

УДК 662.231.39

## ПЕРСПЕКТИВЫ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ВЗРЫВЧАТЫХ СОСТАВОВ

© Г.В. Сакович, В.В. Будаева\*, А.А. Корчагина, Ю.А. Гисматулина

*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,  
ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: budaeva@ipcet.ru*

В связи с отсутствием отечественного хлопка и возникшими проблемами с древесной целлюлозой исследования по получению востребованных промышленностью марок нитратов целлюлозы из нетрадиционного сырья: плодовых оболочек овса, мискантуса и соломы льна-межеумка, чрезвычайно актуальны. Неоднородность целлюлозы из нетрадиционного сырья, преобладающее короткое волокно, наличие нецеллюлозных компонентов в отличие от элитного хлопка создают определенные трудности в разработке технологии получения нитратов целлюлозы. Кроме того, необходимо отметить природную исключительность целлюлозного волокна в каждом из перечисленных видов сырья. Приведенные в работе результаты свидетельствуют о возможности преодоления этих трудностей. Образцы технических целлюлоз, характеризующиеся высокими значениями массовой доли  $\alpha$ -целлюлозы (85–95%) и степени полимеризации (580–1420), были получены из нетрадиционного растительного сырья азотнокислым способом. В оптимальных условиях синтеза высоко-растворимых нитратов целлюлозы с использованием промышленной серно-азотной кислотной смеси получены образцы нитратов целлюлозы со свойствами, соответствующими промышленному коллоксилину «Н»: массовая доля азота – 11,97–12,29%, вязкость – 8–15 МПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 98%. Методом растровой электронной микроскопии охарактеризованы морфологические особенности нитратов целлюлозы. Методом ИК-спектроскопии выявлено наличие основных характеристических частот (2560–2550, 1670–1660, 1650–1620, 1280–1270, 830–810, 750–740, 680–670 см<sup>-1</sup>), позволяющих идентифицировать полученные продукты как азотнокислые эфиры целлюлозы. Практическая значимость работы заключается в возможности использования нитратов целлюлозы из нетрадиционного растительного сырья в качестве перспективного компонента при изготовлении взрывчатых составов.

*Ключевые слова:* нетрадиционное растительное сырье, плодовые оболочки овса, мискантус, солома льна-межеумка, техническая целлюлоза, синтез, стабилизация, нитраты целлюлозы, коллоксилин.

*Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН №56 «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности» (проект №0385-2018-0015).*

### Введение

Нитраты целлюлозы (НЦ) – азотнокислые эфиры целлюлозы, обладающие уникальными свойствами и находящие активное применение во многих отраслях промышленности. Исходным традиционным сырьем при получении НЦ различных марок являются хлопковая и древесная целлюлозы [1]. Отечественные производители продукции на основе НЦ в настоящее время претерпевают острую проблему сырьевого обеспечения,

*Сакович Геннадий Викторович* – научный руководитель ИПХЭТ СО РАН, академик РАН, советник РАН, доктор технических наук, профессор, e-mail: admin@ipcet.ru

*Будаева Вера Владимировна* – заведующая лабораторией биоконверсии, кандидат химических наук, доцент, e-mail: budaeva@ipcet.ru

*Корчагина Анна Александровна* – младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, кандидат технических наук, e-mail: Yakusheva89\_21.ru@mail.ru

*Гисматулина Юлия Александровна* – научный сотрудник лаборатории биоконверсии, кандидат технических наук, e-mail: julja.gismatulina@rambler.ru

связанную с сокращением объемов производства целлюлозы, удорожанием стоимости древесного сырья и отсутствием собственного хлопка, что привело к монопольному росту цен даже на хлопок низкого качества [2, 3]. Для сырьевого обеспечения страны НЦ необходимо развитие промышленной базы на основе отечественного нетрадиционного растительного сырья. Данную проблему можно решить путем использования в качестве источника целлюлозы легковозобновляемого

\* Автор, с которым следует вести переписку.

недревесного сырья. Одним из таких источников могут быть травянистые растения, преимуществами которых являются высокая урожайность и низкие затраты на возделывание. Важно отметить, что с 1 га посевов травяных культур собирают в 5–8 раз больше, чем с одного гектара леса [2].

В России в качестве перспективного целлюлозосодержащего растительного сырья активно рассматривается лен-долгунец [4–6]. В этом направлении достигнуты большие успехи, но дороговизна волокна льна-долгунца не позволяет рассматривать данный исконно российский источник целлюлозы в качестве единственного промышленно приемлемого и решающего сложившуюся проблему. Также для получения высококачественной целлюлозы и ее нитратов предлагается использование технической конопля [7–9]. В работе З.Т. Валишиной с соавторами [7] исследована кинетика этерификации пеньковой целлюлозы, полученной из волокна различной структуры, в сравнении с хлопковой целлюлозой. Установлено, что на основе пеньковой целлюлозы возможно получение некоторых марок НЦ с массовой долей (м.д.) азота 12.40–13.40%, по качеству не уступающих хлопковому. Показано, что для получения НЦ с м.д. азота менее 12.40% требуется тщательная корректировка состава кислотной смеси. Лубяные культуры активно рассматриваются и за рубежом. В частности, авторы работы [10] предлагают лен и пеньку в качестве альтернативы хлопку. Учеными выявлено, что для изготовления нитратов льняной целлюлозы наиболее приемлемым является использование льна-долгунца, содержание волокна в котором достигает 20–28%. В работах зарубежных исследователей показана принципиальная возможность получения НЦ из древесных опилок [11] и травы эспарто [12]. Кроме того, в России НЦ получают из промышленных и бытовых отходов (м.д. азота 10.50–13.06%) [13], а также из отходов древесины и однолетних растений (соломы пшеницы) [14], при этом м.д. азота может составлять в пределах 10.40–13.06%. Особое внимание уделяется проблеме увеличения выпуска и расширения ассортимента «гражданских коллоксилинов» за счет использования в качестве источников сырья новых видов целлюлозосодержащих материалов [15].

Одновременно с поиском альтернативного сырья рассматривается возможность улучшения реакционной способности древесной целлюлозы за счет изменения ее физической формы и дополнительной очистки. По мнению авторов [16], для изготовления коллоксилинов и лакокрасочных материалов целесообразно проведение частичной замены хлопкового сырья на древесную целлюлозу уплотненной физической формы. С целью повышения реакционной способности в работе предложен технологический комплекс разволокнения, позволяющий обеспечить высокую компактность агрегированной целлюлозы, что в свою очередь позволит снизить модуль нитрования и увеличить производительность оборудования. Работа [17] посвящена получению НЦ с максимальной м.д. азота 10.87% из модифицированной – агрегированной целлюлозы путем ее обработки тройной кислотной смесью в заданных условиях. Такое низкое значение м.д. азота авторы связывают с частичным разрушением макромолекул древесной целлюлозы в процессе мерсеризации, а также с худшей смачиваемостью агрегированной целлюлозы нитрационной смесью по сравнению с хлопковой. Тем не менее исследователи делают вывод о перспективности агрегированной целлюлозы для получения высококачественных НЦ и необходимости ее дальнейшего изучения.

Наряду с поиском альтернативного сырья для получения НЦ рассматривается возможность химической модификации азотнокислых эфиров целлюлозы для целенаправленного изменения практически важных свойств полимера в результате образования новых производных целлюлозы. Так, в обзоре сообщается [18], что НЦ при взаимодействии с веществами, обладающими основными свойствами, претерпевают разнообразные химические превращения, вплоть до полного их разрушения с образованием простейших соединений, позволяя получать целый спектр как модифицированных НЦ, так и различных новых производных целлюлозы, не содержащих нитроэфирных групп. В работе С.М. Романовой с соавторами [19] показано, что в результате химического воздействия эфира *n*-аминобензойной кислоты изменяется структура НЦ и его свойства: снижается количество нитратных групп, понижается горючесть, по сравнению с исходным полимером и приобретает биологическая активность. Синтезированный продукт после дополнительных исследований может применяться в качестве активного или вспомогательного вещества в технологии лекарственных форм.

Кроме того, учеными освещаются проблемы, связанные с анализом морфологической структуры новых видов НЦ. Авторами работы [20] установлены закономерности формирования параметров морфологической и капиллярно-пористой структуры НЦ с заданной степенью дисперсности, не уступающих лучшим зарубежным аналогам. Отмечено, что трудность объективной оценки степени измельчения связана с геометрической анизотропией частиц. При этом характер фибриллирования волокон НЦ обусловлен не только природой целлюлозы, но и способом получения НЦ.

Несмотря на большое число публикаций, посвященных возможности получения НЦ из альтернативного сырья и их дальнейшего применения, сведения об использовании НЦ из плодовых оболочек овса (ПОО), мискантуса (М) и соломы льна-межеумка (ЛМ) в качестве компонента взрывчатых составов отсутствуют, что обуславливает актуальность исследований в данном направлении. В связи с этим целью работы является синтез высокорастворимых НЦ из нетрадиционного легковозобновляемого растительного сырья и оценка возможности их дальнейшего применения в качестве компонента взрывчатых составов.

### *Экспериментальная часть*

В работе для получения образцов технической целлюлозы (ТЦ) и ее дальнейшей модификации в НЦ использовали легковозобновляемое сырье с содержанием целлюлозы 45–50%: ПОО, М и солому ЛМ. ПОО – распространенный отход зерноперерабатывающей промышленности сельскохозяйственных регионов России, классический источник ксилита. По данным Росстата, в 2015–2017 гг. валовый сбор овса в России составил в среднем 4.8–5.5 млн тонн в год, что соответствует примерно 1.3–1.5 млн тонн ПОО. М сорта Сорановский – ежегодно возобновляемая злаковая культура с высоким приростом биомассы до 15 т/га/года на протяжении 15–25 лет, не прихотливая к условиям выращивания, и может произрастать в климатических условиях Западной Сибири. М зарекомендовал себя как промышленно значимая перспективная техническая культура. В настоящее время М выращивается в Новосибирской, Калужской, Пензенской и Тульской областях. М сорта Сорановский засажена плантация 40 га, что соответствует 400 тоннам соломы.

Солома ЛМ – это отходы производства масличного семени, по утилизации которых нет готовых решений. Солома ЛМ полностью окупается дорогостоящим льняным семенем. Ежегодно в РФ уничтожается свыше 600 тыс. тонн соломы и, соответственно, более 100 тыс. тонн волокнистых веществ [21]. Урожайность такого низкосортного волокнистого сырья в Алтайском крае составляет 1.2 т/га.

Для получения образцов ТЦ проводили обработку сырья двухстадийным азотнокислым способом, заключающимся в последовательной обработке сырья разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия при атмосферном давлении и температуре около 90–95 °С. Более подробно методика извлечения ТЦ описана в работах [22–27]. Основные свойства ТЦ: м.д.  $\alpha$ -целлюлозы, кислотонерастворимого лигнина, золы, пентозанов, а также степень полимеризации (СП) были определены по стандартным методикам [28]. Для сравнения свойств экспериментальных ТЦ с промышленной хлопковой целлюлозой (Бийский химический комбинат, арбитраж 2007 г.) ее свойства были определены по тем же методикам.

Образцы НЦ получали сернокислотным способом путем обработки ТЦ промышленной серно-азотной кислотной смесью (КС) с м.д. воды 14% [25, 27, 29, 30]. Навески ТЦ с влажностью не более 5% нитровали в одинаковых условиях: температура 30–35 °С, продолжительность 30–40 мин, модуль 1 : 25 при непрерывном перемешивании. Полученные НЦ промывали водой до нейтральной реакции, а затем стабилизировали при повышенных температурах и постоянном перемешивании по следующей схеме: варка в воде в течение 1 ч, обработка в автоклаве в 0.3%-м растворе азотной кислоты, обработка в 0.03% растворе соды в течение 3 ч, затем снова в воде в течение 1 ч. Далее образцы высушивали в сушильном шкафу при температуре (100±5) °С и анализировали. М.д. азота определяли ферросульфатным методом, основанном на омылении НЦ концентрированной серной кислотой и восстановлении образовавшейся азотной кислоты сульфатом железа (II) до оксида азота (II), которая с избытком последнего образует комплексное соединение  $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ , окрашивающее раствор в желтовато-розовый цвет [31]. Вязкость 2% раствора НЦ в ацетоне, растворимость в спиртоэфирной смеси и м.д. золы в НЦ определяли по методикам, принятым в отрасли. Для сравнения был проанализирован промышленный коллоксилин из хлопковой целлюлозы.

Морфологию поверхности волокон, синтезированных образцов НЦ изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOLGSM 840 (Япония) после напыления Pt толщиной слоя 1–5 нм. ИК-спектры образцов ТЦ и НЦ, а также промышленного коллоксилина, регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм-801» (Россия) в диапазоне частот 4000–500  $\text{cm}^{-1}$  в таблетках КВг. Работа выполнена при использовании оборудования Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

### *Обсуждение результатов*

Целлюлоза, пригодная для этерификации, должна обладать высоким качеством и доступной для реакционной смеси формой [1]. Известно, что азотнокислый способ был рекомендован для получения целлюлозы

высокого качества из недревесного растительного сырья, в частности соломы пшеницы [32]. Это связано с высокой реакционной способностью азотной кислоты по отношению к лигнину однолетних растений [33], позволяющей быстро при умеренной температуре и атмосферном давлении модифицировать нецеллюлозный компонент – лигнин. При взаимодействии азотной кислоты с лигнином протекает электрофильное замещение в ароматическом ядре (нитрозирование, нитрование), электрофильное вытеснение, алифатическое замещение, присоединение, окисление [32], но лигнин в значительной степени остается еще нерастворенным, и для его удаления требуется щелочная обработка. Модифицированный таким образом лигнин экстрагируют разбавленным раствором щелочи при температуре не выше 100 °С. В результате в остатке получается волокнистая целлюлоза с высокой м.д.  $\alpha$ -целлюлозы и малым остаточным содержанием лигнина и пентозанов. Данный способ проявил свои универсальные свойства по отношению к трем видам сырья (ПОО, М и солома ЛМ), несмотря на их природную исключительность: ПОО и М относятся к злакам, а солома ЛМ – к лубяным культурам. В таблице 1 приведены свойства образцов ТЦ, выделенных из ПОО, М и соломы ЛМ азотнокислым способом в сравнении с хлопковой целлюлозой.

Согласно данным, представленным в таблице 1, образцы ТЦ из нетрадиционного растительного сырья характеризуются высокой м.д.  $\alpha$ -целлюлозы 85–95% и высокой СП 580–1420, что свидетельствует о возможности химической модификации данных образцов в НЦ. При сравнении свойств образцов ТЦ между собой установлено, что образцы ТЦ ПОО и М характеризуется близкими показателями качества, превышающими качество ТЦ из соломы ЛМ, как по м.д.  $\alpha$ -целлюлозы (93.9–94.9% против 84.6–87.8%), так и по СП (970–1420 против 580–820), соответственно [22, 26, 29], что обусловлено природными особенностями исходного сырья. Очевидно, что образцы ТЦ из нетрадиционного сырья уступают хлопковой целлюлозе, в частности по более высокой суммарной м.д. нецеллюлозных компонентов (1.66–6.71% против 1.07%), однако следует отметить, что экспериментальные образцы получены из низкостойимостного легковозобновляемого сырья.

В таблице 2 представлены основные физико-химические характеристики образцов НЦ, полученных из ТЦ ПОО, М и соломы ЛМ в оптимальных условиях синтеза высокорастворимых НЦ [29, 30] в сравнении с промышленными коллоксилинами.

Из представленных в таблице 2 результатов следует, что образцы НЦ, полученные нитрованием ТЦ промышленной серно-азотной КС по основным физико-химическим характеристикам: м.д. азота – 11.97–12.29%, вязкость – 8–15 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 98%, соответствуют промышленному коллоксилину «Н» [34].

Электронные микрофотографии, полученные методом РЭМ, позволяют оценить геометрические характеристики волокон образцов исходных ТЦ и НЦ на их основе. Электронные микрофотографии поверхности волокон ТЦ ПОО, М, соломы ЛМ и НЦ, полученных на их основе, представлены на рисунке.

Образец ТЦ из ПОО (рис. а) представляет собой смесь различных по форме и размерам плоских целлюлозных волокон, встречаются волокна, свернутые в виде спирали. Размер волокон по ширине составляет от 10 до 50 мкм, по длине: от 250 до 600 мкм. Образцы ТЦ из М и соломы ЛМ (рис. б и в) представлены в виде неоднородных по форме и размерам волокон, напоминающих трубку. Размер волокон образца ТЦ из М составляет: ширина от 6 до 20 мкм, длина от 300 до 800 мкм, для ТЦ из соломы ЛМ: ширина 12–25 мкм, длина – 200–600 мкм. Поверхность целлюлозных волокон из указанных источников гладкая.

Таблица 1. Свойства образцов ТЦ, выделенных из ПОО, М и соломы ЛМ азотнокислым способом в сравнении с хлопковой целлюлозой

Образец ТЦ из	$\alpha$ -целлюлоза*, %	СП	Нецеллюлозные компоненты*, %		
			зола	лигнин	пентозаны
ПОО-1	94.3	1420	0.41	0.32	3.00
ПОО-2	93.9	1390	0.48	0.39	2.90
ПОО-2	94.9	1050	0.16	0.80	0.70
М-1	90.7	970	0.95	1.81	0.67
М-2	94.9	1050	0.16	0.80	0.70
М-3	94.1	970	0.11	0.65	0.67
соломы ЛМ-1	87.8	820	3.20	2.41	1.10
соломы ЛМ-1	84.6	600	0.07	0.99	0.83
соломы ЛМ-3	87.1	580	0.33	0.46	0.97
хлопковая целлюлоза	99.3	2000	0.10	0.50	0.47

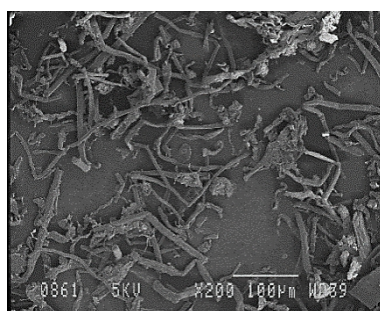
Примечание: \* – в пересчете на а.с.с.

Таблица 2. Основные физико-химические характеристики образцов НЦ из ТЦ ПОО, М и соломы ЛМ в сравнении с промышленными коллоксилинами

Наименование образца	Характеристики			
	азот, %	вязкость 2% раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спиртоэфирной смеси, %	Выход, %
НЦ из ТЦ ПОО-1	12.12	10	98	130
НЦ из ТЦ ПОО-2	11.97	10	98	128
НЦ из ТЦ ПОО-3	12.05	13	98	132
НЦ из ТЦ М-1	12.26	14	98	130
НЦ из ТЦ М-2	12.29	15	98	132
НЦ из ТЦ М-3	12.16	12	98	128
НЦ из ТЦ соломы ЛМ-1	12.04	12	98	120
НЦ из ТЦ соломы ЛМ-2	11.99	9	98	123
НЦ из ТЦ соломы ЛМ-3	12.08	8	98	121
Коллоксилин из хлопковой целлюлозы	12.34	15	98	–
Коллоксилин «Н» [34]	11.85–12.29	8.5–15.8	не менее 98	~142



*a*



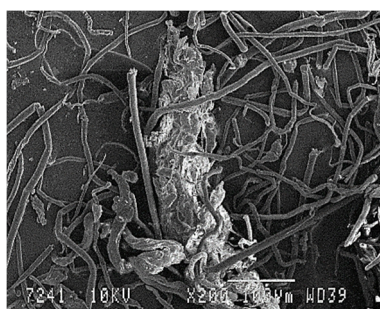
*б*



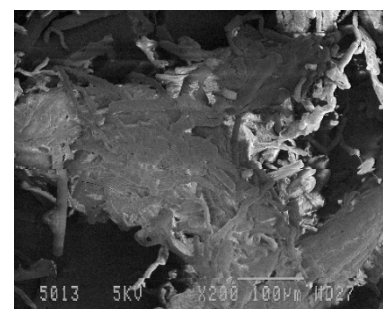
*в*



*г*



*д*



*е*

Микрофотографии образцов ТЦ и НЦ из: *a, г* ПОО; *б, д* М; *в, е* соломы ЛМ

На микрофотографиях НЦ (рис. *г–е*) видно, что при обработке ТЦ из указанных выше источников промышленной серно-азотной КС нитратцеллюлозное волокно набухает, приобретает объем, становится более гладким. НЦ в основном сохраняют форму волокон исходной целлюлозы с одновременным их укорачиванием. НЦ из ТЦ ПОО (рис. *г*) представлен в виде смеси неоднородных по форме и размерам плоских волокон, волокна НЦ из ТЦ М и соломы ЛМ (рис. *д* и *е*) напоминают трубку и сохраняют ярко-выраженную неоднородность. В структуре нитратцеллюлозных волокон из ТЦ М и соломы ЛМ (рис. *д* и *е*), в отличие от НЦ из ТЦ ПОО (рис. *г*), наряду с длинными одиночными волокнами наблюдаются крупные образования неправильной формы, а также надломы и разрывы на более мелкие участки, что, вероятно, связано с природной морфологией исходного сырья и деструкцией волокон в процессе нитрования. Для образца НЦ из ТЦ ПОО размер волокон по ширине составляет 20–60 мкм, по длине – 180–300 мкм, для НЦ из ТЦ М: ширина находится в диапазоне 10–20 мкм, длина варьируется от 80 до 420 мкм, для НЦ из соломы ЛМ: ширина около 15–30 мкм, длина – более 200 мкм.

Для получения информации о молекулярной структуре НЦ были проведены исследования полученных образцов НЦ и промышленного коллоксилина из хлопковой целлюлозы с помощью ИК-Фурье спектроскопии (табл. 3).

Таблица 3. Отнесение полос в ИК-спектрах НЦ из ТЦ ПОО, М, соломы ЛМ и промышленного коллоксилина из хлопковой целлюлозы

Отнесение к химическим группам	Наименование образца									
	НЦ из ТЦ ПОО-1	НЦ из ТЦ ПОО-2	НЦ из ТЦ ПОО-3	НЦ из ТЦ М-1	НЦ из ТЦ М-2	НЦ из ТЦ М-3	НЦ из ТЦ соломы ЛМ-1	НЦ из ТЦ соломы ЛМ-2	НЦ из ТЦ соломы ЛМ-3	Промышленный коллоксиллин*
	Частота, см <sup>-1</sup>									
Валентные колебания $\nu(\text{OH})(\text{OH} \dots \text{OH})$	3568	3565	3566	3444	3569	3584	3443	3564	3566	3439
Валентные колебания $\nu(\text{CH}_2)$	2922	2921	2921	2923	2925	2924	2923	2921	2920	2922
Валентные колебания $2\nu(\text{NO}_2)$	2558	2557	2557	2557	2559	2556	2557	2559	2558	2557
Валентные колебания $\nu_a(\text{NO}_2)$	1660	1664	1661	1661	1659	1667	1663	1666	1660	1660
Деформационные колебания $\sigma(\text{CH}_2)$	1639	1627	1635	1634	1631	1642	1637	1632	1628	1646
Деформационные колебания $\sigma(\text{COH})$	1428	1456	1456	1456	1435	1455	1428	1444	1456	1430
Деформационные колебания $\sigma(\text{CH})$	1379	1379	1380	1378	1379	1374	1379	1379	1379	1381
Симметричные валентности $\nu_s(\text{NO}_2)$	1277	1271	1272	1278	1275	1274	1279	1275	1276	1271
Валентные колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$	1164	1165	1165	1164	1164	1164	1164	1165	1164	1167
Валентные колебания $\nu(\text{C}-\text{O})$	1072	1067	1073	1071	1071	1071	1071	1074	1072	1073
Деформационные колебания $\sigma(\text{CH})$	1000	998	998	1001	1002	999	1000	1002	998	1001
Валентное колебание $\nu(\text{NO}_2)$	825	818	819	830	822	822	831	823	826	812
Веерное колебание $\gamma_w(\text{NO}_2)$	747	746	746	746	744	745	746	745	745	746
Ножничное колебание $\delta(\text{NO}_2)$	681	676	677	672	683	679	679	680	682	680

Примечание: \* – промышленный коллоксиллин из хлопковой целлюлозы.

Согласно таблице 3, в ИК-спектрах образцов НЦ присутствуют полосы поглощения, отличающие их от спектра исходных ТЦ [35]. В области 1700–1500 см<sup>-1</sup> перекрываются несколько полос. По литературным данным [35], полоса в области около 1670–1660 см<sup>-1</sup> отнесена к валентным колебаниям  $\nu_a(\text{NO}_2)$  нитратных групп, связанных с СН-группами глюкопиранозных циклов НЦ (положение C<sub>(2)</sub> и/или C<sub>(3)</sub>), полоса около 1650–1620 см<sup>-1</sup> – к  $\nu_a(\text{NO}_2)$  нитратных групп, связанных с CH<sub>2</sub>-группами глюкопиранозных циклов НЦ (положение C<sub>(6)</sub>), что хорошо согласуется с данными по отнесению полосы  $\nu_a(\text{NO}_2)$  нитратов первичных и вторичных спиртов. Полосы, содержащиеся в области около 1280–1270 см<sup>-1</sup>, соответствуют валентным симметричным колебаниям нитратных групп. Полосы поглощения около 830–810, 750–740 и 680–670 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям нитратной группы: валентному  $\nu_a(\text{NO}_2)$ , веерному  $\gamma_w(\text{NO}_2)$  и ножничному  $\delta(\text{NO}_2)$  соответственно. Кроме того, в ИК-спектрах образцов НЦ в области 3700–3200 см<sup>-1</sup> содержатся пики валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  в виде широкой полосы сложного контура, что свидетельствует о неполном замещении НЦ [35]. Они принадлежат гидроксильным группам нитратов целлюлозы, участвующим в образовании водородных связей, и являются характерным признаком химической неоднородности НЦ. Полоса поглощения около 2930–2920 см<sup>-1</sup> отвечает за валентные колебания СН-групп. Сравнение полученных спектров с ИК-спектром коллоксилина из хлопковой целлюлозы свидетельствует о структурном сходстве полимеров.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования НЦ из ПОО, М и соломы ЛМ в качестве компонента взрывчатых составов, поскольку их основные свойства соответствуют промышленному коллоксиллину «Н». Необходимо дополнительно определить чувствительности к удару и трению, а также химическую стойкость синтезированных образцов НЦ. Учитывая опыт авторов [6] на примере НЦ из льняного и конопляного, показавших, что в процессе пластификации поведение синтезированных НЦ заметно отличается от поведения НЦ из хлопка, необходимо более детально исследовать молекулярную, химическую и структурную неоднородность полимеров. Поэтому исследования будут продолжены в указанном направлении.

## Выводы

Последовательной обработкой нетрадиционного растительного сырья – ПОО, М и соломы ЛМ разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия (так называемым азотнокислым способом) – получены образцы ТЦ, характеризующиеся высоким качеством: м.д.  $\alpha$ -целлюлозы 85–95%, СП 580–1420. Нит-



рованием образцов ТЦ серно-азотной КС синтезированы высокорастворимые НЦ с близкими физико-химическими характеристиками: м.д. азота – 11.97–12.29%, вязкость – 8–15 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 98%. Установлено, что по основным характеристикам НЦ из нетрадиционного растительного сырья соответствуют промышленному коллоксилину «Н». Методом растровой электронной микроскопии выявлено, что в процессе нитрования волокна НЦ сохраняют форму волокон исходной ТЦ с одновременным их укорачиванием. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что все синтезированные НЦ содержат полосы поглощения: 2560–2550, 1670–1660, 1650–1620, 1280–1270, 830–810, 750–740, 680–670 см<sup>-1</sup>, отвечающие за колебания нитрогрупп и позволяющие идентифицировать полученные продукты как азотнокислые эфиры целлюлозы. Полученные результаты позволяют рекомендовать НЦ из ПОО, М и ЛМ в качестве компонента взрывчатых составов.

### Список литературы

1. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив: в 2 т. М., 2011. Т. 2. С. 35–101.
2. Марченко Г.Н., Нугманов О.К., Шакиров Р.И., Дербердеев Р.Я. Структурно-химические свойства целлюлозы и ее аналогов. Новые источники сырья, методы их переработки. Казань, 2017. 293 с.
3. Прусов А.Н., Прусова С.Н., Захаров А.Г. Льняная целлюлоза в качестве сырья для изготовления нитратов целлюлозы // Боеприпасы. 2010. №1. С. 39–43.
4. Лен в пороховой промышленности / под ред. С.И. Григорова. М., 2015. 348 с.
5. Пономарев Б.А., Беликова Т.А., Русин Д.Л., Абрамов Я.К. Влияние продуктов гидролиза льняной целлюлозы, нитроцеллюлозы и негидролизующих примесей на технологические показатели производства нитратов целлюлозы и композиций на их основе // Химическая промышленность сегодня. 2010. №10. С. 19–25.
6. Голубев А.Е., Ибрагимов Н.Г., Иванова И.П., Субботина Т.Э., Городнев И.О. Изучение кинетики пластификации пенькового и льняного нитратов целлюлозы // Российский химический журнал. 2016. Т. LX, №1. С. 85–93.
7. Валишина З.Т., Александров А.А., Хакимзянова Р.И., Косточко А.В. Исследование кинетики этерификации пеньковой целлюлозы // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, №23. С. 13–16.
8. Валишина З.Т., Галиуллина Г.Н., Петров Е.С., Наумкина Н.И., Косточко А.В. Исследование структуры целлюлозы из пенькового волокна и нитрата целлюлозы на ее основе // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, №13. С. 149–152.
9. Валишина З.Т., Иванова А.В., Мухаметшин Б.Ф., Александров А.А., Косточко А.В. Исследование свойств азотнокислых эфиров целлюлозы на основе пеньковой целлюлозы // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19, №18. С. 65–68.
10. Michel J.M Ebskamp Engineering flax and hemp for an alternative to cotton // TRENDS in Biotechnology. 2002. Vol. 20, №6. Pp. 229–230. DOI: 10.1016/S0167-7799(02)01953-4.
11. Adekunle I.M. Production of cellulose nitrate polymer from sawdust // Journal of Chemistry. 2010. Vol. 7(3). Pp. 709–716. DOI: 10.1155/2010/807980.
12. Trache D., Khimeche K., Mezroua A., Benziane M. Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from alfa grass fibres and its thermal stability // Therm Anal Calorim. 2016. Vol. 124 (3). Pp. 1485–1496. DOI: 10.1007/s10973-016-5293-1.
13. Рогова Н.С., Гараева М.Р., Шипина О.Т. Нитраты целлюлозы из промышленных и бытовых отходов // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №9. С. 131–135.
14. Панченко О.А., Напилкова О.А. Влияние предобработки лигноцеллюлозного сырья на свойства нитратов целлюлозы // Ползуновский вестник. 2015. Т. 2, №4. С. 117–119.
15. Борбузанов В.Г., Матухин Е.Л., Валишина З.Т., Галиуллина Г.Н., Косточко А. В. Развитие химической технологии нитратцеллюлозных композиций на предприятии ФКП «КПЗ» // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, №18. С. 80–86.
16. Юсупов Ф.Т., Саешин А.А., Валишина З.Т., Борбузанов В.Г., Матухин Е.Л. Совершенствование технологий разволокнения, агрегирования и кондиционирования целлюлозных материалов // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, №6. С. 76–78.
17. Гибадуллин М.Р., Петров В.А., Глазырина Е.С., Аверьянова Н.В., Кузнецова Н.В., Панкратов А.А., Мишунин П.А. Получение и свойства низкозамещенных нитратов агрегированной целлюлозы // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21, №2. С. 74–78.
18. Романова С.М., Мадьякина А.М., Сабирова Д.И., Хузеев М.В. Химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы (обзор) // Химия растительного сырья. 2017. №2. С. 19–34. DOI: 10.14258/jcprgm.2017021562.
19. Романова С.М., Трескова В.И., Гильманов Р.З., Хузеев М.В., Засыпкин А.Г. Синтез новых полимеров на основе нитратов целлюлозы // Химия растительного сырья. 2014. №4. С. 51–57. DOI: 10.14258/jcprgm.201404287.
20. Саешин А.А., Валишина З.Т., Матухин Е.Л., Косточко А.В. Применение нового метода анализа морфологической структуры при получении высококачественных порошковых целлюлоз и азотнокислых материалов // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, №7. С. 71–73.

21. Безбабченко А.В., Новиков Э.В., Внуков В.Г. Изучение характеристик соломы масличного льна с целью определения его технологического качества // *Инновации в сельском хозяйстве*. 2015. №3(13). С. 271–274.
22. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Veprev S.G., Sakovich G.V., Shumny V.K. Cellulose from Various Parts of Soranovskii Miscanthus // *Russian Journal of Genetics: Applied Research*. 2015. Vol. 5, N1. Pp. 60–68. DOI: 10.1134/S2079059715010049.
23. Gismatulina Yu. A., Budaeva V.V. Chemical composition of five Miscanthus sinensis harvests and nitric-acid cellulose therefrom // *Industrial Crops and Products*. 2017. Vol. 109. Pp. 227–232. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.08.026.
24. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Nitric acid preparation of cellulose from miscanthus as a nitrocellulose precursor // *Russian Chemical Bulletin*. 2015. Vol. 64, N12. Pp. 2949–2953. DOI: 10.1007/s11172-015-1252-4.
25. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Nitrocellulose Synthesis from Miscanthus Cellulose // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2018. Vol. 43. Pp. 96–100. DOI: 10.1002/prep.201700210.
26. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Роговой М.С., Мельников А.В. Физико-химические свойства целлюлозы из соломы льна-межеумка // *Ползуновский вестник*. 2013. №3. С. 168–173.
27. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Cellulose nitrates from intermediate flax straw // *Russian Chemical Bulletin*. 2016. Vol. 65, N12. Pp. 2920–2924. DOI: 10.1007/s11172-016-1678-3.
28. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.
29. Корчагина А.А. К вопросу технологии нитрования целлюлозы из альтернативного сырья // *Фундаментальные исследования*. 2017. №2. С. 62–68.
30. Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А., Кухленко А.А. Оптимальные условия синтеза коллоксилина «Н» из мискантуса // *Ползуновский вестник*. 2017. №3. С. 107–114.
31. Генъш К.В. Колосов П.В., Базарнова Н.Г. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии // *Химия растительного сырья*. 2010. №1. С. 63–66.
32. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М., 1981. 295 с.
33. Капуцкий Ф.Н., Герт Е.В., Торгашов В.И., Шишонок М.В., Зубец О.В. Многофункциональность оксидных соединений азота как основа получения практически важных целлюлозных материалов // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий*, 2003. Вып. 2. С. 264–293.
34. Энергетические конденсированные системы: краткий энциклопедический словарь / под ред. Б.П. Жукова. М., 2000. 296 с.
35. Михайлов Ю.М., Романько Н.А., Гатина Р.Ф., Климович О.В., Альмашев Р.О. Спектральное исследование целлюлозы и нитратов целлюлозы // *Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы*. 2010. №1. С. 52–62.

*Поступила в редакцию 24 августа 2018 г.*

*После переработки 10 октября 2018 г.*

*Принята к публикации 16 октября 2018 г.*

**Для цитирования:** Сакович Г.В., Будаева В.В., Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А. Перспективы нитратов целлюлозы из нетрадиционного сырья для взрывчатых составов // *Химия растительного сырья*. 2019. №1. С. 259–268. DOI: 10.14258/jcprm.2019014336.



Sakovich G.V., Budaeva V.V.\*, Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A. PROSPECTS OF CELLULOSE NITRATES FROM UNCONVENTIONAL FEEDSTOCKS FOR USE IN COMPOSITE EXPLOSIVES

*Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Socialisticheskaya st., 1, Biysk, 659322 (Russia), e-mail: budaeva@ipcet.ru*

Research on the synthesis of in-demand industrial-grade cellulose nitrates from unconventional feedstocks such as *Miscanthus*, oat hulls, intermediate flax straw is of the most immediate interest due to a lack of national cotton and to encountered problems with wood cellulose. The celluloses derived herein from the said unconventional feedstocks are inhomogeneous in nature, are composed mostly of short fibers, and have non-cellulosic constituents as opposed to elite cotton – these all pose certain difficulties in developing such a nitrocellulose production technology. Besides, it is worth noting that cellulosic fibers of the said feedstocks are peculiar in nature on their own. The findings obtained herein suggest that the research problem can successfully be solved. The pulp samples obtained in this study from the unconventional biomasses by the nitric-acid process have 85–95%  $\alpha$ -cellulose and 580–1420 degree of polymerization. These specimens similar in properties to industrial Colloxylin were obtained under optimal synthetic conditions for highly soluble cellulose nitrates by using commercial mixed acid: 11.97–12.29% N, 8–15 mPa·s, and 98% solubility in alcohol–ester mixture. The morphological features of the resultant cellulose nitrates were characterized by scanning electron microscopy. Infrared spectroscopy revealed the intrinsic frequencies (2560–2550, 1670–1660, 1650–1620, 1280–1270, 830–810, 750–740, 680–670  $\text{cm}^{-1}$ ) that identify the resultant products as cellulose nitroesters. The practical importance of this research is that the nitrocelluloses obtained from the unconventional non-woody feedstocks can be used as the promising component in the manufacture of explosive formulations.

**Keywords:** unconventional non-woody feedstock, oat hulls, *Miscanthus*, intermediate flax straw, pulp, синтез, стабилизация, cellulose nitrate, Colloxylin.

### References

1. Zhegrov Ye.F., Milekhin YU.M., Berkovskaya Ye.V. *Khimiya i tekhnologiya ballistitnykh porokhov, tverdykh raketnykh i spetsial'nykh topliv*. [Chemistry and technology of ballistic powders, solid rocket and special fuels]. In 2 vol. Moscow, 2011, vol. 2, pp. 35–101. (in Russ.).
2. Marchenko G.N., Nugmanov O.K., Shakirov R.I., Derberdeyev R.YA. *Strukturno-khimicheskiye svoystva tsellyulozy i yeye analogov. Novyye istochniki syr'ya, metody ikh pererabotki*. [Structural and chemical properties of cellulose and its analogues. New sources of raw materials, methods of their processing]. Kazan, 2017, 293 p. (in Russ.).
3. Prusov A.N., Prusova S.N., Zakharov A.G. *Boyepripasy*, 2010, no. 1, pp. 39–43. (in Russ.).
4. *Len v porokhovoy promyshlennosti*. [Flax in powder industry]. Ed. S.I. Grigorov. Moscow, 2015, 348 p. (in Russ.).
5. Ponomarev B.A., Belikova T.A., Rusin D.L., Abramov YA.K. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*, 2010, no. 10, pp. 19–25. (in Russ.).
6. Golubev A.Ye., Ibragimov N.G., Ivanova I.P., Subbotina T.E., Gorodnev I.O. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2016, vol. LX, no. 1, pp. 85–93. (in Russ.).
7. Valishina Z.T., Aleksandrov A.A., Khakimzyanova R.I., Kostochko A.V. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 23, pp. 13–16. (in Russ.).
8. Valishina Z.T., Galiullina G.N., Petrov Ye.S., Naumkina N.I., Kostochko A.V. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 13, pp. 149–152. (in Russ.).
9. Valishina Z.T., Ivanova A.V., Mukhametshin B.F., Aleksandrov A.A., Kostochko A.V. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 18, pp. 65–68. (in Russ.).
10. Michel J.M. *TRENDS in Biotechnology*, 2002, vol. 20, no. 6, pp. 229–230. DOI: 10.1016/S0167-7799(02)01953-4.
11. Adekunle I.M. *Journal of Chemistry*, 2010, vol. 7(3), pp. 709–716. DOI: 10.1155/2010/807980.
12. Trache D., Khimeche K., Mezroua A., Benziane M. *Therm Anal Calorim.*, 2016, vol. 124(3), pp. 1485–1496. DOI: 10.1007/s10973-016-5293-1.
13. Rogova N.S., Garayeva M.R., Shipina O.T. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2010, no. 9, pp. 131–135. (in Russ.).
14. Panchenko O.A., Napilkova O.A. *Polzunovskiy vestnik*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 117–119. (in Russ.).
15. Borbuzanov V.G., Matukhin Ye.L., Valishina Z.T., Galiullina G.N., Kostochko A.V. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 18, pp. 80–86. (in Russ.).
16. Yusupov F.T., Sayetshin A.A., Valishina Z.T., Borbuzanov V.G., Matukhin Ye.L. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 6, pp. 76–78. (in Russ.).
17. Gibadullin M.R., Petrov V.A., Glazyrina Ye.S., Aver'yanova N.V., Kuznetsova N.V., Pankratov A.A., Mishunin P.A. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2018, vol. 21, no. 2, pp. 74–78. (in Russ.).
18. Romanova S.M., Madyakina A.M., Sabirova D.I., Khuzeyev M.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2017, no. 2, pp. 19–34. DOI: 10.14258/jcprm.2017021562. (in Russ.).
19. Romanova S.M., Treskova V.I., Gil'manov R.Z., Khuzeyev M.V., Zasyupkin A.G. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 4, pp. 51–57. DOI: 10.14258/jcprm.201404287. (in Russ.).
20. Sayetshin A.A., Valishina Z.T., Matukhin Ye.L., Kostochko A.V. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 7, pp. 71–73. (in Russ.).
21. Bezbabchenko A.V., Novikov E.V., Vnukov V.G. *Innovatsii v sel'skom khozyaystve*, 2015, no. 3(13), pp. 271–274. (in Russ.).

\* Corresponding author.

22. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Veprev S.G., Sakovich G.V., Shumny V.K. *Russian Journal of Genetics: Applied Research*, 2015, vol. 5, no. 1, pp. 60–68. DOI: 10.1134/S2079059715010049.
23. Gismatulina. Yu. A., Budaeva V.V. *Industrial Crops and Products*, 2017, vol. 109, pp. 227–232. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.08.026.
24. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. *Russian Chemical Bulletin*, 2015, vol. 64, no. 12, pp. 2949–2953. DOI: 10.1007/s11172-015-1252-4.
25. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, vol. 43, pp. 96–100. DOI: 10.1002/prep.201700210.
26. Budayeva V.V., Gismatulina YU.A., Zolotukhin V.N., Rogovoy M.S., Mel'nikov A.V. *Polzunovskiy vestnik*, 2013, no. 3, pp. 168–173. (in Russ.).
27. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. *Russian Chemical Bulletin*, 2016, vol. 65, no. 12, pp. 2920–2924. DOI: 10.1007/s11172-016-1678-3. (in Russ.).
28. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
29. Korchagina A.A. *Fundamental'nyye issledovaniya*, 2017, no. 2, pp. 62–68. (in Russ.).
30. Korchagina A.A., Gismatulina YU.A., Kukhlenko A.A. *Polzunovskiy vestnik*, 2017, no. 3, pp. 107–114. (in Russ.).
31. Gen'sh K.V., Kolosov P.V., Bazarnova N.G. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2010, no. 1, pp. 63–66. (in Russ.).
32. Никитин В.М. Теоретические основы делигнификации. М., 1981. 295 с. (in Russ.).
33. Kaputskiy F.N., Gert Ye.V., Torgashov V.I., Shishonok M.V., Zubets O.V. *Khimicheskiye problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologiy*, 2003, no. 2, pp. 264–293. (in Russ.).
34. *Energeticheskiye kondensirovannyye sistemy. Kratkiy entsiklopedicheskiy slovar'*. [Energy condensed systems. A brief encyclopedic dictionary]. Ed. B.P. Zhukov. Moscow, 2000, 296 p. (in Russ.).
35. Mikhaylov YU.M., Roman'ko N.A., Gatina R.F., Klimovich O.V., Al'mashev R.O. *Boyepripasy i vysokoenergeticheskiye kondensirovannyye sistemy*, 2010, no. 1, pp. 52–62. (in Russ.).

Received August 24, 2018

Revised October 10, 2018

Accepted October 16, 2018

**For citing:** Sakovich G.V., Budaeva V.V., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 259–268. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019014336.