

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ АМПУЛЬНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н.П. Вдовина¹, В.В. Будаева², А.А. Якушева²

Разработана безопасная ампульно-хроматографическая методика оценки химической стойкости нитратов целлюлозы, которая апробирована на опытных образцах нитратов целлюлозы из хлопка и альтернативных видов целлюлозы (мискантуса и плодовых оболочек овса). Показана перспективность ее использования для исследования характеристик поисковых эфиров.

Ключевые слова: нитраты целлюлозы, химическая стойкость, ампульно-хроматографический метод.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая стойкость нитроцеллюлозы (НЦ) является основным показателем, обеспечивающим безопасность работ с данным продуктом, а также сроки хранения НЦ и изделий на ее основе. Под химической стойкостью понимается способность НЦ храниться без разложения и с неизменными физико-химическими свойствами в течение определенного времени.

Для определения и контроля стойкости нитроцеллюлозы, как и других взрывчатых веществ, существует ряд методов, сущность которых сводится к определению скорости термического распада при той или иной заданной температуре. При этом фиксируются эффекты, сопровождающие распад НЦ (газовыделение, тепловые эффекты, наличие примесей кислого характера и др.). Для каждого метода существует критерий соответствия стойкости исследуемого образца стойкости стандартного.

Величина стойкости выражается, в основном, либо временем достижения определенного процента распада, либо оценкой степени распада за определенный промежуток времени.

К числу первых методов относятся пробы, где фиксируется время появления оксидов азота (проба Абеля с йодкрахмальной бумажкой при температуре 75 °С, проба Вьеля с лакмусовой бумажкой при 106,5 °С, проба на бурые пары). К числу вторых методов относятся пробы, связанные с определением количества продуктов разложения, например, по давлению или объему выделяющихся газов (проба Бергмана-Юнка при температуре 132 °С, проба Обермюллера при 140 °С) [1].

Известно, что для определения химической стойкости нитроэфирсодержащих промышленных взрывчатых веществ, но не нитратов целлюлозы, используются манометрические методы, в том числе ампульно-хроматографические [2]. А также известно, что в отрасли отсутствуют попытки применения хроматографических методов анализа газообразных продуктов разложения альтернативных хлопка и древесине нитратов целлюлозы и изделий на их основе [3].

Целью данной работы является разработка безопасного метода оценки химической стойкости НЦ с применением хроматографического анализа газообразных продуктов распада.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы НЦ получали обработкой технических целлюлоз (ТЦ) мискантуса и плодовых оболочек овса серно-азотной смесью с массовой долей воды 14 % [4-7]. Навески целлюлоз в количестве 10 г и 50 г нитровали в заданных условиях при непрерывном перемешивании. Промытые НЦ до нейтральной реакции стабилизировали следующим образом: НЦ кипятили в дистиллированной воде, промывали, затем автоклавировали в растворе 0,3 %-ной азотной кислоты, вновь промывали, далее кипятили в 0,03 %-ном растворе соды, после чего промывали и снова кипятили в дистиллированной воде. Автоклавированию подвергались укрупненные образцы НЦ № 1, 4, 7-10 (количество исходной целлюлозы 50 г).

Образцы НЦ, высушенные в течение 1 ч при 100 °С, в количестве 0,2 г помещались в стеклянные ампулы и герметично запаивались в условиях вакуума (при остаточном давлении

не более 0,2 мм.рт.ст.). Затем ампулы выдерживались в термостате в изотермическом режиме при температуре 132 °С в течение 2-х ч. Объем и состав выделившихся газов определяли на газовом хроматографе «Кристалл-2000М» с детектором по теплопроводности (Йошкар-Ола, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

За основу определения был положен метод йодометрического титрования [8], являющийся одним из вариантов количественных методик и связанный с оценкой объема оксида азота (II) NO, выделяющегося при нагревании

образца при температуре 132 °С на 1 г НЦ. Предполагалось, что количество NO, определяемое методом обратного йодометрического титрования, можно будет фиксировать хроматографическим методом. Действительно, при термическом разложении НЦ оксид азота (II) NO фиксировался в составе продуктов реакции. Кроме NO в составе газовой среды было обнаружено небольшое количество N₂ (3-4 объем. %), N₂O (3-5 объем. %) и CO₂ (до 40 объем. %). Но, так как за основу был взят метод [8] с определением именно оксида азота (II), эти газы не учитывались при дальнейшей работе.

Таблица 1 – Содержание NO в образцах НЦ 317-11 после выдержки при 132 °С в течение 2 ч

Методы определения NO	Количество NO, см ³ /г
АХМ	0,41±0,04
Титрование Na ₂ S ₂ O ₃ при термостатировании в вакууме	0,35 0,32
Титрование Na ₂ S ₂ O ₃ при термостатировании на воздухе	0,40 0,33

Следующим шагом было сравнение объема NO, определяемого по ампульно-хроматографической методике (АХМ) и с помощью обратного йодометрического титрования [8] для образца НЦ 317-11. Несколько ампул образца НЦ были выдержаны при температуре 132 °С в течение 2 ч, затем половина из них была проанализирована на хроматографе, другая

– титрованием следующим образом: ампулы, помещенные в воду взламывались, затем в раствор добавляли 5 %-ный раствор йодноватокислого калия (KJO₃) с 3 %-ным раствором йодистокислого калия (KJ) и выделившийся J₂ оттитровывали тиосульфатом натрия с использованием в качестве индикатора крахмал.

Таблица 2 – Кинетика газовыделения NO НЦ 317-11

Температура, °С	Время, ч (сутки)	NO, мл/г	Температура, °С	Время, ч (сутки)	NO, мл/г
130	0,25	0,11	110	1	0,05
	0,5	0,21		2	0,12
	1,0	0,52		4	0,22
	1,5	1,30		6	0,21
	2,0	3,35		8	0,51
				16	1,07
				20	2,73
90	24 (1)	0,14	80	24 (1)	0,04
	48 (2)	0,25		72 (3)	0,06
	73 (3)	0,69		120 (5)	0,08
	96 (4)	1,30		168 (7)	0,08
	120 (5)	2,68		240 (10)	0,11
				288 (12)	0,23
				360 (15)	0,46
				432 (18)	1,90

Кроме этого, часть ампул была запаяна без вакуума с воздухом для установления отличий при разложении на воздухе и в вакууме. Результаты этих испытаний, представленные в таблице 1, показали удовлетворительную сходимость ампульно-хромато-графической методики и общепринятой методики [8]. Это позволило сделать вывод о возможности создания методики с принятием критерия стойкости аналогичного требованиям [8] – не более 2,5 см³ NO на 1 г НЦ.

К недостаткам метода АХМ можно отнести определенную опасность при проведении работ со взрывчатым веществом в замкнутом объеме. Как уже указывалось, в отличие от метода [8], где определение проводится в ограниченном, но не в незамкнутом объеме, метод АХМ предполагает герметичную запайку ампул с образцами. Учитывая возможность автокаталитического распада опытных образцов с неизвестной стойкостью, в целях безопасности было принято решение о проведении термостатирования ампул при более низкой температуре. При таком определении появляется возможность промежуточного контроля давления в замкнутом объеме ампулы. В этом случае можно прекратить эксперимент досрочно при критической скорости газовыделения.

В связи с вышеизложенным дальнейшие работы были направлены на поиск температурно-временных режимов термостатирования НЦ, аналогичных условиям метода [8]. Для этого были получены кинетические кривые при термическом разложении образца НЦ 317-11 с определением энергии активации процесса выделения оксида азота (II) в температурном диапазоне (80-130) °С. Результаты представлены в таблице 2 и на рисунке 1.

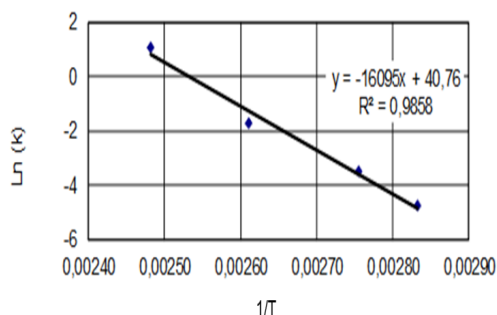


Рисунок 1 – Зависимость скорости реакции разложения (выделения NO) от температуры

Расчеты показали, что в исследованном температурно-временном интервале энергия

активации данного процесса равна величине 32 ккал/моль, поэтому время термостатирования, аналогичное режиму 2 ч при температуре 132 °С и рассчитанное с учетом температурно-временной аналогии по уравнению:

$$t_1 = t_2 / \exp(-E_{\text{акт}}/R(1/T_1 - 1/T_2))$$

где E – энергия активации скорости газовыделения NO, 32 ккал/моль; R – универсальная газовая постоянная, 1,987 кал/моль К; T – температура, К; t – время термостатирования, примет значения, представленные в таблице 3.

Таблица 3 – Температурно-временная аналогия режимов термостатирования НЦ по скорости газовыделения NO (НЦ 317-11)

Температура, °С		Время, ч	
T ₁	T ₂	t ₁	t ₂
80	132	700	2
90	132	198	2
100	132	60,6	2
110	132	19,6	2
120	132	6,7	2
130	132	2,4	2

Исходя из безопасности работы и относительной непродолжительности эксперимента, для анализа стойкости был выбран режим термостатирования при температуре 90 °С.

В соответствии с указанными расчетами (таблица 3) можно принять за критерий стойкости анализируемых образцов НЦ время достижения величины объема оксида азота (II) 2,5 см³/г при термостатировании при температуре 90 °С, которое должно составлять не менее 8 суток или 192 ч.

С учетом указанного критерия был проанализирован ряд партий поисковых НЦ и получены результаты, представленные в таблице 4.

Сравнение между собой образцов НЦ из ТЦ мискантуса № 1 и № 2 свидетельствует о том, что образец так называемый «пробник» химически стоек (объем NO 1,20 мл/г) в отличие от образца НЦ 539 К 1, у которого спустя уже 72 ч объем NO достигает 2,86 мл/г. По всей видимости это связано с недостаточным гидромодулем при стабилизации данного образца.

Образцы № 5 и № 7 получены в одинаковых условиях из ТЦ мискантуса. Образец № 5 был стабилизирован простым кипячением в дистиллированной воде в течение 1 ч при 90 °С, в

отличие от него, образец № 7 стабилизирован в условиях, указанных в экспериментальной части. Тем не менее образец № 7 признан нестойким, поскольку объем NO составил 7,05 мл/г через 192 ч термостатирования, что, вероятно, связано с недостаточным гидромодулем при стабилизации, как в случае с НЦ № 1 и № 2.

Анализируя полученные результаты, следует подчеркнуть, что часть образцов после термостатирования в течение выбранного режима (192 ч) признаны нестойкими в связи с количеством выделившегося оксида азота более 2,5 мл/г, а именно: образцы с порядковыми номерами 8 и 10 – от 2,97 до 7,49 мл/г.

Для ряда образцов НЦ 514 из ТЦ пло-

вых оболочек овса (№ 11-14) так называемых «пробников», стабилизированных в одинаковых режимах, представлен промежуточный контроль химической стойкости. Для этого в термостат было «заложено» по шесть ампул каждого образца НЦ. Показано, что скорость накопления NO для всех образцов имеет следующий характер: через 7 ч – 0,01 мл/г, через 24 ч выше – 0,3-0,4 мл/г, спустя 192 ч – 0,29-0,36 мл/г, что в 7 раз ниже предельного значения.

Для образцов НЦ 514 из ТЦ плодовых оболочек овса (№ 15-18) скорость накопления NO имеет такой же характер, как и НЦ 514 (№ 11-14). Образцы НЦ 514 (№ 15-18) признаны химически стойкими.

Таблица 4 – Химическая стойкость партий поисковых НЦ по АХМ

	Образец НЦ	Время термостатирования при T=90 °C, ч	Объем NO, мл/г	Заключение
1	НЦ 539 К 1	72	2,86	нестойкий
2	НЦ 539 «пробник»-12	197	1,20	стойкий
3	НЦ 514 «пробник»-12	50	4,64	нестойкий
4	НЦ 514 К 1-12	197	0,91	стойкий
5	НЦ 299 К 1 до стабилизации	72	4,19	нестойкий
6	НЦ 299-11-12	197	0,24	стойкий
7	НЦ 299 К1 после стабилизации	192	7,05	нестойкий
8	НЦ 539 К 2	192	2,97	нестойкий
9	НЦ 514 К 2	192	2,21	стойкий
10	НЦ 514 К 3	192	7,49	нестойкий
11	НЦ 514-5-13	7 24 192	0,01 0,03 0,36	стойкий
12	НЦ 514-6-13	7 24 192	0,01 0,04 0,32	стойкий
13	НЦ 514-11-13	7 24 192	0,01 0,04 0,29	стойкий
14	НЦ 514-12-13	7 24 192	0,01 0,03 0,33	стойкий
15	НЦ 514-18-13	192	0,37	стойкий
16	НЦ 514-19-13	192	0,35	стойкий
17	НЦ 514-20-13	192	0,36	стойкий
18	НЦ 514-21-13	192	0,34	стойкий
19	НЦ 514-22-13	192	0,35	стойкий
20	НЦ ХЦ К-13	192	0,20	стойкий

