

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ: ОБЗОР**Н.П. Вдовина, А.А. Корчагина, И.А. Будаев**

Представлены результаты анализа литературных данных об актуализированных методах определения химической стойкости нитратов целлюлозы. Актуальность исследований обусловлена необходимостью контроля эксплуатации и хранения широко распространенного компонента твердых ракетных топлив и взрывчатых составов. Критерием химической стойкости являются величина скорости разложения или временная зависимость степени разложения образца. Показано, что методы оценки химической стойкости нитратов целлюлозы базируются на определении скорости ее термического разложения, которая измеряется по конкретному параметру, сопровождающему разложение. К таким параметрам относятся потеря массы, количество выделяющихся газообразных продуктов разложения, температура разложения или тепловые эффекты. Исследования проводятся при повышенной температуре и позволяют контролировать величину или скорость изменения параметра, сопровождающего термический распад. Показана возможность применения для оценки химической стойкости современных аналитических методов: дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, хемилюминесцентного анализа, инфракрасной спектроскопии, высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии, газовой хроматографии, электронного парамагнитного резонанса, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа. Обосновано предпочтение методам дифференциальной сканирующей калориметрии или дифференциального термического анализа. Приведены результаты исследований по повышению химической стойкости нитратов целлюлозы и составов на ее основе с использованием новых стабилизаторов анилинового ряда, стабилизаторов природного происхождения с преимуществом последних на примерах куркумина и лигнинов. В связи с недостаточной стойкостью нитратов целлюлозы добавленные в рецептуру взрывчатых составов стабилизаторы удлиняют индукционный период распада нитросоединений и не позволяют развиваться стадии автокаталитического разложения. Представлены методы определения химической стойкости нитратов целлюлозы, полученных из альтернативных источников сырья.

Ключевые слова: нитраты целлюлозы, химическая стойкость, аналитические методы контроля химической стойкости, хлопковая целлюлоза, нитраты целлюлозы из альтернативного растительного сырья

CHEMICAL STABILITY OF CELLULOSE NITRATES: REVIEW**N.P. Vdovina, A.A. Korchagina, I.A. Budaev**

The results of the analysis of literature data on updated methods for determining the chemical stability of cellulose nitrates are presented. The relevance of research is due to the need to control the operation and storage of a widespread component of solid rocket fuels and explosive compositions. The criterion for chemical resistance is the value of the decomposition rate or the time dependence of the degree of decomposition of the sample. It is shown that methods for assessing the chemical resistance of cellulose nitrates are based on determining the rate of its thermal

decomposition, which is measured by a specific parameter accompanying decomposition. These parameters include weight loss, amount of gaseous decomposition products released, decomposition temperature or thermal effects. Studies are carried out at elevated temperatures and allow you to control the magnitude or rate of change in the parameter that accompanies thermal decomposition. The possibility of using modern analytical methods for evaluating chemical resistance is shown: differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, chemiluminescent analysis, infrared spectroscopy, high-performance liquid and thin-layer chromatography, gas chromatography, electron paramagnetic resonance, mass spectrometry, X-ray diffraction analysis. The preference for methods of differential scanning calorimetry or differential thermal analysis is substantiated. The results of studies on improving the chemical resistance of cellulose nitrates and compositions based on it with the use of new stabilizers of the aniline series, stabilizers of natural origin with the advantage of the latter on the examples of curcumin and lignins are presented. Due to the insufficient stability of cellulose nitrates, stabilizers added to the formulation of explosive compositions lengthen the induction period of the decomposition of nitro compounds and do not allow the development of the autocatalytic decomposition stage. Methods for determining the chemical stability of cellulose nitrates obtained from alternative sources of raw materials are presented.

Key words: cellulose nitrates, chemical stability, analytical techniques of chemical stability, cotton cellulose, cellulose nitrates from alternative plant biomass



Наталья Павловна Вдовина (ORCID 0000-0001-8514-6604), Отдел физико-химической стабильности, АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», ул. Социалистическая, 1, Бийск, Алтайский край, Российская Федерация, 659322

Область научных интересов: стабильность энергонасыщенных веществ и композиций на их основе

Natalia P. Vdovina (ORCID 0000-0001-8514-6604), Department of Physicochemical Stability Testing, AO Federal Research & Production Center ALTAI, Socialisticheskaya st., 1, Biysk, Altai Krai, 659322, Russia

Research interests: stability of energy-saturated substances and compositions based on them
E-mail: vdovina-n-p@mail.ru



Анна Александровна Корчагина (ORCID 0000-0002-0077-8454)*, Лаборатория биоконверсии, Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской Академии наук, ул. Социалистическая, 1, Бийск, Алтайский край, Российская Федерация, 659322

Область научных интересов: аппаратурное решение контроля стабильности взрывчатых композиций

Anna A. Korchagina (ORCID 0000-0002-0077-8454)*, Bioconversion Laboratory, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the RAS, Socialisticheskaya st., 1, Biysk, Altai Krai, 659322, Russia

Research interests: hardware solution for monitoring the stability of explosive compositions
E-mail: Yakusheva89_21.ru@mail.ru



Иван Андреевич Будаев (ORCID 0000-0003-3633-2392), Отдел физико-химической стабильности, АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», ул. Социалистическая, 1, Бийск, Алтайский край, Российская Федерация, 659322

Область научных интересов: синтез нитратов целлюлозы из альтернативных источников сырья

Ivan A. Budaev (ORCID 0000-0003-3633-2392), Department of Physicochemical Stability Testing, AO Federal Research & Production Center ALTAI, Socialisticheskaya st., 1, Biysk, Altai Krai, 659322, Russia

Research interests: synthesis of cellulose nitrates from alternative raw materials
E-mail: ivanbudaevgf@mail.ru

Для цитирования:

Вдовина Н.П., Корчагина А.А., Будаев И.А. Химическая стойкость нитратов целлюлозы: обзор. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 5. С. 6–20. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6725.

For citation:

Vdovina N.P., Korchagina A.A., Budaev I.A. Chemical stability of cellulose nitrates: Review. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 5. P. 6–20. DOI: 10.6060/ivkkt.20236605.6725.

ВВЕДЕНИЕ

Нитраты целлюлозы (НЦ) до настоящего времени остаются полимерной основой и энергетическим компонентом большого количества высокоэнергетических композиций [1-4]. Но, в то же время, являясь высокомолекулярными эфирами азотной кислоты, они склонны к самопроизвольному разложению при хранении [5-8]. Такое разложение неоднократно приводило к аварийным ситуациям при хранении или использовании как самих НЦ, так и составов на их основе. Поэтому важнейшим свойством НЦ, позволяющим хранить и эксплуатировать изделия на их основе [9], является таковой критерий, как химическая стойкость.

За годы эксплуатации НЦ и НЦ-содержащих составов было разработано большое количество методов определения химической стойкости НЦ, что говорит о сложности данной задачи, так как данный параметр зависит как от свойств и чистоты самих НЦ (молекулярная масса, структура, способы стабилизации и др.), так и от внешних факторов: времени, температуры, влажности, давления, удаления продуктов распада. Такие исследования, как правило, проводятся при повышенных температурах и позволяют контролировать величину или скорость изменения параметров, характеризующих термический распад.

Содержание всех методик по оценке химической стойкости сводится к анализу скорости термического разложения НЦ, или степени разложения за определенный промежуток времени.

Для быстрого и качественного испытания химической стойкости до настоящего времени применялись давно разработанные, но не утратившие значения методы, контролирующие время появления оксидов азота, значительно ускоряющих распад НЦ. Это группа классических методов, среди которых наиболее известны следующие: проба Абеля, проба Вьеля, метилвиолетовая проба. Контроль стойкости по этим методикам связан с изменением цвета индикатора или непосредственно с появлением окрашенных паров диоксида азота [10-12].

В разных странах применяют разные методы (не имеющие каких-либо преимуществ перед другими), а лишь в силу исторически сложившихся

традиций. Преимуществами этих классических методов анализа являются их оперативность и простота, что особенно ценно для технологического контроля качества и обеспечения безопасности производства.

С развитием инструментальных методов анализ химической стойкости совершенствовался в направлении способов фиксации параметров термического разложения НЦ. Это методы с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термического гравиметрического анализа (ТГА), хемилюминесцентного анализа, инфракрасной спектроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), тонкослойной хроматографии (ТСХ), газовой хроматографии, электронного парамагнитного резонанса и других способов, также позволяющих замерять скорость термического распада НЦ [8-15].

Зарубежные стандарты ориентированы на стойкость НЦ, как и других высокоэнергетических материалов (ВЭМ), достаточную для 10-летнего хранения при температуре 25 °С.

Для унификации современных методов в западных странах разработаны различные стандарты, которые определяют способы, порядок действий и условия проведения анализа, а также устанавливают критерии стойкости.

Условно все эти методы можно разделить на 3 группы.

Первая группа – это методы, связанные с термическим поведением НЦ. Эти методы позволяют контролировать прямую причину самовоспламенения НЦ – скорость тепловыделения. Измерение и контроль тепловых характеристик при повышенных температурах позволяет вести расчет критических параметров распада, оценку возможностей создания условия самовоспламенения НЦ.

Известно, что при развитии автокаталитической реакции распада НЦ в образце наблюдается повышение температуры, поскольку реакции термического разложения НЦ экзотермичны и приводят к накоплению тепла, которое, в свою очередь, может привести к повышению температуры до такой степени, что будут созданы условия для самовоспламенения НЦ. Современные калориметрические методы обладают высокой чувствительностью, что позволяет контролировать химические

реакции с использованием небольших навесок и малых скоростей нагрева. Тепловая активность является одним из параметров, на основании которого можно сделать вывод о стойкости НЦ [16].

При проведении испытания измеряется величина теплового потока, представляющая собой сумму тепловых потоков, образующихся во время старения образца в результате химических и физических реакций. Тепловой поток измеряют в газонепроницаемом закрытом объеме при постоянной температуре от 60 °С до 90 °С в течение определенного времени, определяемого выбранной температурой. В качестве критерия достаточной химической стабильности используется максимально допустимый предел теплового потока. Величина теплового потока рассчитывается на 1 г навески.

Так авторы работ [17, 18] используют метод ДСК для оценки стойкости НЦ и их совместимости с компонентами топлив или материалами их производства. Определение проводится в закрытом алюминиевом тигле. Согласно стандарту, если пик, связанный с экзотермическим разложением образцов с компонентом, отклоняется на 4 °С или более от температуры разложения чистого НЦ, это указывает на несовместимость смеси.

Авторы работ [11-14] также используют метод ДСК или дифференциального термического анализа (ДТА) для оценки влияния повышенной температуры на разложение НЦ. При скорости нагрева 5 град/мин максимум экзотермического пика разложения и температура вспышки должны находиться в области выше 180 °С.

Европейский стандарт EN 13631-2:2002 определяет метод оценки устойчивости взрывчатых веществ, подвергая их изотермическому нагреву при температуре 75 °С в течение 48 ч. Образец считается стойким, если не произошло повышения температуры внутри образца более чем на 3° или не произошло самовозгорания [12].

Вторая группа – это методы, связанные с газовой выделением или потерей массы НЦ. Данная группа методов связана с измерением объема или давления газообразных продуктов, выделившихся при распаде НЦ, или с непрерывным контролем массы образца.

В настоящее время в РФ для определения химической стойкости НЦ применяется метод Бергмана и Юнка (Bergmann and Junk test – «В&J»). Данный метод основан на количественном определении оксидов азота, выделяющихся при разложении 2-х г образца при температуре (132±0,4) °С в течение 2-х ч. В процессе нагревания оксиды азота

поглощаются водой, и затем ведется их количественное определение методом йодометрического титрования. Химическая стойкость выражается в мл NO на 1 г НЦ и не должна превышать величину 2,5 мл NO/г.

Современные способы контроля количественного и качественного состава газообразных продуктов разложения используют различные методы физико-химического анализа: ИК-Фурье спектроскопии (FTIR-Spectroscopy), электронного парамагнитного резонанса (EPR), газовой хроматографии (GC), масс-спектрометрии (MS) и другие [11, 18, 19]. Не все методы нашли применение в официальных химических оценочных испытаниях, но они часто используются в исследовательских работах при изучении процессов термического распада НЦ.

В работах [20-24] используется тест на стабильность в вакууме (Vacuum Stability Testing – VST), позволяющий оценивать стабильность вещества на основе объема газа, выделившегося при длительном изотермическом нагреве из образца при температуре 100 °С в течение 40 ч. Первоначально образцы должны находиться под давлением ниже 670 Па (менее 5 мм рт.ст.). Национальные критерии стойкости, указанные в стандартах, могут отличаться друг от друга. Так в США объем выделившихся газов не должен превышать 2 см³/г, а в Германии этот объем не должен превышать 1,2 см³/г [12]. Термогравиметрия полезна для сравнительной оценки химической стойкости различных партий НЦ, поскольку ее снижение может спровоцировать увеличение скорости разложения и потери массы [16, 18].

Так как термический распад НЦ сопровождается выделением газообразных продуктов, создающих дополнительное давление в замкнутом реакционном объеме, то количественное представление о стойкости НЦ и НЦ-содержащих составов можно получить с применением манометрических методов. Манометрические методы предназначены для изучения кинетики процессов разложения взрывчатых веществ (ВВ), в том числе НЦ и порохов.

Процесс разложения регистрируется по увеличению давления в реакционном объеме при термическом разложении НЦ.

Они могут использоваться для оценки химической совместимости ВВ с различными добавками. Методы различаются устройством реакционных приборов и способами регистрации процесса разложения.

В РФ продолжает действовать разработанный в СССР измерительно-вычислительный ком-

плекс «Вулкан-В», предназначенный для определения термостабильности веществ посредством измерения давления паров и газов (продуктов разложения) в заданном объеме в изотермических условиях.

И, наконец, третья группа методов – это методы, связанные с оценкой изменения содержания стабилизаторов в нитроцеллюлозных порохах.

Поскольку одной из основных причин низкой стойкости нитроцеллюлозных порохов является именно недостаточная стойкость НЦ, для повышения стойкости в массу пороха добавляются стабилизаторы, такие как: дифениламин (ДФА), централиты и другие, обладающие способностью связывать кислотные продукты разложения НЦ и обеспечивать безопасные сроки хранения, которые составляют, как уже указывалось выше, 10 лет. В последнее время было изучено множество других стабилизаторов, таких как: соединения на основе анилина, лигнин, трифениламин, цеолиты, производные N-метил-п-нитроанилина и некоторые другие природные продукты [10, 18, 24-27]. Стабилизаторы должны удлинять индукционный период распада нитросоединений и не позволять развиваться стадии автокаталитического разложения. При длительном старении содержание стабилизатора снижается, в связи с чем, снижается и стойкость НЦ-содержащих составов. В процессе термического разложения проходит нитрование стабилизаторов образующимися оксидами азота.

ДФА является наиболее часто используемым стабилизатором для одноосновного топлива, которое является типичным топливом, используемым в боеприпасах. Активными стабилизаторами этой группы являются N-нитрозо-ДФА и, отчасти, нитро-ДФА [7]. Появление первых следов динитро-ДФА указывает на то, что в порохе имеются все предпосылки для начала ускоренного разложения, а, следовательно, такой порох следует считать ненадежным для хранения. Поскольку N-нитрозо-ДФА и нитро-ДФА тоже проявляют стабилизирующие свойства, существуют различные точки зрения на «безопасное» содержание стабилизатора в порохах.

В соответствии со стандартом STANAG 4117 [12] для составов на основе НЦ, после нагревания при температуре 65,5 °С в течение 60 дней (или 120 дней), содержание стабилизатора ДФА или централита должно быть выше 0,3% для обеспечения безопасного срока хранения в следующие 5 лет (или 10 лет). При этом абсолютное снижение концентрации стабилизатора не должно быть более 0,5%, а относительное уменьшение концентрации

должно быть не более 50%, то есть в составе должно остаться не менее половины от первоначального содержания стабилизатора.

Стандарт [12] дает оценку химической стойкости для любых НЦ-содержащих составов после проведения испытаний при нескольких температурах (40-90 °С) по убыли содержания стабилизатора. Кинетические исследования за расходом стабилизатора при повышенных температурах дают возможность получить уравнения вида Аррениуса и рассчитать сроки использования полимера в определенных условиях, заданных нормативной документацией на состав. Наибольшее распространение для идентификации стабилизаторов получили хроматографические методы: ТСХ, газовая хроматография и ВЭЖХ.

Таким образом, обзор имеющихся методов оценки стабильности НЦ показывает, что к настоящему времени отсутствует единый и согласованный многими исследователями параметр, определяющий жизненный цикл безопасного хранения и использования НЦ. Как правило, при проведении исследовательских работ испытания проводятся несколькими способами для получения более полного представления о стойкости НЦ. При таком подходе различные методы дополняют друг друга, и это позволяет обеспечивать точную информацию о стойкости исследуемых образцов.

Так в работе [28] авторы изучали влияние условий хранения НЦ на ее термическую стабильность с использованием калориметра теплового потока. Всесторонний анализ, проведенный в работе [28], показал, что сухая среда и несколько циклов добавления воды в условиях поврежденной упаковки не способствуют безопасному хранению, в то время как увеличение содержания влаги снижает термическую опасность НЦ. На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что продолжительное время сушки увеличивает термическую опасность НЦ, а повышенное содержание влаги увеличивает их термическую стабильность.

Поскольку чистые НЦ нестабильны, они смешиваются с различными увлажнителями для безопасного практического хранения и применения. Термическая стабильность увлажненных НЦ исследовалась авторами [29] с помощью методов ТГА. Исследования проводили в атмосфере воздуха и в атмосфере азота с разными скоростями нагрева. Для оценки термической стабильности и пожарной безопасности были отобраны три типичных образца: смесь НЦ с 30 мас.% воды, смесь НЦ с 30 мас.% этанола и чистые НЦ.

