

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC YẾU TỐ ĐẾN ĐỘ NHỚT XENLULO BÔNG TINH CHẾ THỦY PHÂN DÙNG ĐỂ ĐIỀU CHẾ NITROXENLULO SỐ 1 VÀ SỐ 2

NGUYỄN VĂN TÍNH ⁽¹⁾, NGUYỄN VĂN TUÂN ⁽¹⁾, NGUYỄN DUY QUÂN ⁽²⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ở nước ta hiện nay, nguyên liệu chính là xenlulo bông, xenlulo gỗ dùng để sản xuất thuốc phóng (TP) đều phải nhập ngoại: xenlulo bông tinh chế dùng để chế tạo TP balistit được nhập khẩu từ Trung Quốc (TQ), Uzbekistan, Pakistan, còn xenlulo gỗ dùng để chế tạo TP pirocilin được nhập khẩu từ Canada và Mỹ. Để giảm phụ thuộc vào nhập khẩu, đã có một số nghiên cứu bước đầu sử dụng xenlulo bông và gỗ trong nước để chế tạo nitroxenlulo (NC) [1, 3, 4].

Mục đích nội dung của bài báo là nghiên cứu quá trình thủy phân xenlulo bông tinh chế thay thế xenlulo gỗ để sử dụng điều chế NC số 1 (NC-1) và NC số 2 (NC-2) dùng cho chế tạo TP pirocilin. Trong đó, để đáp ứng yêu cầu của công nghệ sản xuất và nâng cao chất lượng NC, nhóm tác giả đã tiến hành thủy phân xenlulo bông tinh chế trong môi trường axit yếu với mục đích làm giảm độ nhớt xenlulo trước khi nitro hóa để giảm thời gian nấu an định NC và tăng mức độ đồng nhất của NC. Đây là vấn đề mà việc sử dụng xenlulo bông thông thường để điều chế NC-1 và NC-2 gặp phải và nhất thiết phải xử lý [11, 12].

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Xenlulo bông tinh chế của TQ và Pakistan có các đặc trưng kỹ thuật được nêu trong bảng 1. Nghiên cứu quá trình thủy phân xenlulo bông và điều chế NC-1 và NC-2 đáp ứng yêu cầu kỹ thuật [5, 6, 7] dùng để chế tạo TP pirocilin.

Bảng 1. Chỉ tiêu kỹ thuật của bông tinh chế TQ và Pakistan

TT	Chỉ tiêu kỹ thuật	Bông tinh chế		Yêu cầu kỹ thuật
		TQ	Pakistan	
1	Hàm lượng α -xenlulo, %	98,23	97,18	$\geq 95,0$
2	Độ hút nước, g/15g mẫu	142,0	135,0	≥ 110
3	Độ nhớt, cP	27,25	30,27	$10 \div 40$
4	Hàm lượng tro, %	0,12	0,23	$\leq 0,5$
5	Cặn không tan trong H ₂ SO ₄	0,11	0,14	$\leq 0,5$
6	Hàm lượng ẩm, %	7,71	7,45	$\leq 10,0$

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp thủy phân xenlulo bông tinh chế được tiến hành trong môi trường axit sunfuric loãng ($1,5 \pm 0,3\%$), modulus 30, nhiệt độ $60 \div 100^\circ\text{C}$, thời gian $20 \div 140$ phút. Xenlulo được rửa bằng nước đến môi trường trung tính và sấy khô ở nhiệt độ $90 \div 110^\circ\text{C}$, sau đó xác định các chỉ tiêu kỹ thuật để nitro hóa tạo NC [11, 12].

Quá trình điều chế NC từ xenlulo bông tinh chế thủy phân được tiến hành bằng phương pháp nitro hoá trong hỗn hợp axit sunfuric, nitric và nước (tỷ lệ khối lượng $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ nằm trong khoảng $2/1 \div 3/1$) và phương pháp nấu ổn định NC trong môi trường axit và kiềm [6, 7, 8]. Sử dụng phương pháp kiểm tra, xác định các chỉ tiêu kỹ thuật của xenlulo và NC theo tài liệu [6, 8].

2.3. Dụng cụ và hóa chất thí nghiệm

- **Dụng cụ thí nghiệm:** Nhiệt lượng cháy được đo trên thiết bị Parr 6200 (Mỹ).

- **Hóa chất thí nghiệm:** Hỗn hợp melanzơ, axit H_2SO_4 $95 \div 98\%$, axit HNO_3 $65 \div 68\%$ và Na_2CO_3 tinh thể.

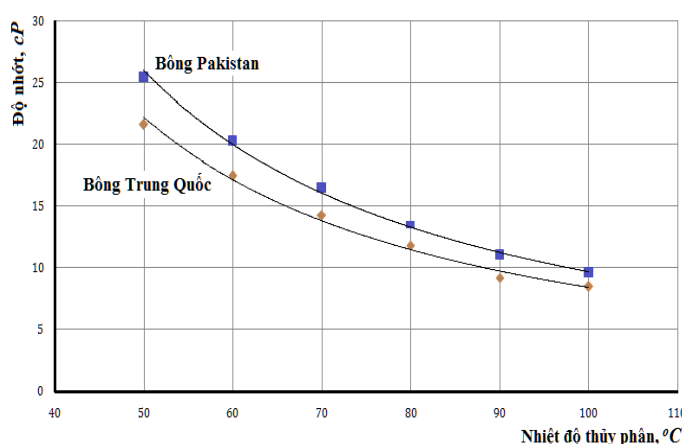
3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân bông

Trong quá trình nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân, đã tiến hành khảo sát trong khoảng nhiệt độ từ $50 \div 100^\circ\text{C}$ và cố định thời gian là 60 phút, nồng độ H_2SO_4 1,5%, modulus 30. Kết quả xác định một số chỉ tiêu kỹ thuật của xenlulo bông TQ và Pakistan sau khi thủy phân được trình bày trong bảng 2 và hình 1.

Bảng 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân đến chỉ tiêu kỹ thuật của xenlulo bông

TT	Chỉ tiêu kỹ thuật	Ban đầu	Nhiệt độ thủy phân, °C					
			50	60	70	80	90	100
Xenlulo bông TQ								
1	α-xenlulo, %	98,23	98,37	98,45	98,47	98,29	98,28	98,34
2	Độ hút nước, g/15g	142,0	145,0	146,0	143,0	144,0	145,0	144,0
3	Độ nhớt, cP	27,25	21,57	17,42	14,25	11,76	9,16	8,42
Xenlulo bông Pakistan								
1	α-xenlulo, %	97,18	97,48	97,45	97,52	97,38	97,46	97,51
2	Độ hút nước, g/15g	135,0	138,0	139,0	137,0	139,0	139,0	138,0
3	Độ nhớt, cP	30,27	25,42	20,25	16,43	13,55	11,03	9,56



Hình 1. Sự phụ thuộc độ nhớt của xenlulo vào nhiệt độ thủy phân

Kết quả dữ liệu trong bảng 2 và hình 1 cho thấy, chỉ có chỉ tiêu kỹ thuật về độ nhớt là thay đổi nhiều, còn các chỉ tiêu khác hầu như không thay đổi hoặc thay đổi rất ít. Khi nhiệt độ thủy phân tăng từ 50°C đến 100°C thì độ nhớt của xenlulo bông TQ giảm từ 21,57 cP xuống còn 8,42 cP, còn của xenlulo bông Pakistan giảm từ 25,42 cP xuống 9,56 cP.

Như vậy, nhiệt độ càng tăng thì độ nhớt càng giảm. Điều này chứng tỏ rằng trong quá trình thủy phân mức độ polime hóa giảm dần; có thể các polime có mức độ polime hóa cao (khối lượng phân tử lớn) bị ngắt mạch các thành phần có mức độ polime hóa nhỏ hơn (khối lượng phân tử thấp hơn) và xenlulo sẽ đồng đều hơn về mặt khối lượng phân tử.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian thủy phân

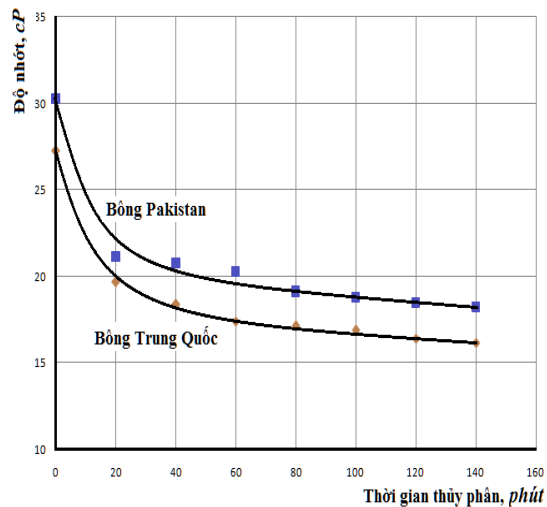
Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian thủy phân đến đặc trưng độ nhớt của xenlulo bông, cố định nồng độ H_2SO_4 1,5%, nhiệt độ 60°C, modun 30 và thời gian từ 20÷140 phút. Kết quả trong bảng 3 và hình 2 cho thấy, tốc độ thủy phân được đặc trưng theo sự giảm độ nhớt của xenlulo. Sự giảm độ nhớt xảy ra nhanh nhất ở giai đoạn đầu của quá trình thủy phân (20 phút đầu): độ nhớt của xenlulo bông TQ độ nhớt giảm từ 27,25 cP xuống còn 19,67 cP, của xenlulo bông Pakistan giảm từ 30,27 cP xuống còn 21,14 cP.

Khi thời gian thủy phân tăng, tốc độ giảm độ nhớt giảm dần. Nguyên nhân là ở giai đoạn đầu của quá trình thủy phân, tác nhân phản ứng chủ yếu tấn công vào các vị trí liên kết “yếu” trong mạch đại phân tử xenlulo và phân vô định hình nên quá trình này xảy ra nhanh, còn lại giai đoạn sau, quá trình đứt các liên kết gluco chỉ xảy ra ở đại phân tử xenlulo phân bố trên bề mặt của cấu trúc tinh thể (phần định hình) với tốc độ chậm hơn đáng kể. Khi thời gian thủy phân tiếp tục tăng lên thì giá trị độ nhớt sẽ gần như đạt giá trị không đổi và giá trị này được gọi là độ nhớt giới hạn (mức độ polime hóa giới hạn). Trên cơ sở kết quả nghiên cứu và tài liệu tham khảo [11, 12], nhóm tác giả đã lựa chọn thời gian thủy phân là 60 phút để khảo sát các phần tiếp theo.

Bảng 3. Sự phụ thuộc độ nhớt của xenlulo bông vào thời gian thủy phân

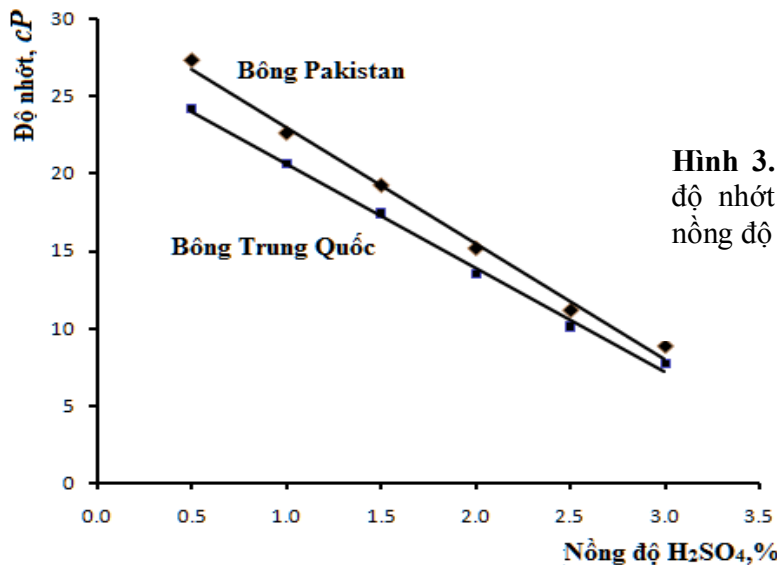
TT	Thời gian, phút	Độ nhớt của xenlulo bông, cP	
		TQ	Pakistan
1	0	27,25	30,27
2	20	19,67	21,14
3	40	18,36	20,76
4	60	17,42	20,25
5	80	17,12	19,12
6	100	16,87	18,76
7	120	16,42	18,45
8	140	16,18	18,21

Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian thủy phân đến độ nhớt của xenlulo bông



3.3. Ảnh hưởng của nồng độ axit sunfuric

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit sunfuric, tiến hành thủy phân ở các nồng độ khác nhau là 0,5%; 1,0%; 1,5%; 2,0%; 2,5%; 3,0%, thời gian 60 phút, nhiệt độ 60°C.



Hình 3. Sự phụ thuộc của độ nhớt xenlulo bông vào nồng độ axit sunfuric

Kết quả phân tích độ nhớt (hình 3) cho thấy, nồng độ axit càng tăng thì độ nhớt của xenlulo càng giảm: Ở nồng độ 0,5% độ nhớt giảm không đáng kể, khi tăng nồng độ đến 3,0% thì độ nhớt của xenlulo bông TQ giảm còn 7,75 cP; của Pakistan là 8,82 cP. Nếu tiếp tục tăng nồng độ axit sunfuric lên cao thì quá trình thủy phân sẽ xảy ra hoàn toàn và sản phẩm cuối cùng sẽ là gluco [10].

Để quá trình thủy phân xảy ra trong điều kiện “mềm” nhất và thuận lợi cho quá trình điều chế NC, nhóm tác giả lựa chọn nồng độ axit sunfuric để nghiên cứu là $(1,5 \pm 0,3)\%$ [10, 11, 12]. Để tối ưu được các thông số thủy phân xenlulo bông (nhiệt độ, thời gian, nồng độ axit) cần phải tiến hành điều chế NC-1, NC-2 đạt được yêu cầu kỹ thuật, từ đó sẽ lựa chọn được thông số thủy phân phù hợp cho từng loại NC.

3.4. Nghiên cứu điều chế NC-1 và NC-2 từ thủy phân xenlulo bông

Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân xenlulo bông đến các đặc trưng cơ bản của NC-1 và NC-2 được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân lên các chỉ tiêu kỹ thuật của NC

TT	Xenlulo		Các chỉ tiêu kỹ thuật của NC				Ghi chú
	Nhiệt độ thủy phân °C	Độ nhớt, cP	Hàm lượng nitơ, % (oxit nitơ, mlNO/g)		Độ nhớt, °E	Độ an định ở 132°C, mlNO/g	
1	Ban đầu	27,25	13,25	(211,60)	10,36	2,29	NC-1
			12,25	(195,63)	6,74	1,68	NC-2
2	100°C	8,42	13,27	(211,92)	4,91	2,15	NC-1
			12,21	(194,99)	2,17	1,57	NC-2
3	90°C	9,16	13,29	(212,24)	5,34	2,13	NC-1
			12,35	(197,23)	2,97	1,54	NC-2
4	80°C	11,76	13,29	(212,24)	6,32	2,12	NC-1
			12,10	(193,24)	3,52	1,52	NC-2
5	70°C	14,25	13,30	(212,40)	7,71	1,95	NC-1
			12,28	(196,11)	4,94	1,41	NC-2
6	60°C	17,42	13,31	(212,56)	9,50	1,85	NC-1
			12,32	(196,75)	6,23	1,42	NC-2
7	50°C	21,57	13,29	(212,24)	9,75	2,02	NC-1
			12,24	(195,47)	6,32	1,47	NC-2

Dữ liệu trong bảng 4 cho thấy, đối với NC điều chế từ xenlulo bông tinh chế thủy phân ở các nhiệt độ khác nhau có hàm lượng nitơ trong NC không thay đổi nhiều và đều nằm trong giới hạn yêu cầu kỹ thuật dùng để điều chế TP: đối với NC-1 có hàm lượng nitơ từ 13,25÷13,31%, NC-2 có hàm lượng nitơ từ 12,10÷12,40%.

Việc thay đổi nhiệt độ thủy phân từ 50÷100°C cho thấy, đối với NC-1 có độ nhớt thay đổi lớn, từ 9,75°E đến 4,91°E; đối với NC-2 thay đổi từ 7,42°E đến 2,17°E. Tuy nhiên, để điều chế được NC-1 và NC-2 đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật thì chỉ có mẫu xenlulo thủy phân ở nhiệt độ từ 50÷70°C là phù hợp nhất vì có sự cân bằng giữa độ nhớt và độ an định.

