

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ СИНТЕЗА КОЛЛОКСИЛИНА «Н» ИЗ МИСКАНТУСА

А.А. Корчагина, Ю.А. Гисматулина, А.А. Кухленко

В работе представлены результаты исследования влияния состава кислотной смеси, модуля, температуры и продолжительности нитрования на основные свойства нитратов целлюлозы из отечественного легковозобновляемого нетрадиционного сырья – мискантуса. На основе серии экспериментов построены экспериментально-статистические модели, позволяющие прогнозировать основные свойства нитратов целлюлозы от состава кислотной смеси и режимных параметров нитрования. Установлено, что наибольшее влияние на свойства полученных нитратов оказывают состав кислотной смеси и модуль. Изменение температуры нитрования в пределах 30-40 °С и продолжительности операции – 30-90 мин не влияет на качественные характеристики нитратов целлюлозы. На основе обработки экспериментальных данных определены оптимальные условия синтеза для получения коллоксилина «Н» из технической целлюлозы мискантуса: массовая доля воды в кислотной смеси – 14 %, модуль – 1:25, температура – 30-40 °С, продолжительность – 30-60 мин. В оптимальных условиях синтеза получены образцы нитратов целлюлозы, которые по основным свойствам соответствуют штатному коллоксилину «Н»: массовая доля азота – 12,05-12,25 %, вязкость – 9,0-15,0 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси не менее 98 %. Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что синтезированные продукты являются нитратами целлюлозы и по структуре соответствуют штатному коллоксилину «Н». Ампульно-хроматографическим методом установлена высокая химическая стойкость полученных нитратов.

Ключевые слова: мискантус, техническая целлюлоза, нитраты целлюлозы, оптимизация, математическая модель, ИК-спектроскопия, ампульно-хроматографический метод

ВВЕДЕНИЕ

Нитраты целлюлозы (НЦ) являются одними из важнейших производных целлюлозы, практическое применение которых чрезвычайно широко [1]. НЦ вследствие комплекса своих энергетических и физико-механических характеристик используются в качестве одного из основных компонентов порохов, являющихся пленкообразующим компонентом лаков, красок и нитроэмалей [2]. Кроме того, благодаря своим уникальным свойствам, НЦ применяются и в нетрадиционных наукоемких областях: для изготовления оптических прозрачных пленок, биологических индикаторов, полупроницаемых мембран, селективных сорбентов, нитролаков специального назначения и др. [3].

Отечественная и зарубежная технологии получения НЦ основаны исключительно на нитровании хлопковой и древесной целлюлоз серно-азотной кислотной смесью с различным соотношением компонентов и последующей высокотемпературной стабилизацией в различных средах [1, 2].

В настоящее время хлопок является дорогостоящим импортным сырьем, а производство древесной целлюлозы достигло критического уровня. Существующая проблема сырьевого обеспечения при производстве востребованных промышленностью марок НЦ требует поиска новых сырьевых источников для их получения [4]. Данная проблема может быть решена путем использования в качестве сырья травянистых растений: льна [5-8], пеньки [9, 10], эспарто [11], а также отходов агропромышленного комплекса – плодовых оболочек овса [12, 13] и древесных опилок [14].

Одним из таких легковозобновляемых нетрадиционных источников сырья выступает высокоэнергетическое растение – мискантус. Мискантус сорта Сорановский – новое для России быстрорастущее многолетнее растение, которое не предъявляет высоких требований к условиям выращивания и обеспечивает высокую урожайность биомассы. Мискантус сорта Сорановский со второго года высадки плантации способен в условиях Западной Сибири давать урожай сухой биомассы на уровне 10-15 т/га/год ежегодно в течение 15-

20 лет, что соответствует 4-6 т/га чистой целлюлозы. При этом, содержание целлюлозы в мискантусе составляет на уровне 40-44 % [15-16].

Таким образом, высокая урожайность и низкая себестоимость производства мискантуса позволяет рассматривать данную сельскохозяйственную культуру как перспективный источник технической целлюлозы, а получение различных продуктов из такой целлюлозы, в том числе НЦ, актуальным направлением в химической технологии.

Целью данной работы являлось определение оптимальных условий нитрования технической целлюлозы (ТЦ) мискантуса (М) для получения коллоксилина «Н».

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести эксперименты по синтезу НЦ из ТЦ М и выполнить их статистическую обработку.
2. Изучить свойства полученных образцов НЦ.
3. Определить оптимальные условия синтеза НЦ.
4. В оптимальных условиях синтеза получить опытные образцы НЦ и осуществить их высокотемпературную обработку в автоклаве для улучшения требуемых свойств НЦ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали ТЦ, выделенные азотнокислым способом из М на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН. Образцы НЦ получали путем обработки ТЦ М серно-азотной кислотной смесью (КС), используемой для изготовления нитроэфиров и нитроэфирсодержащих промышленных взрывчатых веществ [17]. Стабилизацию образцов НЦ осуществляли последовательной обработкой при повышенных температурах в кислой, щелочной и нейтральных средах. Высушенные при температуре (100 ± 5) °С образцы НЦ анализировали по стандартным методикам [18, 19], принятым в отрасли.

По опытным данным методом наименьших квадратов были построены экспериментально-статистические модели [20]. По результатам полученных моделей вычисляли оптимальные условия синтеза НЦ из ТЦ М методом приведенного градиента, с помощью пакета MS Excel.

ИК-спектры полученных образцов НЦ регистрировали на спектрометре «Инфралюм-801» (Россия) в диапазоне частот $4000-500 \text{ см}^{-1}$. Для

съемки спектров прессовали таблетки в соотношении НЦ:KBr = 1:150.

Химическую стойкость образцов НЦ определяли ампульно-хроматографическим методом [21]. Объем и состав выделившихся газов определяли на газовом хроматографе «Кристалл-2000М» (Йошкар-Ола, Россия) с детектором по теплопроводности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для промышленного производства коллоксилина «Н» рекомендуют использовать целлюлозу с массовой долей α -целлюлозы не менее 93 % и суммарным количеством нецеллюлозных компонентов не более 1,2 % [1]. Наиболее приемлемым для нетрадиционного сырья является сернокислотный способ этерификации НЦ с применением серно-азотной кислотной смеси $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Согласно литературным данным [22, 23], условия, необходимые для получения штатного коллоксилина «Н» следующие: состав кислотной смеси (КС): HNO_3 – 24-27 %, H_2SO_4 – 59-65 %, H_2O – 13-17 %, модуль – 1:25-1:30, температура – 25-40 °С, продолжительность – 30-60 мин. Штатный коллоксилин «Н», применяемый в оборонной промышленности, должен удовлетворять следующим требованиям: м. д. азота – 11,85-12,29 %, вязкость – 8,5-15,8 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – не менее 98 % [23, 24].

Выделенные на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН ТЦ из М (таблица 1), отличаются от рекомендованных тем, что они имеют высокую массовую долю α -целлюлозы – более 93 % с содержанием нецеллюлозных компонентов – в диапазоне 1,39-4,52 %. Завышенное содержание нецеллюлозных компонентов может быть скорректировано в сторону снижения лигнина на величину зольности, умноженной на коэффициент 0,82. Так как экспериментально установлено, что в остатке, образовавшемся после озоления, содержится 82 % кислотонерастворимого лигнина.

В соответствии с этим проведено нитрование ТЦ М-1 в условиях, близких к описанным. Нитрование проведено КС состава: HNO_3 – 26 %, H_2SO_4 – 60 %, H_2O – 14 % при модуле 1:25 и температуре (25 ± 5) °С в течение 30 мин.

Получен образец НЦ со следующими свойствами: м. д. азота 11,50 %, вязкость – 50 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 85 %, выход – 130 %.

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ СИНТЕЗА КОЛЛОКСИЛИНА «Н» ИЗ МИСКАНТУСА

Таблица 1 – Свойства ТЦ, выделенных из М азотнокислым способом на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН

Наименование образца	Массовая доля*, %				СП	Смачиваемость, г
	α-целлюлозы	остаточного лигнина	зола	пентозанов		
ТЦ М-1	93,6	1,74	1,04	1,74	840	90
ТЦ М-2	94,7	0,68	0,10	0,61	940	105
Примечание: СП – степень полимеризации						

Синтезированный образец является НЦ, т.к. на 100 % растворим в ацетоне и, согласно результатам ИК-спектроскопии, его спектр содержит характеристические частоты, отвечающие за колебания нитрогрупп: 1658, 1274, 820, 742 и 680 см⁻¹ [25, 26]. Однако, по основным свойствам полученный образец НЦ из ТЦ М-1 уступает штатному коллоксилину «Н», что может быть связано с более высоким содержанием не целлюлозных компонентов в исходном образце ТЦ М-1.

Поэтому для определения оптимальных условий нитрования была проведена серия экспериментов по получению образцов НЦ с варьированием состава КС, модуля, температуры и продолжительности нитрования, и оценено влияние условий нитрования на основные свойства НЦ.

На втором этапе исследований были проведены эксперименты с увеличением массовой доли (м. д.) воды в КС от 0 % до 16 % и модуля нитрования с 1:25 до 1:40 при температуре 30 °С в течение 30 мин. Все выполненные эксперименты были статистически обработаны.

По результатам опытов была построена однопараметрическая модель, описывающая свойства образцов НЦ из ТЦ М-1 от м. д. воды в КС при модуле нитрования 1:25:

$$M_a = -0,0128 \cdot x^2 + 0,1633 \cdot x + 12,228;$$

$$\mu = -2,165 \cdot x + 81,136;$$

$$P = 87,333 / (1 + \exp(-10,774 \cdot (x - 12,274))) + 4,667;$$

$$Y = -1,1003 \cdot x + 136,09,$$

где x – м. д. воды в КС, %; M_a – м. д. азота, %; μ – вязкость, мПа·с; P – растворимость, %; Y – выход, %.

Согласно результатам, представленным в таблице 2 и данным математической модели, при содержании воды в КС 14-16 % получены образцы НЦ, характеризующиеся следующими свойствами: м. д. азота – 11,47-12,13 %, вязкость – 37-48 мПа·с, растворимость – не менее 92 %, выход – 115-123 %.

Для расчета оптимальных условий нитрования в качестве параметра оптимизации рассматривали P . Задачу решали методом приведенного градиента при ограничениях, накладываемых на модель: $0 \leq x \leq 16$.

В результате решения задачи получено, что оптимальным условием является $x = 14$ %. Для данного значения x искомая величина P составляет 91 %. Остальные параметры имеют следующие значения: $M_a = 12,07$ %, $\mu = 51$ мПа·с, $Y = 121$ %.

Согласно литературным данным [2, 22], при увеличении модуля нитрования КС в процессе этерификации мало изменяется по составу. Благодаря избытку КС происходит ускорение процессов выравнивания концентрации КС в отдельных частях волокна за счет снижения окислительного и гидролитического воздействия, что в свою очередь может привести к получению более однородных по м.д. азота НЦ с хорошей растворимостью в спиртоэфирной смеси.

При увеличении модуля нитрования с 1:25 до 1:40 также было проведено исследование зависимости функций $M_a(x)$, $\mu(x)$, $P(x)$ и $Y(x)$. Уравнения математической модели были построены методом наименьших квадратов:

$$M_a = -0,0122 \cdot x^2 - 0,1619 \cdot x + 12,397;$$

$$\mu = -0,3642 \cdot x^2 + 2,33 \cdot x + 90,88;$$

$$P = 86,619 / (1 + \exp(-13,897 \cdot (x - 12,318))) + 8;$$

$$Y = -1,3665 \cdot x + 144,6.$$

С увеличением модуля нитрования наблюдается незначительное повышение м.д. азота в образцах НЦ, полученных нитрованием КС с м. д. воды 14-16 %: с 12,13 % до 12,20 % и с 11,47 % до 11,75 %. Вязкость и выход практически не изменяются.

Оптимальным условием для получения растворимых в спиртоэфирной смеси соединений будет $x = 14$ %. Для такого значения величина P составит 91 %. Остальные параметры будут иметь следующие значения: $M_a = 12,27$ %, $\mu = 52$ мПа·с, $Y = 125$ %.

Таким образом установлено, что для получения НЦ с растворимостью в спиртоэфирной смеси более 90 % необходимо вести нитрование КС с м. д. воды 14 % при модуле 1:25.

На следующем этапе были проведены эксперименты с повышением температуры нитрования с 20 °С до 40 °С. Обработку образцов ТЦ М-1 проводили КС с м. д. воды 14 % и модуле 1:25 в течение 30 мин (таблица 3).

Таблица 2 – Зависимость свойств образцов НЦ из ТЦ М-1 от м.д. в КС и модуля нитрования (температура 30 °С, продолжительность – 30 мин)

Наименование образца	м. д. воды в КС, %	Характеристики			
		м. д. азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спиртоэфирной смеси, %	Выход, %
модуль нитрования 1:25					
НЦМ-1	0	12,37	72	6	134
НЦМ-2	2	12,49	72	7	136
НЦМ-3	4	12,71	73	5	132
НЦМ-4	6	12,81	73	3	128
НЦМ-5	8	12,70	72	4	127
НЦМ-6	10	12,64	70	3	125
НЦМ-7	12	12,45	65	9	125
НЦМ-8	13	12,32	55	10	124
НЦМ-9	14	12,13	48	92	123
НЦМ-10	15	11,90	39	92	118
НЦМ-11	16	11,47	37	92	115
модуль нитрования 1:40					
НЦМ-12	0	12,46	96	6	144
НЦМ-13	2	12,63	92	8	146
НЦМ-14	4	12,81	88	8	135
НЦМ-15	6	12,94	90	4	138
НЦМ-16	8	12,83	85	12	130
НЦМ-17	10	12,74	80	10	127
НЦМ-18	12	12,70	79	9	135
НЦМ-19	13	12,58	62	13	130
НЦМ-20	14	12,20	44	92	126
НЦМ-21	15	12,10	40	91	125
НЦМ-22	16	11,75	36	91	118

Таблица 3 – Зависимость свойств образцов НЦ из ТЦ М-1 от температуры нитрования (м. д. воды в КС 14%, модуль 1:25, продолжительность 30 мин)

Наименование образца	Температура нитро-вания, °С	Характеристики			Выход, %
		м. д. азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спиртоэфирной смеси, %	
НЦМ-23	20	12,07	38	90	112
НЦМ-24	25	12,18	40	92	120
НЦМ-25	30	12,26	35	92	118
НЦМ-26	35	12,13	39	90	116
НЦМ-27	40	12,10	37	93	123

Из представленных в таблице 3 результатов следует, что в исследуемом диапазоне температур нитрования основные свойства НЦ, за исключением выхода, практически не меняются: м. д. азота находится в диапазоне 12,07-12,26 %, вязкость – 35-40 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 90-93 %.

Таким образом, в качестве оптимальной

температуры нитрования для синтеза растворимых в спиртоэфирной смеси НЦ является температура $x = 40$ °С, при которой достигается максимум выхода $Y = 121$ %.

Далее были проведены эксперименты с варьированием продолжительности нитрования от 30 мин до 90 мин. Нитрование ТЦ М-1 проводили КС с м. д. воды 14 % и модуле 1:25 при температуре 40 °С (таблица 4).

Таблица 4 – Зависимость свойств образцов НЦ из ТЦ М-1 от продолжительности нитрования (м. д. воды в КС 14 %, модуль 1:25, температура 40 °С)

Наименование образца	Продолжительность нитрования, мин	Характеристики			Выход, %
		м. д. азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спиртоэфирной смеси, %	
НЦМ-28	30	12,15	40	91	118
НЦМ-29	60	12,25	32	92	114
НЦМ-30	90	12,18	38	92	113

Адекватность всех полученных математических моделей была подтверждена по критерию Фишера, при уровне значимости $\alpha = 0,05$. При этом величины доверительных интервалов составили: для м. д. азота, вязкости, растворимости и выхода $\pm 0,19$ %, $\pm 27,89$ мПа·с, $\pm 4,6$ % и $\pm 4,6$ % соответственно.

Из данных таблицы 4 и данных математической модели видно, что увеличение продолжительности нитрования с 30 мин до 90 мин не оказывает существенного влияния на свойства НЦ в исследованном диапазоне: м.д. азота – 12,15-12,25 %, вязкость – 32-40 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси составляет не менее 92 %. Установлено, что оптимальной продолжительностью нитрования для получения растворимых в спиртоэфирной смеси НЦ является $x = 60$ мин. При этом достигается максимум выхода $Y = 116$ %. Следует отметить, что при изменении продолжительности в диапазоне 30-60 мин параметр P меняется слабо, но максимальный выход НЦ достигается при $x = 30$ мин.

