

## NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY NHIỆT CỦA THUỐC PHÓNG MỘT GỐC 4/7 CỦA ĐẠN 12,7 MM

Đoàn Song Quảng<sup>1\*</sup>, Đỗ Ngọc Khuê<sup>1</sup>, Trần Văn Chung<sup>2</sup>

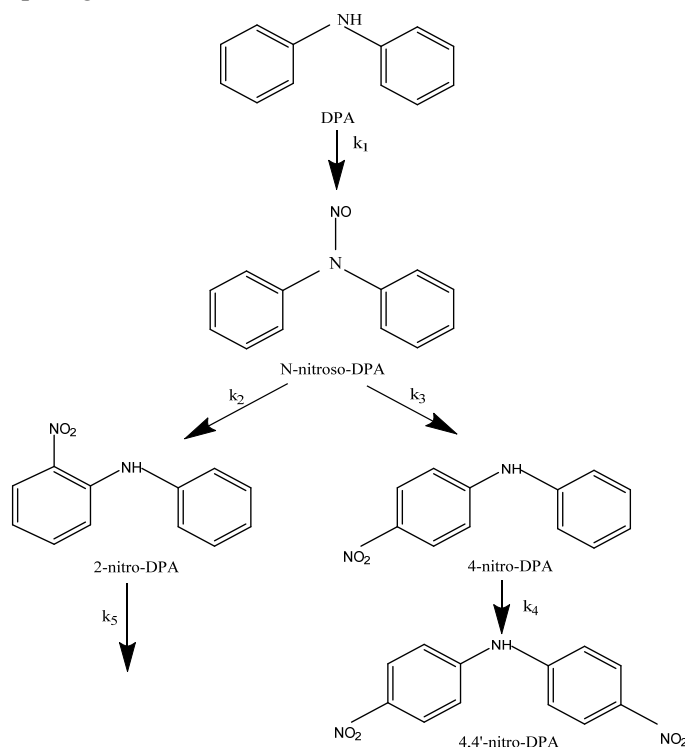
**Tóm tắt:** Bài báo này giới thiệu kết quả ứng dụng phương pháp sắc ký lỏng cao áp (HPLC) để nghiên cứu động học phân hủy nhiệt của mẫu thuốc phóng một gốc 4/7. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự biến đổi hàm lượng DPA và dẫn suất của nó, xác định được một số hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ khác nhau. Khẳng định được sự biến đổi hàm lượng chất an định DPA tuân thủ theo quy luật bậc nhất, năng lượng hoạt hóa 143,574kJ/mol

**Từ khóa:** Pirocxilin; DPA; HPLC.

### 1. MỞ ĐẦU

Thuốc phóng là hệ chất nổ đa cấu tử, kém bền vững về mặt nhiệt động học, trong quá trình bảo quản và sử dụng dễ dàng bị phân hủy. Để đánh giá chất lượng thuốc phóng người ta không chỉ căn cứ vào độ an định hóa học, nhiệt lượng cháy của thuốc phóng, mà cả nghiên cứu sự biến đổi hàm lượng chất an định hóa học trong thuốc phóng. Chất an định là một trong những thành phần quan trọng trong chế tạo thuốc phóng, vì nó là chất làm chậm tốc độ phân hủy, làm tăng thời hạn bảo quản và sử dụng thuốc phóng. Chúng hấp thụ hoặc liên kết hoá học với các oxit nitơ hoặc các axit tách ra trong quá trình bảo quản thuốc phóng. Đối với thuốc phóng một gốc trong đó có loại 4/7 dùng cho đạn 12,7 mm thường dùng diphenylamin (DPA) là chất an định hóa học [1-5].

Quá trình phản ứng và khuếch tán của chất an định trong thuốc phóng rất phức tạp. Một số nghiên cứu gần đây [8,10] đã đưa ra cơ chế giả định sự biến đổi của DPA và dẫn suất của nó trong thuốc phóng theo như hình 1.



Hình 1. Sơ đồ biến đổi DPA và dẫn suất của nó trong thuốc phóng Pirocxilin [8,10].

Thuốc phóng Pirocxilin là loại thuốc phóng được sử dụng chủ yếu cho các loại đạn pháo lắp chặt, hiện đang được bảo quản nhiều trong các nhà kho quân khí. Các công trình nghiên cứu trong nước trước đây chỉ nghiên cứu phần đầu của cơ chế biến đổi DPA và dẫn suất của nó trong thuốc phóng. Thuốc phóng pirocxilin 4/7 được sử dụng cho đạn cao xạ 12,7 mm thường được sử dụng cho công tác huấn luyện, diễn tập hàng năm trong các đơn vị Quân đội. Vấn đề nghiên cứu sự biến đổi hàm lượng chất an định của các loại thuốc phóng đang được bảo quản trong các kho quân khí chưa được chú trọng nhiều. Hiện nay, chúng ta mới chỉ kiểm soát được độ bền của thuốc phóng trong đó có thuốc phóng một gốc 4/7. Do đó, việc nghiên cứu sự biến đổi hàm lượng chất an định của loại đạn này nhất là những loại đạn đã có thời gian bảo quản trên 20 năm là việc làm cần thiết nhằm đánh giá được thời hạn sử dụng, nâng cao độ an toàn cho công tác bảo quản loại đạn này.

## **2. PHẦN THỰC NGHIỆM**

### **2.1. Thiết bị và hóa chất dùng cho nghiên cứu**

#### *2.1.1. Thiết bị*

- Tủ sấy Memmert có phạm vi làm việc từ 0 °C đến 180 °C; độ phân giải hiển thị 0,1 °C.
- Thiết bị sắc ký lỏng cao áp Agilent 1100.
- Cột tách Hypersil BDS C18, 3 µm, 250x4,6 mm.
- Bộ bơm mẫu tự động.
- Cân phân tích có khả năng cân đến 200 gam, độ chính xác 0,0002 gam.

#### *2.1.2. Hóa chất*

- DPA dung dịch chuẩn (100 µg/mL trong acetonitrile), Merck- Gemany.
- N-nitroso-DPA (100 µg/mL trong methanol), Merck- Gemany.
- 2-nitro-DPA dung dịch chuẩn (độ sạch 99,0%), Merck- Gemany.
- 4-nitro-DPA dung dịch chuẩn (độ sạch 99,0%), Merck- Gemany.
- 4,4'-dinitro- DPA dung dịch chuẩn (100 µg/ mL trong methanol), Merck- Gemany.
- Methanol dùng cho HPLC, độ sạch 99.8%, Merck – Germany.
- Acetonitrile dùng cho HPLC, độ sạch 99.8%, Merck – Germany.
- Mẫu thuốc phóng pirocxilin 4/7 được lấy từ đạn cao xạ 12,7 mm bảo quản trên 20 năm tại nhà kho Quân khí khu vực Đông Bắc bộ, có thành phần chủ yếu là: (80±98)% pirocxilin (là NC có hàm lượng N > 12,1%), (0,5 ÷ 5)% dung môi bay hơi, (1 ÷ 2)% chất an định hoá học và 0,8 ÷ 1,5% chỉ là độ ẩm và một số phụ gia công nghệ khác.

### **2.2. Phương pháp nghiên cứu**

#### *2.2.1 Phương pháp xác định hàm lượng chất an định và dẫn suất của nó trong quá trình quan sát*

Để nghiên cứu sự biến đổi DPA và các dẫn suất của nó, mẫu thuốc phóng 4/7 của đạn cao xạ 12, 7 mm được sấy gia nhiệt ở 3 nhiệt độ khác nhau 70 °C, 80 °C và 90 °C. Sự biến đổi DPA trong mẫu thuốc phóng 4/7 được thực hiện trong quá trình gia nhiệt mẫu thuốc phóng ở nhiệt độ khác nhau. Thời gian lấy mẫu để xác định hàm lượng DPA và dẫn suất là 10, 20, 30, 40, 50 ngày (ở 70 °C); 8, 16, 24, 32, 40 ngày (ở 80 °C); 5, 10, 15, 20, 25 ngày (ở 90 °C). Sau đó tiến hành xác định hàm lượng DPA và dẫn suất của chúng trên thiết bị

HPLC HP 1100 của hãng Agilent, việc chuẩn bị mẫu và các bước thực hiện theo TCVN/QS 754:2013 [6].