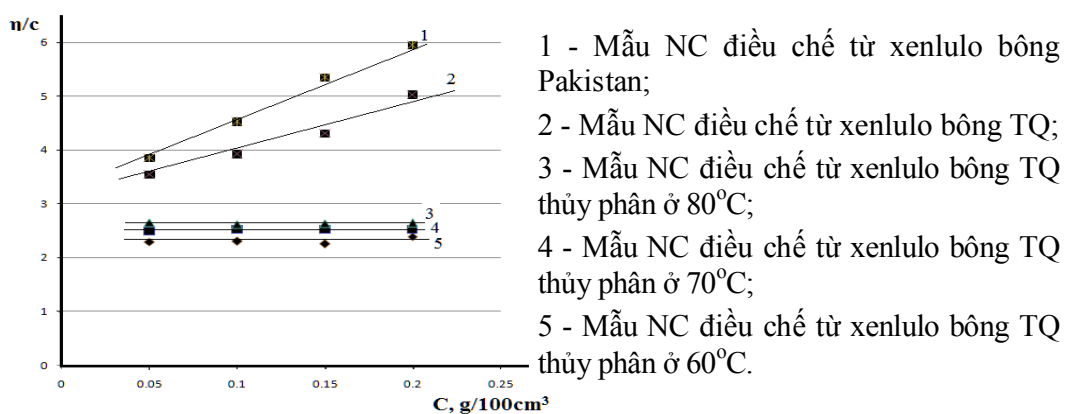
NC điều chế được từ bông thủy phân sau khi nghiền đều đạt các yêu cầu kỹ thuật về độ tan trong cồn - ete đối với NC-1 từ 4,0÷8,5%, NC-2 từ 98,0÷99,5%, độ nghiền đạt $\leq 90\text{ml}$, độ kiềm 0,03%. Tổng thời gian nấu an định NC điều chế từ xenlulo thủy phân là 45 giờ đối với NC-1, 27 giờ đối với NC-2; so với thời gian an định NC-1 điều chế từ xenlulo không thủy phân là 60 giờ, 30 giờ đối với NC-2 [2] đã rút ngắn được 15 giờ đối với NC-1 và 3 giờ đối với NC-2. Ngoài ra, thời gian nghiền của NC điều chế từ xenlulo thủy phân cũng rút ngắn từ 1÷2 giờ [2].

3.5. Kết quả phân tích đánh giá độ đồng nhất của NC

Nhằm đánh giá mức độ đồng nhất của NC về khối lượng phân tử, nhóm tác giả đã tiến hành phân tích 05 mẫu NC được điều chế từ xenlulo tinh chế và xenlulo thủy phân ở chế độ nhiệt độ khác nhau. Các mẫu NC được hòa tan vào dung môi axeton với nồng độ lần lượt là 0,05 g/cm³; 0,1 g/cm³; 0,15 g/cm³ và 0,2 g/cm³ ở nhiệt độ 21°C, sau đó tiến hành đo độ nhớt của từng dung dịch trên nhớt kế mao quản. Mức độ đồng nhất theo phân bố khối lượng phân tử của NC được đánh giá theo giá trị góc nghiêng (tg α) của đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc của độ nhớt riêng vào nồng độ dung dịch NC trong axeton. Kết quả được thể hiện trên bảng 5 và hình 4.

Bảng 5. Giá trị góc nghiêng (tg α) và mức độ polime hóa trung bình

TT	Dạng nitroxenlulo	tg α	Mức độ polime hóa trung bình
1	NC-1 điều chế từ xenlulo bông Pakistan	1,486	373
2	NC-1 điều chế từ xenlulo bông TQ	0,908	358
3	NC-1 điều chế từ xenlulo bông TQ thủy phân ở 80°C	0,144	330
4	NC-1 điều chế từ xenlulo bông TQ thủy phân ở 70°C	0,120	324
5	NC-1 điều chế từ xenlulo bông TQ thủy phân ở 60°C	0,164	318



Hình 4. Sự phụ thuộc độ nhớt riêng vào nồng độ của NC trong axeton

Các dữ liệu cho thấy, đối với NC điều chế từ xenlulo bông tinh chế thủy phân ở các nhiệt độ 60°C, 70°C, 80°C có góc nghiêng tga (độ dốc) lần lượt là 0,164; 0,12; 0,144 (đường số 3, 4, 5), còn đối với NC điều chế từ xenlulo bông là 1,486 và 0,908 (đường số 1, 2). Như vậy, góc nghiêng tga của đường thẳng biểu diễn mẫu NC điều chế từ xenlulo bông thủy phân ở các nhiệt độ khác nhau luôn nhỏ hơn. Kết quả này chứng tỏ mức độ đồng nhất về khối lượng phân tử của NC điều chế từ xenlulo bông thủy phân cao hơn, điều này có ảnh hưởng tốt đến tính năng công nghệ khi chế tạo TP, đặc biệt là quá trình nén ép định hình nguyên tố TP và tính ổn định của sản phẩm trong quá trình bảo quản lâu dài.

4. KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu đã đưa ra cách nhìn và giải pháp mới về nguyên liệu dùng để điều chế NC-1 và NC-2 trong sản xuất TP pirocxilin, đó là sử dụng xenlulo bông thủy phân trong môi trường axit loãng làm nguyên liệu để làm giảm độ nhớt của xenlulo trước khi nitro hóa, làm tăng được độ đồng nhất của NC điều chế được và rút ngắn được thời gian nấu an định và nghiền. Như vậy, có thể sử dụng xenlulo bông tinh chế làm nguyên liệu để điều chế NC-1 và NC-2.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Ngọc Khuê, Ngô Văn Giao, *Nghiên cứu khả năng chế tạo thuốc phóng cầu bằng nitroxenlulo từ xenlulo bông Việt Nam*, Tạp chí Khoa học và Kỹ thuật, Học viện KTQS, 2001, Số 94.
2. Nguyễn Văn Tính, Nguyễn Văn Tuấn, Nguyễn Duy Quân, *Nghiên cứu điều chế nitroxenlulo số 1 và số 2 từ xenlulo bông tinh chế của Trung Quốc*, Tạp chí Khoa học và Kỹ thuật, Học viện KTQS, 4/2016, Số 175.
3. Phan Đức Nhân, *Hoá học và công nghệ nitroxenlulo*, Học viện KTQS, Hà Nội, 2011.
4. Phan Đức Nhân, Đoàn Minh Khai,... *Nghiên cứu điều chế nitroxenlulo từ bột gỗ tinh chế của Việt Nam*, Tạp chí Khoa học và Kỹ thuật, Học viện KTQS, 2013, Số 149.
5. Tài liệu điều kiện kỹ thuật “*Quy trình công nghệ tinh chế bông - nghiền bột gỗ, sản xuất nitroxenlulo và sản xuất thuốc phóng một gốc*”, Tổng cục CNQP, 2004.
6. Tài liệu điều kiện kỹ thuật “*Các quy trình phân tích bông tinh chế, thuốc phóng một gốc*”, Tổng cục CNQP, 2004.
7. Tài liệu điều kiện kỹ thuật “*Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp kiểm tra nitroxenlulo*”, Tổng cục CNQP, 2004.
8. Дубина В.П., Фиошина М.А., Пономарёв Б.А., *Руководство к лабораторному практикуму по нитроцеллюлозе*, Московский химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева, Москва, 1991 г.

9. Галицкая Н.М., Дубина В.П., Шидяков С.И., *Методы получения, анализа и испытаний нитроцеллюлозы*, ЦНИИНТИ, Москва, 1990 г.
10. Гиндич В.И., Забелин Л.В., Марченко Г.Н., *Производство нитратов целлюлозы*, Технология и оборудования, М.: ЦНИИНТИ, 1984.
11. Пономарёв Б.А., Нгуен Ван Тинь, Абрамов Я.К., Гафиятуллин Р.В. *Разработка научно-технических мероприятий по улучшению качества нитроцеллюлозы из различного целлюлозного сырья и повышения экономической эффективности производства*, Материалы докладов МНТК, Казань “Современные проблемы технической химии”, 2004, с.228-235
12. Пономарёв Б.А., Русин Д.Л., Нгуен Ван Тинь и др., *Исследование влияния гидролиза исходных целлюлоз различного типа на свойства их нитратов*, Сборник трудов “Успехи в химии и химической технологии, М: РХТУ им.Д.И. Менделеева 2005, часть 3, стр. 68-72.

SUMMARY

STUDY ON THE EFFECTS OF SOME FACTORS ON THE HYDROLYTIC PROCESS OF REFINED CELLULOSE COTTON USED TO PREPARE NITROCELLULOSE No.1 AND No.2

The article presents the research results of the effects of some factors on the hydrolytic process of refined cellulose cotton utilized in preparing nitrocellulose No.1 and No.2 for manufacturing single-based propellant. The experimental results indicate that the hydrolysis of refined cellulose cotton in dilute acid solution can reduce the viscosity of the cellulose and the cotton can be used as a raw material to produce nitrocellulose No.1 and No.2 with a high level of uniformity.

Từ khóa: Xenlulo, nitroxenlulo, thủy phân, thuốc phóng.

Nhận bài ngày 01 tháng 6 năm 2016

Hoàn thiện ngày 24 tháng 6 năm 2016

⁽¹⁾ *Học viện Kỹ thuật Quân sự*

⁽²⁾ *Nhà máy Z195, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng*