

## NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY NHIỆT CỦA THUỐC NỔ HMX VÀ OCFOL

Hoàng Trung Hữu, Phạm Quốc Cường, Nguyễn Trung Toàn\*

**Tóm tắt:** Động học quá trình phân hủy nhiệt của thuốc nổ Octogen (HMX) và thuốc nổ Octogen thuần hóa (Ocfol) đã được nghiên cứu bằng các kỹ thuật phân tích nhiệt trọng lượng (TG/DTG) và phân tích nhiệt vi sai (DTA) ở các tốc độ gia nhiệt khác nhau. Các thông số động học quá trình phân hủy nhiệt được xác định bằng các phương pháp truyền thống (phương pháp Kissinger, phương pháp Ozawa) và phương pháp mô hình tự do (phương pháp Kissinger-Akahira-Sunose). Kết quả nghiên cứu cho thấy, năng lượng hoạt hóa của quá trình phân hủy nhiệt của thuốc nổ HMX và Ocfol lần lượt nằm trong khoảng (294-336) và (216-239) kJ/mol. Bên cạnh đó, hằng số tốc độ phân hủy nhiệt chỉ ra HMX bền nhiệt hơn Ocfol. Các thông số động học cho sự phân hủy nhiệt HMX tại vùng nhiệt độ thấp phù hợp với dữ liệu thu được trong vùng nhiệt độ trên bề mặt cháy của HMX.

**Từ khóa:** Động học; Phân hủy nhiệt; HMX; Ocfol.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Octogen (xiclotetrametylen tetranitramin, hay còn gọi là HMX) là thuốc nổ thuộc nhóm nitramin dị vòng được sử dụng rộng rãi trong quân sự cũng như dân sự [1-3] bởi có các đặc trưng năng lượng cũng như độ bền nhiệt cao. Tuy nhiên, HMX là loại thuốc nổ có độ nhạy cao với xung va đập và xung ma sát, đồng thời khả năng công nghệ (nhồi nạp) kém. Để hạn chế những khuyết điểm này, HMX thường được sử dụng ở dạng thuốc nổ hỗn hợp. Một trong những phương pháp phổ biến nhất là sử dụng các loại sáp như paraffin, stearin và xerezin,... để thuần hóa thuốc nổ HMX [4]. Thuốc nổ HMX thuần hóa (thuốc nổ Ocfol) có thành phần là thuốc nổ HMX được bao bọc bởi một lớp chất thuần hóa bên ngoài bề mặt. Các chất thuần hóa trong thành phần Ocfol có tác dụng làm giảm độ nhạy với xung cơ học (làm giảm ma sát giữa các hạt thuốc nổ) đồng thời làm tăng khả năng nén của thuốc nổ (làm tăng tính bám dính giữa các hạt thuốc nổ). Tuy nhiên, sự có mặt của chất thuần hóa có thể ảnh hưởng đến các đặc trưng năng lượng cũng như độ bền nhiệt của thuốc nổ HMX.

Cần lưu ý rằng, các đặc tính nhiệt và động học quá trình phân hủy nhiệt ảnh hưởng mạnh đến thời hạn sử dụng và độ an toàn của thuốc nổ. Đối với thuốc nổ Ocfol, quá trình phân hủy nhiệt có thể trở nên phức tạp hơn so với HMX do trong thành phần có chất thuần hóa. Do đó, các vấn đề liên quan đến xác định sự phân hủy nhiệt của loại thuốc nổ này vẫn thu hút rất nhiều sự quan tâm. Các nhà nghiên cứu Trung Quốc [5-7] đã nghiên cứu sự phân hủy nhiệt của HMX trong các điều kiện khác nhau và kết quả cho thấy rằng, trong quá trình phân hủy nhiệt của HMX, quá trình nóng chảy thu nhiệt và quá trình phân hủy tỏa nhiệt bị xáo trộn, dẫn đến biến dạng trong đường cong đồ thị nhiệt. Có rất nhiều các giá trị năng lượng hoạt hóa  $E_a$  và thừa số trước hàm mũ  $A$  cho HMX được tính toán bằng các phương pháp khác nhau [8, 9].

Nghiên cứu này tập trung vào việc khảo sát sự phân hủy nhiệt của thuốc nổ Ocfol so với thuốc nổ HMX để đánh giá ảnh hưởng của chất thuần hóa đến độ bền nhiệt. Quá trình phân hủy nhiệt của HMX và Ocfol được khảo sát bằng cách sử dụng một số kỹ thuật phân tích không đẳng nhiệt như phân tích nhiệt trọng lượng (TG/DTG) và phân tích nhiệt vi sai (DTA). Các thông số động học phân hủy nhiệt của mẫu thuốc nổ được xác định bằng phương pháp truyền thống (như phương pháp Kissinger, phương pháp Ozawa) và phương pháp mô hình tự do (phương pháp Kissinger-Akahira-Sunose). Trên cơ sở đó, hằng số tốc độ quá trình phân hủy nhiệt của các thuốc nổ trên cũng được xác định.

## 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Hóa chất

HMX (chất lượng cấp 1 với nhiệt độ nóng chảy không nhỏ hơn 276,0 °C) được nhập khẩu từ Hàn Quốc. Xerezin và axit stearic là các hóa chất tinh khiết được cung cấp bởi Sigma-Aldrich được sử dụng làm chất thuần hóa.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.2.1. Phương pháp chế tạo thuốc nổ Ocfol

Thuốc nổ Ocfol được chế tạo từ hỗn hợp của thuốc nổ HMX (96.5% khối lượng) và chất thuần hóa (3.5% khối lượng của hỗn hợp xerezin, axit stearic và bột màu Sudan). Trong quá trình này, thuốc nổ HMX được cấp vào bình phản ứng đã có một lượng nước theo tỷ lệ HMX/nước là 1/5 về khối lượng với tốc độ khuấy 500 vòng/phút và từ từ gia nhiệt bình phản ứng đến 90-95 °C. Hỗn hợp chất thuần hóa được làm nóng chảy ở nhiệt độ 90-95 °C và được thêm từ từ vào bình phản ứng đã chứa sẵn huyền phù HMX. Khi quá trình cấp chất thuần hóa kết thúc, tiếp tục duy trì quá trình khuấy trong khoảng thời gian 30 phút để chất thuần hóa phân tán lên bề mặt thuốc nổ HMX đồng đều. Sản phẩm được làm lạnh đến 30 °C và thuốc nổ Ocfol thu được bằng hệ thống lọc hút chân không và sấy ở nhiệt độ 60 °C.

#### 2.2.2. Phương pháp phân tích nhiệt

Quá trình phân hủy nhiệt của các thuốc nổ HMX và Ocfol được tiến hành bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TG/DTG) và phân tích nhiệt vi sai (DTA) trên máy phân tích nhiệt DTG-60H (Shimadzu). Các mẫu thuốc nổ có khối lượng khoảng 7.0 mg, được gia nhiệt từ 50 đến 450 °C với các tốc độ gia nhiệt khác nhau (5, 10, 15, và 20 °C/phút) trong môi trường khí Argon (tốc độ dòng khí 20 mL/phút).

#### 2.2.3. Xác định các thông số động học

Đối với các phân tích nhiệt trọng lượng, động học phản ứng phân hủy nhiệt của chất rắn là mối liên hệ giữa tốc độ giảm khối lượng với các đặc tính của các giai đoạn phân hủy, được biểu diễn bằng phương trình cơ bản sau [10, 11]:

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

trong đó,  $d\alpha/dt$  là độ giảm khối lượng của chất rắn;  $\alpha$  là hệ số chuyển hóa khối lượng tại thời điểm bất kỳ;  $k$  là hằng số tốc độ;  $f(\alpha)$  là một hàm đại diện cho mô hình phản ứng:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

trong đó,  $n$  là bậc phản ứng. Theo phương trình Arrhenius, sự phụ thuộc của nhiệt độ vào hằng số tốc độ  $k$  được tính theo công thức sau:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

trong đó,  $E_a$  là năng lượng hoạt hóa (kJ/mol);  $T$  là nhiệt độ tuyệt đối (K);  $R$  là hằng số khí lý tưởng và  $A$  là thừa số trước hàm số mũ (1/phút). Kết hợp phương trình (1) và (3) ta có:

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

#### a. Phương pháp Kissinger

Do tốc độ phản ứng đạt được giá trị lớn nhất khi  $d^2\alpha/dt^2 = 0$ , khi đó, phương trình (4) được biến đổi thành:

$$\frac{E_a \beta}{RT_p^2} = A.n(1-\alpha)^{n-1} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_p}\right) \quad (5)$$

trong đó,  $T_p$  là nhiệt độ đỉnh của giản đồ DTG hoặc DTA ở tốc độ gia nhiệt nhất định  $\beta=dT/dt$ . Phương pháp 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 (5) được biểu diễn thành:

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

Khi đó, 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  $(1/T_p)$  ở các tốc độ gia nhiệt  $\beta$  khác nhau.

*b. Phương pháp Ozawa*

Ở tốc độ gia nhiệt  $\beta=dT/dt$ , phương trình (4) được biểu diễn thành:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (7)$$

Phương pháp Ozawa [13] giả thiết rằng  $A$ ,  $f(\alpha)$  và  $E_a$  không phụ thuộc vào  $T$ ;  $A$  và  $E_a$  độc lập với hệ số chuyển đổi  $\alpha$ . Khi đó, phương trình (7) trở thành:

$$\log f(\alpha) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log \beta - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p} \quad (8)$$

Giá trị năng lượng hoạt hóa của phản ứng  $E_a$  được tính toán dựa vào hệ số góc của đường thẳng biểu diễn mối quan hệ giữa  $\log \beta$  và  $(1/T_p)$  ở các tốc độ gia nhiệt  $\beta$  khác nhau.

*c. Phương pháp Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)*

Ở điều kiện biến nhiệt, ta có tốc độ gia nhiệt  $\beta=dT/dt$ , phương trình (1) trở thành:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (9)$$

và Kissinger-Akahira-Sunose [14] đề xuất phương pháp mô hình tự do sử dụng phương trình:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{g(\alpha)E_a}\right) - \left(\frac{E_a}{RT_\alpha}\right) \quad (10)$$

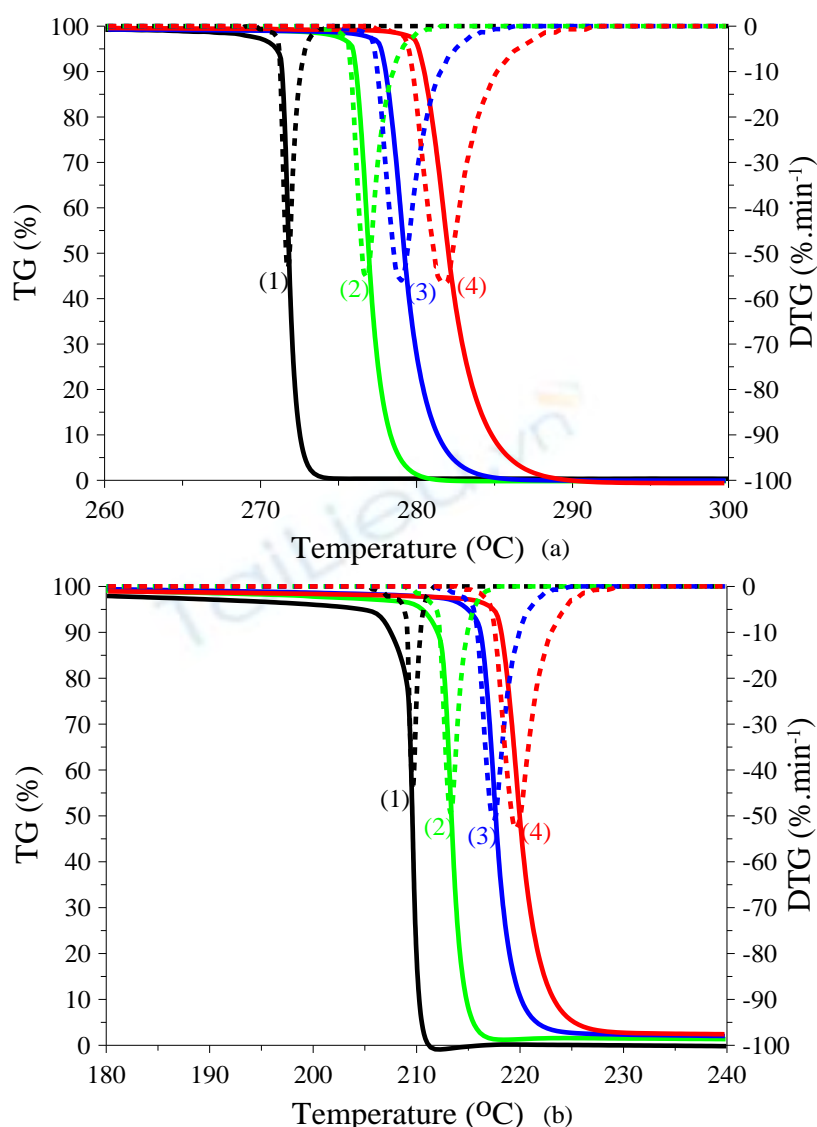
Đối với mỗi giá trị chuyển hóa  $\alpha$ , giá trị năng lượng hoạt hóa  $E_a$  và hệ số  $A$  có thể được xác định từ hệ số góc của đường thẳng biểu diễn mối quan hệ  $\ln(\beta/T^2)$  và  $1/T$ . Hàm số  $g(\alpha)$  có thể được xác định theo các phương pháp tính toán khác nhau [8, 15].

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Kết quả phân tích nhiệt

Giản đồ TG/DTG của HMX và Ocfol ở các tốc độ gia nhiệt khác nhau (5, 10, 15, và 20 °C/phút) được ghi lại và thể hiện trên hình 1 (a) và (b). Các giản đồ TG/DTG của HMX và Ocfol cho thấy, sự giảm toàn bộ khối lượng của các mẫu thuốc nổ chỉ diễn ra trong một giai đoạn và quá trình này liên quan đến sự phân hủy nhiệt của thuốc nổ HMX. Quá trình giảm khối lượng của HMX và Ocfol là giống nhau (hình 1). HMX giảm 99% và Ocfol giảm 96% khối lượng trong dải nhiệt độ được nghiên cứu. Các đỉnh nhiệt độ trên đường cong DTG đối với quá trình phân hủy nhiệt của HMX và Ocfol nằm trong khoảng nhiệt độ tương ứng là 271-281 và 209-219 °C. Đối với HMX, khối lượng còn lại là khá nhỏ (< 1%), nên có thể xem quá trình phân hủy của HMX là diễn ra hoàn toàn. Khối lượng còn lại của Ocfol (> 3%) có thể là phần không phân hủy

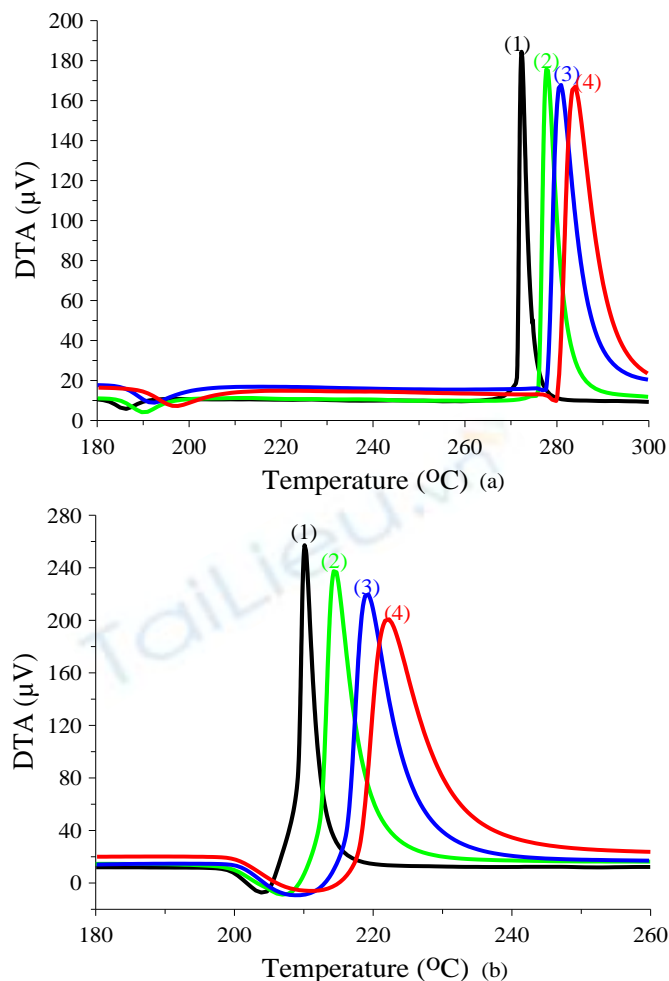
của các chất thuần hóa.



**Hình 1.** Đồ thị TG/DTG của HMX (a) và Ocfol (b) ở các tốc độ gia nhiệt (1–5 °C/phút; 2–10 °C/phút; 3–15 °C/phút; 4–20 °C/phút).

Hình 2(a) và 2(b) thể hiện đường cong phân tích nhiệt DTA tương ứng với HMX và Ocfol. Trên giản đồ DTA của HMX, có thể thấy tồn tại một đỉnh thu nhiệt nằm trong khoảng nhiệt độ 185-195 °C, đây chính là quá trình chuyển dạng thù hình từ  $\beta$ -HMX sang  $\delta$ -HMX [15]. Trong khoảng nhiệt độ từ 270-285 °C xuất hiện các đỉnh tỏa nhiệt mạnh, tương ứng với quá trình phân hủy của HMX.

Có thể thấy rằng, trước khi phân hủy, xảy ra quá trình nóng chảy của HMX. Trên giản đồ DTA của Ocfol có thể thấy rõ chỉ có một đỉnh thu nhiệt và một đỉnh tỏa nhiệt liên tiếp nhau trong khoảng nhiệt độ từ 200-240 °C, tương ứng với quá trình nóng chảy và phân hủy của HMX. Đỉnh nhiệt độ phân hủy của HMX được xác định là tại đỉnh tỏa nhiệt lần lượt có giá trị là 272,4; 277,8; 280,8 và 283,9 °C, còn đối với Ocfol là 210,1; 214,4; 219 và 221,9 °C tại các tốc độ gia nhiệt tương ứng (5, 10, 15 và 20 °C/phút). Các giá trị của  $T_{max}$  đã được dịch chuyển về phía vùng nhiệt độ cao với tốc độ gia nhiệt ngày càng tăng.



**Hình 2.** Đồ thị DTA của HMX (a) và Ocfol (b) ở các tốc độ gia nhiệt (1-5 °C/phút; 2-10 °C /phút; 3- 15 °C /phút; 4-20 °C /phút).

Như vậy, quá trình phân hủy nhiệt của HMX xảy ra ở nhiệt độ cao hơn Ocfol. Điều này được giải thích bởi ảnh hưởng của lớp chất thuần hóa phủ trên bề mặt của HMX lên cơ chế phân hủy của HMX. Khi nhiệt độ trong mẫu lên đến 100 °C, các chất thuần hóa tồn tại ở dạng lỏng. Khi đó, HMX được bao bọc trong môi trường lỏng, hay nói cách khác, lúc này, quá trình phân hủy HMX xảy ra trong môi trường chất lỏng, không phải trong môi trường khí tro. Trong môi trường lỏng, ở khoảng nhiệt độ lân cận 200 °C, ngay tại thời điểm chuyển dạng thù hình từ  $\beta$ -HMX sang  $\delta$ -HMX, cấu trúc tinh thể của HMX bị phá vỡ dẫn đến làm nóng chảy HMX hoàn toàn, sau đó là quá trình phân hủy HMX. Vì vậy, trên các đường cong DTA của Ocfol không có quá trình chuyển dạng thù hình đồng thời các đỉnh thu nhiệt của Ocfol lại trông rõ nét và lớn hơn so với HMX.

Khi tiến hành so sánh đường cong DTG và đường cong DTA, có sự khác biệt giữa nhiệt độ đỉnh tỏa nhiệt. Thông thường, đỉnh tỏa nhiệt trên đường cong DTA cao hơn một chút so với đỉnh tỏa nhiệt DTG tương ứng, điều này là do độ trễ của quá trình giải phóng và ghi nhận tín hiệu nhiệt của phương pháp TG. Do đó, các thông số động học quá trình phân hủy nhiệt thường được tính toán trên cơ sở dữ liệu của đường cong DTA.

### 3.2. Xác định các thông số động học của quá trình phân hủy

#### 3.2.1. Phương pháp Kissinger và phương pháp Ozawa.

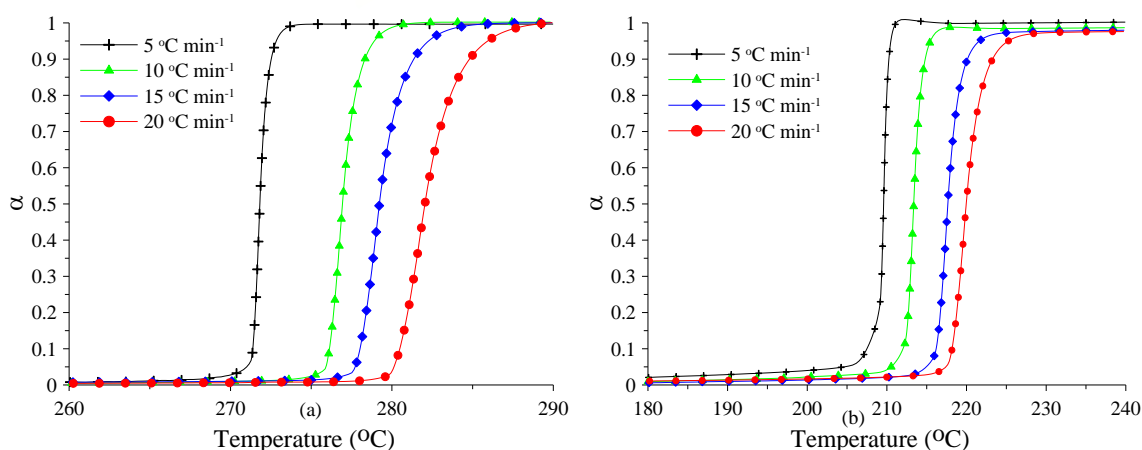
Theo phương pháp Kissinger, năng lượng hoạt hóa  $E_a$  được xác định từ hệ số góc của đường thẳng trên đồ thị Kissinger biểu diễn sự phụ thuộc của  $\ln(\beta/T_p^2)$  với  $1000/T_p$ . Theo phương pháp Ozawa, năng lượng hoạt hóa được tính theo hệ số góc của đường thẳng biểu diễn mối quan hệ giữa  $\ln(\beta)$  với  $1000/T_p$ . Kết quả tính toán được trình bày trong bảng 1. Ta có thể thấy rằng, giá trị năng lượng hoạt hóa nhận được từ tính toán theo phương pháp Ozawa tương đương với kết quả nhận được từ phương pháp Kissinger.

**Bảng 1.** Kết quả tính toán thông số động học của HMX và Ocfol.

Loại thuốc nổ	Phương pháp Kissinger			Phương pháp Ozawa		
	$E_a$ (KJ/mol)	$\log A$ (1/phút)	$R^2$	$E_a$ (KJ/mol)	$\log A$ (1/phút)	$R^2$
HMX	300,1	31,44	0,9962	294,1	31,30	0,9964
Ocfol	219,4	20,50	0,9790	216,4	20,46	0,9804

### 3.2.2. Phương pháp Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Từ số liệu của đường cong DSC quá trình phân hủy nhiệt của HMX và Ocfol tại các giá trị chuyển hóa khác nhau được thể hiện trên đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa hệ số chuyển hóa ( $\alpha$ ) với nhiệt độ ( $T$ ) và được thể hiện trên hình 3. Có thể quan sát thấy rằng, tất cả các đường cong  $\alpha - T$  đều có dạng hàm sigmoid (tức là, đường cong dạng hình chữ “S”), thường thu được trong phân tích nhiệt của các dạng vật liệu năng lượng cao [16].

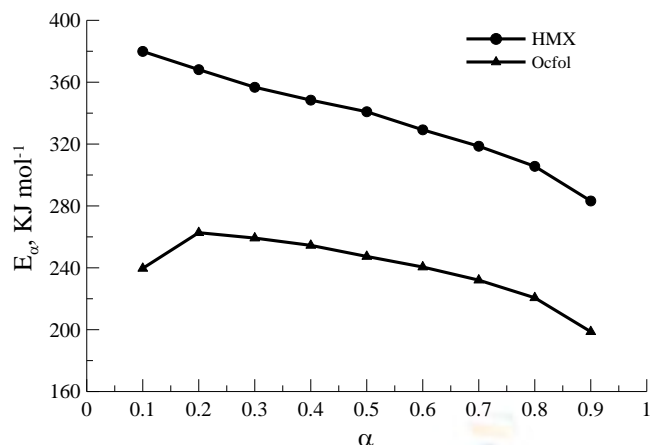


**Hình 3.** Đồ thị ( $\alpha-T$ ) của HMX (a) và Ocfol (b) ở các tốc độ gia nhiệt khác nhau.

Theo khuyến nghị của tổ chức ICTAC [17] (Liên đoàn phân tích nhiệt và nhiệt lượng quốc tế), để nâng cao độ chính xác trong tính toán, phương pháp KAS được sử dụng để xác định mối liên hệ giữa năng lượng hoạt hóa và hệ số chuyển hóa. Trên cơ sở các đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc của  $\ln(\beta/T^2)$  với  $1/T$  ở các hệ số chuyển hóa  $\alpha$ , sự thay đổi giá trị năng lượng hoạt hóa  $E_a$  ở các hệ số chuyển hóa  $\alpha$  khác nhau của HMX và Ocfol được tính toán và thể hiện trên hình 4. Giá trị năng lượng hoạt hóa của HMX và Ocfol thay đổi trong khoảng 283,2-379,9 kJ/mol và 198,7-262,7 kJ/mol. Giá trị  $E_a$  trung bình cũng được xác định là 336,7 kJ/mol đối với HMX và 239,4 kJ/mol đối với Ocfol.

Giá trị năng lượng hoạt hóa của HMX tính toán theo các phương pháp Kissinger, Ozawa và phương pháp KAS lần lượt là 300,1; 294,1 và 336,7 kJ/mol. Trong khi đó, các giá trị năng lượng hoạt hóa của Ocfol theo các phương pháp trên lần lượt là 219,4; 216,4 và 239,4 kJ/mol. Có thể nói, các giá trị năng lượng hoạt hóa thu được theo các phương pháp kể trên là khá tương đồng, khẳng định độ tin cậy của các phương pháp.





Hình 4. Sự phụ thuộc của E<sub>a</sub> theo α cho quá trình phân hủy nhiệt của HMX và Ocfol.

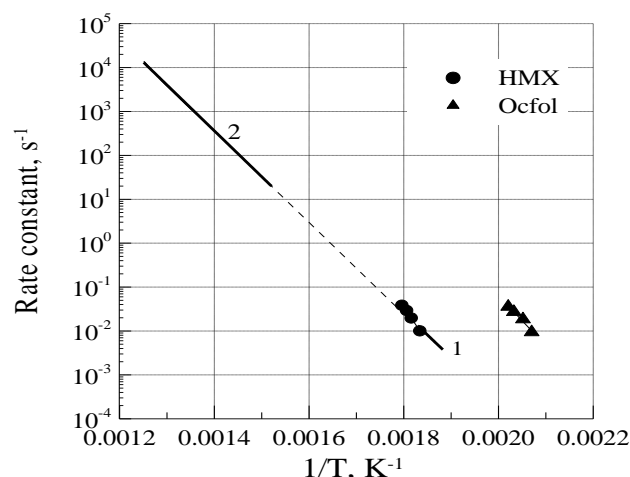
### 3.2.3. Hằng số tốc độ phân hủy

Hằng số tốc độ phân hủy của HMX và Ocfol ở điều kiện biến nhiệt được mô tả trong hệ tọa độ Arrhenius bằng một đường thẳng (hình 5). Kết quả cho thấy rằng, thuốc nổ HMX bền nhiệt hơn Ocfol và quá trình phân hủy có thể được mô tả bằng các phương trình động học:

Đối với HMX:  $k(s^{-1}) = 5.76 \cdot 10^{26} \cdot \exp(-300161 / RT)$ ,  $E_a = 300,1 \text{ kJ/mol}$ ,  $A = 10^{26.76}$ ;

Đối với Ocfol:  $k(s^{-1}) = 5.33 \cdot 10^{21} \cdot \exp(-219399 / RT)$ ,  $E_a = 219,4 \text{ kJ/mol}$ ,  $A = 10^{21.72}$ ;

Đồ thị hình 5 biểu diễn các thông số động học của quá trình phân hủy nhiệt của HMX và Ocfol và các dữ liệu động học của HMX đã được nghiên cứu bởi các nhà khoa học người Nga [9, 18]. Điều thú vị ở đây là, các thông số động học trong nghiên cứu này hoàn toàn nằm trên đường thẳng dữ liệu được xác định bằng quá trình cháy của HMX (đường thẳng số 2), phù hợp với các dữ liệu động học được tính toán cho HMX (đường thẳng số 1).



Hình 5. So sánh hằng số tốc độ phân hủy của HMX và Ocfol ở điều kiện biến nhiệt. (1-Dữ liệu mô hình hóa động học phân hủy của HMX [9]; 2-Dữ liệu thu được từ quá trình biến đổi cháy của HMX [18]).

## 4. KẾT LUẬN

Các đặc tính phân hủy và các thông số động học của thuốc nổ HMX và Ocfol 3.5 đã được xác định bằng các kỹ thuật bất đẳng nhiệt TG/DTG và DTA tại các tốc độ gia nhiệt khác nhau. Các