

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH TỔNG HỢP γ -POLYOXYMETYLEN

BÙI THỊ HỒNG PHƯƠNG, VƯƠNG VĂN TRƯỜNG

I. MỞ ĐẦU

Ở nước ta, phụ gia cho thuốc phóng nhiên liệu tên lửa, trong đó có γ -polyoxymethylen (γ -POM, γ -SIP), hầu hết phải nhập từ nước ngoài với giá thành cao, chưa chủ động sản xuất trong nước, nhập khẩu khó khăn, do vậy ảnh hưởng đến việc nghiên cứu chế tạo các loại thuốc phóng cho tên lửa. γ -POM là một thành phần quan trọng của thuốc phóng trong động cơ tên lửa hành trình, đóng vai trò làm chất tạo khí và chất hoá dẻo.

γ -POM có mạch không phân nhánh. Phân tử của γ -POM có n nhóm $-\text{CH}_2\text{O}-$ với $n = 100 \div 300$, các nhóm methyl (CH_3) cố định ở hai đầu phân tử [3]. γ -POM có thể được tổng hợp từ formaldehyd ở dạng dung dịch hoặc dạng khí, hoặc được tổng hợp từ trioxan. Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp γ -POM từ formaldehyd và kết quả phân tích kiểm tra chất lượng sản phẩm nhận được.

II. THỰC NGHIỆM

Phổ hồng ngoại của các chất ghi ở dạng ép viên với KBr trên máy Impact 410-Nicolet (Mỹ) và trên máy GX-Perkin Elmer (Mỹ). Phân tích các chỉ tiêu theo tiêu chuẩn TY-84-a841-79 của γ -POM tại Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Quy trình chung tổng hợp γ -POM từ dung dịch formaldehyd:

Thêm từ từ 2,4 phần thể tích axit sunfuric đặc (98%) vào bình cầu một cổ chứa 6,0 phần thể tích dung dịch formalin 37% và đã có sẵn 5,11 % metanol tính theo khối lượng và duy trì nhiệt độ trong khoảng $15 \div 25^\circ\text{C}$. Phản ứng tiếp tục được duy trì ở nhiệt độ phòng khoảng 3 giờ. Hỗn hợp sản phẩm γ - và β -POM tách ra được lọc, rửa bằng nước cho đến pH = $4 \div 4,5$. Tiếp tục rửa β -POM bằng dung dịch NaOH 10% ở nhiệt độ $85 \div 97^\circ\text{C}$. Lọc trên phễu Buchner để thu sản phẩm γ -POM, rửa nhiều lần với nước, để khô ở ngoài không khí rồi sấy khô đến khối lượng không đổi. Hiệu suất đạt được là từ $15 \div 20\%$ [3].

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

γ -POM được tổng hợp theo phương trình phản ứng như sau:



trong đó n trong khoảng từ 100 đến 300.