### 2.2.2. Phương pháp xác định tốc độ quá trình phản ứng

Xác định hàm lượng DPA và dẫn suất của nó đối với các mẫu chưa gia nhiệt và các mẫu gia nhiệt tại các nhiệt độ và thời điểm lấy khác nhau. Xác định hằng số tốc độ của quá trình phản ứng theo cơ chế ba bậc phản ứng giả định. Cụ thể là, khi nồng độ DPA trong thuốc phóng pirocxilin ban đầu khá cao, lúc này DPA phản ứng với NO<sub>x</sub> theo cơ chế bậc 1. Khi hàm lượng DPA còn lại một lượng nhỏ trong thuốc phóng thì các dẫn suất của nó sẽ phản ứng với NO<sub>x</sub> trong thuốc phóng với phản ứng này theo cơ chế bậc 0. Phản ứng phân hủy nhiệt của thuốc phóng có sự ảnh hưởng của nhiệt độ do đó hằng số tốc độ của chúng tuân theo phương trình Arrhenius [8]

Xuất phát từ cơ chế giả định này, tác giả thiết lập hệ phương trình vi phân động học mô tả sự thay đổi hàm lượng DPA và các dẫn suất [8]

$$\left(\frac{dC_0(t,T)}{dt}\right) = k_{0,0}(T) - k_{1,0}(T)C_0(t,T) = \sum_{i=1}^3 \frac{dC_i(t,T)}{dt} \quad (1)$$

$$\left(\frac{dC_0(t,T)}{dt}\right)_T = k_{0,i}(T) + k_{1,i}(T)C_0(t,T) \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^3 k_{0,i}(T) = k_{0,0}(T) \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^3 k_{1,i}(T) = k_{1,0}(T) \quad (4)$$

$$\left(\frac{dC_i(t,T)}{dC_{i+1}(t,T)}\right)_T = \frac{k_{0,i}(T)}{k_{0,i+1}(T)} \quad (5)$$

$$k_{0,i}(T) = Z_{0,i} \exp\left(-\frac{E_{a,0,i}}{RT}\right) \quad (6)$$

$$k_{1,i}(T) = Z_{1,i} \exp\left(-\frac{E_{a,1,i}}{RT}\right) \quad (7)$$

Trong đó: C<sub>0</sub> là nồng độ của DPA trong thuốc phóng; C<sub>i</sub> là nồng độ của dẫn suất của DPA, k<sub>0,i</sub> và k<sub>1,i</sub> là hằng số tốc độ phản ứng bậc 0 và bậc 1; Z<sub>0,i</sub> và Z<sub>1,i</sub> là hằng số trước lũy thừa; E là năng lượng hoạt hóa trong phương trình Arrhenius; R là hằng số khí. Chỉ số i = 0 biểu thị DPA, i = 1,2,3 biểu thị các dẫn suất DPA.

Kết hợp phương trình (1) và (2) ta được:

$$C_0(t,T) = \frac{k_{0,0}(T)}{k_{1,0}(T)} + \left[\frac{k_{0,i}(T)}{k_{0,i+1}(T)} + C_0(0,T)\right] \exp[-k_{1,0}(T)t] \quad (8)$$

$$C_i(t,T) = C_0(0,T) + \left[k_{0,i}(T) - k_{1,i}(T)\frac{k_{0,0}(T)}{k_{1,0}(T)}\right]t + \frac{k_{1,i}(T)}{k_{1,0}(T)} \left[\frac{k_{0,0}(T)}{k_{1,0}(T)} + C_0(0,T)\right] (1 - \exp[-k_{1,0}(T)t]) \quad (9)$$

Như vậy, phương trình (8) thể hiện sự suy giảm hàm lượng DPA, còn phương trình (9) thể hiện sự tăng, giảm dẫn suất của DPA trong thuốc phóng.

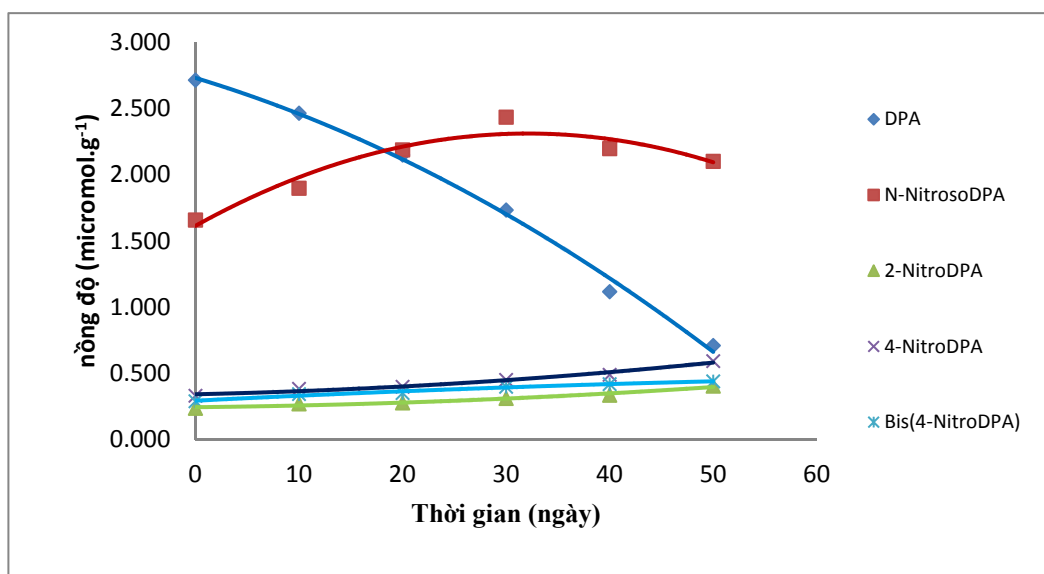
### 3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Trên bảng 1 dẫn kết quả xác định hàm lượng DPA và dẫn suất của một số mẫu khác nhau trong thuốc phóng 4/7 của đạn cao xạ 12,7 mm theo nhiệt độ và thời gian gia nhiệt

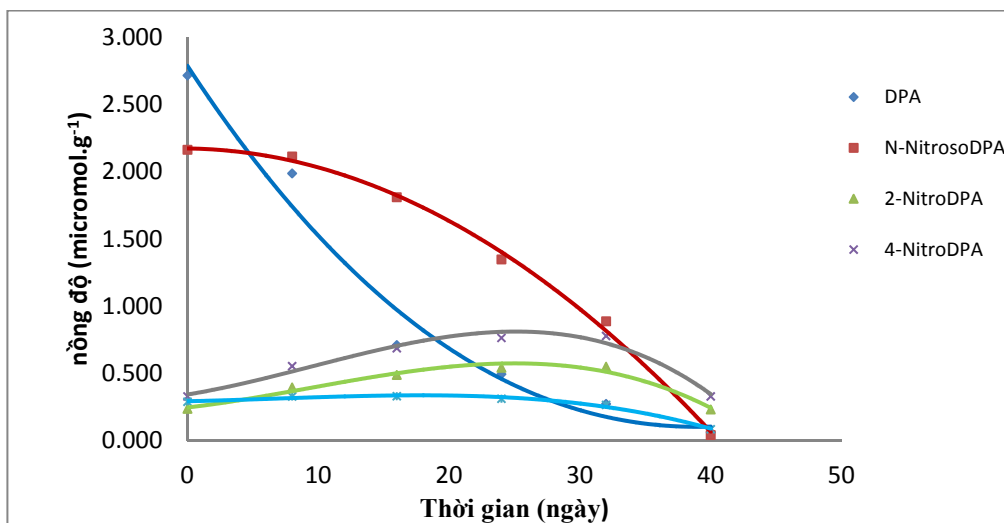
Bảng 1. Kết quả xác định hàm lượng DPA và các dẫn suất.

Mẫu số	Nhiệt độ sấy, °C	Thời gian sấy mẫu (ngày)	DPA (μmol/g)	N-NODP A (μmol/g)	2-nitroDPA (μmol/g)	4-nitroDPA (μmol/g)	Bis (4-nitroDPA) (μmol/g)
10	-	0	2,715	1,658	0,236	0,331	0,289
10.1(90)	90	5	0,363	2,162	0,236	0,310	0,289
10.2(90)		10	0,185	0,347	0,048	0,063	0,281
10.3(90)		15	0,169	0,172	0,051	0,067	0,414
10.4(90)		20	0,036	0,111	0,029	0,039	0,459
10.1(80)	80	8	1,987	2,113	0,396	0,554	0,328
10.2(80)		16	0,710	1,810	0,488	0,687	0,330
10.3(80)		24	0,494	1,347	0,541	0,764	0,311
10.4(80)		32	0,273	0,887	0,550	0,778	0,266
10.5(80)		40	0,062	0,042	0,232	0,329	0,085
10.1(70)	70	10	2,465	1,898	0,270	0,383	0,343
10.2(70)		20	2,149	2,188	0,277	0,399	0,351
10.3(70)		30	1,733	2,435	0,311	0,451	0,398
10.4(70)		40	1,117	2,198	0,335	0,489	0,418
10.5(70)		50	0,710	2,101	0,404	0,592	0,439

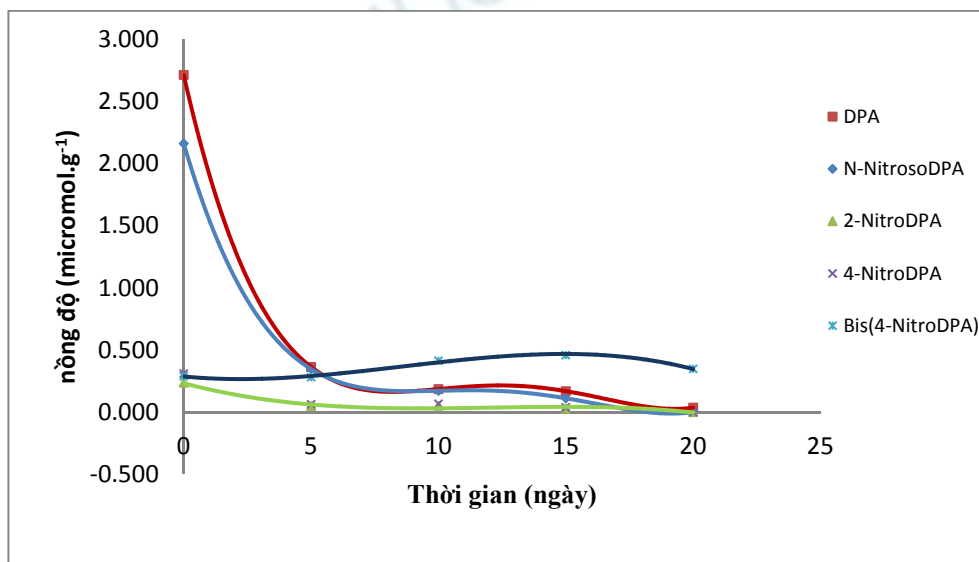
Đồ thị biểu diễn sự biến đổi DPA và các dẫn suất của nó ở 3 nhiệt độ 70 °C, 80 °C và 90 °C được dẫn trên hình 2,3 và 4. Hàm lượng DPA và dẫn suất được biểu thị qua đơn vị micromol/g.



Hình 2. Đồ thị sự biến đổi của DPA và các dẫn suất ở 70 °C.



Hình 3. Đồ thị sự biến đổi của DPA và các dẫn suất ở 80 °C.



Hình 4. Đồ thị sự biến đổi của DPA và các dẫn suất ở 90 °C.

Đồ thị thể hiện sự biến đổi hàm lượng DPA và các dẫn suất của nó theo thời gian ở các nhiệt độ 70 °C và 80 °C và 90 °C lần lượt được trình bày trong hình 2, hình 3 và hình 4. Căn cứ vào đồ thị ta thấy, sự biến đổi hàm lượng DPA và các dẫn suất của nó phù hợp với kết quả nghiên cứu của Manfred A. Bohn và Norbert Eisenreich [7], có nghĩa là sự biến đổi DPA và dẫn suất của nó trong thuốc phóng 1 gốc mác 4/7 phù hợp với cơ chế 3 bậc. Tuy nhiên, mức độ biến đổi của chúng khác nhau với nhiệt độ càng cao thì sự biến đổi càng khác biệt.

Dựa trên đồ thị ta thấy tốc độ phân hủy của DPA trong thuốc phóng phụ thuộc vào thời gian và nhiệt độ. Nhiệt độ càng cao, tốc độ phân hủy càng nhanh. Theo thời gian, ở giai đoạn đầu, hàm lượng DPA suy giảm nhanh, giai đoạn sau hầu như không còn. Ngược lại, giai đoạn đầu, hàm lượng N-nitroso-DPA, 2-nitro-DPA tăng được thể hiện trong hình 2 và hình 3 (N-nitroso-DPA tăng nhanh, 2-nitro-DPA tăng chậm hơn), giai đoạn sau, khi đã hết DPA, hàm lượng N-nitroso-DPA giảm mạnh, hàm lượng 2-nitro-DPA giảm nhưng độ suy giảm nhỏ.

### Nghiên cứu khoa học công nghệ

Do đó ta thấy rằng, khả năng an định của DPA là tốt hơn hẳn so với các dẫn suất của nó. Đồng thời, các dẫn suất cũng đóng vai trò chất an định, nhưng khả năng an định của nó nhỏ hơn so với DPA.

Như vậy ở nhiệt độ cao, thuốc phóng bị phân hủy mạnh, kéo theo sự tiêu hao nhiều chất an định hóa học vào phản ứng với các sản phẩm phân hủy.

Ngoài ra, ta cũng thấy rằng vai trò an định hóa học của các dẫn suất của DPA là đáng kể.

Để đánh giá sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ suy giảm hàm lượng chất an định và dẫn suất của nó ta sử dụng phương trình Arrhenius:

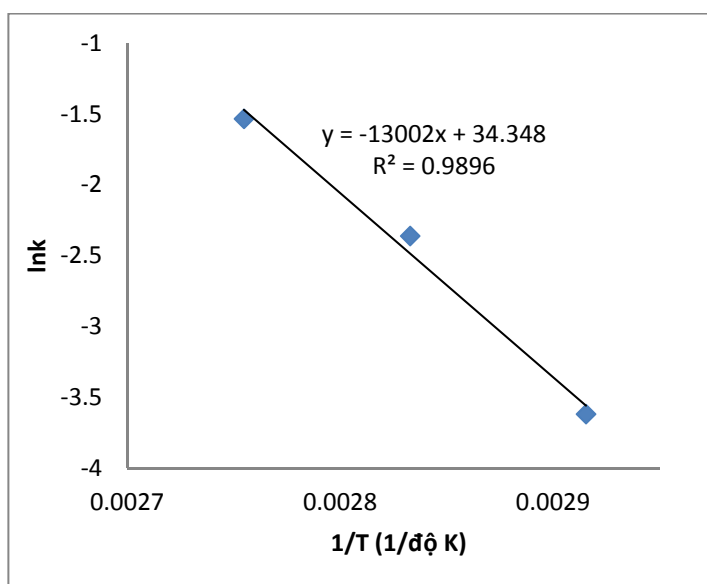
$$k(T) = A.e^{\frac{-E}{RT}}$$

Kết quả xác định hằng số tốc độ phản ứng DPA (k) của mẩu thuốc phóng 4/7 dựa trên cơ sở xây dựng mối liên hệ  $\ln k - \frac{1}{T}$  và áp dụng phương pháp bình phương tối thiểu để được đưa ra trong bảng 2 và hình 5.

**Bảng 2.** Hằng số tốc độ quá trình suy giảm hàm lượng DPA của thuốc phóng pirocxilin mác 4/7.

STT	t, °C	T, °K	(1/T).10 <sup>3</sup>	k, 1/ngày	lnk
1	90	363	2,75	0,22	-1,53
2	80	353	2,83	0,09	-2,36
3	70	343	2,92	0,03	-3,62

Đồ thị quan hệ giữa logarit hằng số tốc độ phân hủy DPA với nghịch đảo nhiệt độ thể hiện trên hình 5.



**Hình 5.** Đồ thị  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  của quá trình biến đổi hàm lượng DPA

của thuốc phóng pirocxilin mác 4/7 ở nhiệt độ 70 °C, 80 °C và 90 °C.

Như vậy phương trình biểu thị mối liên hệ giữa lnk và 1/T đối với mẫu thuốc phóng nghiên cứu có dạng:

$$y = -13002x + 34,34; \text{ hệ số } R^2 = 0.989$$

Hay:

Từ kết quả này ta tính được năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy DPA trong thuốc phóng 4/7:

$$E = 0,008314 \times 13002 = 108,099 \text{ (kJ/mol)}$$

Trên cơ sở sử dụng mối quan hệ  $1/T$  và  $\ln k$  ta còn có thể tính được hằng số tốc độ phân hủy DPA ở các nhiệt độ khác nhau đặc biệt là ở các nhiệt độ gần với nhiệt độ bảo quản thực tế, kết quả tính toán ở một số nhiệt độ cụ thể trình bày trong bảng 3.

**Bảng 3.** Hằng số tốc độ phản ứng phân hủy DPA trong thuốc phóng pirocxilin mác 4/7 ở các nhiệt độ bảo quản khác nhau.

STT	Nhiệt độ bảo quản		$(1/T) \cdot 10^3$	$\ln k$	k (ngày)
	t, °C	T, K			
1	10	283	3,41	-10,04	4,38E-05
2	20	293	3,36	-9,29	9,23E-05
3	25	298	3,30	-8,57	1,90E-04
4	30	303	3,25	-7,87	3,80E-04
5	40	313	3,19	-7,20	7,47E-04

Trong điều kiện bảo quản tại các kho quân khí nhiệt độ trong không từ 10 °C đến 40 °C. Qua bảng 3 cho ta thấy khi nhiệt độ tăng 10 °C thì tốc độ phản ứng tăng từ 2 đến 4 lần điều này phù hợp với quy luật hàm mũ như đã giả định. Phản ứng động học phân hủy DPA tuân theo quy luật bậc nhất.

#### 4. KẾT LUẬN

Từ kết quả xác định k trong thuốc phóng 4/7 nhận thấy quy luật biến đổi này cũng tương đồng với kết quả trước đây. Nghiên cứu của một số tác giả khác đối với thuốc phóng pirocxilin như thuốc phóng 9/7 [4]. Trên cơ sở đó có thể dự tính thời hạn sử dụng thuốc phóng ở các nhiệt độ bảo quản của thuốc phóng và phù hợp với cơ chế phân hủy ba bậc và Phản ứng phân hủy DPA trong thuốc phóng pirocxilin mác 4/7 tuân theo quy luật bậc nhất.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bộ môn Đạn-Khoa Trang bị cơ điện. "Thuốc phóng và thuốc nổ". Đại học Kỹ thuật Quân sự, (1976).
- [2]. Đỗ Ngọc Khuê. "Kiểm soát môi trường sản xuất và đánh giá chất lượng thuốc phóng keo bằng các phương pháp hóa lý hiện đại". NXB Quân đội nhân dân, Hà Nội, (2011).
- [3]. Ngô Văn Giao. "Tính chất thuốc phóng và nhiên liệu tên lửa". NXB Quân đội nhân dân, Hà Nội, (2005).
- [4]. Nguyễn Văn Tính, Đàm Quang Sang, Bùi Mạnh Tường. "The kinetic of thermal decomposition of the single base 9/7 propellant". *Journal of Military Science and Technology*, N51A, pp. 57-64, (2017).
- [5]. Phạm Mạnh Thảo. "Nghiên cứu quy luật biến đổi tốc độ sinh khí của thuốc phóng keo trong quá trình lão hóa". Luận án TS Hóa học, Viện KH-CN Quân sự, (2008)