

УТИЛИЗАЦИЯ УСТАРЕВШИХ БОЕПРИПАСОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

Ключевые слова: нитрат целлюлозы; нуклеофилы; хлорангидриды карбоновых кислот; замещение нитратных групп; омыление нитратных групп.

Изучено взаимодействие нитрата целлюлозы с хлорангидридом масляной кислоты. В результате физико-химических исследований были установлены наиболее вероятные пути протекания химической реакции

Keywords: cellulose nitrate, nucleophiles, carboxylic acid chlorides, nitrates substitution groups, saponification nitrate groups.

The interaction cellulose nitrate with butyric acid chloride. As a result of physical and chemical studies have been established the most probable path of the flow of chemical reaction.

Введение

Проблема хранения боеприпасов и взрывчатых материалов стала в последнее время одной из приоритетных для Минобороны России. Это обусловлено рядом объективных причин, среди которых, к сожалению, участвовавшие трагедии на местах хранения боеприпасов. Уничтожение боеприпасов началось еще в 2010 году. На данный момент заявлено, что к 1 января 2014 года в Вооруженных Силах Российской Федерации не будет храниться ни один боеприпас, не соответствующий установленным требованиям.

Уничтожение списанных боеприпасов самым распространенным способом - сжиганием расценивается как ущерб, связанный с нарушением экологии окружающей природной среды, загрязнением почвы, поверхностных и подземных вод, растительности и воздушной среды. Поэтому остро встала проблема поиска альтернативных путей утилизации устаревших боеприпасов, в том числе нитратцеллюлозных порохов методом химической модификации.

Целью проведенных исследований являлось изучение закономерностей химического взаимодействия нитрата целлюлозы (НЦ) с хлорангидридом масляной кислоты в среде пиридина при различных условиях проведения реакции.

На протяжении нескольких десятков лет органическое образование сложноэфирной связи привлекает внимание ученых, как с позиций синтетической практики, так и с точки зрения теоретической органической химии. Интерес этот вполне оправдан: процесс образования эфирной связи лежит в основе получения полиэфирных смол, биологически активных соединений, синтетических волокон. Успехи синтетической химии эфиров во многом обусловлены применением каталитических методов синтеза. Проведение подавляющего большинства реакций образования эфирной связи вообще невозможно без специально вводимых катализаторов, поскольку протекают они крайне медленно. Только за последние десятилетия была получена большая группа эфиров целлюлозы с заданными свойствами, что позволило на их основе создать новые практически значимые добавки для строительных смесей, основы

для производства лаков, красок, эмалей и линолеумов [1-4].

В литературе описаны исследования в области каталитического ацилирования нитрата целлюлозы ангидридами карбоновых кислот в присутствии хлорной кислоты, изучены реакции хлорангидридов уксусной, трихлоруксусной и бензойной кислот с нитроцеллюлозой в присутствии катализатора - $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [5-6]. Известен способ получения смешанных сложных эфиров целлюлозы обработкой в запаянных ампулах тринитрата целлюлозы галоидными ацилами в растворе двуокиси серы в присутствии катализатора - эфира трехфтористого бора и т. д. [7]. Эти синтезы осуществлялись в присутствии дорогостоящих катализаторов отягощающих процесс. Проведенные нами исследования направлены на то, чтобы разработать методику химической модификации нитратов целлюлозы с использованием нуклеофильных реагентов, без применения дорогостоящих катализаторов.

В качестве исходного полимера, подлежащего химической модификации, в работе использовали модельный образец НЦ с эмпирической формулой $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,87}(\text{ONO}_2)_{2,13}$ (содержание азота $\text{N}=11,56\%$).

Реакции проводили при различной температуре 20,40,60,80°C и времени выдержки (от 1 до 8 часов), так как при более низких температурах (ниже 20°C), реакции не идут, а при более высоких (выше 80°C) происходит осмоление продуктов реакции.

В результате реакций выделены твердые продукты в виде мелкодисперсного порошка желто-оранжевого цвета, хорошо растворимые в ТГФ и частично в ДМФА.

На основании элементного анализа на содержание углерода, водорода и азота, были рассчитаны эмпирические формулы модификатов (см. экспериментальную часть).

В настоящем синтезе модифицирующим агентом является соль - N-бутаноилпиридиний хлорид, которая образуется при растворении хлорангидрида масляной кислоты в пиридине. Процесс протекает по методу Айнхорна, который является модификацией реакции Шоттена-Баумана [10]. Та-

кая соль обладает высокой ацилирующей способностью.



Далее происходит ацилирование, полученной солью, азотнокислого эфира целлюлозы. Исследование процесса взаимодействия сводилось к изучению влияния продолжительности реакции, температуры реакционной среды на химический состав продуктов взаимодействия.

Пиридин, являясь растворителем, способствует гидролизу нитратных групп нитроцеллюлозы, а N-бутаноилпиридиний-хлорид в свою очередь, способствует замещению этих гидроокисильных групп. Таким образом, пиридин выполняет двойную функцию, что позволяет вести процесс ацилирования нитратов целлюлозы ацилпиридиниевой солью без применения катализаторов.

На основании данных исследования молекулярных характеристик и элементного анализа была предложена вероятная схема направления химического превращения НЦ. НЦ претерпевает ряд химических превращений, ведущих не только к потере связанного азота, но также к деструкции основной цепи макромолекулы и глубокому дальнейшему разрушению, в результате которого образуются мономерные и олигомерные окисленные фрагменты целлюлозы.

Согласно данным элементного анализа, представленным в экспериментальной части, можно сделать вывод, о том, что степень замещения нитратных групп в полимерах снижается по сравнению с исходным НЦ в 35,5 раза, у образца $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,78}(\text{ONO}_2)_{0,06}(\text{OC}_4\text{H}_7)_{2,16})$, полученного при взаимодействии НЦ с ацилпиридиниевой солью в течение 2 часов при температуре 80°C. При дальнейшем увеличении времени выдержки заметных изменений не происходит. Следовательно, дальнейшее повышение температуры и времени выдержки реакции не целесообразно.

По результатам взаимодействия НЦ с N-бутаноилпиридиний хлоридом, видно, что с течением времени и повышением температуры степень замещения нитратных групп на ацильную группу – OCC_3H_7 возрастает.

Для того чтобы судить о молекулярной массе полученных модификатов достаточно сравнить характеристическую вязкость раствора исходного модельного образца нитрата целлюлозы и раствора полученных продуктов, так как согласно закону Марка-Хаувинка вязкость и молекулярная масса прямопропорциональные величины [11]:

$$[\eta] = K_\eta M^a,$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимерной цепи с молекулярной массой M , a и K – константы, величина которых зависит от природы полимера, растворителя и температуры.

Данные вискозиметрического анализа показали, что вязкость растворов полученных модификатов ниже вязкости исходного модельного раствора нитроцеллюлозы. Например, вязкость исходной НЦ составляет – 3,03 см³/г, а вязкость полученного модификата $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,78}(\text{ONO}_2)_{0,06}(\text{OC}_4\text{H}_7)_{2,16})$,

(80°C, 6 ч) – 0,04 см³/г. Следовательно, можно сделать вывод о частичной деполимеризации цепи макромолекул полимера, при которой происходит разрыв β -гликозидной связи с присоединением радикалов – OCC_3H_7 по концам полимерной цепи (причем интенсивность процесса находится в зависимости от продолжительности процесса).

Визуальный осмотр исходного и модифицированных полимеров при рассмотрении с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 показывает также значительное различие в структуре этих полимеров. Если исходный НЦ представляет собой белое волокнистое вещество, то у модификатов наблюдается разрушение первоначальной структуры и ее переход в изотропную.

С увеличением продолжительности протекания процесса выход водонерастворимого полимера снижается, так как происходит частичная деполимеризация нитратцеллюлозной цепи. Методика выделения растворимых в воде продуктов описана в экспериментальной части. На основании физико-химических методов исследования и элементного анализа удалось установить, что кристаллы желтоватого оттенка, выделенные из фильтрата по своей структуре представляют собой продукты, образованные в результате раскрытия пиранового кольца, с частично замещенными гидроксильными группами на нитратные и карбоксильные группы у C_2 , C_3 , C_6 .

Эмпирические формулы показывают, что полученные модификаты содержат меньшее число $-\text{ONO}_2$ групп в элементарном звене, чем исходная нитроцеллюлоза. Именно поэтому они характеризуются меньшей горючестью, чем исходные высокозамещенные нитраты целлюлозы. На основании этого они могут быть рекомендованы в составе композиционных материалов для повышения взрывобезопасности производства товаров народного хозяйственного назначения.

Представленные в работе результаты свидетельствуют о возможности химической модификации НЦ N-бутаноилпиридиний хлоридом. В процессе химической модификации НЦ и целенаправленном изменении условий реакции получили модификаты – нитробутанаты с отличными от нитратов целлюлозы характеристиками, которые после дальнейших исследований можно рекомендовать для использования в составе эмалей, лаков и других конверсионных полимерных композиций.

Литература

1. Жуков, К.А. Проблемы утилизации списанных боеприпасов [Электронный ресурс]. - 2004. - Режим доступа: <http://www.bestreferat.ru/referat-80639.html>, свободный.
2. Сарыбаева, Р.И. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы / Р.И. Сарыбаева, Л.С. Щелохова. – Фрунзе: Илим, 1985. – 164 с.
3. Романова, С.М. Исследование реакции взаимодействия азотнокислых эфиров целлюлозы с ангидридами карбоновых кислот / С. М. Романова, С. В. Фридланд // Вестник КТУ. – 2010. – № 7. – С. 79-86.
4. Романова, С.М. Исследование реакции взаимодействия нитратов целлюлозы с солями дитиофосфорных кислот /

- С.М. Романова, А.М. Мухетдинова, С.В. Фридланд // Вестник КТУ. – 2010. – № 10. – С. 555-560.
5. Поляков А.И. Взаимодействие нитратов целлюлозы с бромалем/ А.И. Поляков, Л.Н. Спиридонова// Высокомолекулярные соединения.- Серия Б.-1968.- №10.- С. 63-65.
6. Поляков А.И. Взаимодействие нитрата целлюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот/ А.И. Поляков, В.В. Смагин// Высокомолекулярные соединения.- 1972.- Серия А, №6.- С. 1278-1282.
7. А.С. 523109 СССР, М.Кл² С 08В7.00. Способ получения смешанных сложных эфиров целлюлозы/ Р.И. Сарыбаева, Л.С. Щелохова, заявитель и патентообладатель Институт орг. химии АН Киргизской ССР.- № 2117129/05; заявл. 30.07.76; опубл. 30.07. 76.
8. Уткина, Е. И. Химически модифицированные нитраты целлюлозы ангидридами карбоновых кислот и гидразинами: дис. канд. хим. наук: специальность 05. 17. 07: защищена 17.12.09/ Уткина Евгения Игоревна. – Казань, 2009 - 213 с.
9. *Мойсак, М. Е.* Химия и технология нитроцеллюлозы / Е. М. Мойсак. - М.: Оборонгиз, 1941. - 271 с.
10. *Коршак, В.В.* Синтез полимеров методами модификации / В.В. Коршак // Успехи химии, 1980. – Вып.12. – С. 2286-2313.
11. . *Байклз, Н.* Целлюлоза и ее производные. / Н. Байклз, Л. Сегал. – М.: Мир, 1974. – Т. 1. – 510 с.

© С. М. Романова – к.х.н., доц. каф. инженерной экологии КНИТУ, fridland@kstu.ru; Л. А. Фатыхова – аспирант той же кафедры; Д. И. Сабирова – магистр той же кафедры.