3.1. Về quy trình tổng hợp γ -POM

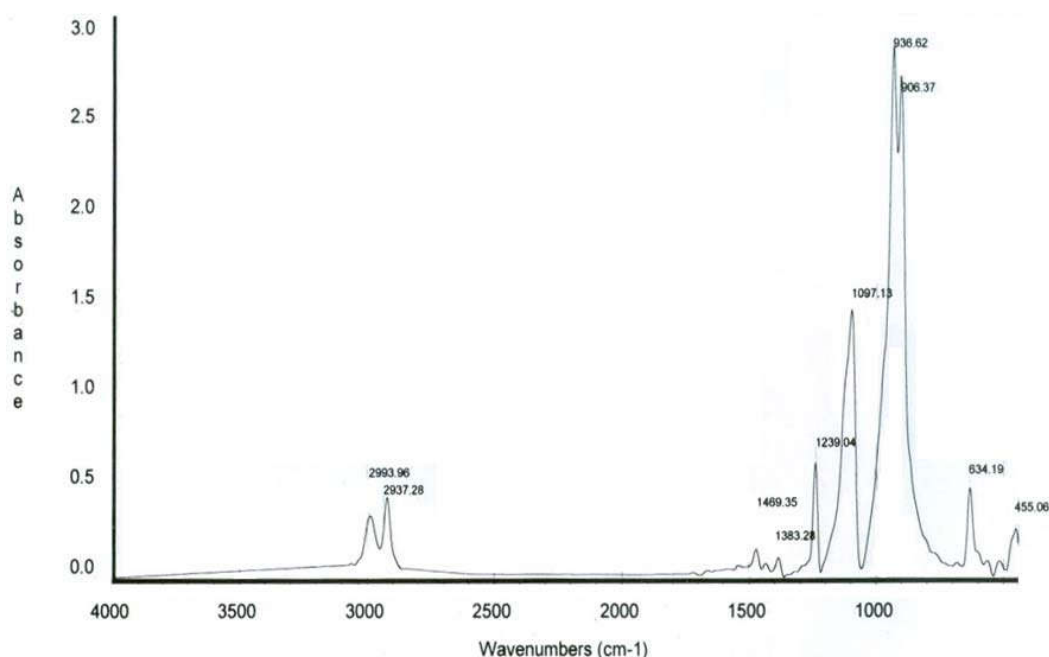
Qua nghiên cứu tài liệu, chúng tôi nhận thấy rằng việc tổng hợp γ -POM từ nguyên liệu đầu là paraformaldehyd yêu cầu tương đối khắt khe về độ sạch của nguyên liệu phản ứng. Các thao tác thực hiện tương đối phức tạp không phù hợp khi tổng hợp với số lượng lớn [2]. Với quy trình sử dụng trioxan thì hiệu suất cao hơn (tới 50%), tuy nhiên phải sử dụng dung môi là cacbon tetraclohua, chất xúc tác là

oleum 8%, trong quá trình phản ứng phải gia nhiệt. Ngoài ra các chất tham gia phản ứng tương đối khó mua với giá thành cao [2], [3]. Còn phương pháp sử dụng dung dịch formaldehyd tuy hiệu suất không bằng phương pháp sử dụng trioxan (chỉ khoảng 20%) nhưng các chất tham gia phản ứng có giá thành rẻ, dễ mua trên thị trường, các thao tác tiến hành thí nghiệm đơn giản, thời gian phản ứng ngắn. Do đó chúng tôi đã chọn phương pháp tổng hợp γ -POM đi từ dung dịch formaldehyd và khảo sát để tìm ra các điều kiện thích hợp. Quy trình với các điều kiện cụ thể sau đây theo chúng tôi là phù hợp với quy mô phòng thí nghiệm:

Rót 1 lít formalin và 60 ml CH_3OH vào bình cầu 1 cổ 2 lít (hoặc cốc 2 lít), đặt bình lên máy khuấy từ và khuấy mạnh. Thêm từ từ 400 ml axit sunfuric đặc bằng phễu nhỏ giọt vào hỗn hợp phản ứng, duy trì nhiệt độ phản ứng từ 20 - 30 °C. Sau khi nhỏ hết axit, tiếp tục duy trì phản ứng thêm 3 giờ nữa ở nhiệt độ trên. Lọc, rửa bằng nước cất 3 lần, mỗi lần 250ml, sau đó để khô sản phẩm ngoài không khí thu được 138g. Sản phẩm thô được tinh chế bằng dung dịch NaOH 10% như sau: Cho 138g sản phẩm thô vào 700ml NaOH 10% đựng trong cốc thủy tinh 2 lít. Đun hỗn hợp lên đến nhiệt độ 80 - 85 °C trong khoảng 4 giờ. Dung dịch phản ứng dần chuyển sang màu nâu sẫm, để nguội đến nhiệt độ phòng, sau đó lọc bằng phễu lọc Buchner thu được chất rắn, rửa chất rắn bằng nước cất đến khi pH = 7 ÷ 8. Sản phẩm thu được để khô ngoài không khí, hiệu suất khoảng 15 ÷ 20%.

3.2. Xác định cấu trúc

Sản phẩm sau khi tổng hợp được phân tích bằng phổ IR (hình 1) và xác định trọng lượng phân tử trung bình theo phương pháp đo độ nhớt.



Hình 1. Phổ hồng ngoại của γ -POM tổng hợp được

Trên phổ hồng ngoại có xuất hiện băng sóng hấp thụ ở $2993 - 2937\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-H của nhóm CH_3^- , CH_2^- bão hòa. Băng sóng hấp thụ ở $1239 - 1097\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C-O-C, băng sóng hấp thụ ở $936 - 906\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-H bão hòa. Các kết quả trên cho thấy trong phân tử sản phẩm nhận được có các nhóm chức đặc trưng phù hợp với công thức cấu tạo của γ -POM. Trọng lượng phân tử trung bình được xác định bằng phương pháp đo độ nhớt tại Viện Khoa học Vật liệu / Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Kết quả giá trị khối lượng phân tử trung bình là $M_{tb} = 3325\text{ đvC}$.

3.3. Phân tích đánh giá chất lượng sản phẩm TY-84-841-79

Sản phẩm γ -POM chỉ được sử dụng làm nguyên liệu sản xuất thuốc phóng, khi nó đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật của Tiêu chuẩn TY-84-841-79 (Tiêu chuẩn của Liên Xô cũ). Kết quả phân tích sản phẩm γ -POM (thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu/Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) cho trong bảng 1 dưới đây:

Bảng 1. Kết quả phân tích chất lượng sản phẩm theo TY-84-841-79

STT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Mức cần đạt theo TY-84-841-79	Kết quả phân tích
1	Ngoại quan	-	Vô định hình, không có tạp chất	Vô định hình, không có tạp chất
2	Màu sắc	-	Từ xám sáng đến xám	Xám sáng
3	Nhiệt độ nóng chảy	$^{\circ}\text{C}$	$160 \div 180\text{ }^{\circ}\text{C}$	$169 \div 173\text{ }^{\circ}\text{C}$
4	Hàm ẩm	%	≤ 30	1,1
5	Độ tro	%	$\leq 0,8$	0,4
6	Khối lượng các chất bay hơi	%	$\leq 1,5$	1,5
7	Phản ứng trong môi trường nước	Trung tính	Trung tính	Trung tính
8	Cặn còn lại trên sàng $N_0\ 05$	%	$\leq 1,5$	0,8

Như vậy sản phẩm γ -POM tổng hợp theo quy trình đã xây dựng đạt được tất cả yêu cầu kỹ thuật của TY-84-841-79. Kết quả này cho phép kết luận về khả năng sử dụng quy trình tổng hợp và tính chế γ -POM như trong đề xuất để sản xuất nguyên liệu γ -POM sử dụng làm chất tạo khí và hóa dẻo trong chế tạo thuốc phóng tên lửa.

IV. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên có thể rút ra một số kết luận như sau:

- Đã xây dựng được quy trình tổng hợp γ -POM đi từ dung dịch formaldehyd, metanol, NaOH và axit sunfuric thông dụng có trên thị trường như quy trình tổng hợp và tinh chế γ -POM được thực hiện trong những điều kiện êm dịu không đòi hỏi cao về trang thiết bị và có thể mở rộng quy mô để sản xuất.

- Sản phẩm γ -POM có cấu trúc và chất lượng theo các yêu cầu của Tiêu chuẩn TY-84-841-79 và có thể sử dụng để nghiên cứu sản xuất thuốc phóng cho tên lửa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, 1966, 10, p.81-93.
2. Junzo Masamoto, Junzo Ohtake and Mamoru Kawamura, *Process for producing formaldehyd and derivatives thereof*, US. Pat., 1990, 4, 967-1014.
3. Зиновьев В.М., Сусоров И.А., Сироткин Л.Б., Матыгуллин В.С., *Способ получения γ -полиоксиметилена*, Patent RU., 2001, 2, 176-650.
4. Roy H., Prinz and B.C. Kerr, *Stabilization of formaldehyd solution*, US. Pat. 1964, 3, 137-736.
5. Piyush Thakre and Vigor Yang, *Solid propellant*, 2010, p.1-10.

SUMMARY

A STUDY OF THE PREPARATION OF γ -POLYOXYMETHYLENE

This paper presents the results of preparation of γ -polyoxymethylene (γ -POM) of formaldehyde, which will be used as a components of missile propellants. The average molecular weight of the resulted product γ -POM is 3325 carbon units. The structure of the product is confirmed and its quality complies with the Russian standard TY-84-841-79.

Từ khóa: γ -Polyoxymethylene, propellant plasticizer

Nhận bài ngày 07 tháng 5 năm 2013

Hoàn thiện ngày 18 tháng 6 năm 2013

Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga