHẤT TRANS-1,4,5,8-TETRANITROSO-1,4,5,8-TETRAAZA DECALIN (II-2) ỨNG DỤNG LÀM PHỤ GIA NĂNG LƯỢNG CHO THUỐC PHÓNG APII-235II CỦA ĐẠN 125 mm TRÊN XE TĂNG T90S

Trần Văn Phương*, Phạm Quang Hiếu, Nguyễn Minh Tuấn
Nguyễn Ngọc Hải, Phạm Kim Đạo, Bùi Anh Thức

Tóm tắt: Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu tổng hợp hợp chất Trans-1,4,5,8-tetranitroso-1,4,5,8-tetraazadecalin (II-2) để sử dụng làm phụ gia năng lượng trong thuốc phóng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi sử dụng các thành phần với tỷ lệ khối lượng glyoxal/etylen diamin/natri nitrit/axit axetic/axit nitric 145/ 205/ 310/4,5/ 1890, phản ứng được thực hiện theo hai giai đoạn, nhiệt độ tiến hành phản ứng giai đoạn thứ nhất được cố định tại 55 ± 2 °C, giai đoạn thứ hai được thực hiện ở $10 \div 14$ °C, thời gian tiến hành phản ứng giai đoạn đầu là 5 giờ, nồng độ axit nitric = 30% cho hiệu suất thu lên đến 71,18% và sản phẩm sau tổng hợp, tinh chế đạt yêu cầu để sử dụng trong chế tạo thuốc phóng APII-235II cho đạn 125 mm.

Từ khóa: II-2; Trans-TAD; TNAD; EDA.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

II-2 được dùng làm phụ gia năng lượng, sử dụng trong liều phóng pháo binh APII-235II với hàm lượng đến 27% [1] dùng trong đạn pháo cỡ nòng 125 mm xuyên vượt tốc bắn trên xe tăng T90S. Nó có ưu điểm là dễ tạo cỡ hạt nhỏ cỡ 5 μ m thuận tiện cho quá trình đồng nhất hóa thuốc phóng. Ngoài ra, nó không tan trong nitroglycerin là dung môi hóa dẻo dùng trong thuốc phóng, vì vậy, đảm bảo độ ổn định lưu biến của thuốc phóng. Có nhiều cách tổng hợp nhưng cách không tách Trans-TAD cho thấy đảm bảo hiệu suất tổng hợp cao, điều kiện phản ứng thuận tiện, dễ dàng thực hiện ở quy mô pilot và quy mô công nghiệp [2].

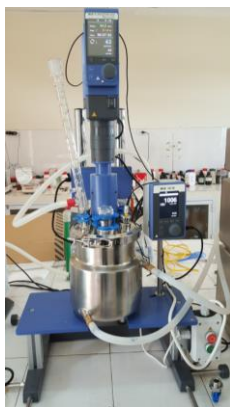
2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là hợp chất II-2 và điều kiện tổng hợp để đạt hiệu suất cao.

2.2. Thiết bị, dụng cụ

Bộ thiết bị phản ứng của hãng IKA gồm một bình phản ứng hai vỏ bằng thép không gỉ SUS316, nối với hệ thống gia nhiệt và làm mát để điều chỉnh nhiệt độ.



Hình 1. Bộ thiết bị phản ứng IKA dùng tổng hợp hợp chất II-2.

2.3. Hóa chất chủ yếu

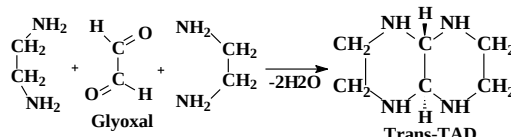
Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm: Glyoxal dung dịch 40% trong nước; Etylen diamin 99%; natri nitrit 99%, axit axetic 99,5%; axit nitric 65%.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

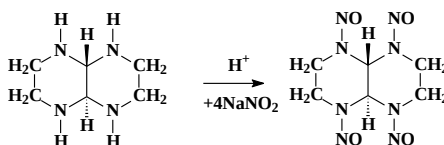
2.4.1. Phương pháp tổng hợp II-2

Phản ứng tổng hợp II-2 [4, 3]:

Giai đoạn 1: Điều chế trans-TAD.



Giai đoạn 2: Nitroso hóa trans-TAD tạo II-2.



Các bước thực hiện:

Giai đoạn 1:

Bước 1: Hòa tan muối natri nitrit trong nước tạo dung dịch NaNO_2 25% trong nước trong bình phản ứng;

Bước 2: Chuẩn bị EDA 98% cấp vào bình phản ứng;

Bước 3: Khuấy trộn hai loại trên trong bình khoảng 10 phút;

Bước 4: Cấp dung dịch glyoxal 40% trong nước (đã cho vào đó axit axetic tạo môi trường);

Bước 5: Đưa nhiệt độ bình phản ứng lên 55 °C và duy trì trong 5 giờ.

Giai đoạn 2:

Bước 6: Làm nguội hỗn hợp phản ứng đến 10 °C;

Bước 7: Chuẩn bị axit nitric 30 đến 40%;

Bước 8: Cấp axit nitric và duy trì nhiệt độ phản ứng 10-15 °C. Sau khi cấp hết axit cất ổn nhiệt, duy trì 5 phút sau khi cất.

2.4.2. Phương pháp tinh chế II-2

Nguyên tắc: Sản phẩm thu được sau khi phản ứng qua công đoạn lọc chân không còn chứa lượng nhỏ axit và các chất không bền (dễ phân hủy và tan trong nước nóng). Việc loại bỏ axit và các chất không bền được thực hiện trong nước nóng ở 95 °C.

Phương pháp tiến hành: Cho sản phẩm thu được sau khi tổng hợp vào nước cất hai lần, tiến hành khuấy và gia nhiệt, duy trì nhiệt độ 95 °C trong 5 phút, sau đó, tiến hành lọc chân không rồi lại tiến hành lặp lại các bước trên 4 lần.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng lượng etylen diamin đến hiệu suất tổng hợp

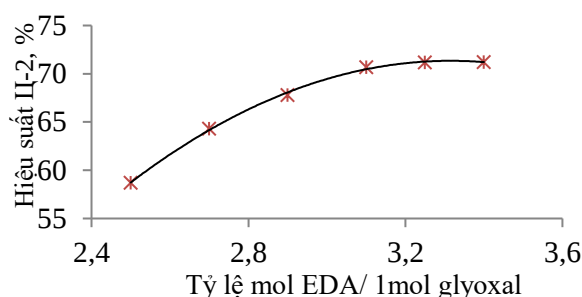
Etylen diamin (EDA) là chất cơ bản tham gia vào phản ứng tạo II-2. Kết quả sự phụ thuộc hiệu suất II-2 vào tỷ lệ mol EDA trên 1 mol glyoxal (145 g dung dịch) khi sử dụng số mol axit axetic 0,075/ 1 mol glyoxal, tổng số mol axit nitric là 9 mol, nồng độ axit nitric sử dụng là 30% (tổng khối lượng axit nitric là 1890 g) được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Sự phụ thuộc của hiệu suất II-2 vào tỷ lệ mol EDA/ glyoxal.

Tỷ lệ mol EDA/ glyoxal	2,5	2,7	2,9	3,1	3,2	3,4
Hiệu suất, %	58,7	64,3	67,81	70,7	71,18	71,20

Từ bảng 1 cho thấy, khi tăng dần số mol EDA từ 2,5 trở lên, hiệu suất thu II-2 tăng dần, nhưng khi số mol tăng trên 3,25 thì hiệu suất phản ứng không tăng tỷ lệ với sự tăng số mol EDA mà gần như đạt tối đa và không thay đổi, khi đó, lượng glyoxal đã tham gia tạo trans-TAD ở mức tối đa. Điều này có thể được giải thích như sau: mặc dù theo phương trình phản ứng tỷ lệ mol hợp thức giữa EDA và Glyoxal là 2:1 nhưng đó chỉ là phản ứng chính mong muốn, ngoài phản ứng trên ra còn phản ứng phụ khác tạo thành các sản phẩm phụ ngưng tụ giữa 1 phân tử glyoxal với 1, 3 và 4 phân tử EDA, ngoài ra còn phản ứng dihydrat hóa glyoxal trong môi trường chứa nước do bản tính hoạt động mạnh của glyoxal vì trong cấu tạo có ảnh hưởng qua lại giữa hai nhóm cacbonyl ở vị trí 1,2 [5]. Do đó, EDA vừa tham gia phản ứng tạo Tran-TAD đồng thời tham gia tạo môi trường để phản ứng chính thuận lợi hơn.

Từ các số liệu bảng 1 ta xây dựng được đồ thị biểu diễn mối liên hệ hiệu suất II-2 vào số mol etylendiamin hình 2.



Hình 2. Sự phụ thuộc của hiệu suất II-2 vào số mol etylendiamin.

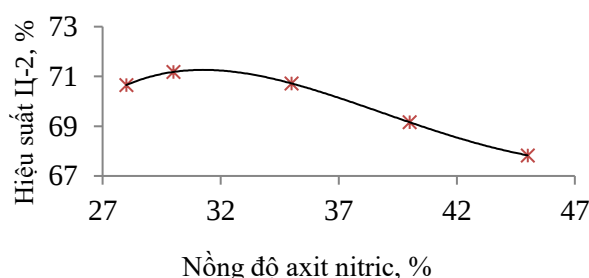
Như vậy, lượng etylen diamin sử dụng cho mỗi 1 mol glyoxal là 3,25 mol là tối ưu.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit nitric đến hiệu suất tổng hợp II-2

Kết quả sự phụ thuộc hiệu suất thu II-2 vào nồng độ axit nitric khi sử dụng số mol axit axetic 0,075/ 1mol glyoxal, tổng số mol axit nitric là 9 mol được thể hiện trong bảng 2 và biểu diễn bằng đồ thị trên hình 3.

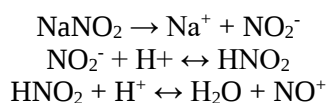
Bảng 2. Sự phụ thuộc hiệu suất tổng hợp II-2 vào nồng độ axit nitric.

Nồng độ axit, %	28	30	35	40	45
Hiệu suất, %	70,22	71,18	70,72	69,16	67,24



Hình 3. Sự phụ thuộc của hiệu suất II-2 vào nồng độ axit nitric.

Ta thấy hiệu suất cao nhất đạt được là 71,18 khi nồng độ axit nitric là 30%. Khi giảm nồng độ dưới 30%, hoặc tăng nồng độ trên 30% hiệu suất giảm xuống dần, điều này là hợp lý vì axit nitric tham gia vào phản ứng nitroso hóa (theo cơ chế electrophin) ở giai đoạn 2 với vai trò tạo môi trường pH phù hợp để hình thành tác nhân phản ứng là ion nitrozoni NO^+ theo các phản ứng dưới đây [5].



Khi tăng nồng độ axit nitric từ 28% đến 30%, lượng tác nhân NO^+ hình thành tăng, thuận lợi cho phản ứng hình thành II-2, nhưng khi tăng nồng độ axit nitric trên 30% đến 45%, mặc dù lượng tác nhân tăng, lượng II-2 tăng nhưng do II-2 kém bền trong môi trường axit nitric dư nồng độ cao, dễ bị oxi hóa bởi axit nitric dư nên hiệu suất phản ứng tổng thể giảm đi rõ rệt.

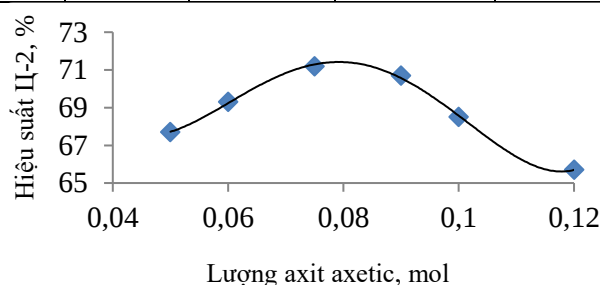
Vì vậy, nồng độ axit nitric 30% là phù hợp với điều kiện thực tế thí nghiệm, cho hiệu suất thu II-2 cao nhất.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của lượng axit axetic đến hiệu suất tổng hợp II-2

Axit axetic có tác dụng xúc tác cho phản ứng ngưng tụ glyoxal với etylendiamin, do tạo môi trường pH phù hợp để glyoxal phân li thành phân tử và hoạt hóa độ electrophin của glyoxal. Kết quả sự phụ thuộc hiệu suất thu II-2 vào lượng axit axetic được trình bày trong bảng 3. Đồ thị biểu diễn sự mối liên hệ hiệu suất II-2 vào lượng axit axetic hình 4.

Bảng 3. Sự phụ thuộc hiệu suất thu II-2 vào lượng axit axetic.

Lượng axit axetic, mol (g)	0,05 (3)	0,06 (3,6)	0,075 (4,5)	0,09 (5,4)	0,1 (6)	0,12 (7,2)
Hiệu suất, %	67,7	69,3	71,18	70,7	68,5	65,7



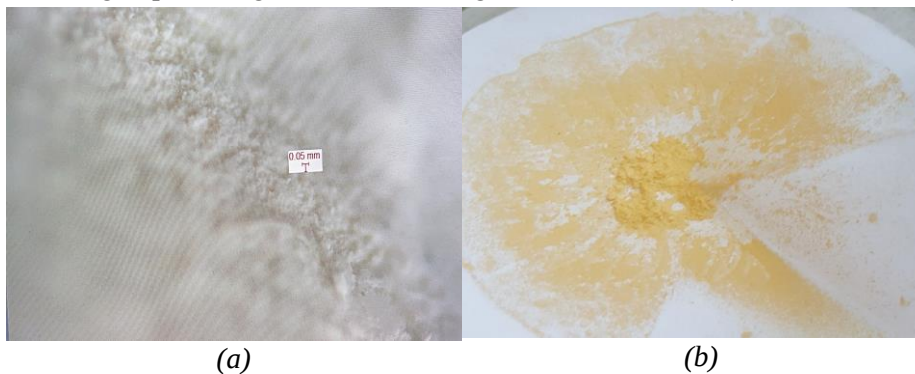
Hình 4. Sự phụ thuộc của hiệu suất II-2 vào lượng axit axetic.

Từ số liệu bảng 3 và đồ thị hình 4 ta nhận thấy: Khi tăng lượng axit axetic lên cao hơn 0,09 mol, môi trường phản ứng tăng tính axit ($\text{pH} < 11$) số phân tử glyoxal được hoạt hóa tăng lên, nhưng etylen diamin hầu như bị proton hóa hết tạo thành $\text{H}_3\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3^+$ gây cản trở phản ứng giữa glyoxal và etylendiamin, nên hiệu suất giảm mạnh; Ngược lại, khi giảm lượng axit axetic xuống dưới 0,06 mol, glyoxal được hoạt hóa kém hơn, chủ yếu tồn tại ở dạng bền gồm ba phân tử glyoxal và 2 phân tử nước và glyoxal phân tử nên phản ứng giữa glyoxal và etylendiamin tạo trans-TAD cũng bị giảm mạnh dẫn đến hiệu suất thu II-2 cũng giảm [5].

Như vậy, ta xác định được lượng axit axetic tốt nhất cho mỗi 1 mol g glyoxal là 0,075 mol.

3.4. Đặc điểm của sản phẩm tổng hợp II-2

Sản phẩm tổng hợp có dạng hạt mịn màu trắng kích thước hạt cỡ 5 μm .



Hình 5. a) Sản phẩm II-2 sau khi tổng hợp và tinh chế bằng nước nóng;
b) Sản phẩm II-2 sau khi kết tinh lại bằng dung môi DMF.

Hình 5a là hình ảnh sản phẩm sau khi tổng hợp và tinh chế quan sát qua kính hiển vi điện tử Leica DMS-1000 độ phóng đại 80 lần, hình 5b là sản phẩm sau khi tổng hợp, tinh chế và kết tinh lại trong dung môi dimethylformamit (DMF) có dạng màu vàng sáng. Sản phẩm II-2 tổng hợp được tiến hành sấy khô, đo nhiệt độ nóng chảy, độ nhạy nổ trên búa Kast và tiến hành trộn nitromass loại АПІІ-235ІІ và đo nhiệt lượng cháy. Kết quả đo nhiệt độ nóng chảy 210,0 °C (kèm phân hủy), nhiệt lượng cháy của nitromass АПІІ-235ІІ trộn từ ІІ-2 là 884,7 cal/g; độ nhạy nổ của ІІ-2 là 96%.

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ giữa các tác nhân phản ứng đến hiệu suất tổng hợp ІІ-2 cho thấy, khi tổng hợp ІІ-2 với mẻ 1 mol glyoxal (145 g dung dịch) với các điều kiện ban đầu: nhiệt độ tiến hành phản ứng giai đoạn 1 là 55 ± 2 °C; thời gian lưu giai đoạn 1 là 5 giờ; lượng EDA 205 g; lượng natri nitrit 310 g; lượng axit axetic 4,4 g; lượng axit nitric 1890 g (nồng độ axit nitric 30%) cho hiệu suất thu ІІ-2 cao nhất khoảng 71%. Sản phẩm tổng hợp ІІ-2 của nhóm tác giả cho thấy triển vọng có thể sử dụng làm phụ gia năng lượng chế tạo thuốc phóng dùng cho đạn 125 mm xuyên vượt tốc bắn trên xe tăng Т90S.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. “Жуков Б.П. Энергетические конденсированные системы - Краткий энциклопедический словарь”. Издательство: Москва «Янус-К» (2000), pp405-406.
- [2]. S. L. Lukin, V. M. Ginoev, L. B. Sirotkin, V. S. Matugunllin, R. G. Dranichnicova, V. T. Sibagatullina, R. U. patent RU2144532C1 (2000).
- [3]. Зиновьев В.М., “Высокоэнергетические наполнители твердых ракетных топлив и других высокоэнергетических конденсированных систем. Физико-, термохимические характеристики, получение”, применение – (2011), pp 186-187.
- [4]. R. L. Willer, J. Propellants, Explos. , Pyro. 8, “Synthesis and characterization of high energy compounds TNAD”, 1983, pp 65-69.
- [5]. Phan Tổng Sơn, Trần Quốc Sơn, Đặng Như Tại, “Cơ sở hóa học hữu cơ, tập 2”, Nhà xuất bản khoa học và trung học chuyên nghiệp (1980), pp 107-109.

ABSTRACT

RESEARCH ON THE SYNTHESIS OF ІІ-2 COMPOUND BY NON-SEPARATING TRANS-TAD METHOD

In this paper, some results of research on synthesizing Trans-1,4,5,8-tetranitroso-1,4,5,8- tetraazadecalin (ІІ-2) to use as an energy additive in propellant are presented. Research results show that when using reactants with mass ratio glyoxal/EDA/sodium nitrite/acetic acid/nitric acid 145/205/310/4,5/1890, the synthesis is carried out in two stages, the temperature of the first stage reaction is fixed at 55 ± 2 °C, the second stage is fixed at 10 ± 4 °C, and the time of the first stage is 5 o'clock, the nitric acid concentration is 30% gives the yield up to 71.18% and the product after synthesis and purification meets the requirements for use in preparing propellants used in artillery.

Keywords: ІІ-2; Trans-TAD; TNAD; EDA.

Nhận bài ngày 27 tháng 4 năm 2021

Hoàn thiện ngày 31 tháng 5 năm 2021

Chấp nhận đăng ngày 29 tháng 7 năm 2021

Địa chỉ: Viện Thuốc phóng Thuốc nổ.

**Email:* tranphuong129@gmail.com.