



Возможные пути решения проблемы обеспечения экологической безопасности производства нитроцеллюлозных порохов

В. Ю. Мелешко¹, Г. Я. Павловец¹, С. В. Чуйко¹, А. М. Червякова²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: vladmelve@rambler.ru

²Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования Военная академия Ракетных войск стратегического назначения имени Петра Великого Министерства обороны РФ, г. Балашиха, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию: 25.05.2020 г., после доработки: 01.06.2020 г., принята в печать: 06.06.2020 г.

Аннотация – Представлен анализ проблемы обеспечения экологической безопасности производства нитроцеллюлозных порохов на основе целлюлозного сырья природного происхождения. Для обеспечения экологической безопасности производства порохов, диверсификации сырьевой базы и сокращения количества отходов предложено два способа – использовать в качестве их полимерной основы синтетическую целлюлозу или полимеры на основе полинитротриазолов различной структуры. Показана принципиальная возможность получения нитратов целлюлозы с содержанием азота не менее 13,4% из синтетической целлюлозы, и исследована структура полученных образцов по сравнению с целлюлозой различного типа. Оба способа замены природной целлюлозы на синтетические материалы могут обеспечить снижение объема токсичных отходов, однако использование полинитротриазолов помимо экологической безопасности производства будет также способствовать существенному увеличению энергетических характеристик порохов.

Ключевые слова: нитроцеллюлоза, синтетическая целлюлоза, полинитротриазолы, пороха, повышение энергетических характеристик, экологическая безопасность.

Possible approaches to environmental safety of nitrocellulose powder production

Vladimir Yu. Meleshko¹, Georgiy Ya. Pavlovets¹, Sergey V. Chuiko¹, and Anastasiya M. Chervyakova²

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: vladmelve@rambler.ru

²Peter the Great Military Academy of Strategic Missile Forces, Ministry of Defence of the Russian Federation, Balashikha, Moscow region, Russia

Received: May 25, 2020, Revised: June 1, 2020, Accepted:

Abstract – The paper provides an insight into an important problem of ensuring environmental safety of the production of nitrocellulose powders from cellulose raw materials of natural origin. The authors propose two approaches in order to ensure the environmental safety of gunpowder production, diversifying raw material resources base and reducing the amount of produced waste. The first approach is based on applying synthetic cellulose for replacing natural cellulose, while the second one involves the use of polymers derived from polynitrotriazoles of various structure. A feasibility for obtaining cellulose nitrates with nitrogen content of at least 13.4% from synthetic cellulose has been demonstrated, and the structure of the samples prepared is investigated in comparison with that of various types of cellulose. Both methods of replacing natural cellulose with synthetic materials are expected to provide reduction of toxic waste, however, the use of polynitrotriazole derived raw materials would also significantly increase the energetic performance of gunpowder in addition to the improvement of environmental safety of gunpowder production.

Keywords: nitrocellulose, synthetic cellulose, polynitrotriazoles, gunpowder, energy performance improvement, environmental safety.

ВВЕДЕНИЕ

Первым этапом производства нитроцеллюлозных (бездымных) порохов является получение целлюлозы из различных видов растительного сырья, преимущественно хлопка. Техничко-экономическая специфика целлюлозного производства заключается в высокой материалоемкости и, соответственно, сопровождается образованием большого количества отходов. На производство 1 т целлюлозы расходуют в среднем 100 кг серы и 200 кг известняка, 50 кг сульфата натрия, 20 кг каустической соды и 500–650 м³ воды.

По объему токсичных выбросов в атмосферу и сбросов в воду производство целлюлозы остается одним из проблемных с точки зрения безопасности и негативного влияния на окружающую среду [1–4]. Так, в результате растворения нецеллюлозных компонентов (преимущественно, лигнинов) в зависимости от технологии варки при производстве 1 т целлюлозы образуется до 12 т сульфитных и сульфатных щелоков, а также газообразные отходы, содержащие оксиды углерода, азота, серы, сероводород, углеводороды и другие соединения.

Вторым этапом производства порохов является нитрация целлюлозы. Согласно материальному балансу нитрации и кислотоотжима, определяющему расход кислот и производительность технологического оборудования, фактором, отрицательно влияющим на экономические и экологические показатели производства нитратов целлюлозы (НЦ), является образование большого количества опасных отходов. Например, для получения 1 тонны нитроцеллюлозы (хлопковой или льняной) требуется не менее 30,0 т реакционной смеси, состоящей из азотной кислоты (6,8 т), серной кислоты (18,0 т) и воды (4,7 т). Процесс регенерации кислот сопровождается выделением диоксида серы и тумана серной кислоты в воздухе рабочей зоны с концентрацией до 35 г/м³, так как существующие установки регенерации кислот с производительностью до 200 т в сутки не обеспечивают полную очистку газов от тумана серной кислоты. Ежегодные потери серной кислоты при таком способе регенерации составляют сотни тонн, что превышает объемы производства пороха [5, 6].

Таким образом, технологический цикл производства нитроцеллюлозных порохов, характеризующийся большим количеством отходов, оказывает крайне негативное воздействие на окружающую среду и обуславливает необходимость поиска новых решений, направленных на сокращение объема образующихся отходов.

Кроме хлопка, для производства целлюлозы могут быть использованы другие источники природного сырья ввиду отсутствия на территории России природно-климатических условий для выращивания хлопчатника.

Возможностям замены дефицитного хлопкового сырья посвящен целый ряд исследований. В качестве альтернативных источников природного сырья для производства востребованных марок целлюлозы рассматривались древесина [7–11], пеньковое волокно [12–14], плодовые оболочки овса [15], нарконесодержащая конопля [16], лубяные волокна, в частности, льняной целлюлозы [17–20], солома злаковых культур [21] и др.

Использование этих природных источников целлюлозы не снижает, а в некоторых случаях, напротив, увеличивает нагрузку на окружающую среду, так как общим их недостатком является нестабильность физико-химических и структурных свойств, зависящих от многих факторов природного характера (химический состав и структура почв, погодно-климатические условия и др.).

Достаточно реальной является возможность получения синтетической целлюлозы (СЦ) путем полимеризации водного раствора глюкозы [22]. Способ может быть использован для получения целлюлозы высокой чистоты и, в перспективе, лечь в основу промышленной технологии получения целлюлозы без использования природных источников сырья. Синтетическую целлюлозу получают методом электрополимеризации из водного раствора глюкозы в присутствии в качестве каталитически активного вещества гетерополиоксидной кислоты, имеющей химическую формулу $H_6[PW_{10}V_2O_{40}]$, стабильной в водных растворах и обладающей каталитической активностью за счет обратимого изменения степени окисления анионного комплекса [22].

В связи с этим целью настоящей работы было изучение возможности замены природной целлюлозы в производстве нитроцеллюлозных порохов на синтетические материалы. В качестве таких материалов были выбраны: 1) синтетическая целлюлоза, полученная полимеризацией глюкозы с последующей нитрацией с образованием нитроцеллюлозы, а также 2) полимеры на основе полинитротриазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтетической целлюлозы были предоставлены авторами патента [22], полученные по методике, описанной в патенте.

Нитрование СЦ осуществлялось в кислотной нитрующей смеси в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником через гидрозатвор, с водяной баней для термостатирования. Использовали нитрующую смесь, аналогичную составу для получения пироксилина № 1. Реакционную кислотную смесь готовили из свежих кислот, контролируя их качество и концентрацию. Температура этерификации отклонялась от установленного

значения не более, чем на $0,5-1^{\circ}\text{C}$ и составляла 40°C при модуле нитрации $M = 1 : 50$.

Стабилизация НЦ на основе синтетической целлюлозы осуществлялась по классической схеме: кислая варка в 0,3%-ной серной кислоте 10 ч и содовая варка в растворе 0,03% в течение 12 ч. После промывок в горячей и холодной воде, воздушной сушки проводили досушивание образца НЦ в вакуумном сушильном шкафу для дальнейших испытаний. Содержание азота в НЦ и другие показатели НЦ определяли по стандартным методикам.

Показана принципиальная возможность получения НЦ с содержанием азота не менее 13,4% из синтетической целлюлозы, что открывает перспективы их использования в создании новых высоковязких типов и видов НЦ. Результаты рентгенодифракционного анализа однозначно подтверждают факт наличия в структуре тринитратных фрагментов и указывают на более упорядоченную структуру НЦ.

ИК-спектры образцов целлюлозы снимали в диапазоне частот $3600-500\text{ см}^{-1}$ на инфракрасных исследовательских спектрометрах Nicolet IS 10 и Nicolet IS 5 (Thermo Fisher Scientific, США) в Казанском технологическом университете с предварительным тщательным перемешиванием измельченного образца с порошком КВг и прессованием при $P = 10\text{ т/см}^2$. ИК-спектры НЦ снимали в виде пленки из разбавленных растворов образцов в ацетоне.

Среднюю степень полимеризации определяли вискозиметрическим методом по вязкости растворов целлюлозы в кадоксеновом растворе [23].

Исследования структуры волокон образцов целлюлозы определяли с помощью конфокального микроскопа Leica DMC 3D (Leica Microsystems, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На первом этапе работы было проведено исследование структурных свойств СЦ и нитратов целлюлозы на ее основе. В качестве объектов исследования были выбраны: образец СЦ, полученной по способу [22], а также для сравнения структуры и свойств – различные формы хлопковой (ХЦ) и других видов целлюлозы – льняной целлюлозы (ЛЦ) и листовой пеньковой целлюлозы (ПЦ).

Характеристики синтетической целлюлозы в сравнении с хлопковой, льняной и пеньковой целлюлозой различной формы представлены в таблице 1.

В ИК-спектрах всех изученных образцов наблюдаются полосы, характерные для структуры целлюлозы (рисунок 1). В спектрах опытных образцов синтетической и хлопковой целлюлозы отсутствуют колебания в области 1600 см^{-1} , характерные для ароматических соединений остаточного лигнина [24, 25].

Таблица 1. Характеристики синтетической целлюлозы в сравнении с хлопковой, льняной и пеньковой целлюлозой

Table 1. Characteristics of synthetic cellulose in comparison with cotton, flax and hemp pulp

Наименование показателя	Вид целлюлозы			
	СЦ	ХЦ	ПЦ	ЛЦ
Массовая доля α -целлюлозы, %	99,4	97,5–98,5	92–94	88–95
Массовая доля остаточного лигнина, %	-	-	0,1	0,1
Динамическая вязкость, МПа·с	15–70	35	8–10	15–25
Массовая доля золы, % не более	0,24	0,25	0,1	0,2
Средняя степень полимеризации	3140	2500–3500	500–600	3300–4300
Смачиваемость, г	60–70	140–150	-	100–140

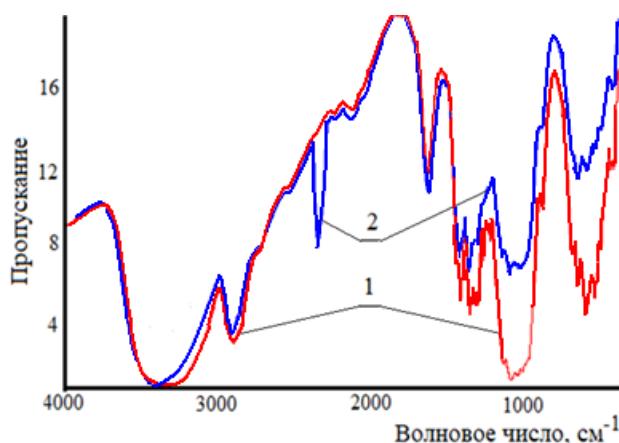


Рис. 1. ИК-спектры образцов: 1 – синтетическая целлюлоза; 2 – хлопковая целлюлоза.

Fig. 1. IR spectra of synthetic cellulose (1), cotton cellulose (2) samples.

Посредством конфокального микроскопа были получены изображения волокон СЦ в трех различных локациях. Изображение приведено на рисунке 2.



Рис. 2. Определение фактора формы синтетической целлюлозы (конфокальная микроскопия).

Fig. 2. Determination of form-factor of synthetic cellulose by confocal microscopy.

Анализ изображений показал, что форма исследуемых волокон СЦ не цилиндрическая, а сплюснутая в одном из поперечных направлений и волокно по своей форме напоминает ленту. При этом определить толщину ленты не

представлялось возможным, поскольку волокно находится в скрученном состоянии (относительно долевой оси) и оценке поддается только средняя ширина волокна, которая составила 18 мкм. При этом отношение длины волокон к ширине составляет, как минимум, 150.

Для описания формы и кривизны волокна используются два параметра – фактор формы f и индекс кривизны K_f . Представляло интерес определение данных параметров для исследуемого образца СЦ, что было проделано для каждой из трех локаций. В качестве примера на рисунке 2 приведено построение базовой и модельной линий.

На основе полученных значений был рассчитан индекс кривизны K_f по формуле $K_f = 1 - f$. Средние значения измеряемых величин составили $f = 0,903$ и $K_f = 0,097$. Таким образом, исследуемые волокна можно условно отнести к прямым [26, 27].

ИК-спектры образцов НЦ, полученной из различного сырья, похожи в качественном отношении (рисунок 3, образцы в виде пленок, полученных из растворов в ацетоне). Во всех рассматриваемых образцах НЦ наблюдается максимум в области 2555 см^{-1} практически одинаковой интенсивности. Различие же во вкладах полос при 1652 см^{-1} в общую спектральную интенсивность объясняется различным соотношением моно- и динитратных фрагментов в структуре рассматриваемых образцов.

Таким образом, по структурным параметрам синтетическая целлюлоза идентична структуре модифицированной высоковязкой хлопковой целлюлозы. Экспериментальным путем подтверждено, что полученная синтетическая целлюлоза характеризуется содержанием α -целлюлозы не менее 99,4% и предполагает использование в процессе нитрования более жестких режимов, нежели в случае этерификации ХЦ, что может уменьшить количество образующихся побочных продуктов.

Однако использование СЦ не решает полностью экологические проблемы, а также задачу увеличения энергетических характеристик порохов. В связи с этим в качестве направления дальнейших исследований было предложено использовать в качестве полимерной основы порохов – высокоэнтальпийные синтетические полимерные соединения, получение которых исключает процесс нитрации полимера, а также позволяет повысить уровень энергетических характеристик порохов.

К числу таких соединений относятся полиазотистые соединения, которые характеризуются повышенными значениями плотности, положительными значениями энтальпии образования и экзотермическим разложением с выделением большого количества молекулярного азота при термораспаде [28–31]. Номенклатура этих соединений достаточно велика. В настоящее время особое внимание уделяется разработке методов синтеза гетероциклических полиазотистых соединений и применения их в качестве компонентов различных энергетических материалов [32, 33].

Анализ современных исследований гетероциклических соединений группы CHNO свидетельствует о том, что перспективными являются гетероциклические соединения азота, в частности, на основе политриазола [31].

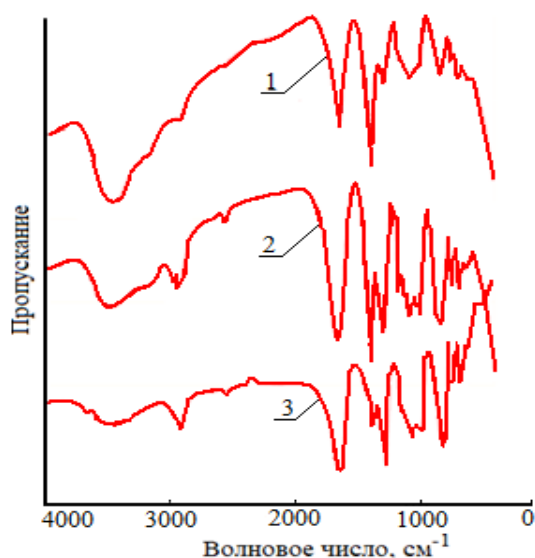


Рис. 3. ИК-спектры образцов нитратов целлюлозы, полученных из различного вида сырья: 1 – пеньковой целлюлозы; 2 – хлопковой целлюлозы; 3 – синтетической целлюлозы.

Fig. 3. IR spectra of samples of cellulose nitrates obtained from various raw materials: hemp cellulose (1), cotton cellulose (2), synthetic cellulose (3).

В связи с этим была рассмотрена возможность синтеза и применения синтетических нитропроизводных политриазола в качестве полимерной основы для порохов метательных зарядов.

В качестве исходных компонентов для синтеза использовались простые ацетиленовые и азидные соединения, которые, в свою очередь, как правило, получают на основе доступной сырьевой базы химическим синтезом индивидуальных и полимерных структур, с высоким выходом и минимальным количеством отходов [34, 35].

Совместно с Институтом органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН был осуществлен синтез ряда полимеров на основе триазола и определены их основные характеристики: плотность (ρ), энтальпия образования (ΔH_f^0) и коэффициент обеспеченности окислительными элементами (α), которые представлены в таблице 2. Синтезированные полимеры обладают хорошей растворимостью в нитроглицерине.

Таблица 2. Характеристики синтезированных полинитротриазолов различной структуры

Table 2. Characteristics of synthesized polynitrotriazoles of various structure

Индекс	Структурная формула	Брутто-формула	ρ , г/см ³	ΔH_f^0 , кДж/кг	α
ПТ-0	$\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}-\text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_2- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \right]_n$	$[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}]_n$	1,43	1376	0,08
ПТ-1	$\left[\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{NO}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \right]_n$	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_6]_n$	1,78	949	0,30
ПТ-2	$\left[\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{NO}_2 \quad \text{O}_2\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{NO}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \right]_n$	$[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_8]_n$	1,90	1168	0,40

Учитывая, что коэффициент обеспеченности окислительными элементами у НЦ достаточно высок, $\alpha = 0,63$ для пироксилина № 1, для проведения расчетов были выбраны полинитротриазолы с максимальными значениями α , т.е. ПТ-1 и ПТ-2. Результаты расчетов представлены на рисунках 3 и 4.

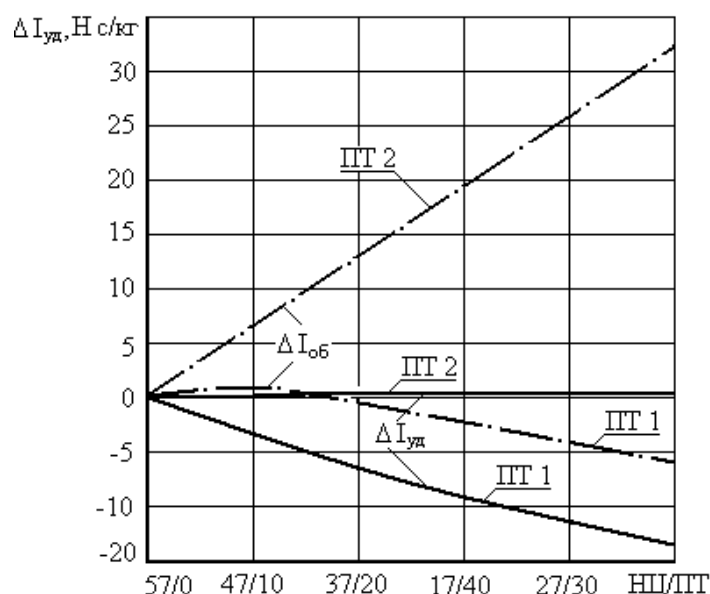


Рис. 3. Влияние замены НЦ на полинитротриазольные полимеры в порохе типа «Н».

