



UDC 662.2.032

## TECHNOLOGICAL ASPECTS OF NITRATION OF STARCH WITH NITROGEN-SULFUR ACID MIXTURE

Vladimir K. Lukashov, Vita I. Sereda, Sergey D. Tishchenko

*Shostka Institute of Sumy State University,  
st. Gagarin, 1, Shostka Sumy region, 41100, Ukraine  
Received 2019; accepted 2019; available online 2019*

### Abstract

To establish patterns of starch nitration process, allowing to justify the choice of the composition of the nitrating mixture and the regime parameters of nitration. The degree of nitration was expressed in terms of the nitrogen content in the resulting starch nitrate, which was determined by the ferrosulfate method. It also carried out an assessment of the surface state of the starch grains and starch nitrate at a 300-fold magnification using an optical microscope. It was established that the dependences of the nitrogen content in starch nitrate on the composition of the nitrating mixture and the operating parameters of the process pass through maxima. At certain values of the composition of the nitrous mixture, the nitration process is disturbed, which is associated with side reactions. When starch is nitrated with a nitrogen-sulfuric acid mixture, the resulting starch nitrate retains the granular structure of the original starch, but characteristic defects are formed on the surface of its grains. The maximum nitrogen content in starch nitrate is achieved at  $H_2SO_4/HNO_3 \approx 3$ , a water concentration in the nitrating mixture 8 – 10 %, temperature 35 – 40 °C, nitration time 30 – 35 minutes and nitration module 30–40. The ratio of the rates of the nitration process and side reactions determines the stability of the nitration process. It is broken when  $H_2SO_4/HNO_3 \leq 0.5$  and  $H_2SO_4/HNO_3 \geq 7.0$  as well as when the concentration of water in the nitrous mixture  $C_{H_2O} \geq 20$  %. The surface defects of starch nitrate grains are associated with dissolution and extraction into a nitrating mixture of amylose nitrate, as a result of which one should expect changes in the internal structure of starch nitrate grains.

*Keywords:* nitration; starch; starch nitrate; amylose nitrate; nitrogen content; acid hydrolysis.

## ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ НІТРУВАННЯ КРОХМАЛЮ АЗОТНО-СІРЧАНОКИСЛОТНОЮ СУМІШШЮ

Володимир К. Лукашов, Віта І. Серєда, Сергій Д. Тищенко

*Шосткинський інститут Сумського державного університету,  
вул. Гагаріна, 1, г. Шостка Сумська обл., 41100, Україна*

### Анотація

В статті представлені результати експериментального дослідження процесу нітрування картопляного крохмалю, метою якого було встановлення його закономірностей, що дозволяють обґрунтувати вибір режимів технології виготовлення вибухової речовини – нітрату крохмалю. Показано, що залежності вмісту Нітрогену в нітраті крохмалю, що отримується, від вмісту нітруючої суміші та режимних параметрів процесу нітрування характеризуються наявністю максимумів, які обумовлені протіканням побічних реакцій. Особливістю залежності вмісту Нітрогену від складу нітруючої суміші є порушення процесу нітрування при певному масовому співвідношенні кислот і концентрації води в нітруючій суміші, що пов'язано із розчиненням крохмалю та його гідролізом. Одержаний нітрат крохмалю зберігає зернисту структуру вихідного крохмалю, але у процесі нітрування змінюється стан поверхні зерен. На ній утворюються характерні дефекти, які свідчать про зміну внутрішньої структури зерен у результаті екстрагування нітрату амілози сульфатною кислотою з аморфних областей зерен. Передбачається, що така зміна внутрішньої структури може визначати характеристики кінцевого продукту, а присутність розчиненого нітрату амілози у відпрацьованій нітруючій суміші необхідно враховувати при її регенерації.

*Ключові слова:* нітрування; крохмаль; нітрат крохмалю; нітрат амілози; вміст Нітрогену; кислотний гідроліз.

*Corresponding author: e-mail address: vitalina.onda@gmail.com*

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi:10.15421/081918

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НИТРОВАНИЯ КРАХМАЛА АЗОТНО-СЕРНОКИСЛОТНОЙ СМЕСЬЮ

Владимир К. Лукашев, Вита И. Середа, Сергей Д. Тищенко

*Шосткинский институт Сумского государственного университета,  
ул. Гагарина, 1, г. Шостка Сумской обл., 41100, Украина*

### Аннотация

В статье представлены результаты экспериментального исследования процесса нитрования картофельного крахмала, целью которого являлось установление закономерностей, позволяющих обосновать выбор режимов технологии изготовления взрывчатого вещества – нитрата крахмала. Показано, что зависимости содержания азота в получаемом нитрате крахмала от состава нитрующей смеси и режимных параметров процесса нитрования характеризуются наличием максимумов, которые обусловлены протеканием побочных реакций. Особенностью зависимости содержания азота от состава нитрующей смеси является также нарушение процесса нитрования при определенном массовом отношении кислот и концентрации воды в нитрующей смеси, что связано с растворением крахмала и его гидролизом. Получаемый нитрат крахмала сохраняет зернистую структуру исходного крахмала, но в процессе нитрования изменяется состояние поверхности зерен. На ней образуются характерные дефекты, которые свидетельствуют об изменении внутренней структуры зерен в результате экстрагирования нитрата амилозы серной кислотой из аморфных областей зерен. Предполагается, что такое изменение внутренней структуры может влиять на характеристики конечного продукта, а присутствие растворенного нитрата амилозы в отработанной нитрующей смеси необходимо учитывать при ее регенерации.

*Ключевые слова:* нитрование; крахмал; нитрат крахмала; нитрат амилозы; содержание азота; кислотный гидролиз.

### Введение

Сырьем для изготовления большинства видов порохов служит целлюлоза – высокомолекулярное соединение, макромолекулы которого состоят из остатков глюкозы. В результате полимераналогичного превращения (нитрования) целлюлозы получают нитраты целлюлозы, из которых после пластификации растворителями формируют пороховые элементы с заданными характеристиками.

Известно высокомолекулярное соединение, структурной единицей (мономерным звеном) которого также является глюкоза и, соответственно, имеющее такой же химический состав, что и целлюлоза – это крахмал. Несмотря на высокую пищевую ценность, крахмал все больше используется для технических целей [1–6]. Его нитрование приводит к образованию нитрата крахмала – высокомолекулярного взрывчатого вещества, по своим характеристикам близкого к нитратам целлюлозы. По имеющимся сведениям, нитрат крахмала применяется в США для производства взрывчатых составов бризантного типа и порохов [7]. В указанной работе рассматриваются ряд методов получения нитрата крахмала обработкой крахмала: смесью азотной кислоты с растворенным в ней азотным ангидридом; смесью азотной кислоты с раствором азотного ангидрида в хлороформе; смесью азотной и фосфорной кислот; азотной кислотой с растворенным в ней фосфорным ангидридом. Однако в производстве применяется только

нитрующая смесь азотной и серной кислот. Другие методы из-за таких недостатков, как высокая стоимость компонентов, отсутствие технологии регенерации отработанной нитрующей смеси и др., не имеют практического значения. В работе [8] дан обзор технологий нитрования крахмала с конкретными режимами. В то же время в рассмотренных литературных источниках отсутствуют сведения о закономерностях процесса нитрования, обосновывающих эти режимы. Тем более, что в разных источниках режимы различаются. Нет сведений о связи механизма нитрования со структурой крахмальных зерен.

В Украине отсутствует сырьевая база целлюлозы, необходимая для изготовления нитратов целлюлозы, но имеется развитое производство крахмала. Информации о процессе нитрования крахмала в литературных источниках недостаточно для разработки технологии производства нитрата крахмала. В первую очередь, это относится к обоснованию выбора состава нитрующей смеси и режимных параметров процесса нитрования, обеспечивающих необходимое содержание азота в нитрате крахмала, а соответственно, его энергетические характеристики.

Цель данной работы – установить закономерности процесса нитрования крахмала, позволяющие обосновать выбор состава нитрующей смеси и режимных параметров нитрования.

Согласно современным представлениям, процесс нитрования органических соединений, содержащих гидроксильные группы (спирты, полисахариды) представляют собой реакцию О-нитрования [9; 10]. Ее механизм основан на существовании в нитрующей смеси реакционно-активных катионов нитрония  $\text{NO}_2^+$ , которые замещают атомы водорода в гидроксильных группах. В качестве источника катионов нитрония, как правило, выступает азотная кислота. Но использование только одной азотной кислоты не дает высокозамещенных продуктов нитрования. Поэтому при изготовлении нитрующих смесей к азотной кислоте добавляют более сильную кислоту, обычно серную, которая способствует образованию катионов нитрония и связывает реакционную воду [11; 12]. При таком составе нитрующей смеси нитрование сопровождается побочными реакциями, в первую очередь – кислотным гидролизом, а также реакциями окисления и нитрования образующихся продуктов и примесей, содержащихся в исходном крахмале [11]. Эти реакции оказывают существенное влияние на основной процесс нитрования.

Процесс нитрования определяется не только свойствами нитрующей смеси. На него влияют условия проведения, а также особенности взаимодействия нитрующей смеси с объектом нитрования. Последнее подтверждается, например, тем, что низкомолекулярные спирты нитруются относительно короткое время, тогда как при нитровании целлюлозы для доведения процесса до состояния равновесия требуются не только десятки минут, но даже десятки часов [11]. Это обусловлено таким осложняющим фактором, как структура целлюлозы [13; 14].

По своей структуре крахмал в значительной степени отличается от целлюлозы. Если целлюлоза имеет волокнистую структуру, что связано с линейностью макромолекул и фибриллярным строением надмолекулярных образований, то крахмал представляет собой зерна (гранулы), состоящие из двух полисахаридов: амилозы и амилопектина, имеющих соответственно линейные и разветвленные макромолекулы. Оба полисахарида формируют структуру зерен крахмала, которая состоит из чередующихся концентрических слоев (колец роста) разной плотности и кристалличности [15–17]. Причем предполагается, что их кристалличность

связана с характером разветвлений молекулярных цепей амилопектина. Короткие цепи в его молекуле образуют двойные спирали, которые формируют кристаллические ламели (кристаллиты). Зоны ответвлений этих цепей с участием цепей амилозы образуют аморфные области зерен [17–21].

Такая структура крахмала определяет механизм его взаимодействия с химическими агентами [17; 18; 22–25]. Аморфные области в первую очередь подвергаются действию химического агента, так эти области более доступны. Для проникновения в кристаллические области требуется предварительное набухание крахмальных зерен. В результате набухания происходит разрыхление плотно упакованных полимерных цепей, и эти области становятся доступными для реагента.

В соответствии с такими представлениями, при взаимодействии крахмала с нитрующей смесью содержащиеся в ней катионы нитрония сначала поступают в аморфные области. Их проникновение в области повышенной кристалличности возможно после поступления туда носителя катионов нитрония, способного нарушить связи между макромолекулами. На основании данных по нитрованию целлюлозы можно утверждать, что такими носителями могут быть серная, фосфорная, трифторуксусная кислоты, а также органические растворители [8; 26; 27]. Практическое значение, как указывалось выше, имеет серная кислота. Следует ожидать, что явления, которые протекают при взаимодействии крахмала с нитрующей смесью, могут приводить к образованию структуры зерен нитрата крахмала, отличающейся от структуры зерен исходного крахмала.

Исходя из вышеизложенного, в данной работе были поставлены следующие задачи исследования:

- установить влияние состава нитрующей смеси на содержание азота в получаемом нитрате крахмала;
- определить зависимость содержания азота в нитрате крахмала от режимных параметров процесса нитрования;
- оценить изменение структуры крахмальных зерен в процессе нитрования.

### Методика исследования

Экспериментальные исследования процесса нитрования крахмала проводили с

использованием кислотной смеси разного состава, которую готовили из 98 %-ной азотной и 96 %-ной серной кислот с добавлением при необходимости воды. Состав смеси характеризовали массовым соотношением  $H_2SO_4/HNO_3$  и начальной массовой долей (концентрацией) воды, которые в опытах изменяли соответственно от 0 до 10 и от 4.3 % до 20 %.

Для нитрования использовали картофельный крахмал ДСТУ 4286-2004 (изготовитель ТОВ «Олимп», г. Харьков). Перед нитрованием, с целью удаления жировых примесей и пектиновых веществ, крахмал промывали сначала слабым содовым раствором (0.25 %), затем дважды водой при комнатной температуре. Промытый крахмал сушили при температуре 50–55 °С до установления постоянной массы. Нитрование крахмала осуществляли в условиях перемешивания при заданном составе нитрующей смеси и значениях режимных параметров: температуры, модуля (отношения массы нитрующей смеси к массе крахмала) и времени нитрования. Значения режимных параметров изменяли: температуры – от 4 °С до 60 °С; модуля – от 5 до 60, времени нитрования – от 300 с (5 мин) до 4800 с (1 ч 20 мин). После завершения процесса нитрования реакционную смесь выливали в воду, объем которой пятикратно превышал объем кислотной смеси, перемешивали и отстаивали. Затем избыток воды сливали, доливали свежей водой до

первоначального объема и полученный нитрат крахмала подвергали стабилизации с целью обеспечения его химической стойкости. Стабилизация заключалась в кипячении в течение 4-х часов, промывке сначала горячей (при температуре 80–90 °С), затем холодной водой при комнатной температуре, кипячении в слабом содовом растворе (0.1 %) в течении такого же времени с последующей промывкой горячей и холодной водой. Промытый нитрат крахмала сушили в присутствии лакмусовой бумаги до постоянной массы при температуре 50–60 °С и анализировали на содержание азота. Для анализа использовали ранее разработанную методику, основанную на ферросульфатном методе [28]. Относительная погрешность анализа составляла 3 %. Наряду с определением содержания азота проводили оценку состояния поверхности зерен при 300-кратном увеличении с помощью оптического микроскопа XJP-146 TP (Китай) с цифровой видеокамерой DSM130.

### Результаты исследования и их обсуждение

*Влияние состава нитрующей смеси на содержание азота в нитрате крахмала.* Результаты данного исследования показали, что с увеличением массового отношения серной и азотной кислот в нитрующей смеси (рис. 1) содержание азота в нитрате крахмала сначала повышается, достигает максимального значения при  $H_2SO_4/HNO_3 \approx 3$ , затем снижается.

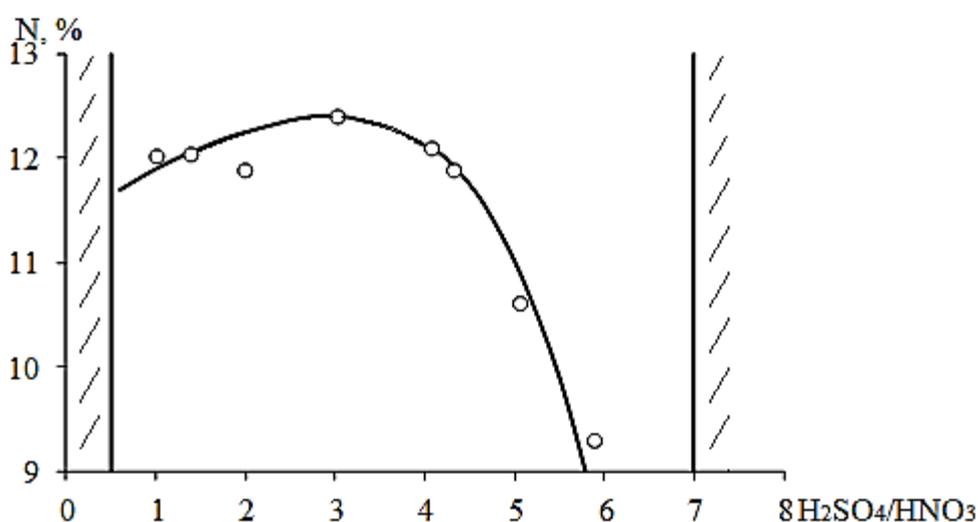


Fig. 1. The dependence of the nitrogen content in starch nitrate on the mass ratio of acids in the nitrating mixture  
Рис. 1. Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от массового соотношения кислот в нитрующей смеси

Эта зависимость получена в условиях постоянной начальной массовой доли воды в нитрующей смеси, а также постоянных температуре нитрующей смеси, модуле нитрования и времени нитрования, равных соответственно  $C_{H_2O} = 4.3 \%$ ,  $t = 40^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 40$ ,  $\tau = 3600$  с.

Установлено, что особенностью зависимости содержания азота в нитрате крахмала от массового отношения кислот в нитрующей смеси, кроме наличия максимума, является также нарушение процесса нитрования при значениях  $H_2SO_4/HNO_3 \leq 0.5$  и  $H_2SO_4/HNO_3 \geq 7.0$ .

В первом случае наблюдалось слипание зерен крахмала в один большой ком при недостаточной интенсивности перемешивания или образование крупных агломератов при интенсивном перемешивании, что затрудняло доступ нитрующей смеси внутрь зерен. Это явление связано с тем, что азотная кислота при достижении определенной концентрации в нитрующей смеси (в данных опытах равной 63 %) растворяет крахмал. Сначала растворялись поверхностные слои зерен, что и приводило их к слипанию. Увеличение концентрации азотной кислоты в нитрующей смеси ускоряет продвижение зоны растворения (пластификации) внутрь зерен. Это подтверждается тем, что при отношении  $H_2SO_4/HNO_3 = 0$  (присутствует только азотная кислота) крахмал полностью растворялся и процесс нитрования протекал в гомогенной среде с образованием раствора нитрата крахмала. Введение этого раствора в большое количество воды приводило к осаждению нитрата крахмала в виде рыхлой массы, содержание азота в которой при тех же параметрах процесса нитрования составило  $12.15 \pm 0.4 \%$ .

При значениях  $H_2SO_4/HNO_3 \geq 7.0$  крахмал также переходил в раствор, но без предварительного слипания частиц. Введение полученного раствора в большое количество воды не приводило к образованию осадка твердой фазы. Такой характер взаимодействия крахмала с нитрующей смесью можно объяснить тем, что крахмал в этом случае подвергался гидролитической деструкции без нитрования. Так как гидролиз проходил в среде высококонцентрированных кислот в условиях недостатка воды ( $\approx 4.3 \%$ ), эта реакция не доходила до конца, а образовавшиеся продукты оставались в растворе и при введении в воду.

Очевидно, что гидролиз в процессе нитрования крахмала протекает во всем диапазоне изменения массового отношения кислот, но при малых значениях этого отношения его скорость меньше скорости нитрования. Высокая скорость нитрования в этих условиях связана с присутствием в определенном количестве нитрующей смеси серной кислоты, которая способствует образованию катионов нитрония в результате ее взаимодействия с азотной кислотой. С увеличением количества серной кислоты в нитрующей смеси снижается относительное содержание в ней азотной кислоты и, соответственно, снижается концентрация катиона нитрония, а также, по аналогии с нитратами целлюлозы, повышается скорость гидролиза [11]. Таким образом, наличие максимума на кривой зависимости содержания азота в нитрате крахмала от соотношения кислот (рис. 1) можно объяснить разными скоростями протекания двух основных реакций: нитрования и кислотного гидролиза.

Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от начальной массовой доли воды в нитрующей смеси также имеет экстремальный характер, максимум достигается при 8–10 % воды (рис. 2).

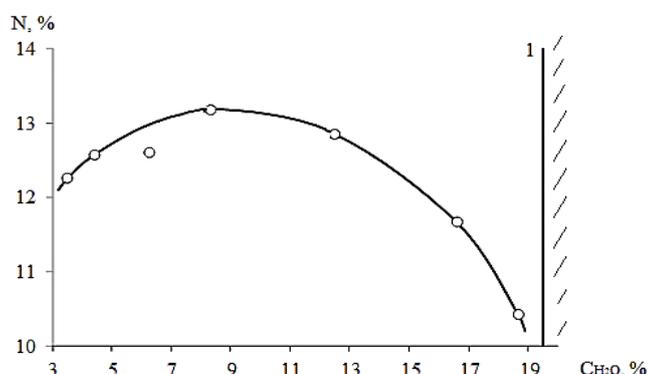


Fig. 2. The dependence of nitrogen content in starch nitrate on the initial mass fraction of water in the nitrating mixture

Рис. 2. Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от начальной массовой доли воды в нитрующей смеси

При массовой доле воды в нитрующей смеси 20 % из-за сильного разбавления азотной кислоты процесс нитрования не идет. Полученный раствор при осаждении в воду не дает твердой фазы, что позволяет также предположить протекание гидролиза крахмала в этих условиях с образованием растворимых продуктов. Но в данном случае гидролиз отличается от предыдущего тем, что он протекает в условиях разбавления

кислотной смеси при постоянном соотношении кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 3.0$ ).

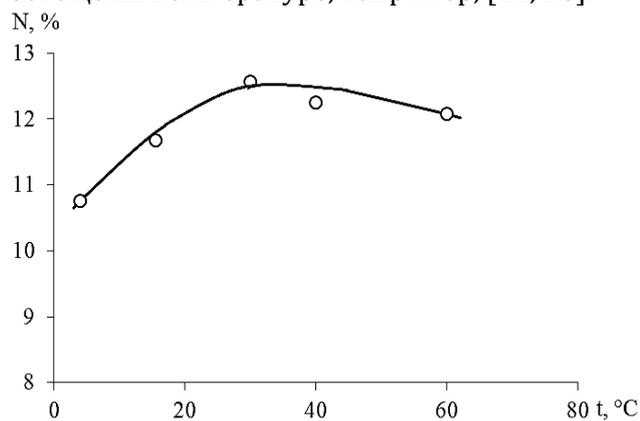
Наличие максимума на кривой зависимости, представленной на рисунке 2, так же, как и в предыдущем случае, свидетельствует о конкурентном протекании реакций нитрования и гидролиза. При малом содержании воды некоторое увеличение ее массовой доли в нитрующей смеси облегчает диссоциацию азотной кислоты и повышает концентрацию катионов нитрония. Это приводит к увеличению скорости нитрования и повышению содержания азота в нитрате крахмала. Однако после достижения критического значения массовой доли воды в нитрующей смеси происходит снижение концентрации катионов нитрония в результате разбавления смеси. Соответственно скорость нитрования уменьшается и увеличивается скорость гидролиза – содержание азота в нитрате крахмала снижается.

*Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от режимных параметров процесса нитрования.* Данное исследование проводили при постоянном составе нитрующей смеси, который соответствовал соотношению кислот в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 = 3.0$  и массовой доле воды  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 4.3\%$ . Каждый режимный параметр изменяли при постоянных значениях остальных.

Полученные экспериментальные данные показали (рис. 3), что с увеличением температуры нитрующей смеси содержание азота в нитрате крахмала растет, а после достижения  $t \approx 35-40^\circ\text{C}$  снижается.

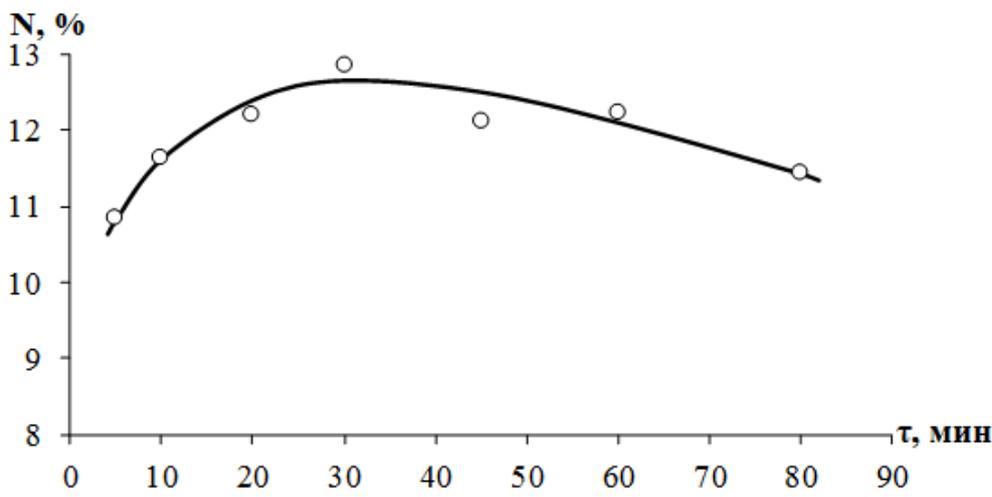
Такой характер этой зависимости объясняется увеличением с ростом

температуры скоростей как основной реакции нитрования, так и последующих побочных реакций (окисления, гидролиза, сульфирования и др.). Увеличение скорости побочных реакций приводит к нецелевому расходу компонентов нитрующей смеси, а соответственно, к снижению содержания азота в нитрате крахмала. Побочные реакции при нитровании хорошо изучены в применении к нитратам целлюлозы и освещены в литературе, например, [11; 26].



**Fig. 3. The dependence of the nitrogen content in starch nitrate on the temperature of the nitrating mixture**  
**Рис. 3. Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от температуры нитрующей смеси**

Продолжительности нитрования влияет на содержание азота в нитрате крахмала следующим образом: в начальный момент процесс протекает быстро, затем замедляется. В течение (первых) 5–6 минут в условиях проведения данных опытов содержание азота достигало 11%, за следующие 20–30 минут оно приближалось к 13%, после чего дальнейшее нитрование приводило к медленному падению содержания азота (рис. 4).



**Fig. 4. The dependence of the nitrogen content in starch nitrate from the time of nitration**  
**Рис. 4. Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от времени нитрования**

Зависимость содержания азота от времени нитрования можно объяснить обратимостью реакции нитрования с увеличением в ней содержания воды, в результате гидролиза нитрата крахмала при его длительном контакте с кислотной смесью. Из полученных данных следует, что оптимальное время нитрования крахмала составляет 30–35 минут при модуле 40.

С увеличением модуля нитрования содержание азота в нитрате крахмала сначала растет, в условиях проведенных опытов достигая примерно 12.5 %, затем, когда модуль становится равным 30 – 40, начинает падать (рис. 5).

Данная зависимость объясняется тем, что с увеличением модуля нитрования возрастает количество нитрующей смеси, в том числе и азотной кислоты, приходящееся на единицу массы нитруемого крахмала. Это сначала повышает скорость нитрования, но затем, при большом количестве кислотной смеси, начинает проявляться ее окисляющее действие, а возрастающее количество воды, поступающей с кислотной смесью, усиливает гидролиз образующегося нитрата крахмала.

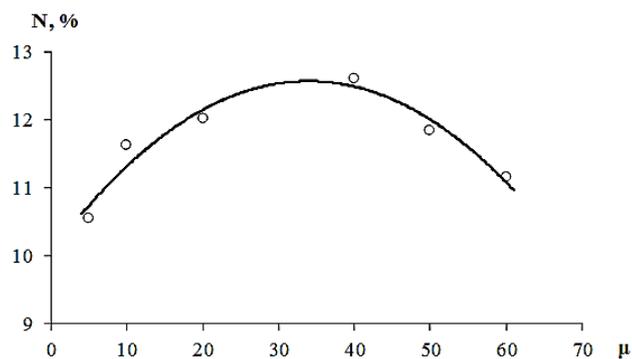


Fig. 5. Dependence of nitrogen content in starch nitrate on the value of the nitration modulus

Рис. 5. Зависимость содержания азота в нитрате крахмала от величины модуля нитрования

*Изменение структуры крахмальных зерен при нитровании.* Микроскопический анализ показал, что получаемый в результате нитрования нитрат крахмала сохраняет зернистую структуру исходного крахмала, но изменяется состояние поверхности зерен. Характер изменений зависит от условий нитрования. Наибольшее влияние на состояние поверхности оказывает соотношение кислот в нитрующей смеси.

