

УДК 662.2.032

*В.К. Лукашов<sup>а</sup>, С.Д. Тищенко<sup>б</sup>, В.І. Серета<sup>а</sup>, А.Є. Артюхов<sup>б</sup>***ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ НІТРУВАННЯ КРОХМАЛЮ НІТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ**<sup>а</sup> Шосткинський інститут Сумського державного університету, м. Шостка, Україна<sup>б</sup> Сумський державний університет, м. Суми, Україна

У статті наведено результати експериментального дослідження процесу нітрування крохмалю водними розчинами нітратної кислоти. Таке нітрувальне середовище має низку переваг перед сумішшю нітратної і сульфатної кислот, що використовується в промисловості, в першу чергу це стосується забезпечення хімічної стійкості одержуваного нітрату крохмалю. Метою дослідження є встановлення залежності ступеня нітрування крохмалю від параметрів процесу нітрування з урахуванням зміни хімічного складу його макромолекул. Методика експериментального дослідження передбачала використання феросульфатного методу визначення ступеня нітрування крохмалю та ІЧ-Фур'є спектроскопії для аналізу хімічного складу макромолекул. Параметри процесу нітрування змінювали в наступних інтервалах: масова частка води в кислоті 0–35%, температура 3,4–80°C, модуль нітрування як відношення маси кислоти до маси картопляного крохмалю 1–40 і тривалість нітрування 1–180 хв та 24 год. На підставі одержаних результатів було встановлено, що максимальний ступінь нітрування крохмалю досягається за умови масової частки води в нітрувальному розчині приблизно 2%, подальше підвищення її вмісту призводить до зниження ступеня нітрування крохмалю. Зростання ступеня нітрування крохмалю до максимального значення в цьому випадку вказує на нуклеофільний механізм нітрування. Показано, що температура має слабкий вплив на ступінь нітрування крохмалю, а при високій температурі утворюються нітрати окисненого крохмалю. Збільшення модуля нітрування приводить до підвищення ступеня нітрування крохмалю. Вплив часу нітрування на ступінь нітрування крохмалю пов'язаний із властивістю крохмалю розчинятися в нітратній кислоті. Початкова стадія процесу нітрування крохмалю протікає з великою швидкістю, що є наслідком інтенсивного проникнення кислоти в аморфні ділянки крохмалю та їх розчинення. На наступних стадіях процес нітрування уповільнюється через повільну дифузію кислоти в кристалічні ділянки крохмалю. За умови продовження нітрування досягається практично усталене значення ступеня нітрування. Отримані результати дозволяють обрати раціональні режими одержання нітрату крохмалю, який є потужною вибуховою речовиною.

**Ключові слова:** нітрування, крохмаль, нітрат крохмалю, нітратна кислота, ступінь нітрування, ІЧ спектр.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-146-1-66-72

**Вступ**

Нітруванням крохмалю одержують потужну вибухову речовину – нітрат крохмалю, що за своїм хімічним складом і властивостями близький до

нітрату целюлози. Враховуючи, що крохмаль складається з двох полісахаридів (амілози з лінійними макромолекулами та амілопектину з розгалуженими макромолекулами), на відміну від нітра-

© В.К. Лукашов, С.Д. Тищенко, В.І. Серета, А.Є. Артюхов, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*V. Lukashov, S. Tishchenko, V. Sereda, A. Artyukhov*

ту целюлози, нітрат крохмалю є сумішшю нітратів вказаних полісахаридів.

Нітрат крохмалю використовується для виготовлення вибухових сумішей бризантного типу та порохів [1]. Його виробництво становить інтерес у зв'язку з тим, що в Україні відсутня сировинна база целюлози для виготовлення порохів, але є розвинене виробництво крохмалю, який, незважаючи на високу харчову цінність, все частіше використовується для технічних цілей, наприклад, для виробництва біорозкладних полімерних матеріалів [2]. Як бризантна вибухова речовина нітрат крохмалю є гарним замінником тринітротолуолу, для виробництва якого необхідна більш дорога, а також дефіцитна сировина – толуол [3]. У промисловості нітрат крохмалю одержують нітруванням крохмалю в нітрувальному середовищі, що являє собою суміш нітратної і сульфатної кислот [1]. Така технологія широко використовується для нітрування целюлози та інших органічних сполук [4,5]. Її використання пов'язано, як прийнято вважати, з економічністю процесу нітрування через порівняно низьку вартість сульфатної кислоти, а також надійністю цього процесу, що обумовлена його довготривалим відпрацюванням в практичних умовах. В той же час ця технологія має низку недоліків, у першу чергу, це присутність у нітраті крохмалю сульфоестерів. Це знижує хімічну стійкість нітрату крохмалю, для забезпечення якої у виробництві нітрату крохмалю включають фазу стабілізації. На цій фазі відбувається видалення з нітрату крохмалю домішок, що впливають на його хімічну стійкість. Наявність такої фази значно ускладнює виробництво, збільшує тривалість технологічного циклу та потребує додаткових енергетичних і ресурсних витрат.

Іншим недоліком сульфатної технології нітрування є необхідність концентрування великих об'ємів сульфатної кислоти під час регенерації відпрацьованої нітрувальної суміші, що також призводить до значних енергетичних витрат і супроводжується екологічно шкідливими викидами. Все це викликає сумніви в економічній ефективності цієї технології в цілому та змушує проводити дослідження, метою яких є створення безсульфатної технології нітрування. Одним з перспективних напрямів створення технології безсульфатного нітрування є використання як нітрувального середовища лише нітратної кислоти (її водних розчинів).

Особливістю нітрування крохмалю нітратною кислотою є його гарна розчинність в ній. За існуючими уявленнями процес нітрування в цьому випадку перебігає в гомогенній системі, що

принципово змінює його характер у порівнянні з нітруванням сульфатно-нітратною сумішшю. За даними роботи [1] в 76%-вій нітратній кислоті крохмаль легко набухає та розчиняється. При виливанні у воду одержаного розчину нітрату крохмалю останній виділяється у вигляді аморфного осаду. Відсутність сульфатної кислоти в цьому випадку дозволяє одержати нітрат крохмалю з високою хімічною стійкістю.

Однак нині відомостей про процес нітрування крохмалю нітратною кислотою недостатньо для створення ефективної технології виробництва нітрату крохмалю. Для цього необхідно знати закономірності такого процесу, в першу чергу залежності ступеня нітрування та хімічного складу макромолекул одержуваного нітрату крохмалю від параметрів нітрування. Метою цієї роботи є експериментальне встановлення цих закономірностей.

#### *Методика експерименту*

Нітрування крохмалю проводили в лабораторних умовах, використовуючи скляну ємність, що встановлена у водяну баню з автоматичним регулюванням температури. Ємність забезпечена зворотним холодильником, термометром (марка ТЛ-50 КШ 14/23, ціна ділення 0,5<sup>0</sup>С) та пристроєм, що перемішує, з механічною мішалкою. Для нітрування використовували картопляний крохмаль, що відповідає ДСТУ 4286-2004 (виробник ТОВ «Олімп», м. Харків). Перед нітруванням крохмаль промивали з метою видалення жирових домішок та пектинових речовин спочатку слабким содовим розчином (0,25%), потім двічі дистильованою водою кімнатної температури. Промитий крохмаль сушили за температури 50–55<sup>0</sup>С до постійної маси. Як нітрувальне середовище використовували безводну нітратну кислоту та її водні розчини. Контроль вмісту води в розчинах нітратної кислоти здійснювали за щільністю, яку вимірювали за допомогою набору ареометрів АОН-1.

Нітрування здійснювали наступним чином. В ємність заливали необхідну кількість приготованого нітрувального середовища, нагрівали або охолоджували до заданої температури, завантажували наважку підготовленого крохмалю та перемішували впродовж заданого часу, візуально спостерігаючи за станом крохмалю, що нітрується. Після завершення нітрування вміст ємності виливали у воду, об'єм якої в 30 разів перевищував об'єм нітрувального середовища, перемішували та залишали до випадання осаду. Далі надлишок води над осадом зливали та виконували його промивання: спочатку гарячою водою (95<sup>0</sup>С) за умови періодичного перемішування впродовж 15 хви-

лин, потім аналогічно дистильованою водою кімнатної температури. Після завершення промивання осад фільтрували на паперовому фільтрі. Одержаний нітрат крохмалю разом з фільтром поміщали в алюмінієвий лоток, клали зверху лакмусовий папірець і сушили до постійної маси за температури, що не перевищувала  $55^{\circ}\text{C}$ , слідкуючи за станом лакмусового папірця. Його почервоніння свідчило про низьку хімічну стійкість одержаного нітрату крохмалю. Висушений нітрат крохмалю аналізували на вміст азоту, використовуючи феросульфатний метод, описаний у роботі [6], та хімічний склад його макромолекул за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометра моделі Agilent Cary 630 FTIR (США) з приставкою порушеного повного внутрішнього відбиття.

Параметри процесу нітрування в здійснених дослідях змінювали в таких межах: масова частка води в нітратній кислоті ( $x$ ) 0–35%; температура нітрувального середовища  $3,4\text{--}80^{\circ}\text{C}$ ; модуль нітрування ( $m$ ) (відношення маси нітратної кислоти до маси завантаженого крохмалю) 1,0–40,0; тривалість нітрування 1–180 хв, а також 24 год. Також аналізували процес взаємодії нітратної кислоти з крохмалем під мікроскопом. Для цього використовували оптичний мікроскоп марки XSP-146TP з цифровою відеокамерою DSM-130 (Китай).

#### **Результати та обговорення**

Результати дослідження закономірностей процесу нітрування крохмалю надавали у вигляді графіків залежностей вмісту азоту в одержаному нітраті крохмалю, що характеризує ступінь його заміщення, та ІЧ спектрів, що визначають хімічний склад макромолекул крохмалю та нітрату крохмалю, від нижченаведених параметрів процесу нітрування.

#### **Масова частка води в нітратній кислоті**

Залежність вмісту азоту в нітраті крохмалю від масової частки води в нітратній кислоті показує (рис. 1), що зі збільшенням масової частки води в кислоті вміст азоту спочатку зростає, досягаючи максимального значення за масової частки води приблизно 2%, потім поступово знижується приблизно до 5,75% за масової частки води 30%.

Якщо масова частка води перевищує 30%, нітрат крохмалю не утворюється. Про це свідчить розчинення висадженого продукту за умови промивання в гарячій воді, що не характерне для нітрату крохмалю.

Слід зазначити, що початкове зростання вмісту азоту в нітраті крохмалю до максимального значення на наданій залежності, на наш погляд, підтверджує нуклеофільний механізм нітрування крохмалю нітратною кислотою. Це ви-

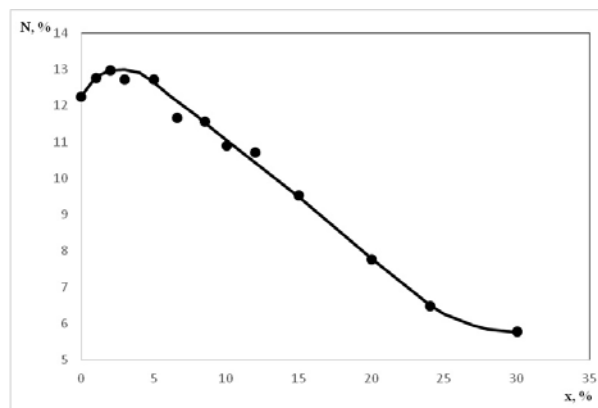


Рис. 1. Залежність вмісту азоту в нітраті крохмалю від масової частки води у розчині нітратної кислоти

ходить з того, що вміст катіона нітронію в безводній нітратній кислоті менше 1%, а в умовах додавання води він повністю відсутній [4].

Встановлену залежність вмісту азоту в нітраті крохмалю від вмісту води в нітратній кислоті підтверджують ІЧ спектри зразків нітрату крохмалю у порівнянні з ІЧ спектром вихідного крохмалю (рис. 2).

Спектр крохмалю (рис. 2а) за складом смуг поглинання відповідає відомим у літературі [7]. В ньому спостерігаються смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп в діапазоні високих частот в діапазоні  $3650\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , а також низка смуг в низькочастотному діапазоні, що відносяться до коливань інших груп молекул, включаючи деякі типи коливань гідроксильних груп. В першу чергу, до таких коливань відносяться смуги поглинання в діапазоні частот  $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  деформаційних коливань гідроксильних груп адсорбованої води, в діапазоні  $1500\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  зі змішаною формою коливань зв'язків  $\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}$  і в діапазоні  $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$  низки смуг валентних коливань зв'язків  $\text{C}\text{--}\text{O}$  і  $\text{C}\text{--}\text{C}$ , що характерні для полісахаридів [8].

ІЧ спектр нітрату крохмалю, одержаного нітруванням крохмалю безводною нітратною кислотою (рис. 2б), характеризується майже повною відсутністю смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп в діапазоні частот  $3650\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  в результаті їх заміщення нітратними групами та виникненням низки нових смуг у низькочастотній ділянці. Через відсутність відомостей в літературі про ІЧ спектри нітрату крохмалю для віднесення цих смуг поглинання в першому наближенні використовуємо аналогію з нітратами целюлози, одержаних з різних видів целюлози. Тоді інтенсивні смуги з максимумами інтенсивності при частотах  $1647, 1282, 828\text{ см}^{-1}$ , а також смуги меншої інтенсивності з максимумами інтен-

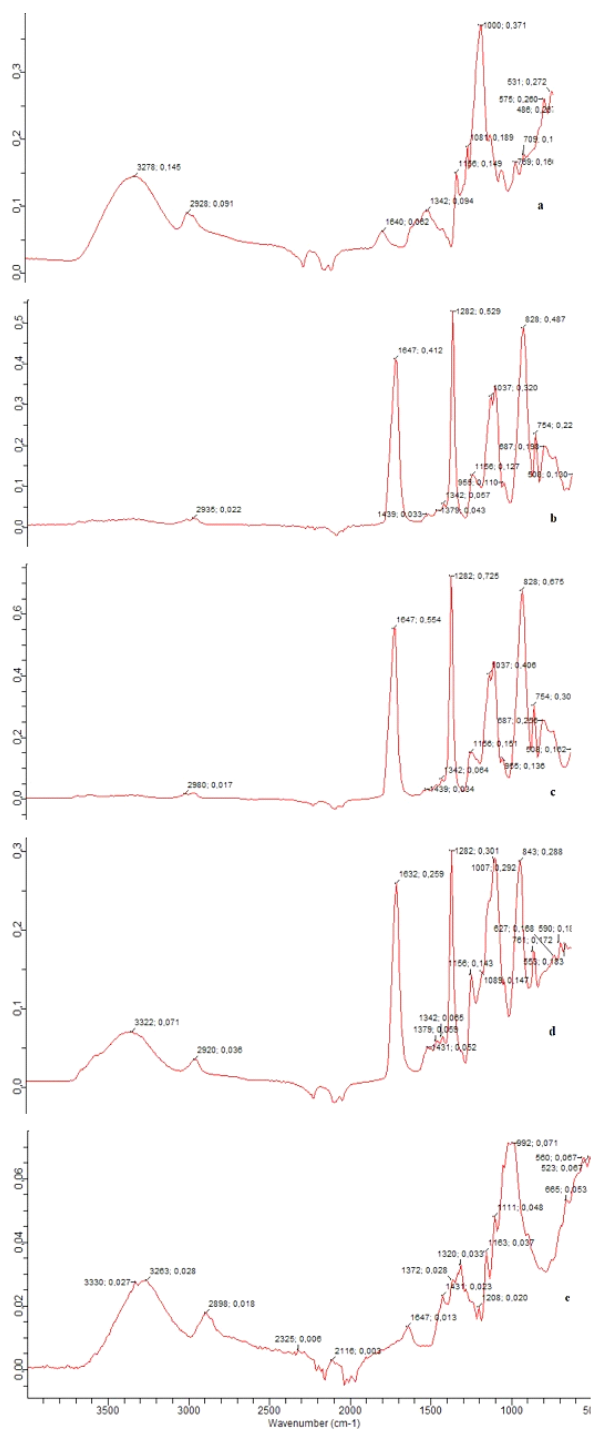


Рис. 2. ІЧ спектри зразків крохмалю та нітрату крохмалю, одержаних за умови різного вмісту води в нітрувальному середовищі (а – крохмаль; б – 0%; с – 20%; д – 35%)

сивності при частотах 754 і 687  $\text{cm}^{-1}$  на рисунку 2b відповідають коливанням нітратних груп [9–11]. Це дозволяє ідентифікувати одержаний продукт як нітрат крохмалю. Смоги поглинання, що знаходяться в діапазоні частот 1200–900  $\text{cm}^{-1}$ , більшою мірою зобов'язані валентним коливан-

ням зв'язку С–О, що з'єднують піранозні цикли макромолекул, зв'язкам С–О в групах С–ONO<sub>2</sub> і деформаційним коливанням С–Н групи [11].

Збільшення вмісту води в нітратній кислоті до 2%, що приблизно відповідає максимальному ступеню нітрування крохмалю (рис. 1), приводить до збільшення інтенсивності всіх вказаних смуг поглинання коливань нітратних груп. За умови подальшого підвищення вмісту води інтенсивність цих смуг зменшується, а в діапазоні частот 3650–3000  $\text{cm}^{-1}$  з'являється смуга поглинання, що відповідає коливанням гідроксильних груп (рис. 2с). Всі смуги поглинання коливання нітратних груп, за виключенням смуги з частотою 1282  $\text{cm}^{-1}$ , дещо зміщені відносно положення, яке вони займали за умови максимального ступеня нітрування крохмалю.

За умови 35%-ного вмісту води в нітратній кислоті смуги поглинання, що відповідають нітратним групам відсутні (рис. 2д), а спектр за складом смуг поглинання стає близьким до спектра вихідного крохмалю. В той же час інтенсивність смуг поглинання цього спектра значна менша, ніж у спектрі вихідного крохмалю. Це дозволяє припустити, з урахуванням розчинення в гарячій воді продукту, одержаного нітруванням крохмалю нітратною кислотою, що містить більше 30% води, що в цьому випадку одержані продукти гідролізу крохмалю.

#### *Температура нітрувального середовища*

Температура нітрувального середовища з 2%-ним вмістом води відносно слабо впливає на вміст азоту в нітраті крохмалю. В діапазоні її змін від 3,4<sup>о</sup>С до 68,4<sup>о</sup>С вміст азоту змінюється в межах всього 0,6%, спочатку підвищується до досягнення 20<sup>о</sup>С, а далі поступово знижується. Можна припустити, що зниження вмісту азоту в цьому випадку пов'язане з окисною дією нітратної кислоти за умови підвищення температури.

За температури нітрувального середовища вище 70<sup>о</sup>С продукти нітрування мають властивості, що відрізняються від нітрату крохмалю, одержаного за умови більш низьких температур. Наприклад, вилитий у воду розчин, що утворився в процесі нітрування крохмалю за температури 80<sup>о</sup>С, утворює стійку дисперсну систему, тверда фаза якої осідає у вигляді пухких пластівців впродовж тривалого часу ( $\approx 24$  год). За умови промивання гарячою водою (90–95<sup>о</sup>С) такий осад повністю розчиняється. Використання для промивання води кімнатної температури приводить до його часткового розчинення. ІЧ спектр висушеного осаду, що залишився після такого часткового розчинення, включає достатньо інтенсивні смуги поглинання, що відповідають нітратним групам і

в цілому за складом смуг поглинання близький до ІЧ спектру нітрату крохмалю. Враховуючи нерозчинність нітрату крохмалю навіть у гарячій воді можна припустити, що в цьому випадку під час нітрування протікають побічні реакції окиснення крохмалю з подальшим нітруванням їх продуктів нітратною кислотою.

#### Модуль нітрування

Збільшення модулю нітрування приводить до зростання вмісту азоту в одержаному нітраті крохмалю (рис. 3), що пов'язано, з одного боку, зі збільшенням кількості нітратної кислоти, що припадає на одиницю маси крохмалю, з іншого, — зменшенням дії води, що утворюється в результаті реакції.

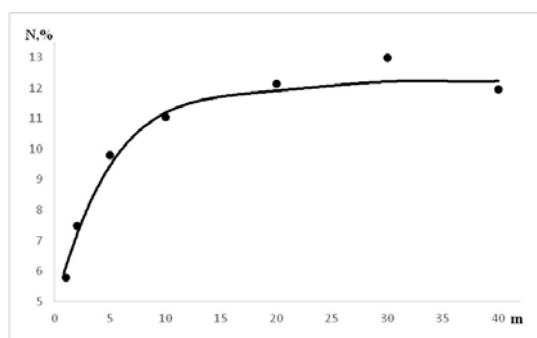


Рис. 3. Залежність вмісту азоту в нітраті крохмалю від модулю нітрування

Чим більше нітратної кислоти за відношенням до крохмалю, тим менш чутлива вона до дії реакційної води. У відповідності з зображеною на рис. 3 залежністю для практичного одержання нітрату крохмалю з високим вмістом азоту значення модулю нітрування має бути  $m > 25$ . Враховуючи збільшення обігу нітратної кислоти зі збільшенням модулю нітрування, його значення можна обмежити  $m < 40$ . Більші значення модулю нітрування приводять до незначного приросту вмісту азоту в нітраті крохмалю.

#### Час нітрування

Зміна в часі вмісту азоту в нітраті крохмалю в процесі нітрування крохмалю характеризується інтенсивним його зростанням на початку процесу, потім нітрування уповільнюється і далі встановлюється практично на постійному значенні. Для режиму нітрування:  $x=2\%$ ;  $T=20^\circ\text{C}$ ;  $m=30$  це значення приблизно відповідає 13% (рис. 4).

Експериментальна точка на кривій наведеної залежності за умови часу нітрування 60 с відповідає часу завантаження крохмалю в нітрувальне середовище. Одразу після завантаження суміш, що утворилася, виливали у воду, одержаний осад промивали за описаною вище методикою. Достатньо високий вміст азоту (11,1%) вказує на те,

що нітрування крохмалю протікає під час контакту крохмалю з нітратною кислотою та протікає з великою швидкістю. Відносний вміст азоту, що досягається за 60 с, відповідає 85,5% від досягнутого в процесі нітрування значення. Скорочення часу завантаження крохмалю приводить до його комкування та агломерації. Проте під час завантаження крохмалю протягом 20 с в умовах значної його агломерації та подальшого висадження суміші дало достатньо високий вміст азоту, який дорівнює 8,16%.

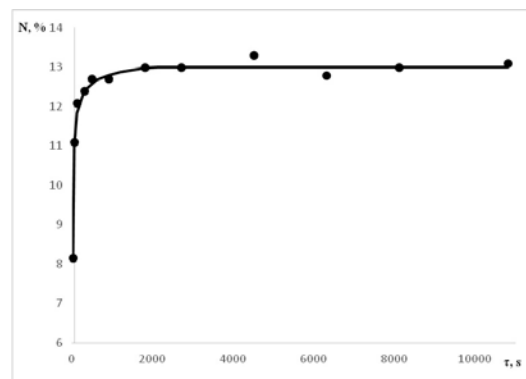


Рис. 4. Залежність вмісту азоту в нітраті крохмалю від часу нітрування

Для пояснення високої швидкості нітрування на початковій стадії цього процесу було проведено наступний дослід. На предметне скло мікроскопа поміщали зерна крохмалю, на них з мікрошприця наносили декілька крапель 98%-вої нітратної кислоти і за допомогою відеокамери фіксували процес їх взаємодії в часі. Встановлено, що через 1 с зерна крохмалю починають втрачати свою форму та докола них утворюється розчин крохмалю в нітратній кислоті, через 2 с кількість розчину збільшується, а через 3–6 с фіксується утворення пластифікованої маси.

Таким чином, для одержання пластифікованої маси нітрату крохмалю достатньо декількох секунд. Можна припустити, що початкова стадія нітрування крохмалю нітратною кислотою пов'язана з проникненням останньої в його аморфні ділянки та їх швидке розчинення. За умови нітрування в ємності на цій стадії візуально спостерігаються набухлі та частково злипли зерна крохмалю, кількість яких в процесі нітрування зменшується.

На останніх стадіях процес нітрування протікає зі значно меншою швидкістю, очевидно через повільну дифузю нітратної кислоти в кристалічні ділянки крохмалю. Експериментальна точка на кривій залежності вмісту азоту від часу (рис. 4), що відповідає часу нітрування 15 хв,

одержана вже в умовах візуально зафіксованого прозорого розчину, що свідчить про утворення гомогенної системи. За цих умов процес нітрування виходить майже на постійне значення вмісту азоту, що підтверджується ІЧ спектрами зразків нітрату крохмалю, одержуваного на цій стадії.

Інтенсивність полос поглинання коливань нітратних груп цих зразків знаходиться приблизно на одному рівні (з невеликою тенденцією до зменшення) за зміни часу нітрування від 30 хв до 180 хв, а також за умови нітрування впродовж 24 год.

Аналогічний характер залежності вмісту азоту в нітраті крохмалю від часу спостерігається за інших режимів процесу нітрування.

#### **Висновки**

На підставі експериментального дослідження процесу нітрування крохмалю нітратною кислотою встановлені вказані нижче закономірності цього процесу.

1. Зі збільшенням вмісту води в нітратної кислоти з 0% до 2% ступінь нітрування крохмалю спочатку зростає, досягаючи максимального значення, а потім починає зменшуватися, що пов'язано з протіканням гідролітичних процесів. За умови вмісту води в кислоті більше 30% процес нітрування крохмалю припиняється.

2. Температура нітратної кислоти, відносно слабо впливає на ступінь нітрування крохмалю. Ступінь нітрування дещо підвищується зі зростанням температури з 3,4<sup>o</sup>C до 20<sup>o</sup>C, потім починає знижуватися за умови її подальшого збільшення через протікання окисних процесів. За температури більше 70<sup>o</sup>C утворюються нітрати окисного крохмалю.

3. Збільшення модулю нітрування призводить до зростання ступеня нітрування крохмалю, що пов'язано зі збільшенням кількості нітратної кислоти за відношенням до крохмалю та зі зменшенням дії реакційної води.

4. Початкова стадія процесу нітрування крохмалю протікає з великою швидкістю, що пов'язано з інтенсивним проникненням нітратної кислоти в аморфні ділянки крохмалю та їх розчинення з утворенням пластифікованої маси. Подальше нітрування уповільнюється через повільну дифузію кислоти в кристалічні ділянки крохмалю. Утворюється гомогенна система, нітрування у якій приводить до виходу на усталене значення вмісту азоту в одержуваному нітраті крохмалю.

## **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Liu J. Nitrostarch // Nitrate esters chemistry and technology. – Singapore: Springer, 2019. – P.581-598.
2. Карпунин И.И., Кузмич В.В., Балабанов Р.Ф. Классификация биологически разлагаемых полимеров // Наука и техника. – 2015. – № 5. – С.53-59.
3. Caesar G.V. Starch nitrate // Adv. Carbohydr. Chem. – 1958. – Vol.13. – P.331-345.
4. Коваленко В.И., Сопин В.Ф., Храповский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы. – М.: Наука, 2005. – 213 с.
5. Кондратов С.А., Аль-Хамадани М.Д. Модель непрерывного нитрования бензола в реакторе идеального перемешивания // Вост.-евр. журн. передовых технол. – 2014. – Т.2. – № 6(68). – С.16-22.
6. Генши К.В., Колосов П.В., Базарнова Н.Г. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье спектроскопии // Химия растит. сырья. – 2010. – № 1. – С.63-66.
7. Манк В.В., Мельник О.П., Трачевский В.В. Роль воды в процессах структурообразования биополимеров // Хим. и технол. воды. – 2011. – Т.33. – № 6. – С.666-674.
8. Байкалз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. – М.: Мир, 1974.
9. Корчагина А.А., Будаева В.В. Исследование целлюлозы из нетрадиционного сырья и ее нитратов методом ИК-Фурье спектроскопии // Ползуновский вестн. – 2018. – № 2. – С.111-116.
10. Косточко А.В., Валишина З.Т., Дербенев Р.Я. Особенности структуры и свойств пеньковой целлюлозы // Пласт. массы. – 2019. – № 9-10. – С.41-44.
11. Денисова М.Н., Огиенко А.Г., Будаева В.В. Исследование структуры минкантуса, гидротропной целлюлозы и нитратов, полученных из нее // Химия растит. сырья. – 2012. – № 4. – С.19-27.

Надійшла до редакції 13.01.2022

## **ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ НІТРУВАННЯ КРОХМАЛЮ НІТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ**

**В.К. Лукашов, С.Д. Тищенко, В.І. Серeda, А.Є. Артюхов**

У статті наведено результати експериментального дослідження процесу нітрування крохмалю водними розчинами нітратної кислоти. Таке нітрувальне середовище має низку переваг перед сумішшю нітратної і сульфатної кислот, що використовується в промисловості, в першу чергу це стосується забезпечення хімічної стійкості одержуваного нітрату крохмалю. Метою дослідження є встановлення залежності ступеня нітрування крохмалю від параметрів процесу нітрування з урахуванням зміни хімічного складу його макромолекул. Методика експериментального дослідження передбачала використання феросульфатного методу визначення ступеня нітрування крохмалю та ІЧ-Фур'є спектроскопії для аналізу хімічного складу макромолекул. Параметри процесу нітрування змінювали в наступних інтервалах: масова частка води в кислоті 0–35%,

температура 3,4–80°C, модуль нітрування як відношення маси кислоти до маси картопляного крохмалю 1–40 і тривалість нітрування 1–180 хв та 24 год. На підставі одержаних результатів було встановлено, що максимальний ступінь нітрування крохмалю досягається за умови масової частки води в нітрувальному розчині приблизно 2%, подальше підвищення її вмісту призводить до зниження ступеня нітрування крохмалю. Зростання ступеня нітрування крохмалю до максимального значення в цьому випадку вказує на нуклеофільний механізм нітрування. Показано, що температура має слабкий вплив на ступінь нітрування крохмалю, а при високій температурі утворюються нітрати окисненого крохмалю. Збільшення модулю нітрування приводить до підвищення ступеня нітрування крохмалю. Вплив часу нітрування на ступінь нітрування крохмалю пов'язаний із властивістю крохмалю розчинятися в нітратній кислоті. Початкова стадія процесу нітрування крохмалю протікає з великою швидкістю, що є наслідком інтенсивного проникнення кислоти в аморфні ділянки крохмалю та їх розчинення. На наступних стадіях процес нітрування уповільнюється через повільну дифузію кислоти в кристалічні ділянки крохмалю. За умови продовження нітрування досягається практично усталене значення ступеня нітрування. Отримані результати дозволяють обрати раціональні режими одержання нітрату крохмалю, який є потужною вибуховою речовиною.

**Ключові слова:** нітрування, крохмаль, нітрат крохмалю, нітратна кислота, ступінь нітрування, ІЧ спектр.

#### PATTERNS OF THE PROCESS OF STARCH NITRATION WITH NITRIC ACID

V. Lukashov <sup>a</sup>, S. Tishchenko <sup>b, \*</sup>, V. Sereda <sup>a</sup>, A. Artyukhov <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Shostka Institute of Sumy State University, Shostka, Ukraine

<sup>b</sup> Sumy State University, Sumy, Ukraine

\* e-mail: sergey-tichenko@ukr.net

The article presents the results of the experimental study on the starch nitration process with aqueous solutions of nitric acid. This nitrating medium has a number of advantages over the nitric and sulfuric acids mixture commonly used in industry, in particular it concerns the chemical stability of resulting starch nitrate. The aim of this work is to establish the dependence of nitration degree of starch on the nitration process parameters, taking into account changes in the chemical composition of its macromolecules. The experimental research method involved the use of ferrous sulfate method to determine the nitration degree of starch and IR-Fourier spectroscopy to analyze the macromolecules chemical composition. The parameters of the nitration process were changed in the following ranges: the mass fraction of water in acid solution of 0 to 35%, the temperature of 3.4 to 80°C, the nitration module, as the ratio of the mass of the acid solution to the mass of potato starch of 1 to 40, and the nitration time of 1 to 180 min or 24 h. Based on the experimental results, it was found that the maximum degree of starch nitration is achieved with a water mass fraction in the nitrating solution of about 2%; a further increase in its content leads to a decrease in the starch nitration degree. The increase in the starch nitration degree to the maximum value in this case indicates the nucleophilic mechanism of starch nitration. It is shown that the temperature has a weak effect on the starch nitration degree, and nitrates of oxidized starch are formed under the conditions of high temperature. Increasing the nitration modulus leads to an increase in the starch nitration degree. The effect of nitration time on the starch nitration degree is related to the starch property to dissolve in nitric acid. The initial stage of starch nitration process proceeds

at a high rate, which is a consequence of the acid intense penetration into the starch amorphous regions and their dissolution. In the following stages, the nitration process is slowed down due to the acid diffusion into the starch crystalline regions. If nitration is continued, a practically stable value of the nitration degree is achieved in the resulting starch nitrate. The obtained results allow choosing rational conditions for preparation of starch nitrate, which is a powerful explosive.

**Keywords:** nitration; starch; starch nitrate; nitric acid; nitration degree; IR spectrum.

#### REFERENCES

1. Liu J. Nitrostarch. In: *Nitrate esters chemistry and technology*. Singapore: Springer; 2019. p. 581-598. doi: 10.1007/978-981-13-6647-5\_11.
2. Karpunin II, Kuzmich VV, Balabanov RF. Klassifikatsiya biologicheskii razlagayemykh polimerov [Classification of biodegradable polymers]. *Nauka i Tekhnika*. 2015; (5): 53-59. (in Russian).
3. Caesar GV. Starch nitrate. *Adv Carbohydr Chemistry*. 1958; 13: 331-345. doi: 10.1016/S0096-5332(08)60360-4.
4. Kovalenko VI, Sopin VF, Khrapovskiy GM. *Strukturno-kineticheskie osobennosti polucheniya i termodestruktsii nitratov tsellyulozy* [Structural and kinetic features of the production and thermal destruction of cellulose nitrates]. Moscow: Nauka; 2005. 213 p. (in Russian).
5. Kondratov SA, Al'-Khamadani MD. Model' nepreryvnogo nitrovaniya benzola v reaktore ideal'nogo peremeshivaniya [Model of continuous nitration of benzene in a perfectly stirred reactor]. *Vost Evr Zh Peredovyykh Tekhnol*. 2014; 2: 16-22.
6. Gen'sh KV, Kolosov PV, Bazarnova NG. Kolichestvennyi analiz nitratov tsellyulozy metodom IK-Fur'ye spektroskopii [Quantitative analysis of cellulose nitrates by FT-IR spectroscopy]. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. 2010; (1): 63-66. (in Russian).
7. Mank VV, Mel'nik OP, Trachevskiy VV. Rol' vody v protsessakh strukturoobrazovaniya biopolimerov [The role of water in the processes of structure formation of biopolymers]. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. 2011; 33(6): 666-674. (in Russian).
8. Baykalz N, Segal L. *Tsellyuloza i eye proizvodnye* [Cellulose and its derivatives]. Moscow: Mir; 1974. (in Russian).
9. Korchagina AA, Budayeva VV. Issledovanie tsellyulozy iz netraditsionnogo syr'ya i eye nitratov metodom IK-Fur'ye spektroskopii [Study of cellulose from non-traditional raw materials and its nitrates by IR-Fourier spectroscopy]. *Polzunovskiy Vestnik*. 2018; (2): 111-116. (in Russian). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.02.021.
10. Kostochko AV, Valishina ZT, Derbenev RYa. Osobennosti struktury i svoystv pen'kovoi tsellyulozy [Features of structure and properties of hemp cellulose nitrates]. *Plasticheskiye Massy*. 2019; (9-10): 41-44. (in Russian). doi: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-41-44.
11. Denisova MN, Ogiyenko AG, Budayeva VV. Issledovanie struktury minkantusa, gidrotropnoi tsellyulozy i nitratov, poluchennykh iz neye [Study of the structure of micanthus, hydrotropic cellulose and nitrates obtained from it]. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. 2012; (4): 19-27. (in Russian).