Fig. 3. Effect of nitrocellulose substitution with polynitrotriazole polymers in the powder type 'N'.

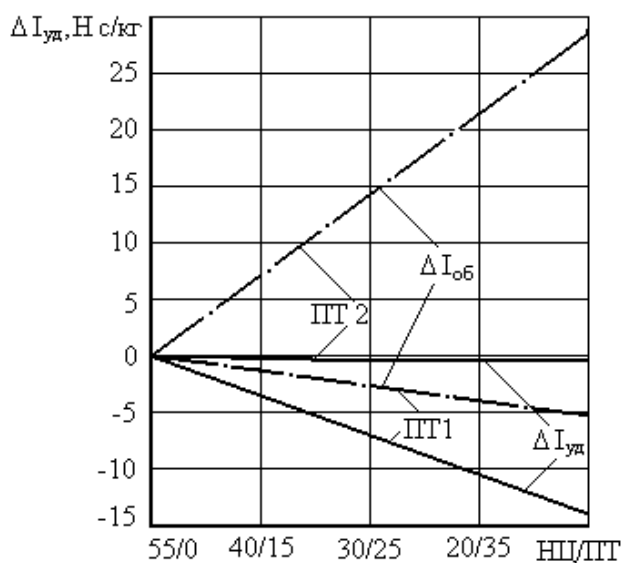


Рис. 4. Влияние замены НЦ на полинитротриазольные полимеры в баллиститном порохе.

Fig. 4. Effect of nitrocellulose substitution with polynitrotriazole polymers in ballistit gunpowder.

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что для улучшения экологической безопасности производства порохов, диверсификации сырьевой базы и повышения их энергетических характеристик могут быть использованы, как синтетическая целлюлоза, так и полимеры на основе полинитротриазолов различной структуры.

В первом случае из производственного процесса исключается стадия выделения и очистки целлюлозного сырья, что является положительным фактором, но не полным решением проблемы, так как стадия нитрации целлюлозы остается неизменной.

Во втором случае, при использовании политриазольных полимеров, стадии выделения целлюлозы и ее нитрации отсутствуют, что приведет к сокращению количества отходов и, соответственно, улучшит экологические характеристики производства. Кроме того, при нитрации политриазолов количество применяемой кислотной нитрующей смеси на порядок меньше, что дополнительно снизит количество отходов. Учитывая высокий выход целевых соединений, можно предварительно заключить, что количество образующихся в конечном итоге отходов (не выше 3 класса опасности) будет значительно меньше, чем при нитрации целлюлозы, ориентировочно на порядок, так как нитруемый полимер находится в растворе, а не представляет собой волоконную структуру большой плотности.

Кроме того, важным преимуществом второго способа является реальная возможность повышения энергетических характеристик порохов. Так, из полученных результатов следует, что замена НЦ на полинитротриазольные полимеры (ПТ-1 или ПТ-2) приводит к снижению термодинамического удельного импульса ($I_{уд}$), как в порохе «Н», так и в баллиститном порохе на 5–15 Н·с/кг (при полной замене НЦ на политриазол), что объясняется меньшим значением коэффициента обеспеченности окислительными элементами α у полинитротриазолов. В то же время, объемный удельный импульс ($I_{об}$) для порохов обоих типов порохов существенно повышается при использовании полинитротриазола ПТ-2 (на 28–32 с/дм³) за счет его более высокой плотности.

Общим выводом, который следует из представленных результатов, является необходимость увеличения кислородного баланса рецептуры порохов, что можно осуществить либо путем синтеза полимеров с более высоким значением α , либо некоторым увеличением содержания компонентов с высоким значением α , например, нитроглицерина.

Особо следует отметить, что процесс отработки методик синтеза и модификации свойств энергонасыщенных политриазольных полимеров, а также экспериментальная отработка рецептур порохов на их основе являются длительными и ресурсозатратными. Исследования в направлении синтеза новых политриазольных полимеров с высокой энергетической плотностью для порохов и других энергетических материалов являются довольно рискованными в техническом отношении, однако потенциальный положительный результат может быть существенным и заслуживающим большого внимания, что оправдает затраченные усилия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что снижение экологической опасности производства нитроцеллюлозных порохов может идти по пути использования вместо НЦ на основе природного сырья синтетических полимеров, например, синтетической целлюлозы или

высокоплотных энергонасыщенных полиазотистых соединений, например, политриазолов различной структуры. Оба способа имеют свои преимущества и недостатки, но оба должны существенно снизить количество образующихся опасных отходов.

При этом применение нитротриазольных полимеров с повышенной энергетической плотностью позволит также повысить объемный удельный импульс порохов и поэтому может рассматриваться как перспективное направление синтеза компонентов порохов с пониженной экологической опасностью.

Список литературы:

1. Софронова Е.Д., Липин В.А. (2018). Современные технологии в целлюлозной промышленности. *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*, 223, 267 - 284. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.223.267-284
2. Балакшин П.Н. (2004). Экологические проблемы в целлюлозно-бумажной промышленности РФ. *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*, 1, 100 - 102.
3. Набиев Д.С., Набиева И.А., Туюшева А.И., Матухин Е.Л. (2016). Улучшение экологии производства хлопковой целлюлозы. Актуальные проблемы социально-экономической и экологической безопасности Поволжского региона. Материалы VIII международной научно-практической конференции. Казань: Казанский фил. МИИТ. С. 133 - 135.
4. ГОСТ Р 56847-2015. Процессы производства целлюлозы. Нормативы образования отходов.
5. Куликов А.В, Супырев А.В. (2014). Современные безопасные методы получения высококачественных нитратов и эфиров целлюлозы. *Вестник Казанского технологического университета*, 17(24), 36 - 41.
6. Куликов А.В., Хрячков В.А., Яруллин Р.Н., Супырев А.В., Кашапов Н.Ф., Гильманшин И.Р. (2016). Исследования процесса химической очистки нитроцеллюлозных осадков. *Российский химический журнал*, 60(4), 94 - 100.
7. Балыш А.Н. (2017). Научный подвиг: вклад, который трудно переоценить (древесная целлюлоза И.М. Наймана). *Боеприпасы*, 1, 121 - 126.
8. Пат. 2158192 РФ, 2000.
9. Пат. 2172369 РФ, 2001.
10. Пат. 2462441 РФ, 2012.
11. Adekunle I.M. (2010). Production of cellulose nitrate polymer from sawdust. *Journal of Chemistry*, 7(3), 709 - 716. <https://doi.org/10.1155/2010/807980>
12. Валишина З.Т., Александров А.А., Матухин Е.Л., Храмова Е.В., Косточко А.В. (2015). Целлюлоза на основе альтернативных источников отечественного сырья: целлюлоза из пенькового волокна. *Вестник технологического университета*, 18(2), 259 - 262.
13. Григорьева Н.П., Галимуллин И.Н., Нугманов О.К., Лебедев Н.А., Лутфуллин Р.Р. (2014). Идентификация структуры травяной целлюлозы. *Вестник Казанского технологического университета*, 17(14), 362 - 366.
14. Торгун И.Н., Никишов В.П., Бучнев И.И., Губкин А.М. (2010). Ликвидация зависимости Российской Федерации от поставок хлопкового сырья для производства порохов. *Боеприпасы*, 5-6, 27 - 46.
15. Якушева А.А. (2014). Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса. *Фундаментальные исследования*, 8(2), 360 - 364.
16. Пат. 2360055 РФ, 2009.
17. Торгун И.Н., Никишов В.П., Бучнев И.И. и др. (2015). *Лен в пороховой промышленности*. М.: ЦНИИХМ.

18. Волкова Н.Н., Обрезкова М.В., Куничан В.А. (2007). Получение льняной целлюлозы на технологической линии производства хлопковой целлюлозы. *Ползуновский вестник*, 3, 25 - 27.
19. Пономарев Б.А., Русин Д.Л., Серегин В.В., Леонова В.Е., Беликова Т.А. (2011). Получение нитратов целлюлозы из льняной целлюлозы с учетом экономических и экологических факторов. *Успехи химии и химической технологии*, 25(12), 40 - 44.
20. Прусов А.Н., Прусова С.М., Голубев А.Е. (2009). Физико-химические аспекты процессов получения льняной целлюлозы. *Оборонная техника*, 4-5, 97 - 103.
21. Стейнифорт А. Р. (1983). *Солома злаковых культур*. М.: Колос.
22. Пат. 2663434 РФ, 2018.
23. ГОСТ 25438-82. Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости.
24. Валишина З.Т., Александров А.А., Хакимзянова Р.И., Косточко А.В (2017). Кинетика этерификации пеньковой целлюлозы. *Вестник технологического университета*, 20(23), 13 - 15.
25. Segal L., Creely J.J., Martin A.E., Conrad C.M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786 - 794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
26. Барамбойм Н.К. (1978). *Механохимия высокомолекулярных соединений*. М.: Химия.
27. Аликин В.П., Бушмелев В.А., Глобина Т.Б., Головкин В.Е. (1982). Влияние длины волокна на механические показатели. *Межвуз. сб. науч. тр. Химия и технология бумаги*, 10, 83 - 87.
28. Зарко В.Е. (2010). Поиск путей создания высокоэнергетических материалов на основе полиазотистых соединений (обзор). *Физика горения и взрыва*, 46(2), 121- 131.
29. Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Соголасова С.И. (2009). Энергетические возможности композиций на базе полиазотистых высокоэнтальпийных веществ. *Физика горения и взрыва*, 45(2), 58 - 67.
30. Будгужар Д.М., Талавар М.Б., Зарко В.Е., Махуликар П.П. (2017). Новые направления в области создания современных энергетических полимеров (обзор). *Физика горения и взрыва*, 53(4), 3 - 22. DOI: [10.15372/FGV20170401](https://doi.org/10.15372/FGV20170401)
31. Тартаковский В.А. (2012). Новая стратегия применения нитросоединений в органическом синтезе и новые принципы конструирования стабильных азоткислородных систем. *Вестник Российской академии наук*, 82(10), 907 - 917.
32. Chen Y., Ba S. (2019). High Energy Density Material (HEDM) – Progress in Research Azine Energetic Compounds. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 63(1), 51 - 72. <https://doi.org/10.1595/205651319X15421043166627>
33. Sinditskii V.P., Egorshv V.Yu., Rudakov G.F., Filatov S.A., Burzhava A.V. (2017). *High-nitrogen energetic materials of 1,2,4,5-tetrazine family: Thermal and combustion behaviors*. In: De Luca L., Shimada T., Sinditskii V., Calabro M. (eds) *Chemical Rocket Propulsion*. Springer *Aerospace Technology*. Cham: Springer (pp. 89 - 125). https://doi.org/10.1007/978-3-319-27748-6_3
34. Горбачев В.А., Павловец Г.Я., Сизова А.А., Мелешко В.Ю. (2019). *Альтернативные источники сырья для пороховых метательных зарядов*. В сб. трудов XXII научно-практической конференции «Актуальные проблемы защиты и безопасности». Т. 1. Вооружение и военная техника. Санкт Петербург: НПО специальных материалов. С. 121 - 127.
35. Груздева И.Г., Кабанова Е.П. (2014). Взаимодействие органических азидов с ацетиленовыми соединениями, как способ синтеза полимеров. *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Сер. 1. Естественные и технические науки*, 1, 62 - 63.
36. Пат. 2284310 НА, 2006.

37. Косточко А.В., Казбан Б.М. (2013) *Пороха, твердые ракетные топлива и их свойства*. М.: Инфра-М.

References:

1. Sofronova, E.D., & Lipin, V.A. (2018). Modern technologies in the pulp industry. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii = Proceedings of the St. Petersburg Forestry Academy*, 223, 267 - 284 (in Russ.). DOI: 10.21266/2079-4304.2018.223.267-284
2. Balakshin, P.N. (2004). Environmental problems in pulp-and-paper industry of the Russian Federation. *Izvestia vuzov. Lesnoy zhurnal = Bulletin of higher educational institutions. Russian Forestry Journal*, 1, 100 - 102 (in Russ.).
3. Nabiev, D.S., Nabieva, I.A., Tuyusheva, A.I., & Matukhin, E.L. (2016). *Improving the ecology of cotton cellulose production*. In: *Actual problems of socio-economic and environmental safety of the Volga region*. Proceedings of the VIII international scientific-practical conference. Kazan: Kaz. fil. MIIT (pp. 133 - 135) (in Russ.).
4. GOST (State Standard) R 56847-2015. Cellulose production processes. Waste generation standards (in Russ.).
5. Kulikov, A.V., & Supyrev, A.V. (2014). Modern safe methods for producing high-quality nitrates and cellulose ethers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 17, 36 - 41 (in Russ.).
6. Kulikov, A., Hryachkov, V., Yarullin, R., Supyrev, A., Kashapov, N., & Gil'manshin, I. (2016). Research of process of chemical cleaning nitrocellulose precipitation. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal = Russian Journal of General Chemistry*, 60(4), 94 - 100 (in Russ.).
7. Balysh, A.N. (2017). Scientific feat: a contribution that can hardly be overestimated (wood pulp by I.M. Naiman). *Boepripasy = Ammunition*, 1, 121 - 126 (in Russ.).
8. Pat. 2158192, Russian Federation, 2000.
9. Pat. 2172369, Russian Federation, 2001.
10. Pat. 2462441, Russian Federation, 2012.
11. Adekunle, I.M. (2010). Production of cellulose nitrate polymer from sawdust. *Journal of Chemistry*, 7(3), 709 - 716. <https://doi.org/10.1155/2010/807980>
12. Valishina, Z.T., Alexandrov, A.A., Matukhin, E.L., Khramova, E.V., & Kostochko, A.V. (2015). Cellulose based on alternative sources of domestic raw materials: hemp fiber cellulose. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Technological University*, 18(2), 259 - 262 (in Russ.).
13. Grigorieva, N.P., Galimullin, I.N., Nugmanov, O.K., Lebedev, N.A., & Lutfullin, R.R. (2014). Identification of structure of herbal cellulose. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 17(14), 362 - 366 (in Russ.).
14. Torgun, I.N., Nikishov, V.P., Buchnev, I.I., & Gubkin, A.M. (2010). Elimination of dependence of the Russian Federation on the supply of cotton raw materials for production of gunpowder. *Boepripasy = Ammunition*, 5-6, 27 - 46 (in Russ.).
15. Yakusheva, A.A. (2014). Cellulose nitrates from a new cellulose source - oat husks. *Fundamentalnye issledovaniya = Fundamental research*, 8(2), 360 - 364 (in Russ.).
16. Pat. 2360055, Russian Federation, 2009.
17. Torgun, I.N., Nikishov, V.P., Buchnev, I.I. et al. (2015). *Flax in the powder industry*. M.: TsNIIKHIM (in Russ.).
18. Volkova, N.N., Obrezkova, M.V., & Kunichan, V.A. (2007). Production of flax pulp on the cotton pulp production line. *Polzunovskiy vestnik = Polzunovsky Bulletin*, 3, 25 - 27 (in Russ.).
19. Ponomarev, B.A., Rusin, D.L., Seregin, V.V., Leonova, V.E., & Belikova, T.A. (2011). Obtaining cellulose nitrates from flax pulp taking into account economic and environmental factors. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii = Advances in chemistry and chemical technology*, 25(12), 40 - 44 (in Russ.).

20. Prusov, A.N., Prusova, S.M., & Golubev, A.E. (2009). Physico-chemical aspects of flax pulp production processes. *Oboronnaya tekhnika = Defense technology*, 4-5, 97 - 103 (in Russ.).
21. Staniforth, A.R. (1979). *Cereal straw*. Oxford: Clarendon Press.
22. Pat. 2663434, Russian Federation, 2018.
23. GOST (State Standard) 25438-82. Cellulose for chemical processing. Methods for determining the intrinsic viscosity (in Russ.).
24. Valishina, Z.T., Aleksandrov, A.A., Khakimzyanova, R.I., & Kostochko, A.V. (2017). Kinetics of hemp cellulose esterification. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Technological University*, 20(23), 13 - 16 (in Russ.).
25. Segal, L., Creely, J.J., Martin, A.E., & Conrad, C.M. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786 - 794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
26. Baramboim, N.K. (1978). *Mechanochemistry of macromolecular compounds*. M.: Khimiya (in Russ.).
27. Alikin, V.P., Bushmelev, V.A., Globina, T.B., & Golovko, V.E. (1982). The effect of fiber length on mechanical performance. *Khimiya i tekhnologiya bumagi = Chemistry and Technology of Paper*, 10, 83 - 87 (in Russ.).
28. Zarko, V.E. (2010). Searching for ways to create energetic materials based on polynitrogen compounds (review). *Combust. Explos. Shock Waves*, 46, 121 - 131. <https://doi.org/10.1007/s10573-010-0020-x>
29. Lempert, D.B., Nechiporenko, G.N., & Soglasnova, S.I. (2009). Energy potential of compositions based on highly-enthalpy polynitrogen compounds. *Combust. Explos. Shock Waves*, 45, 160 - 168. <https://doi.org/10.1007/s10573-009-0021-9>
30. Badgujar, D.M., Talawar, M.B., Zarko, V.E., & Mahulikar, P.P. (2017). New directions in the area of modern energetic polymers: An overview. *Combust. Explos. Shock Waves*, 53, 371 - 387. <https://doi.org/10.1134/S0010508217040013>
31. Tartakovsky, V.A. (2012). A new strategy for use of nitro compounds in organic synthesis and new principles for construction of stable nitrogen-oxygen systems. *Vestnik rossiiskoi akademii nauk = Herald of the Russian Academy of Sciences*, 82(10), 907 - 917 (in Russ.).
32. Chen, Y., & Ba, S. (2019). High Energy Density Material (HEDM) – Progress in Research Azine Energetic Compounds. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 63(1), 51 - 72. <https://doi.org/10.1595/205651319X15421043166627>
33. Sinditskii, V.P., Egorshchev, V.Yu., Rudakov, G.F., Filatov, S.A., & Burzhava, A.V. (2017). High-nitrogen energetic materials of 1,2,4,5-tetrazine family: Thermal and combustion behaviors. In: De Luca, L., Shimada, T., Sinditskii, V., Calabro, M. (eds) *Chemical Rocket Propulsion. Springer Aerospace Technology*. Cham: Springer (pp. 89 - 125). https://doi.org/10.1007/978-3-319-27748-6_3
34. Gorbachev, V.A., Pavlovets, G.Ya., Sizova, A.A., & Meleshko, V.Yu. (2019). Alternative sources of raw materials for powder propellant charges. In: *Proceedings of XXII scientific and practical. conf. "Actual problems of protection and security"*. Vol. 1. Armament and military equipment. St. Petersburg: NGO special materials (pp. 121 - 127) (in Russ.).
35. Gruzdeva, I.G., & Kabanova, E.P. (2014). Interaction of organic azides with acetylene compounds as a method for the synthesis of polymers. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i dizaina. Ser. 1. Estestv. Tekhn. Nauki = Bulletin of the St. Petersburg State University of Technology and Design. Ser. 1: Natural and technical sciences*, 1, 62 - 63 (in Russ.).
36. Pat. 2284310, Russian Federation, 2006.
37. Kostochko, A.V., & Kazban, B.M. (2013). *Gunpowder, solid rocket fuels and their properties*. M.: Infra-M (in Russ.).