На основе полученных данных и с учетом того, что для промышленного производства НЦ стремятся к минимизации температурных и временных интервалов, принимаем, что оптимальными условиями для синтеза растворимых в спиртоэфирной смеси соединений из ТЦ М являются: м.д. воды в КС – 14 %, модуль – 1:25, температура – 30-40 °С, продолжительность – 30-60 мин.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что образцы НЦ из ТЦ М-1 уступают штатному коллоксилину «Н» по показателям вязкости и растворимости. С целью достижения требуемых норм в установленных оптимальных условиях синтеза были получены образцы НЦ из ТЦ М-2 по свойствам, идентичные образцам НЦ из ТЦ М-1. Далее образцы НЦ были подвергнуты высокотемпературной обработке в автоклаве в среде

0,3 %-ного раствора HNO_3 при температуре 130 °С в течение 60 мин, так как при таком режиме обеспечивается улучшение требуемых свойств НЦ с минимальным снижением выхода конечного продукта. Кроме того, под воздействием высоких температур в слабодиссоциирующей среде происходит разрушение сульфид- и нитросульфидов, снижающих химическую стойкость нитратов целлюлозы [1, 2].

Согласно представленным в таблице 5 данным, образцы НЦ, полученные из ТЦ М-2 в оптимальных условиях синтеза коллоксилина «Н» и дополнительно прошедшие стадию высокотемпературной обработки в автоклаве, по основным свойствам соответствуют штатному коллоксилину «Н».

Для получения информации о молекулярной структуре НЦ были проведены исследования с помощью ИК-Фурье спектроскопии.

На рисунке 1 приведен спектр образца НЦ-1 из ТЦ М-2 (ИК-спектры остальных образцов идентичны).

Во всех ИК-спектрах НЦ из ТЦ М-2 зарегистрированы основные характеристические частоты: 1660-1630, 1280-1270, 823-817, 745-738, 689-680 см^{-1} , отвечающие за колебания нитрогрупп и свидетельствующие о том, что синтезированные продукты являются НЦ. Сравнение полученных спектров образцов НЦ из ТЦ М-2, со спектром штатного коллоксилина «Н» свидетельствует о структурном сходстве данных полимеров [25, 26].

Ампульно-хроматографическим методом [21] установлено: количество выделившегося в процессе разложения оксида азота в результате термостатирования образцов НЦ из ТЦ М-2 при температуре 90 °С и продолжительности 192 ч не превышает – 0,85 мл/г (предельно-допустимое значение для штатного коллоксилина «Н» – 2,5 мл/г [1]), что свидетельствует о высокой химической стойкости синтезированных НЦ.

Таблица 5 – Свойства образцов НЦ из ТЦ М-2 после высокотемпературной обработки в автоклаве при температуре 130 °С в течение 60 мин

Наименование образца	Характеристики			
	м. д. азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спиртоэфирной смеси, %	Выход, %
НЦ-1	12,25	9,0	98	145
НЦ-2	12,20	10,7	98	143
НЦ-3	12,05	15,0	98	148
Коллоксилин «Н» [22]	11,85-12,29	8,5-15,8	не менее 98	~ 142

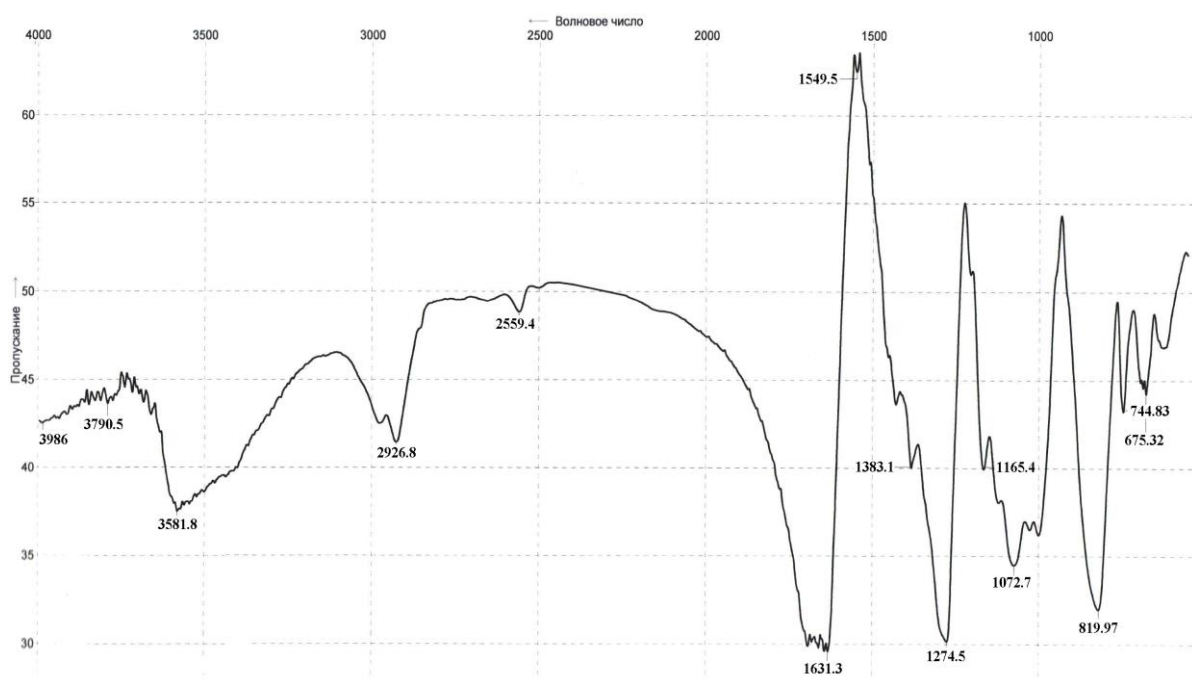


Рисунок 1 – ИК-спектр НЦ-1 из ТЦ М-2

ВЫВОДЫ

Проведены эксперименты по получению образцов НЦ из ТЦ М.

Исследовано влияние состава КС, модуля, температуры и продолжительности нитрования и оценено влияние условий нитрования на основные свойства НЦ.

Установлено, что наибольшее влияние на свойства полученных НЦ оказывают состав КС и модуль нитрования. Изменение температуры нитрования в пределах 30-40 °С и продолжительности операции – 30-90 мин не влияет на качественные характеристики НЦ.

На основе обработки экспериментальных данных определены оптимальные условия синтеза для получения коллоксилина «Н» из

ТЦ М: м. д. воды в КС – 14 %, модуль – 1:25. температура – 30-40 °С, продолжительность – 30-60 мин.

В оптимальных условиях синтеза получены образцы НЦ из ТЦ М, которые по основным свойствам соответствуют штатному коллоксилину «Н»: м. д. азота – 12,05-12,25 %, вязкость – 9,0-15,0 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси не менее 98 %.

Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что синтезированные продукты являются НЦ и по структуре идентичны штатному коллоксилину «Н».

Ампульно-хроматографическим методом установлена высокая химическая стойкость НЦ из ТЦ М.

Работа выполнена при финансовой под-

держке проекта «№ II.2. Комплексной программы СО РАН «Интеграция и развитие».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жегров, Е.Ф. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив: в 2-х т [Текст] / Е.Ф. Жегров, Ю.М. Милехин, Е.В. Берковская. – Технология: монография. – М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. – Т. 2. – С. 35-101.

2. Фиошина, М.А. Основы химии и технологии порохов и твердых ракетных топлив: учебное пособие [Текст] / М.А. Фиошина, Д.Л. Русин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. – 316 с.

3. Валишина, З.Т. Создание системы управления процессами формирования свойств нитратов целлюлозы [Текст] / З.Т. Валишина, А.В. Косточко, О.Т. Шипина, И.Н. Ахмадуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 14. – С. 97-100.

4. Торгун, И.Н. Ликвидация зависимости Российской Федерации от поставок хлопкового сырья для производства порохов [Текст] / И.Н. Торгун, В.П. Никишов, И.И. Бучнев, А.М. Губкин // Боеприпасы. – 2010. – № 5-6. – С. 27-46.

5. Голубев, А.Е. Получение и модификация высокоэнергетических гетерецепных полимеров на основе природного и синтетического сырья: автореф. дис. докт. техн. наук: 02.00.06 / Голубев Андрей Евгеньевич. – Иваново, 2017. – 40 с.

6. Голубев, А.Е. Модификация структуры и свойств целлюлозы [Текст] / А.Е. Голубев, В.А. Петров, З.Т. Валишина, О.Т. Шипина – Казань: Изд-во Казанского национального исследовательского технологического университета, 2016. – 285 с.

7. Лен в пороховой промышленности. Научное издание, доп. и перер. [Текст] / под ред. С.И. Григорова. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2015. – 348 с.

8. Gismatulina, Yu.A. Cellulose nitrates from intermediate flax straw [Текст] / Yu.A. Gismatulina, V.V. Budaeva, G.V. Sakovich // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – № 12. – Vol. 65, No. 12. – P. 2920-2924.

9. Голубев, А.Е. Высококачественная целлюлоза из волокна пеньки и управление процессом ее получения [Текст] / А.Е. Голубев, З.Т. Валишина, А.В. Косточко, Н.Г. Ибрагимов // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 24. – С. 77-81.

10. Валишина, З.Т. Исследование свойств азотокислых эфиров целлюлозы на основе пеньковой целлюлозы [Текст] / З.Т. Валишина, А.В. Иванова, Б.Ф. Мухаметшин, А.А. Александров, А.В. Косточко // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 18. – С. 65-68.

11. Trache, D. Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from alfa grass fibres and its thermal stability [Текст] / D. Trache, K. Khimeche, A. Mezroua, M. Benziane // Therm Anal Calorim. – 2016. – Vol. 124 (3). – P. 1485-1496.

12. Корчагина, А.А. К вопросу технологии нитрования целлюлозы из альтернативного сырья

[Текст] / А.А. Корчагина // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 2. – С. 62-68.

13. Якушева, А.А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса [Текст] / А.А. Якушева // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8. – Ч. 2. – С. 360-364.

14. Adekunle, I.M. Production of cellulose nitrate polymer from sawdust [Текст] / I.M. Adekunle // Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 7(3). – P. 709-716.

15. Гисматулина, Ю.А. Химический состав российского мискантуса и качество целлюлозы, полученной из него [Текст] / Ю.А. Гисматулина, В.В. Будаева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21, № 5. – С.539-544.

16. Gismatulina, Yu.A. Cellulose from Various Parts of Soranovskii Miscanthus [Текст] / Yu.A. Gismatulina, V.V. Budaeva, S.G. Veprev, G.V. Sakovich, V.K. Shumny // Russian Journal of Genetics: Applied Research. – 2015. – Vol. 5, No. 1. – P. 60-68.

17. Питеркин, Р.Н. Технология нитроэфиров и нитроэфирсодержащих промышленных взрывчатых веществ [Текст] / Р.Н. Питеркин, Р.Ш. Просвирнин, Е.А. Петров // Монография. – Бийск: Изд-во АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2012. – 268 с.

18. Петров, А.И. Получение и анализ нитратов целлюлозы: лабораторный практикум [Текст] / А.И. Петров, Н.В. Баранова, Н.Н. Никитина // Казань: Изд-во: Казан. гос. технол. ун-та, 2003. – 144 с.

19. Геньш, К.В. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии [Текст] / К.В. Геньш, П.В. Колосов, Н.Г. Базарнова // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – С. 63-66.

20. Костин, В.Н. Статистические методы и модели: Учебное пособие [Текст] / В.Н. Костин, Н.А. Тишина. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 138 с.

21. Вдовина, Н.П. Определение химической стойкости нитроцеллюлозы ампульно-хроматографическим методом [Текст] / Н.П. Вдовина, В.В. Будаева, А.А. Якушева // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 220-224.

22. Гиндич, В.И. Технология пироксилиновых порохов: в 2 т. Производство нитратов целлюлозы и регенерация кислот: монография [Текст] / В.И. Гиндич. – Казань, 1995. – Т. 1. – 554 с.

23. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ [Текст] / Ч. II; под ред. В.А. Столяровой. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 916 с.

24. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь [Текст] / Под ред. Б.П. Жукова. Изд. 2-е, исправл. – М.: «Янус-К», 2000. – 296 с.

25. Михайлов, Ю.М. Спектральное исследование целлюлозы и нитратов целлюлозы [Текст] / Ю.М. Михайлов, Н.А. Романько, Р.Ф. Гатина, О.В. Климович, Р.О. Альмашев // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2010. – № 1. – С. 52-62.

26. Коваленко, В.И. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы [Текст] / В.И. Коваленко, Г.М. Сопин,

Г.М. Храпковский / Ин-т орган. и физ. химии им. А.Е. Арбузова. – Минск. Наука, 2005. – 213 с.

Корчагина Анна Александровна, кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Yakusheva89_21.ru@mail.ru, тел. (3854) 30-59-85.

Гисматулина Юлия Александровна, младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), julja.gismatulina@rambler.ru, тел. (3854) 30-59-85.

Кухленко Алексей Анатольевич, кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории процессов и аппаратов химических технологий, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ak-79@rambler.ru, тел. (3854) 30-18-69