

УДК 662.231.39

**НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА  
ДЛЯ ВЗРЫВЧАТЫХ СОСТАВОВ****Академик РАН Г. В. Сакович, В. В. Будаева\*, А. А. Корчагина,  
Ю. А. Гисматулина, Н. В. Козырев, А. Г. Вакутин**

Поступило 13.03.2019 г.

Этерификацией технической целлюлозы, выделенной из отечественного быстровозобновляемого сырья — отходов агропромышленного комплекса — плодовых оболочек овса и хлопковой целлюлозы серно-азотной кислотной смесью получены образцы нитратов целлюлозы, по основным свойствам соответствующие лаковому высоковязкому коллоксилину. Проведены сравнения экспериментальных образцов нитратов целлюлозы. Методами ИК- и ЯМР <sup>13</sup>C-спектроскопии подтверждена идентичность химических структур. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ампульно-хроматографическим методом установлена высокая химическая чистота. Выявлено, что образцы нитратов целлюлозы характеризуются удовлетворительным уровнем чувствительности к внешним механическим воздействиям: нижние пределы чувствительности к удару — 50 мм, к трению — 1200 кгс/см<sup>2</sup>, обладают хорошей химической совместимостью и высокой химической стойкостью в смеси с пластификаторами. Полученные результаты обуславливают целесообразность использования нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса в качестве компонента взрывчатых составов.

*Ключевые слова:* плодовые оболочки овса, техническая целлюлоза, этерификация, нитраты целлюлозы, коллоксилин, химическая стойкость, пластификация, взрывчатые составы.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-56524874391-395>

Нитраты целлюлозы (НЦ), открытые ещё в XVIII в., благодаря своим уникальным свойствам в настоящее время представляют большой практический интерес. Они прочно зарекомендовали себя в качестве высокомолекулярной основы порохов, взрывчатых веществ и топлив [1]. Кроме традиционных областей применения, НЦ используются при изготовлении высокоэнергетических малочувствительных порохов [2] и новых наукоёмких материалов [3]. Наряду с поиском новых областей применения активно изучаются их свойства [4, 5].

Несмотря на существующие разработки по созданию ряда энергоёмких синтетических полимеров на основе глицидилазидов, глицидилнитратов, азидооксетанов и т.п., интерес к нитроцеллюлозным связующим активно сохраняется [6, 7]. В настоящее время в западных странах находится на вооружении и разрабатывается большое количество малочувствительных взрывчатых составов (ВС) на основе НЦ, применяемых не только как взрывчатые вещества для боеприпасов, но и в качестве композиционных “порохов” для артиллерии. Актуальность проведённых исследований обусловлена отставанием России в области разработки малочувствительных ВС и фак-

тическим их отсутствием на вооружении. Такие составы могут быть созданы на основе нитроцеллюлозных связующих, для производства которых, в свою очередь, необходимо развитие отечественной сырьевой базы, не связанной с использованием импортной хлопковой целлюлозы (ХЦ).

Для получения технической целлюлозы (ТЦ) с целью её дальнейшей модификации в НЦ для ВС использовали отечественное быстровозобновляемое сырьё с содержанием целлюлозы на уровне 45% — отходы агропромышленного комплекса (ПАО “Бийский элеватор”) — плодовые оболочки овса (ПОО). По данным Росстата, за 2015–2018 гг. валовый сбор овса в России составил 4,5–5,5 млн т в год, что соответствует примерно 1,3–1,5 млн т ПОО [8].

Образец ТЦ получали обработкой сырья двухстадийным азотнокислым способом на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН в реакторе объёмом 250 л [9]. Образец ХЦ был предоставлен Бийским химическим комбинатом (арбитраж, 2007 г.). Показатели качества целлюлозы: массовые доли (м.д.) α-целлюлозы, кислотонерастворимого лигнина, золы, пентозанов, а также степень полимеризации целлюлозы были определены по стандартным методикам [10].

Образцы НЦ получали путём этерификации целлюлозы серно-азотной кислотной смесью с м.д. воды

*Институт проблем химико-энергетических технологий  
Сибирского отделения Российской Академии наук, Бийск  
\*E-mail: budaeva@ipcet.ru*

14% при температуре 30–35 °С и модуле 1 : 25 в течение 30–40 мин с последующей высокотемпературной стабилизацией в кислой, щелочной и нейтральных средах [11].

Перед анализом экспериментальные образцы НЦ высушивали в сушильном шкафу при температуре  $100 \pm 5$  °С. Массовую долю азота в образцах НЦ определяли ферросульфатным способом [12], вязкость 2%-го раствора НЦ в ацетоне и растворимость в спиртоэфирной смеси определяли по методикам, изложенным в работе [11]. Дополнительно образцы НЦ были исследованы методами ИК- (спектрометр “Инфралюм-801”, Россия) и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии (ЯМР-спектрометр “Bruker AM” 400, Германия), дифференциальной сканирующей калориметрии (модульный термоанализатор “Mettler Toledo” DSC822, Швейцария) и ампульно-хроматографическим методом (газовый хроматограф “Кристалл-2000М” с детектором теплопроводности, Россия) [13].

Исследование чувствительности образцов НЦ к механическим воздействиям (ударный сдвиг и чувствительность к удару, нижние пределы) проводили согласно ГОСТ 4545-88 и ГОСТ Р 50735-95. Эксперименты по пластификации образцов НЦ проводили с использованием пластификаторов: дибутилфталата (страна-производитель: Россия, ГОСТ 8728-88), смесового пластификатора, состоящего из 70% динитратдиэтиленгликоля и 30% динитраттриэтиленгликоля (оба компонента получены в условиях лабораторного синтеза этерификацией диэтиленгликоля и триэтиленгликоля серно-азотной кислотной смесью) и диэтанолнитраминдинитрата (получен в условиях лабораторного синтеза нитрованием диэтанолamina смесью ангидрида уксусной кислоты с азотной кислотой в присутствии соляной кислоты)

согласно [14]. Определение химической стойкости смеси НЦ/пластификатор проводили согласно [13].

Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Показатели качества образцов ТЦ из ПОО и ХЦ представлены в табл. 1.

Согласно данным, представленным в табл. 1, следует, что образец ТЦ ПОО характеризуется высокими значениями м.д.  $\alpha$ -целлюлозы и степени полимеризации, суммарная м.д. нецеллюлозных компонентов — 3,03%. Сравнение образца ТЦ ПОО с образцом ХЦ свидетельствует о возможности успешной химической модификации ТЦ из ПОО в НЦ, пригодные для создания ВС.

В табл. 2 представлены свойства экспериментальных образцов НЦ из ТЦ ПОО и НЦ из ХЦ в сравнении со справочными данными для лакового высоковязкого коллоксилина [15].

В результате сравнения свойств экспериментальных образцов НЦ из обоих источников сырья (табл. 2) со справочными данными для лакового высоковязкого коллоксилина [15] установлено их соответствие.

Методом ИК-спектроскопии выявлено наличие полос поглощения в образцах НЦ, отвечающих за колебания нитрогрупп: 2559, 1631, 1275, 822, 744, 683  $\text{cm}^{-1}$  [15]. Кроме того, соответствие полос поглощения в экспериментальных образцах НЦ и сравнение их со справочными данными для коллоксилинов [15] подтверждает получение НЦ из ТЦ ПОО.

Методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии установлено, что в образцах НЦ из ТЦ ПОО и НЦ из ХЦ содержатся 6-моонитро-, 2,6-динитро-, 3,6-динитро- и 2,3,6-тринитрозамещенные фрагменты пираноз-

**Таблица 1.** Показатели качества образцов ТЦ из ПОО и ХЦ

Наименование образца	М.д.*, %				Степень полимеризации
	$\alpha$ -целлюлозы	кислотонерастворимого лигнина	зола	пентозанов	
ТЦ ПОО	94,3 $\pm$ 0,5	0,32 $\pm$ 0,5	0,41 $\pm$ 0,05	2,30 $\pm$ 0,5	1420
ХЦ	97,0 $\pm$ 0,5	0,20 $\pm$ 0,5	0,15 $\pm$ 0,05	0,50 $\pm$ 0,5	1080

Примечание. \* — в пересчёте на абсолютно сухое сырьё (а.с.с.).

**Таблица 2.** Свойства экспериментальных образцов НЦ из ТЦ ПОО и НЦ из ХЦ в сравнении со справочными данными лакового высоковязкого коллоксилина [15]

Наименование образца	Характеристики			Выход, %
	М.д. азота, %	Вязкость 2%-го раствора в ацетоне, мПа·с	Растворимость в спиртоэфирной смеси, %	
НЦ из ТЦ ПОО	12,12 $\pm$ 0,05	10 $\pm$ 1	98 $\pm$ 2	130
НЦ из ХЦ	12,24 $\pm$ 0,05	12 $\pm$ 1	98 $\pm$ 2	144
Лаковый высоковязкий коллоксилин	11,91–12,29	8,5–10,6	Не менее 98	~142

ного цикла и большинство химических сдвигов НЦ совпадают с химическими сдвигами лакового высоковязкого коллоксилина [15], что свидетельствует об идентичности их химической структуры (рис. 1).

Анализ термограмм, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2), показывает практически полную идентичность экспериментальных образцов НЦ как по форме кривой, так и по удельному тепловыделению. Температуры начала интенсивного разложения образцов НЦ составляют около 205 °С, температуры экзотермического пика — 214 и 215 °С соответственно. Полученные данные хорошо согласуются с данными для коллоксилинов [5].

Ампульно-хроматографическим методом [13] установлено, что в результате термостатирования образцов НЦ при температуре 90 °С в течение 192 ч

количество выделившегося в процессе разложения оксида азота не превышает допустимого значения 0,376 и 0,207 мл/г соответственно (норма для коллоксилинов — не более 2,5 мл/г [15]).

Результаты исследования чувствительности к механическим воздействиям экспериментальных образцов НЦ представлены в табл. 3.

Из представленных в табл. 3 данных следует, что образцы НЦ из ТЦ ПОО и НЦ из ХЦ имеют одинаковые удовлетворительные значения чувствительности к механическим воздействиям [15].

В результате проведения сравнительных экспериментов по пластификации образцов НЦ из ТЦ ПОО и НЦ из ХЦ выявлено, что для достижения хорошей пластификации в обоих случаях необходимо введение в систему не менее 85–95% жидкого пластификатора. Методом дифференциальной ска-

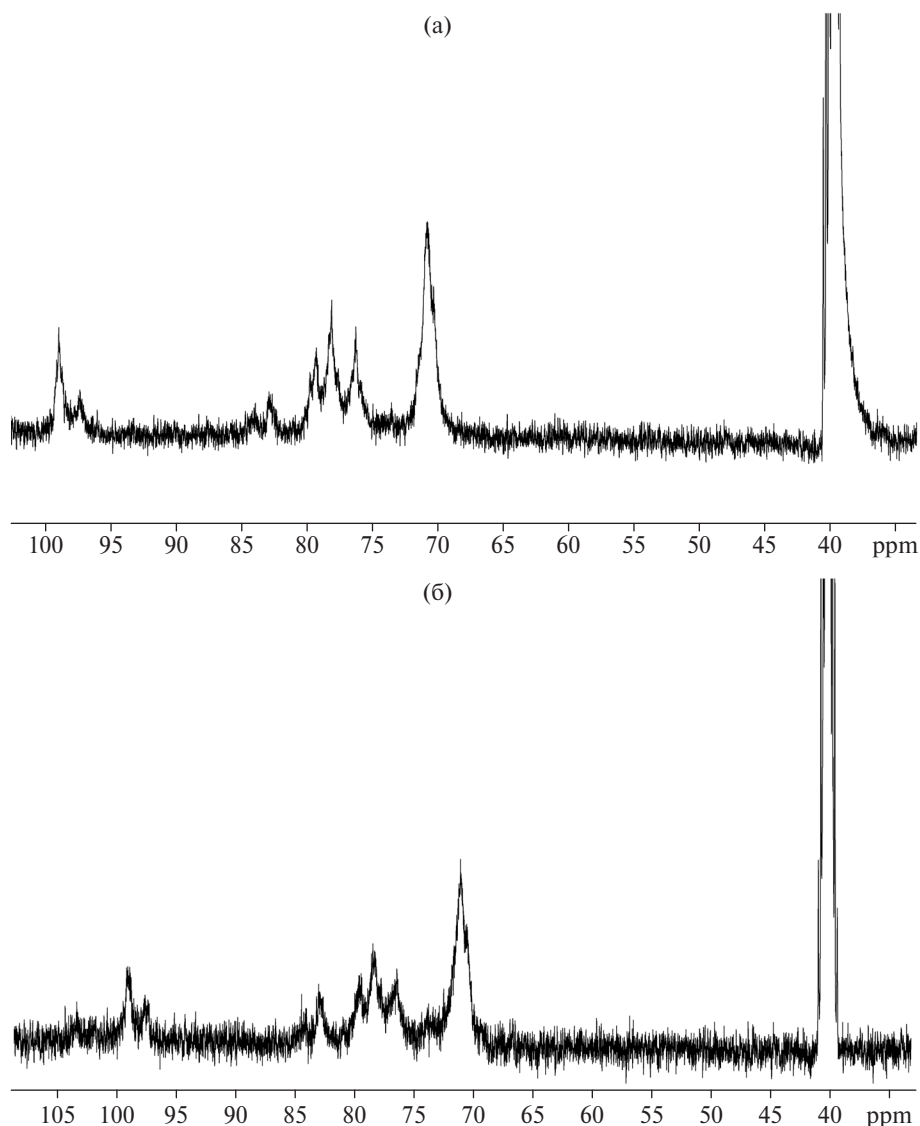
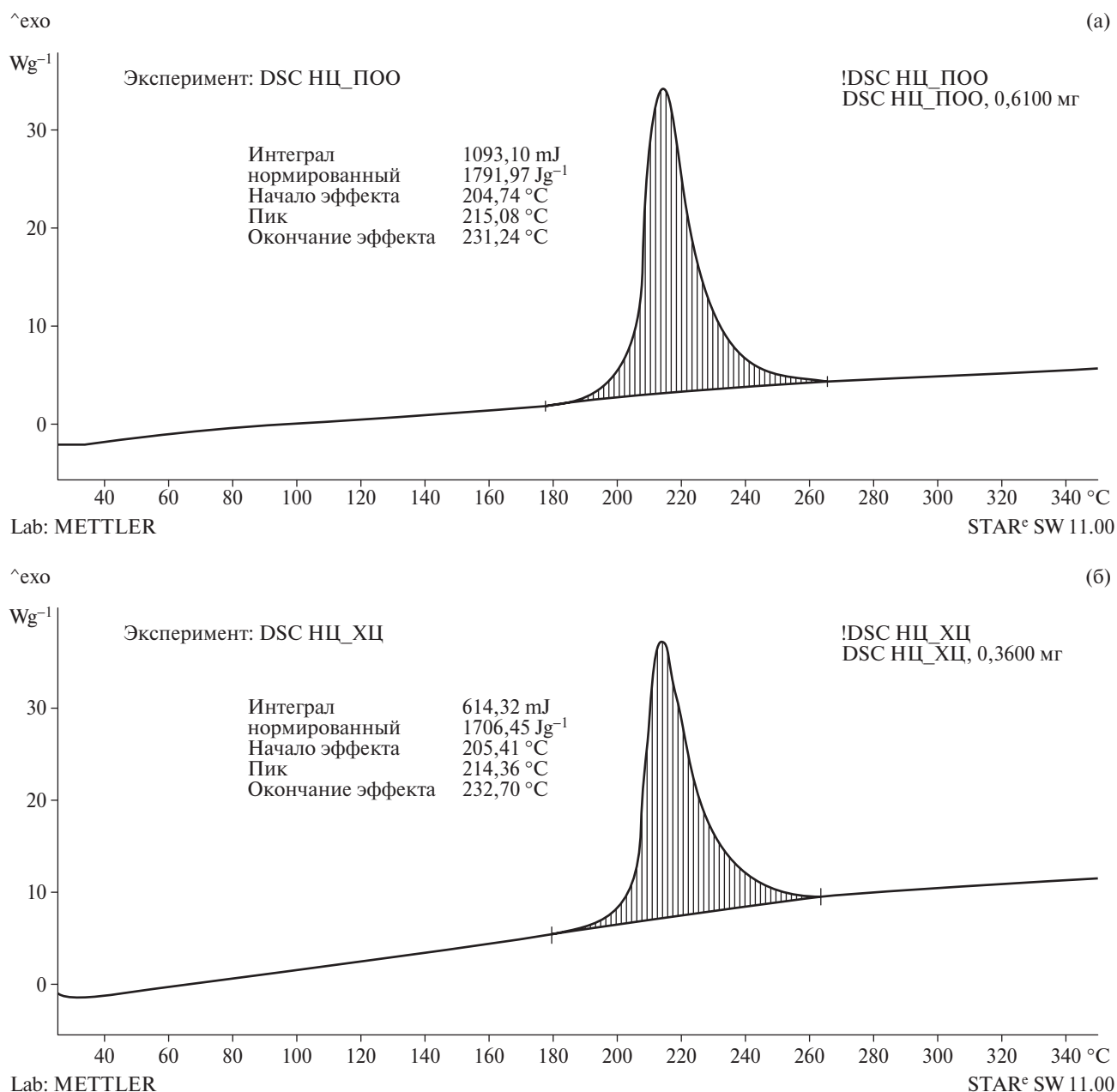


Рис. 1. ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектры образцов: а — НЦ из ТЦ ПОО; б — НЦ из ХЦ.



**Рис. 2.** Термограммы, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии: а — HЦ из TЦ ПОО; б — HЦ из ХЦ.

нирующей калориметрии показана возможность использования таких типов связующих для создания ВС термопластичного и пластизольного типов.

**Таблица 3.** Чувствительность к механическим воздействиям образцов HЦ из TЦ ПОО и HЦ из ХЦ

Наименование образца	Чувствительность к трению (нижний предел, кгс/см <sup>2</sup> (МПа))	Чувствительность к удару, груз 10 кг (нижний предел, мм)
HЦ из TЦ ПОО	1200	50
HЦ из ХЦ	1200	50

В результате исследования химической стойкости образцов HЦ/пластификатор установлено, что все образцы обладают высокой химической стабильностью, поскольку объём газообразных продуктов находится в диапазоне 0,014–0,047 мл/г и не превышает допустимого значения 2,5 мл/г [15].

Таким образом, этерификацией TЦ из ПОО и ХЦ серно-азотной кислотной смесью с м.д. воды 14% получены образцы HЦ, которые по основным свойствам (м.д. азота — 12,12–12,24%, вязкость — 10–12 мПа·с, растворимость — 98%) соответствуют лаковому высоковязкому коллоксилу. Исследование

экспериментальных образцов НЦ методами ИК- и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии показало идентичность их химической структуры. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ампульно-хроматографическим методом подтверждена высокая химическая чистота образцов НЦ из обоих источников сырья. Установлено, что образцы НЦ имеют удовлетворительный уровень чувствительности к внешним механическим воздействиям: нижние пределы чувствительности к удару — 50 мм, к трению — 1200 кгс/см<sup>2</sup>. Показано, что образцы НЦ обладают хорошей химической совместимостью и высокой химической стойкостью в смеси с пластификаторами. Полученные результаты демонстрируют целесообразность использования НЦ из отечественного быстровозобновляемого сырья в качестве компонента ВС.

**Источник финансирования.** Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 56 “Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности” (проект № 0385–2018–0015, рег. № НИОКТР АААА–А17–117113040005–9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abd-Elghany M., Klapötke T.M., Krumm B., Elbeih A.* // ChemPlusChem. 2018. V. 83. P. 128–131.
2. *Meng X., Xiao Z.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2018. V. 43. № 10. P. 999–1005.
3. *Tian Y., Guo K., Bian X., Wang T., Chen S., Sun J.* // Surface and Coatings Technol. 2017. V. 328. P. 444–450.
4. *Wei R.C., Huang S.S., Wang Z., He Y., Yuen R., Wang J.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2018. V. 43. № 11. P. 1122–1128.
5. *Wei R., He Y., Zhang Z., He J., Yuen R., Wang J.* // J. Thermal Anal. and Calorimetry. 2018. V. 133. № 3. P. 1291–1307.
6. *Meng X., Xiao Z.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2018. V. 43. 300–307.
7. *Dai J., Xu J., Wang F., Tai Y., Shen Y., Shen R., Ye Y.* // Materials and Design. 2018. V. 143. P. 93–103.
8. [http://www.gks.ru/free\\_doc/doc\\_2017/info/oper-12-2017.pdf](http://www.gks.ru/free_doc/doc_2017/info/oper-12-2017.pdf)
9. *Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2018. V. 43. № 1. P. 96–100.
10. *Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. С. 71–168.
11. *Сакович Г.В., Михайлов Ю., Будаева В., Корчагина А., Гисматулина Ю., Козырев Н.* // ДАН. 2018. Т. 483. № 3. С. 283–287.
12. *Gensh K.V., Kolosov P.V., Bazarnova N.G.* // Rus. J. Bioorg. Chem. 2011. V. 37. № 7. P. 814–816.
13. *Вдовина Н.П., Будаева В.В., Якушева А.А.* // Ползуновский вестник. 2013. № 3. С. 220–224.
14. *Golubev A.E., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Koifman O.I.* // Rus. J. General Chem. 2018. V. 88. № 2. P. 368–381.
15. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. СПб., 2006. 916 с.

## OAT-HULL CELLULOSE NITRATES FOR EXPLOSIVE COMPOSITIONS

Academician of the RAS **G. V. Sakovich, V. V. Budaeva, A. A. Korchagina,  
Yu. A. Gismatulina, N. V. Kozyrev, A. G. Vakutin**

*Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies,  
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, Russian Federation*

Received March 13, 2019

Cellulose nitrates similar in basic properties to high-viscosity lacquer-grade Colloxyline were synthesized by esterification of pulp with mixed acid. The pulp was isolated from the easily renewable domestic feedstock — oat hulls — the agro-industrial waste. The cellulose nitrate test samples were comparatively evaluated. Infrared and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopies confirmed the chemical structures were identical. It was established by differentiated scanning calorimetry and ampule chromatography that the samples had a high chemical purity. The cellulose nitrates were found to have satisfactory impact and friction sensitivities of 50 mm and 1200 kgf/cm<sup>2</sup> and exhibit a good chemical compatibility and a high chemical stability when blended with plasticizers. The findings suggest that it is advisable to use oat-hull cellulose nitrates as the component of composite explosives.

**Keywords:** oat hulls, pulp, esterification, cellulose nitrates, Colloxylin, chemical stability, plasticization, composite explosives.