Предварительно с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (Scanning Electron Microscopy – SEM) авторы показали, что вода и этанол не влияют на микроструктуру НЦ (рис. 1).

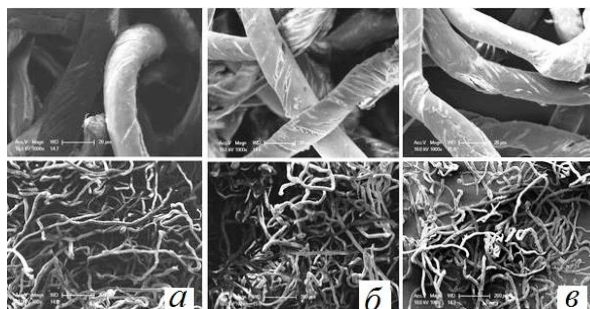


Рис. 1. Микроструктура исследуемых образцов: а – смесь НЦ с 30 мас.% воды; б – смесь НЦ с 30 мас.% этанола; в – чистые НЦ [33]

Fig. 1. Microstructure of test samples: а – NC mixed with 30 wt.% water; б – NC mixed with 30 wt.% ethanol; в – pure NC [33]

Авторы использовали ТГА для оценки влияния увлажнителей на температуру разложения НЦ (табл. 1).

Таблица 1

Результаты ТГА образцов НЦ [33] (скорость нагрева 5 °С/мин)

Table 1 Results of TGA of NC samples [33] (heating rate 5 °C/min)

Параметр	Условия анализа	Смесь НЦ с 30 мас.% воды	Смесь НЦ с 30 мас.% этанола	Чистые НЦ
Температура начала разложения, °С	В среде азота	170,9	180,3	166,1
	На воздухе	166,8	173,5	165,4
Температура интенсивного разложения, °С	В среде азота	202,5	202,6	199,2
	На воздухе	199,2	201,0	198,5
Скорость разложения при T = 210 °С, dw/dT, %/°С	В среде азота	1,0168	1,1216	1,1132
	На воздухе	1,0256	1,0337	1,0968

Экспериментальными работами показано, что температура начала разложения в среде азота составляет 170,9 °С для смеси образца НЦ с водой в сравнении с температурой 166,1 °С для чистого образца НЦ. Далее значения температуры интенсивного разложения смещаются в более высокотемпературную область. Скорость разложения для смеси образца НЦ с водой при температуре 210 °С ниже в сравнении со скоростью разложения чистого образца НЦ.

Обработка экспериментальных кривых ТГА показала, что при температуре 210 °С термическая стабильность трех образцов удовлетворяет неравенствам: смесь НЦ с 30 мас.% воды > смесь НЦ с 30 мас.% этанола > чистые НЦ.

Влияние содержания нитратных групп на стойкость НЦ изучалось авторами [30, 31]. В работе [30] термическая стабильность четырех образцов НЦ, содержащих различное количество нитратных групп (массовая доля азота 12,5; 12,9; 13,5 и 13,9 %), была определена методами ДСК, одновременного ТГА и ДТА анализов. Критерием термической стабильности была температура разложения образцов. Результаты ТГА-ДТА показали, что основная термическая деструкция НЦ происходит в диапазоне температур 192-209 °С. С ростом содержания азота в НЦ температура интенсивного разложения уменьшалась следующим образом 205,0; 203,8; 201,5 и 200,5 °С, соответственно.

При проведении испытаний методом ДСК было подтверждено влияние скорости нагрева (5, 10, 15 и 20 °С/мин) на поведение НЦ. Температура интенсивного разложения при таком увеличении скорости нагрева составляет 200,5; 204; 212 и 217 °С соответственно. Кроме того, из данных ДСК был получен такой параметр, как энергия активации (156,8 кДж/моль по методу ASTM и 154 кДж/моль по методу Ozawa), позволивший рассчитать период полураспада, равный приблизительно 5 годам при 50 °С.

Повышенное внимание в последние годы уделяется поиску новых эффективных стабилизаторов для НЦ-содержащих составов. Источником негативного влияния на загрязнение окружающей среды и здоровье специалистов, работающих с топливными составами, являются нитрозо-соединения. Это канцерогенные продукты, образующиеся в результате разложения стабилизированных НЦ. Вредные воздействия, наблюдаемые при использовании традиционных стабилизаторов, уже давно мотивируют их замену менее токсичными соединениями.

Так в работе [18] авторы оценивают целесообразность замены дифениламина натуральным продуктом куркумина (рис. 2) в качестве стабилизатора в образцах высокоэнергетических материалов на основе НЦ.

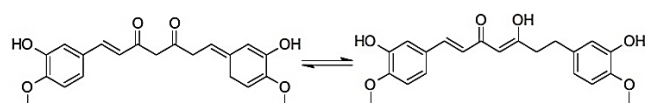


Рис. 2. Таутомеры куркумина в кето- и енольной формах
Fig. 2. Curcumin tautomers in keto- and enolic forms

Использование натуральных продуктов в качестве стабилизаторов связано с концепцией «зеленых» (экологических) стабилизаторов, которые становятся все более распространенными в области энергетических материалов, поскольку в последние годы большое внимание уделяется решению экологических задач. «Зеленый» стабилизатор должен отвечать определенным требованиям, в том числе иметь такую же или более высокую эффективность по сравнению с традиционными стабилизаторами. Одним из важнейших требований является химическая стойкость НЦ с использованием новых стабилизаторов.

Также авторами был разработан метод анализа по ВЭЖХ для идентификации и характеристики этого нового стабилизатора в одноосновном топливе. Было показано, что этот метод эффективен, точен и адекватен критериям стабильности, особенно из-за уменьшения концентрации стабилизатора после искусственного старения. Полученные авторами результаты работы [18] позволили сказать, что куркумин работает аналогично или даже лучше, чем ДФА, что подтверждено положительными результатами как тестов с использованием современных физико-химических методов анализа (изотермическая микрокалориметрия, термический анализ по ДСК и ТГА), так и наиболее традиционными протоколами испытаний на стабильность (проба Абея, тест Бергмана-Юнка).

На рис. 3 показана потеря массы двух образцов, проанализированных изотермически (температура 145 °С) с течением времени. Очевидно, что образец НЦ, стабилизированный ДФА, со временем теряет большую массу, чем образец, стабилизированный куркумином. Это говорит о том, что куркумин замедляет скорость разложения и обеспечивает хорошую термическую стабильность НЦ.

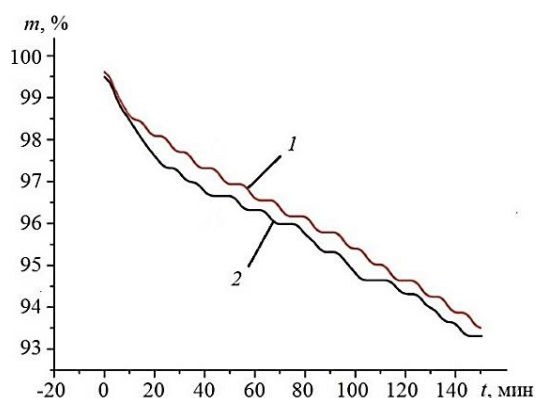


Рис. 3. Изотермический ТГА-анализ образцов при температуре 145 °С: 1 – смесь НЦ с ДФА; 2 – смесь НЦ с куркумином [21]

Fig. 3. Isothermal TGA of samples at 145 °C: 1 – mixed NC/diphenylamine; 2 – mixed NC/ curcumin [21]

В работах [10, 25] авторы исследовали стабилизирующее действие на НЦ двух органосольвентных лигнинов на основе алеппской сосны (АС), эвкалипта шарового (ЭШ) и крафт-лигнинов, что также связано с концепцией «зеленых» стабилизаторов. В работе [10] для этой цели были также проведены испытания на стабильность и кинетическое моделирование: чистых НЦ и смеси НЦ с использованием различных стабилизаторов в количестве 3% (смесь НЦ с ДФА, смесь НЦ с АС, смесь НЦ с ЭШ). Для проверки совместимости этих потенциальных стабилизаторов с НЦ были использованы ИК-Фурье спектроскопия, ДСК, испытания на стойкость по Бергману-Юнку и по VST. Все полученные результаты показали, что подготовленные смеси НЦ с лигнинами стабильны.

На рис. 4 показаны ИК спектры для исследуемых образцов при температуре окружающей среды с органосольвентными лигнинами. Заметно, что характерные пики чистых НЦ заметны и для образцов с лигнинами без отсутствия сдвига или расширения характерных полос или образования новых пиков. Эти результаты демонстрируют отсутствие изменений химической структуры НЦ, содержащих новые стабилизаторы, и доказывают отсутствие каких-либо химических взаимодействий, подтверждая их хорошую совместимость.

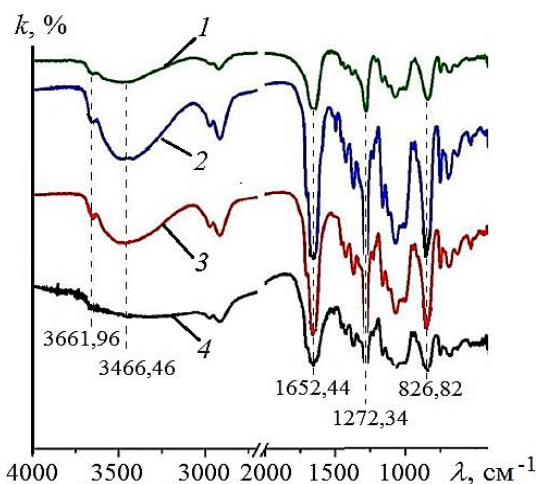


Рис. 4. ИК спектры образцов: 1 – чистые НЦ; 2 – смесь НЦ с ДФА; 3 – смесь НЦ с ЭШ; 4 – смесь НЦ с АС [10]; λ – волновое число

Fig. 4. IR spectra of samples: 1 – pure NC; 2 – mixed NC/diphenylamine; 3 – mixed NC/Eucalyptus globulus-based organosolv lignin; 4 – mixed NC/Aleppo pine-based organosolv lignin [10]; λ – wave number

На рис. 5 показаны результаты, где на кривой тепловыделения наблюдается разложение с экзотермическим пиком при температуре 192,8 °С. Аналогичное поведение отмечено для смесей НЦ с

ДФА, НЦ с АС и НЦ с ЭШ с максимальной температурой разложения, превышающей температуру разложения чистых НЦ на 1,1 °С, 0,3 °С и 0,1 °С соответственно. Данные результаты доказывают, что все смеси совместимы с чистыми НЦ, поскольку отклонения пиков не превышают 4 °С.

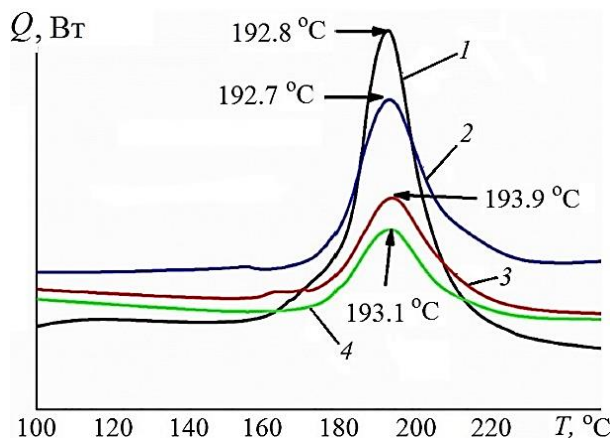


Рис. 5. Кривые ДСК образцов при скорости нагрева 2 °С/мин [10]: 1 – чистые НЦ; 2 – смесь НЦ с ЭШ; 3 – смесь НЦ с ДФА; 4 – смесь НЦ с АС; Q – тепловой поток

Fig. 5. DSC curves of samples at 2 °С/min heating rate [10]: 1 – pure NC; 2 – mixed NC/Eucalyptus globulus-based organosolv lignin; 3 – mixed NC/diphenylamine; 4 – mixed NC/Aleppo pine-based organosolv lignin; Q – heat flow

Определенные значения газовой выделения смесей НЦ с лигнинами приведены на рис. 6. Объем газа на единицу массы является одним из основных критериев для оценки термической стабильности составов на основе НЦ, где наименьший объем газа связан с лучшей стабильностью. Согласно стандартам, все смеси стабильны, так как определенные объемы были ниже удельного значения – 2 мл/г. Кроме того, по общему объему газовой выделения (VST) лигнины с органическим растворителем, выделенные из хвойных и лиственных пород, показали лучшее стабилизирующее воздействие в сравнении с ДФА, а по объему поглощаемых оксидов азота (проба V&J) незначительно уступают ДФА. Если объем газовой выделения по методу VST для смесей НЦ с ДФА снижается с 1,65 мл/г до 1,1 мл/г (снижение газовой выделения на 33%), то газовой выделением НЦ с лигнинами снижается с 1,65 мл/г до 0,73-0,74 мл/г (снижение газовой выделения на 55-56%), что показывает эффективность лигнинов в качестве стабилизаторов для НЦ.

Также положительные результаты при определении стойкости получены и для крафт-лигнинов [25]. Эффективность лигнинов как стабилизаторов авторы объясняют способностью не только фиксировать оксиды азота, но также способностью вступать в реакцию со свободными радикалами и

промежуточными продуктами и ингибировать каталитический процесс разложения НЦ [24, 25].

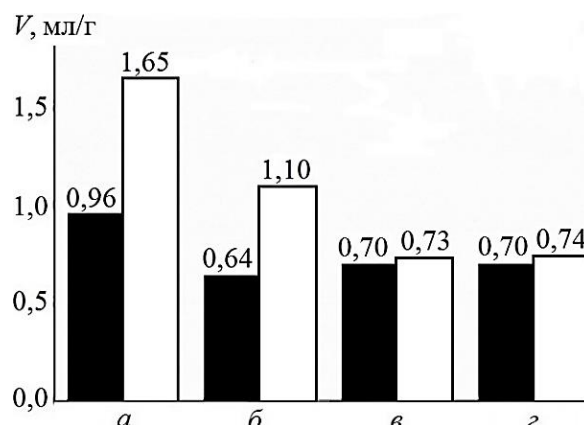


Рис. 6. Газовыделение чистых НЦ и образцов НЦ в смеси со стабилизаторами [10]: а – НЦ; б – НЦ+ДФА; в – НЦ+АС; г – НЦ+ЭШ; ■ – объем поглощаемых оксидов азота; □ – общий объем газовой выделения

Fig. 6. Gas-release of pure NC and mixed NC/stabilizers [10]: а – NC; б – mixed NC/diphenylamine; в – mixed NC/Aleppo pine-based organosolv lignin; г – mixed NC/Eucalyptus globulus-based organosolv lignin; ■ – volume of nitrogen oxides absorbed; □ – total gas release volume

Использование в качестве стабилизатора трифениламина (ТФА) рассматривалось авторами работы [31]. Поскольку в реакции с оксидами азота ТФА образует не нитрозо-, а нитропроизводные, ТФА лишен токсических свойств. Анализ термической стойкости проводили одновременно с ДСК и ТГА – исследованиями. Также проводили калориметрию теплового потока при температуре 90 °С (самая высокая температура, рекомендованная в стандарте STANAG 4582) продолжительностью 3,9 дня. Образец НЦ, содержащий ТФА, показал лучшие термические свойства и химическую стабильность по сравнению с образцами, содержащими другие стабилизаторы.

Здесь же [31] авторы рассматривали влияние содержания азота на термическую стойкость НЦ. Исследования показали, что образец НЦ с содержанием азота 13,3% характеризовался более быстро развивающимся термическим разложением, чем образцы НЦ, содержащие 12,2% и 12,9% азота. Показано, что с уменьшением содержания азота в НЦ максимальная температура разложения смещается в сторону более высоких температур (от 207,6 °С до 209,8 °С). По результатам ДСК и ТГА исследований были рассчитаны кинетические параметры термического разложения НЦ. Показано, что энергия активации процесса термического разложения меняется от 190 кДж/моль до 239 кДж/моль в зависимости от содержания азота в НЦ.

Для стабилизации высокоэнергетических материалов, в том числе и НЦ, используются соединения анилина. Так, в работе [27] исследовали влияние смесей НЦ с N-метил-4-нитроанилином, N-этил-4-нитроанилином, N-изопропил-4-нитро-

анилином, N-*n*-бутил-4-нитроанилином, добавленных в количестве 3% к НЦ. Влияние стабилизаторов на стойкость НЦ оценивали по приросту давления в зависимости от времени при нагреве в изотермическом режиме в области температур 378,15-398,15 К (рис. 7).

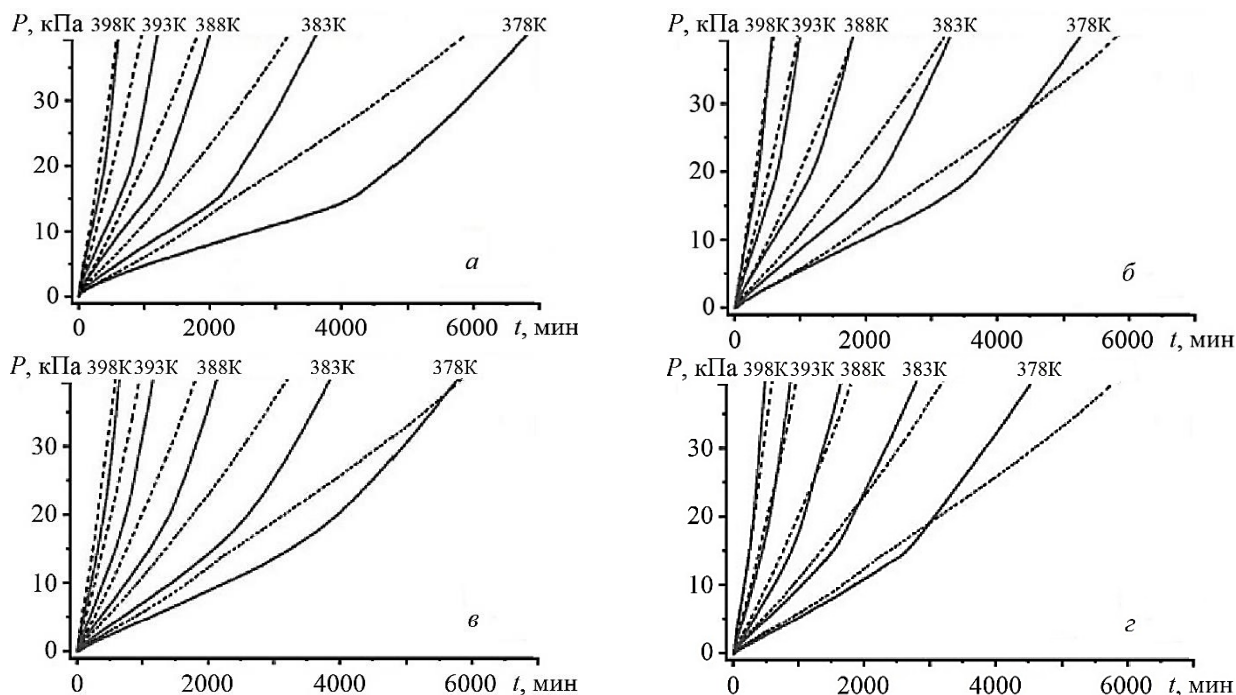


Рис. 7. Газовыделение чистых НЦ и смесей НЦ с соединениями анилина [31]: а – смесь НЦ с N-метил-4-нитроанилином; б – смесь НЦ с N-этил-4-нитроанилином; в – смесь НЦ с N-изопропил-4-нитроанилином; г – смесь НЦ с N-*n*-бутил-4-нитроанилином; — — смеси НЦ с соединениями анилина; ---- – чистые НЦ; P – давление
 Fig. 7. Gas-release of pure NC and mixed NC/aniline derivatives [31]: а – mixed NC/ N-methyl-4-nitroaniline; б – mixed NC/ N-ethyl-4-nitroaniline; в – mixed NC/ N-i-propyl-4-nitroaniline; г – mixed NC/ N-*n*-butyl-4-nitroaniline; — — mixed NC/aniline derivatives; ---- – pure NC; P – pressure

Таблица 2

Энергия активации термического распада НЦ и композиций НЦ/стабилизатор, изменение содержания стабилизатора
 Table 2 Activation energy of thermal decomposition of NC and compositions of NC/stabilizer, change in the content of the stabilizer

Образец	Степень разложения, %	Снижение стабилизатора, %	$E_{акт}$, кДж/моль (степень разложения, %)	Время достижения степени разложения 0,1% при T-298,15 К, годы
Чистые НЦ	0,1	–	144,7 (0,1-0,5)	10,6
	0,5	–	–	52,9
Смесь НЦ с N-метил-4-нитроанилином	0,1	17	192,9 (0,1-0,5)	24,9
	0,5	85	144,6 (0,5-1,0)	233,1
Смесь НЦ с N-этил-4-нитроанилином	0,1	28	153,3 (0,1-0,5)	11,2
	0,5	93	134,4 (0,5-1,0)	101,4
Смесь НЦ с N-изопропил-4-нитроанилином	0,1	25	147,4 (0,1-0,5)	16,7
	0,5	84	130,4 (0,5-1,0)	85,5
Смесь НЦ с N- <i>n</i> -бутил-4-нитроанилином	0,1	26	150,6 (0,1-0,5)	11,2
	0,5	90	136,8 (0,5-1,0)	77,6

Присутствие соединений анилина снижает давление выделяющихся газов. Для всех композиций НЦ/стабилизатор кривая «давление-время»

проходит ниже кривой газовыделения НЦ, снятой при той же температуре, что показывает их эффективность в качестве стабилизаторов для НЦ.

На всех кривых «давление-время» для композиций НЦ/стабилизатор отмечена была точка изменения кривизны, соответствующая степени разложения композиции 0,5%. Расчеты кинетических параметров распада показали, что энергия активации термического распада для образцов со стабилизаторами увеличивается до точки изменения кривизны относительно энергии активации НЦ и уменьшаются после точки изменения кривизны, то есть после степени распада 0,5% (табл. 2).

Дополнительно в работе [27] содержание стабилизаторов при различной степени разложения определяли количественно с использованием УФ-видимых спектров. Авторы показали, что с увеличением степени разложения наблюдается снижение содержания стабилизаторов в композиции и увеличение содержания продуктов взаимодействия. Проведенные авторами эксперименты позволили рассчитать время, необходимое для разложения композиций НЦ со стабилизаторами до степени разложения, равной 0,1%. Оно составило 24,9 года, 11,2 года, 16,7 лет и 11,2 года при температуре 298,15 К для композиций НЦ/*N*-метил-4-нитроанилин, НЦ/*N*-этил-4-нитроанилин, НЦ/*N*-изопропил-4-нитроанилин и НЦ/*N*-*n*-бутил-4-нитроанилин соответственно, что больше чем требуется для НЦ – 10,6 лет.

Также набором различных физико-химических методов авторами работы [26] исследовались стабилизаторы на основе анилина для оценки их эффективности в смеси с НЦ. В этой работе исследовали совместимость НЦ с двумя соединениями на основе анилина, а именно, *N*-(2-метоксиэтил)-*n*-нитроанилином, *N*-(2-ацетоксиэтил)-*n*-нитроанилином и их соответствующей эвтектикой *N*-(2-метоксиэтил)-*n*-нитроанилин/*N*-(2-ацетоксиэтил)-*n*-нитроанилин. Стойкость оценивали методами: ИК-Фурье спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии (X-ray diffraction – XRD), ДСК и вакуумным тестом на стабильность (VST). Дополнительно совместимость и термическая стабильность смесей НЦ были исследованы с использованием тестов Бергмана-Юнка. На основании полученных результатов проведено кинетическое моделирование процессов старения НЦ для прогнозирования сроков их хранения.

ИК-Фурье спектроскопия и XRD показали хорошие результаты по совместимости стабилизатора *N*-(2-метоксиэтил)-*n*-нитроанилина с НЦ, но указали на возможную степень несовместимости между *N*-(2-ацетоксиэтил)-*n*-нитроанилином и эвтектической смесью *N*-(2-метоксиэтил)-*n*-нитроанилин/*N*-(2-ацетоксиэтил)-*n*-нитроанилин с НЦ.

ДСК и VST – исследования подтвердили проблему совместимости *N*-(2-метоксиэтил)-*n*-нитроанилин/*N*-(2-ацетоксиэтил)-*n*-нитроанилина в смесях с НЦ. Было показано, что не все стабилизаторы на основе анилина могут быть введены в составы, несмотря на подтвержденный стабилизирующий потенциал некоторых из них.

Большой интерес в последнее время вызывает эвтектический состав бинарной смеси *N*-(2-метоксиэтил)-*n*-нитроанилин/ДФА. В работе [32] такая смесь исследовалась методами ИК-Фурье спектроскопии, XRD и ДСК, а также испытаниями по методу Бергмана-Юнка и вакуумной стабильности (VST). Из анализов ИК-Фурье спектроскопии, XRD и ДСК авторами сделан вывод о совместимости исследуемых стабилизаторов с НЦ. Полученные результаты показали, что эвтектический состав не обнаруживает проблем совместимости с НЦ.

На рис. 8 представлены дифрактограммы чистых НЦ и смесей НЦ со стабилизаторами. Из графика можно сделать вывод, что все характерные пики чистых НЦ наблюдаются и на дифрактограммах смесей НЦ со стабилизаторами. Расчетные данные кристалличности показали, что индекс кристалличности систем стабилизаторов с НЦ очень близок к таковому для чистых НЦ, что предполагает отсутствие проблем совместимости или других специфических взаимодействий между ними.

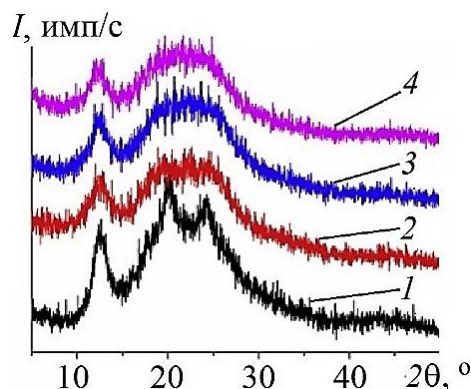


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых систем при температуре 298,15 К: 1 – чистые НЦ; 2 – смесь НЦ/*N*-(2-метоксиэтил)-*p*-нитроанилин; 3 – смесь НЦ/ДФА; 4 – смесь НЦ/*N*-(2-метоксиэтил)-*p*-нитроанилин/ДФА; 2θ – угол рассеяния

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of test systems at 298.15 K: 1 – pure NC; 2 – mixed NC/*N*-(2-methoxyethyl) -*p*-nitroaniline; 3 – mixed NC/DPA; 4 – mixed NC/*N*-(2-methoxyethyl)-*p*-nitroaniline/DPA; 2θ – scattering angle

Результаты испытаний по методу Бергмана-Юнка и VST показали, что эвтектическая смесь (ДФА/*N*-(2-метоксиэтил)-*n*-нитроанилин) дает лучший стабилизирующий эффект по сравне-

нию с НЦ, стабилизированного отдельными стабилизаторами. Также авторами было выполнено кинетическое моделирование по данным ДСК. Результаты показали, что НЦ, стабилизированный эвтектической смесью, имеет наивысшую энергию активации, что подтверждает результаты других испытаний на стабильность и обосновывает потенциал такого эвтектического состава, как эффективного стабилизатора НЦ. Кроме того, использование этой эвтектической системы с НЦ позволяет снизить содержание ДФА и, как следствие, уменьшить количество выделяемых токсичных канцерогенных веществ.

Для полного описания свойств НЦ из альтернативного растительного сырья, выращенного в России, была определена химическая стойкость экспериментальных образцов НЦ [4, 33]. Были описаны два метода, с учетом имеющейся инструментальной базы и небольшого количества имеющихся экспериментальных образцов.

Первый метод заключается в измерении количества выделившегося оксида азота (II), ампульно-хроматографическим методом – АХМ [34, 35]. Критерием стойкости в указанном методе является количество оксида азота (II), выделяющееся из 1 г НЦ при нагревании образца при температуре 90 °С в течение 8 сут (192 ч). Это количество должно соответствовать действующему в РФ нормативу, рекомендованному для стандартных НЦ (на основе хлопковой целлюлозы) – не более 2,5 см³/г NO.

Во втором методе [36] предложено использовать специальное оборудование – измерительно-вычислительный комплекс «Вулкан», для контроля за термическим разложением НЦ по объему выделяющихся газов при температуре 110 °С в течение 7 ч. В данном методе критерием является величина давления, развивающегося в замкнутом объеме реакционной ячейки, которая не должна превышать 250 мм рт.ст. [36]. Поскольку основную опасность при разложении НЦ представляет автокаталитический участок разложения, стойкость НЦ в данном методе рассматривается с точки зрения продолжительности индукционного периода до стадии резкого ускорения газовой выделения.

Эти методы позволяют оценивать химическую стойкость НЦ по объему выделяющихся газов при их термическом разложении и требуют небольшого количества образца, что является несомненным плюсом при анализе новых экспериментальных образцов, получаемых в ограниченном количестве. Методы отличаются продолжительностью анализа. Если анализ по второму методу выполняется в течение одного рабочего дня, то метод

АХМ выполняется хоть и более продолжительное время, но при более низкой температуре и, соответственно, в более безопасных условиях.

Применение двух способов определения стойкости гарантирует достоверность получаемых результатов по стойкости НЦ, полученных на основе альтернативных источников сырья.

Представленный в статье обзор показывает большой набор методик оценки химической стойкости НЦ, существующих в мировой практике. Для ряда методик необходимо достаточно большое количество образца для анализа: до 5-10 г НЦ, время анализа может составлять до нескольких суток. Существуют методики, где достаточно для анализа несколько миллиграмм и продолжительность анализа составит несколько минут. Некоторые методы могут быть использованы для анализа производственных образцов, другие могут применяться для анализа образцов, получаемых в лабораторных условиях в ограниченном количестве. Повышенные температуры позволяют провести испытания за небольшой промежуток времени. Испытания при более низких температурах соответственно требуют больше времени, но при этом они более близки к температурам реального хранения взрывчатых веществ. В зависимости от поставленных задач исследователи могут применять различные инструментальные методы, условия испытания и критерии стойкости.

Детальное понимание химической стойкости НЦ является основной предпосылкой для обеспечения необходимого уровня требуемых характеристик составов на их основе на протяжении всего жизненного цикла изделий. Положительный тест на стойкость и совместимость с другими компонентами является доказательством того, что НЦ и составы на их основе могут применяться в боеприпасах, и, кроме того, гарантирует безопасность хранения и эксплуатации.

В основе этого изучения лежит развитие и применение надежной аналитической методологии для понимания реакций старения материала. При необходимости получения экспресс-результатов по стойкости, например, при отработке технологии получения НЦ, может быть достаточно одного из методов оценки, быстрого, надежного и удобного в применении. При необходимости решения вопроса о гарантийных сроках хранения и эксплуатации полная аналитическая характеристика материала обычно требует сочетания различных аналитических методов, результаты которых должны быть подвергнуты критическому анализу. Как правило, надежная оценка стойкости НЦ, как взрывчатого

материала (или надежная оценка совместимости контактирующих с ним компонентов), требует всестороннего изучения и, конечно, тщательной хорошо продуманной стратегии тестирования, состоящей из нескольких методик, анализирующих различные эффекты старения. Например, если очень эффективный стабилизатор используется в порохе или в топливе, снижение содержания стабилизатора, вызванное старением, будет преобладать над снижением массы НЦ и выделением газообразных продуктов разложения. Однако, если этот стабилизатор заменить на менее эффективный, скорость снижения содержания стабилизатора будет уменьшаться, тогда как количество газообразных продуктов разложения, как и скорость разложения НЦ увеличатся.

Представленный материал предлагает краткий обзор современных методов исследований, направленных на понимание процессов стабильности и старения НЦ, а также определения времени безопасного хранения и эксплуатации. Описанные методы дают полезную информацию, которая может помочь в оценке стабильности и старения НЦ.

ВЫВОДЫ

Химическая стойкость НЦ является основной характеристикой, обеспечивающей ее безопасное хранение в течение гарантийных сроков. Все методы контроля стойкости как самой НЦ, так и композиций на ее основе, базируются на определении скорости распада НЦ при их термическом разложении. Для контроля скорости распада выбирается параметр, сопровождающий разложение.

Повышение химической стойкости НЦ и составов на ее основе возможно путем введения

стабилизаторов, обладающих способностью связывать кислотные продукты разложения НЦ. Приведены положительные результаты по повышению химической стойкости НЦ с соединениями ряда анилина. Экспериментально обоснован расчет времени, необходимого для разложения композиций НЦ со стабилизаторами до степени разложения 0,1%, а именно при температуре 298,15 К для композиций НЦ/Н-метил-4-нитроанилин, НЦ/Н-этил-4-нитроанилин, НЦ/Н-изопропил-4-нитроанилин и НЦ/Н-*n*-бутил-4-нитроанилин время составило 24,9 г., 11,2 г., 16,7 лет и 11,2 г. соответственно, что больше чем требуется для НЦ – 10,6 лет. Рассматривается возможность использования «зеленых» стабилизаторов на основе куркумина и природных лигнинов.

Предложены методы определения химической стойкости для образцов НЦ из альтернативных источников целлюлозы: АХМ с длительным временем выполнения 8 сут, но в безопасном исполнении, и с использованием измерительно-вычислительного комплекса «Вулкан» в течение 7 ч. Оба метода позволяют провести анализ при ограниченной массе экспериментальных образцов НЦ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00699.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 20-03-00699.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павловец Г.Я., Косточко А.В., Валишина З.Т., Мелешко В.Ю., Грек А.А. Источники сырья для производства порохов и баллистических твердых топлив. Сб. тр. X Всеросс. конф. «Внутрикамерные процессы и горение в установках на твердом топливе и ствольных системах» 17-19 марта 2020. Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН. 2020. 3. С. 247-253.
2. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив. Т. 2. М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова. 2011. 551 с.
3. Мелешко В.Ю., Павловец Г.Я., Горбачев В.А., Гладышев А.И. Направления решения проблемы сырьевого обеспечения производства нитроцеллюлозных порохов и баллистических твердых топлив. *Изв. РАРАН*. 2020. № 4. С. 111-116.

REFERENCES

1. Pavlovets G.Ya., Kostochko A.V., Valishina Z.T., Meleshko V.Yu., Grek A.A. Raw sources for the manufacture of gun propellants and ballistic solid propellants. Proceedings of the Xth All-Russian Conference on Intrachamber Processes and Combustion in Solid Propulsions and Barrelled Systems (ICOC'2020) (17-19 March 2020, Russia, Izhevsk). Izhevsk: UdmFITs UrO RAN. 2020. 3. P. 247-253 (in Russian).
2. Zhegrov E.F., Milekhin Yu.M., Berkovskaya E.V. Chemistry and Engineering of Ballistic Gun Propellants, Solid Rocket and Specialty Propellants. V. 2. M.: RITs MGUP im. I. Fedorov. 2011. 551 p. (in Russian).
3. Meleshko V.Yu., Pavlovets G.Ya., Grobachev V.A., Gladyshev A.I. Directions in solving the problem of resource supply for the manufacture of NC-based gun propellants and ballistic solid propellants. *Izv. RARAN*. 2020. N 4. P. 111-116 (in Russian).

