

УДК 661.728.8
ББК 35.61
Х46

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:
д-р техн. наук, проф. Э. Р. Галимов
д-р техн. наук, проф. Д. А. Деморецкий

**Авторы: З. Т. Валишина, Г. М. Храпковский, В. К. Мингазова,
А. В. Косточко**

Х46 Химическая стойкость нитратов целлюлозы и композитов на их основе : монография / З. Т. Валишина, Г. М. Храпковский, В. К. Мингазова [и др.]; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2021. – 244 с.

ISBN 978-5-7882-3074-0

Проанализированы особенности формирования химической стойкости нитратов целлюлозы в процессе их получения. Изложена концепция выбора критериев по термостабильности нитратов целлюлозы и порохов на их основе, базирующаяся на исследовании влияния молекулярной физической структуры нитратов целлюлозы на кинетические параметры термического распада, рассмотрены методы их количественной оценки на основании кинетических закономерностей термического и термогидролитического распада в процессе их производства, полученных манометрическим, хроматографическим методами, а также современными методами ДСК и ТГА.

Предназначена для магистров, обучающихся по программе «Химическая технология полимерных композиций, порохов и твердых ракетных топлив», аспирантов по специальности 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», а также может быть полезна студентам, обучающимся по направлению 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», специалистам в области полимерных материалов, научным и инженерно-техническим работникам, интересующимся производством и переработкой нитратов целлюлозы.

Подготовлена на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений.

**УДК 661.728.8
ББК 35.61**

ISBN 978-5-7882-3074-0

© Валишина З. Т., Храпковский Г. М.,
Мингазова В. К., Косточко А. В., 2021

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ, НИТРАТОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....	14
1.1. Некоторые основные результаты теоретического изучения механизма термического распада алифатических нитросоединений	15
1.2. Некоторые основные результаты теоретического изучения кинетики и механизма термического разложения нитратов алифатических спиртов, полученные с использованием современных квантово-химических методов.....	39
1.3. Влияние молекулярной структуры на энергию диссоциации связи O–NO ₂ и энергию активации реакции радикального распада нитратов модельных фрагментов целлюлозы	58
<i>Выводы по главе 1</i>	69
<i>Литература к главе 1</i>	69
2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....	72
2.1. Общие представления о структурно-химической и молекулярной неоднородности нитратов целлюлозы.....	72
2.2. Влияние физической структуры на кинетику термического распада нитратов целлюлозы.....	76
2.3. Характеристика начальной стадии термораспада промышленных нитратов целлюлозы.....	82
2.4. Вторичные химические процессы при термическом распаде	92
2.5. Особенности изменения молекулярно-массовых характеристик при термическом разложении нитратов целлюлозы.....	104
2.6. Кинетические параметры термогидролитического распада нитратов целлюлозы.....	108
2.6.1. Структура и свойства нитратов целлюлозы при гидролизе.....	108
2.6.2. Кислотный гидролиз.....	112
2.6.3. Щелочной гидролиз.....	123
<i>Выводы по главе 2</i>	130
<i>Литература к главе 2</i>	131
3. МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	139
3.1. Влияние различных факторов на формирование стойких характеристик в процессе стабилизации нитратов целлюлозы	139
3.2. Термическое разложение нитратов целлюлозы в нитрующей серно-азотной смеси	146

3.3. Особенности термического разложения сульфозэфиров, содержащихся в промышленных нитратах целлюлозы.	
Гидролитический распад сульфозэфиров целлюлозы	149
3.4. Закономерности термического распада нитратов целлюлозы в процессе стабилизации	158
<i>Выводы по главе 3</i>	164
<i>Литература к главе 3</i>	164
4. ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НИТРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ КОМПОЗИЦИЙ	169
4.1. Влияние процесса измельчения на формирование химической стойкости и других характеристик нитратов целлюлозы и композиционных материалов на их основе	169
4.2. Полидисперсность нитратов целлюлозы и современные методы ее количественного анализа	174
4.3. Влияние характера и степени измельчения на свойства получаемых нитратцеллюлозных материалов	179
<i>Выводы по главе 4</i>	184
<i>Литература к главе 4</i>	185
5. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПИРОКСИЛИНОВЫХ ПОРОХОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ	188
5.1. Кинетика и механизм термического разложения нитратов целлюлозы в условиях ускоренного «старения» порохов	188
5.2. Критерии и нормативы, определяющие запас химической стойкости и прогнозирование гарантийных сроков хранения пироксилиновых порохов	195
5.3. Оценка химической стойкости и прогнозирование гарантийных сроков хранения порохов при длительном хранении с помощью регрессионных уравнений	202
<i>Выводы по главе 5</i>	208
<i>Литература к главе 5</i>	209
6. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ	212
6.1. Методы расчета эффективных кинетических параметров и энергии активации термической деструкции	213
6.2. Методы ТА для оценки химической стойкости системы нитрат целлюлозы —пластификаторы и нитрат целлюлозы — стабилизаторы химической стойкости	223
<i>Выводы по главе 6</i>	237
<i>Литература к главе 6</i>	237
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	239