Полученные результаты определения стойкости образцов НЦ из ТЦ мискантуса (обр. 299 и 539), ТЦ плодовых оболочек овса (обр.

514), а также хлопковой целлюлозы (№ 20) можно объяснить различными параметрами нитрования и стабилизации, а также природой

эфира.

Следует отметить, что предложенная методика не относится к разряду экспрессных при проведении термостатирования образцов при температуре 90 °С, однако, она является безопасной и дает полноценное представление о химической стойкости опытных образцов в соответствии с критерием стоящей на вооружении в отрасли методики [8], но с использованием современной аналитической базы.

ВЫВОДЫ

Разработан безопасный метод оценки химической стойкости НЦ с применением хроматографического анализа газообразных продуктов распада. Данный метод апробирован на образцах НЦ из хлопка и альтернативных видов целлюлозы (мискантуса и плодовых оболочек овса), показана перспективность его использования для исследования характеристик поисковых НЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив: в 2-х т. – Технология: монография. – М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. – Т.1. – С. 95-103.
2. Питеркин Р.Н., Просвирнин Р.Ш., Петров Е.А. Технология нитроэфиров и нитросодержащих промышленных взрывчатых веществ. – Монография. – Бийск: Изд-во АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 2012. – С. 252-256.
3. Торгун, И.Н. Лен в пороховой промышленности / И.Н. Торгун [и др.]. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2012. – 248 с.
4. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Вестник Казанского технологического университета. – Казань: Издательство КГТУ. – 2011. – № 7. – С. 205-212.
5. Якушева А.А., Будаева В.В., Бычин Н.В., Сакович Г.В. Получение и стабилизация нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса // Ползуновский

вестник. – 2013. – № 1. – С. 211-215.

6. Якушева А.А., Золотухин В.Н., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Нитраты целлюлозы из российского мискантуса и отходов злаков / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. конф., Барнаул, 24-26 апреля 2012 г. // Под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. – С. 46-48.

7. Якушева А.А. Стабилизация нитратов целлюлозы из мискантуса и плодовых оболочек овса / Молодежь и наука на Севере: материалы III Всероссийской молодежной научной конференции, 22-26 апреля 2013 г., г. Сыктывкар: в 2-х т. / Коми научный центр УрО РАН. – Сыктывкар: Редакционно-издательский отдел Коми научного центра УрО РАН, 2013. – Т. 2. – С. 69-70.

8. ГОСТ В 10836. Нитроцеллюлоза. Метод определения химической стойкости. Издание официальное. – М.: Издательство стандартов, 1975. – С. 44-49.

Вдовина Наталья Павловна, руководитель группы, кандидат технических наук ОАО «ФНПЦ «Алтай», vdovina-n-p@mail.ru, ул. Социалистическая, 16, Бийск, 659322, Россия. Тел.: (3854) 301393, 301050; факс: (3854) 311309, 253403.

Будаева Вера Владимировна, заведующая лабораторией биоконверсии, кандидат химических наук, доцент Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), budaeva@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-85, факс (3854) 30-17-25.

Якушева Анна Александровна, младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, аспирант Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Yakusheva89_21.ru@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-85, факс (3854) 30-17-25.

УДК 661.728.7:577.152.3

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

Т.П. Щербакова¹, Е.В. Удоратина¹, Е.И. Макарова², В.В. Будаева²

Исследовано влияние механохимических и химических воздействий на физико-химические характеристики и функциональный состав лигноцеллюлозы соломы ржи. Проведено тестирование полученных лигноцеллюлоз в качестве субстратов для гидролиза комплексным фер-