4. Сакович Г.В., Будаева В.В., Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Бычин Н.В., Вдовина Н.П., Будаев И.А., Люханова И.В., Алешина Л.А. Нитраты целлюлозы из двух форм российского мискантуса. *Боенприсасы*. 2021. № 2. С. 5-14.
5. Chen L., Cao X., Gao J., He W., Liu J., Wang Y., Zhou X., Shen J., Wang B., He Y., Tan D. Nitrated bacterial cellulose-based energetic nanocomposites as propellants and explosives for military applications. *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4(2). P. 1906-1915. DOI: 10.1021/acsnm.0c03263.
6. Питеркин Р.Н., Просвирин Р.Ш., Петров Е.А. Технология нитроэфиров и нитросодержащих промышленных взрывчатых веществ. Бийск: АлтГТУ им. И.И. Ползунова. 2012. С. 252-258.
7. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука. 1996. С. 92-95.
8. Elbasuney S., Fahd A., Mostafa H.E., Mostafa S.F., Sadek R. Chemical stability, thermal behavior, and life assessment of extruded modified double-base propellants. *Defence Technology*. 2018. V. 14(1). P. 70-76. DOI: 10.1016/j.dt.2017.11.003.
9. Романова С.М., Фатыхова Л.А. Исследование реакций взаимодействия азотнокислых эфиров целлюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 30-34. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6313.
10. Cherif M.F., Trache D., Benaliouche F., Tarchoun A.F., Chelouche S., Mezroua A. Organosolv lignins as new stabilizers for cellulose nitrate: thermal behavior and stability assessment. *Internat. J. Biolog. Macromol.* 2020. V. 164. P. 794-807. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.024.
11. Trache D., Tarchoun A.F. Analytical methods for stability assessment of nitrate esters-based propellants. *Critical Rev. Analyt. Chem.* 2019. V. 49(5). P. 1-24. DOI: 10.1080/10408347.2018.1540921.
12. Vogelsanger B. Chemical stability, compatibility and shelf life of explosives. *CHIMIA Internat. J. Chem.* 2004. V. 58(6). P. 401-408. DOI: 10.2533/00094290477677740.
13. Chai H., Duan Q., Cao H., Li M., Sun J. Effects of nitrogen content on pyrolysis behavior of nitrocellulose. *Fuel*. 2020. V. 264. N 116853. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116853.
14. Nguyen T.T., Phan D.N., Nguyen D.C., Do V.T., Bach L.G. The chemical compatibility and adhesion of energetic materials with several polymers and binders: an experimental study. *Polymers*. 2018. V. 10(12). N 1396. DOI: 10.3390/polym10121396.
15. Trewartha S., Shapter J., Gibson C.T., Mikajlo E., Jones A. Determination of deterrent profiles in nitrocellulose propellant grains using confocal raman microscopy. *PEP*. 2011. V. 36(5). P. 451-58. DOI: 10.1002/pep.201000081.
16. Lin C.P., Chang Y.M., Gupta J.P., Shu C.M. Comparisons of TGA and DSC approaches to evaluate nitrocellulose thermal degradation energy and stabilizer efficiencies. *Process Safety Environ. Protect.* 2010. V. 88(6). P. 413-419. DOI: 10.1016/j.psep.2010.07.004.
17. Myburgh A. Standardization on stanag test methods for ease of compatibility and thermal studies. *JTAN*. 2006. V. 85(1). P. 135-139. DOI: 10.1007/s10973-005-7357-5.
18. Rodrigues R.L.B., Buitrago P.A.G., Nakano N.L., Peixoto F.C., Lemos M.F., França T.C.C., Filho L.G.M. Can green nitrocellulose-based propellants be made through the replacement of diphenylamine by the natural product curcumin. *J. Energ. Mater.* 2022. V. 40(2). P. 218-241. DOI: 10.1080/07370652.2020.1859646.
4. Sakovich G.V., Budaeva V.V., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Zolotukhin V.N., Bychin N.V., Vdovina N.P., Budaev I.A., Lyukhanova I.V., Aleshina L.A. Cellulose nitrates from two varieties of Russian Miscanthus. *Boyepri-pasy*. 2021. N 2. P. 5-14 (in Russian).
5. Chen L., Cao X., Gao J., He W., Liu J., Wang Y., Zhou X., Shen J., Wang B., He Y., Tan D. Nitrated bacterial cellulose-based energetic nanocomposites as propellants and explosives for military applications. *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4(2). P. 1906-1915. DOI: 10.1021/acsnm.0c03263.
6. Piterkin R.N., Prosvirin R.Sh., Petrov E.A. A technology for nitro esters and industrial nitro explosives. Bysk: Polzunov AltSUT. 2012. P. 252-258 (in Russian).
7. Manelis G.B., Nazin G.M., Rubtsov Yu.I., Strunin V.A. Thermal decomposition and burning of explosives and gun propellants. M.: Nauka. 1996. P. 92-95 (in Russian).
8. Elbasuney S., Fahd A., Mostafa H.E., Mostafa S.F., Sadek R. Chemical stability, thermal behavior, and life assessment of extruded modified double-base propellants. *Defence Technology*. 2018. V. 14(1). P. 70-76. DOI: 10.1016/j.dt.2017.11.003.
9. Romanova S.M., Fatykhova L.A. Investigation of reactions of interaction of cellulose nitric esters with carboxylic acid chlorides. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 5. P. 30-34 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6313.
10. Cherif M.F., Trache D., Benaliouche F., Tarchoun A.F., Chelouche S., Mezroua A. Organosolv lignins as new stabilizers for cellulose nitrate: thermal behavior and stability assessment. *Internat. J. Biolog. Macromol.* 2020. V. 164. P. 794-807. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.024.
11. Trache D., Tarchoun A.F. Analytical methods for stability assessment of nitrate esters-based propellants. *Critical Rev. Analyt. Chem.* 2019. V. 49(5). P. 1-24. DOI: 10.1080/10408347.2018.1540921.
12. Vogelsanger B. Chemical stability, compatibility and shelf life of explosives. *CHIMIA Internat. J. Chem.* 2004. V. 58(6). P. 401-408. DOI: 10.2533/00094290477677740.
13. Chai H., Duan Q., Cao H., Li M., Sun J. Effects of nitrogen content on pyrolysis behavior of nitrocellulose. *Fuel*. 2020. V. 264. N 116853. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116853.
14. Nguyen T.T., Phan D.N., Nguyen D.C., Do V.T., Bach L.G. The chemical compatibility and adhesion of energetic materials with several polymers and binders: an experimental study. *Polymers*. 2018. V. 10(12). N 1396. DOI: 10.3390/polym10121396.
15. Trewartha S., Shapter J., Gibson C.T., Mikajlo E., Jones A. Determination of deterrent profiles in nitrocellulose propellant grains using confocal raman microscopy. *PEP*. 2011. V. 36(5). P. 451-58. DOI: 10.1002/pep.201000081.
16. Lin C.P., Chang Y.M., Gupta J.P., Shu C.M. Comparisons of TGA and DSC approaches to evaluate nitrocellulose thermal degradation energy and stabilizer efficiencies. *Process Safety Environ. Protect.* 2010. V. 88(6). P. 413-419. DOI: 10.1016/j.psep.2010.07.004.
17. Myburgh A. Standardization on stanag test methods for ease of compatibility and thermal studies. *JTAN*. 2006. V. 85(1). P. 135-139. DOI: 10.1007/s10973-005-7357-5.
18. Rodrigues R.L.B., Buitrago P.A.G., Nakano N.L., Peixoto F.C., Lemos M.F., França T.C.C., Filho L.G.M. Can green nitrocellulose-based propellants be made through the replacement of diphenylamine by the natural product curcumin. *J. Energ. Mater.* 2022. V. 40(2). P. 218-241. DOI: 10.1080/07370652.2020.1859646.

19. **Chu Y.C., Tsai F.C., Chen W.T., Tsai L.C., Shu C.M., Lin C.P.** Thermal stability determination, anti-biodegradation, and thermal degradation of nitrocellulose with various nitrogen content by DSC and FT-IR. *Adv. Mater. Res.* 2011. V. 189. P. 1417-1420. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.189-193.1417.
20. **Zeman S., Elbeih A., Yan Q.L.** Notes on the use of the vacuum stability test in the study of initiation reactivity of attractive cyclic nitramines in the C4 matrix. *JTAN.* 2013. V. 112(3). P. 1433-1437. DOI: 10.1007/s10973-012-2710-y.
21. **Chovancova M., Zeman S.** Study of initiation reactivity of some plastic explosives by vacuum stability test and non-isothermal differential thermal analysis. *Thermochim. Acta.* 2007. V. 460(1-2). P. 67-76. DOI: 10.1016/j.tca.2007.05.018.
22. **Fidanovski B.M., Dimić M., Milojković A., Rodić V.** Determination of chemical stability of propellants using the vacuum stability test method. *Sci. Tech. Rev.* 2016. V. 66 (1). P. 18-22. DOI: 10.5937/STR1601018F.
23. **Elbeih A., Abd-Elghany M., Elshenawy T.** Application of vacuum stability test to determine thermal decomposition kinetics of nitramines bonded by polyurethane matrix. *Acta Astronautica.* 2017. V. 132. P. 124-130. DOI: 10.1016/j.actaastro.2016.12.024.
24. **Trache D., Tarchoun A.F.** Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: A state-of-the-art review. *JMSC.* 2018. V. 53(1). P. 100-123. DOI: 10.1007/s10853-017-1474-y.
25. **Trache D., Tarchoun A.F.** Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: A state-of-the-art review. *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53(1). P. 100-123. DOI: 10.1007/s10853-017-1474-y.
26. **Chelouche S., Trache D., Tarchoun A.F., Khimeche K., Mezroua A.** Compatibility of nitrocellulose with aniline-based compounds and their eutectic mixtures. *JTAN.* 2020. V. 141(2). P. 941-955. DOI: 10.1007/s10973-019-09048-0.
27. **Luo L., Jin B., Chai Z., Huang Q., Chu S., Peng R.** The effects of aniline stabilizers on nitrocellulose based on isothermal thermal decomposition. *PEP.* 2020. Vol. 45(6). P. 880-888. DOI: 10.1002/prep.201900390.
28. **Chai H., Duan Q., Cao H., Li M., Qi K., Sun J., Yang X.** Experimental study on the effect of storage conditions on thermal stability of nitrocellulose. *Appl. Therm. Eng.* 2020. V. 180. N 115871. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115871.
29. **Wei R., He Y., Zhang Z., He J., Yuen R., Wang J.** Effect of different humectants on the thermal stability and fire hazard of nitrocellulose. *JTAN.* 2018. V. 133(3). P. 1291-1307. DOI: 10.1007/s10973-018-7235-6.
30. **Pourmortazavi S.M., Hosseini S.G., Rahimi-Nasrabadi M., Hajimirsadeghi S.S., Momenian H.** Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose. *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 162(2-3). P. 1141-1144. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.
31. **Cieślak K., Gańczyk-Specjalska K., Drożdżewska-Szymańska K., Uszyński M.** Effect of stabilizers and nitrogen content on thermal properties of nitrocellulose granules. *JTAN.* 2021. V. 143(5). P. 3459-3470. DOI: 10.1007/s10973-020-09304-8.
32. **Chelouche S., Trache D., Tarchoun A.F., Khimeche K.** Effect of organic eutectic on nitrocellulose stability during artificial aging. *J. Energ. Mater.* 2019. V. 37(4). P. 387-406. DOI: 10.1080/07370652.2019.1621407.
19. **Chu Y.C., Tsai F.C., Chen W.T., Tsai L.C., Shu C.M., Lin C.P.** Thermal stability determination, anti-biodegradation, and thermal degradation of nitrocellulose with various nitrogen content by DSC and FT-IR. *Adv. Mater. Res.* 2011. V. 189. P. 1417-1420. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.189-193.1417.
20. **Zeman S., Elbeih A., Yan Q.L.** Notes on the use of the vacuum stability test in the study of initiation reactivity of attractive cyclic nitramines in the C4 matrix. *JTAN.* 2013. V. 112(3). P. 1433-1437. DOI: 10.1007/s10973-012-2710-y.
21. **Chovancova M., Zeman S.** Study of initiation reactivity of some plastic explosives by vacuum stability test and non-isothermal differential thermal analysis. *Thermochim. Acta.* 2007. V. 460(1-2). P. 67-76. DOI: 10.1016/j.tca.2007.05.018.
22. **Fidanovski B.M., Dimić M., Milojković A., Rodić V.** Determination of chemical stability of propellants using the vacuum stability test method. *Sci. Tech. Rev.* 2016. V. 66 (1). P. 18-22. DOI: 10.5937/STR1601018F.
23. **Elbeih A., Abd-Elghany M., Elshenawy T.** Application of vacuum stability test to determine thermal decomposition kinetics of nitramines bonded by polyurethane matrix. *Acta Astronautica.* 2017. V. 132. P. 124-130. DOI: 10.1016/j.actaastro.2016.12.024.
24. **Trache D., Tarchoun A.F.** Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: A state-of-the-art review. *JMSC.* 2018. V. 53(1). P. 100-123. DOI: 10.1007/s10853-017-1474-y.
25. **Trache D., Tarchoun A.F.** Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: A state-of-the-art review. *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53(1). P. 100-123. DOI: 10.1007/s10853-017-1474-y.
26. **Chelouche S., Trache D., Tarchoun A.F., Khimeche K., Mezroua A.** Compatibility of nitrocellulose with aniline-based compounds and their eutectic mixtures. *JTAN.* 2020. V. 141(2). P. 941-955. DOI: 10.1007/s10973-019-09048-0.
27. **Luo L., Jin B., Chai Z., Huang Q., Chu S., Peng R.** The effects of aniline stabilizers on nitrocellulose based on isothermal thermal decomposition. *PEP.* 2020. V. 45(6). P. 880-888. DOI: 10.1002/prep.201900390.
28. **Chai H., Duan Q., Cao H., Li M., Qi K., Sun J., Yang X.** Experimental study on the effect of storage conditions on thermal stability of nitrocellulose. *Appl. Therm. Eng.* 2020. V. 180. N 115871. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115871.
29. **Wei R., He Y., Zhang Z., He J., Yuen R., Wang J.** Effect of different humectants on the thermal stability and fire hazard of nitrocellulose. *JTAN.* 2018. V. 133(3). P. 1291-1307. DOI: 10.1007/s10973-018-7235-6.
30. **Pourmortazavi S.M., Hosseini S.G., Rahimi-Nasrabadi M., Hajimirsadeghi S.S., Momenian H.** Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose. *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 162(2-3). P. 1141-1144. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.
31. **Cieślak K., Gańczyk-Specjalska K., Drożdżewska-Szymańska K., Uszyński M.** Effect of stabilizers and nitrogen content on thermal properties of nitrocellulose granules. *JTAN.* 2021. V. 143(5). P. 3459-3470. DOI: 10.1007/s10973-020-09304-8.
32. **Chelouche S., Trache D., Tarchoun A.F., Khimeche K.** Effect of organic eutectic on nitrocellulose stability during artificial aging. *J. Energ. Mater.* 2019. V. 37(4). P. 387-406. DOI: 10.1080/07370652.2019.1621407.

33. **Корчагина А.А., Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Люханова И.В., Алешина Л.А., Будаев И.А., Вдовина Н.П., Бычин Н.В., Сакович Г.В.** Новые нитраты целлюлозы: синтез и характеристика. *Бутлеров. сообщ.* 2021. Т. 67. № 9. С. 81-85. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-67-9-81.
34. **Вдовина Н.П., Будаева В.В., Якушева А.А.** Определение химической стойкости нитроцеллюлозы ампульно-хроматографическим методом. *Ползунов. вестн.* 2013. № 3. С. 220-224.
35. **Будаев И.А., Вдовина Н.П.** Применение хроматографического метода анализа для определения химической стойкости нитроцеллюлозы. Сб. докл. XIII Всеросс. науч.-практ. конф. студ., асп. и молод. уч. с междунар. участ. «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности». Бийск: Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. 2020. С. 183-186.
36. **Будаев И.А., Вдовина Н.П., Корчагина А.А.** Стабильность новых нитратов целлюлозы. Сб. докл. XV Всеросс. науч.-практ. конф. студ., асп. и молод. уч. с междунар. участ. «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности». Бийск: Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. 2022. С. 110-114.
33. **Korchagina A.A., Budaeva V.V., Gismatulina Yu.A., Zolotukhin V.N., Lyukhanova I.V., Aleshina L.A., Budaev I.A., Vdovina N.P., Bychin N.V., Sakovich G.V.** New cellulose nitrates: synthesis and characterization. *Butlerov Commun.* 2021. V. 67. N 9. P. 81-85 (in Russian). DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-67-9-81.
34. **Vdovina N.P., Budaeva V.V., Yakusheva A.A.** Nitrocellulose chemical stability measurement by ampule-chromatographic method. *Polzunov. Vestn.* 2013. N 3. P. 220-224 (in Russian).
35. **Budaev I.A., Vdovina N.P.** Application of chromatographic analytical method for nitrocellulose chemical stability measurement. Proceedings of XIII All-Russian Scientific-Practical Conference on Technologies and Equipment of Chemical, Biotechnological and Food Industries for Students, Postgraduates and Young Scientists with international participants. Biysk: BTI. 2020. P. 183-186 (in Russian).
36. **Budaev I.A., Vdovina N.P., Korchagina A.A.** Stability of new cellulose nitrates. Proceedings of XV All-Russian Scientific-Practical Conference on Technologies and Equipment of Chemical, Biotechnological and Food Industries for Students, Postgraduates and Young Scientists with international participants. Biysk: BTI. 2022. P. 110-114 (in Russian).

Поступила в редакцию 13.09.2022

Принята к опубликованию 20.02.2023

Received 13.09.2022

Accepted 20.02.2023