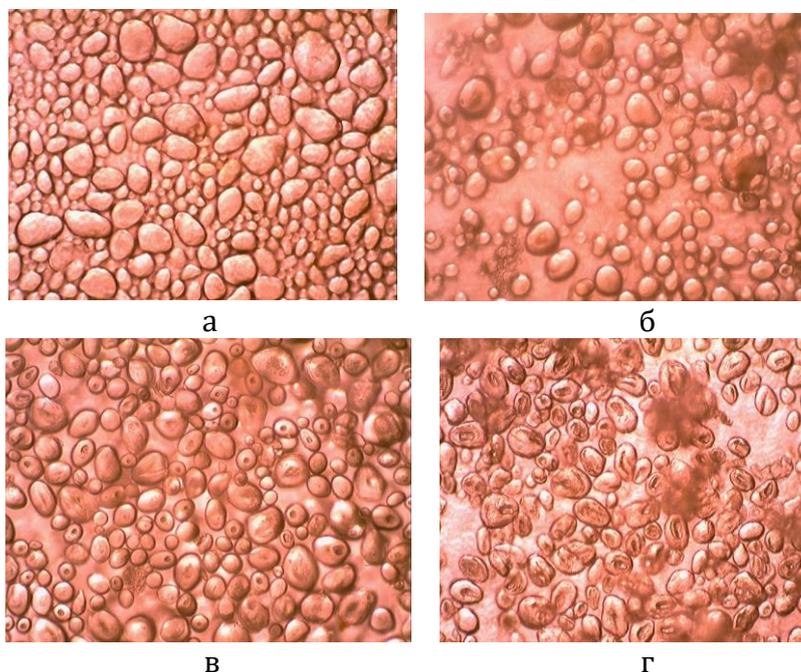


Fig. 6. Dependence of the state of the starch nitrate grains surface on the composition of the nitrating mixture ( $C_{H_2O} = 43\%$ ,  $t = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 40$ ,  $\tau = 1\text{ hour}$ ): a is the original starch; б - starch nitrate at  $H_2SO_4/HNO_3 = 1.0$ ; ( $C_{H_2SO_4} = 47.9\%$ ); в -  $H_2SO_4/HNO_3 = 2.0$ ; ( $C_{H_2SO_4} = 63.4\%$ ); г -  $H_2SO_4/HNO_3 = 3.0$ ; ( $C_{H_2SO_4} = 72.0\%$ )

Рис. 6. Зависимость состояния поверхности зерен нитрата крахмала от состава нитрующей смеси ( $C_{H_2O} = 43\%$ ,  $t = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 40$ ,  $\tau = 1\text{ час}$ ): а - исходный крахмал; б - нитрат крахмала при  $H_2SO_4/HNO_3 = 1.0$ ; ( $C_{H_2SO_4} = 47.9\%$ ); в -  $H_2SO_4/HNO_3 = 2.0$ ; ( $C_{H_2SO_4} = 63.4\%$ ); г -  $H_2SO_4/HNO_3 = 3.0$ ; ( $C_{H_2SO_4} = 72.0\%$ )

На рис. 6 представлено сопоставление микрофотографий зерен исходного крахмала и нитрата крахмала, полученного при разных

массовых отношениях кислот. Зерна исходного крахмала имеют гладкую поверхность, без существенных дефектов (рис.

ба). Зерна нитрата крахмала, полученного с использованием нитрующей смеси с соотношением  $H_2SO_4/HNO_3 = 1.0$ , характеризуются появлением на поверхности дефектов (рис. 6б), которые с увеличением соотношения до  $H_2SO_4/HNO_3 = 2.0$  в исходной смеси проявляются в виде четких каверн (рис. 6в). С увеличением соотношения кислот до  $H_2SO_4/HNO_3 = 3.0$ , поверхность зерен становится складчатой (морщинистой), с вмятинами (рис. 6г). Дальнейшее увеличение этого отношения не приводит к существенному изменению поверхности зерен нитрата крахмала, но при приближении к  $H_2SO_4/HNO_3 = 7.0$  указанные дефекты поверхности проявляются в меньшей степени, что связано с изменением нитрующей способности смеси. Полученные данные позволяют сделать вывод об определяющей роли серной кислоты в формировании поверхности зерен при нитровании. По аналогии с клейстеризацией крахмала в горячей воде [16], можно предположить следующий механизм этого процесса.

Высококонцентрированная серная кислота является хорошим растворителем нитрата крахмала и носителем катиона нитрония. В результате ее первоочередного проникновения в аморфные области зерен крахмала, содержание амилозы в которых больше, чем в кристаллических, происходит нитрование амилозы, затем растворение и экстрагирование нитрата амилозы в нитрующую смесь. При этом амилопектин, находящийся в кристаллических областях, нитруется медленнее и остается в нерастворенном состоянии. Его слои, расположенные ближе к поверхности зерен, образуют поверхностную оболочку, под которой расположены полости, возникшие после удаления нитрата амилозы. Потеря устойчивости оболочки зерна над этими полостями приводит к формированию каверн и других дефектов поверхности. Таким образом, изменение состояния поверхности зерен нитрата крахмала является следствием изменения их внутренней структуры, которая определяет такие важные для взрывчатого вещества характеристики, как пористость и плотность. Для подтверждения предложенного механизма изменения структуры зерен крахмала при нитровании, необходимо прямое определение их внутренней структуры. Очевидно, что присутствие нитрата амилозы в нитрующей смеси после

нитрования следует учитывать при ее регенерации.

### Выводы

На основании экспериментального исследования нитрования крахмала азотно-сернокислотной смесью установлены следующие закономерности этого процесса.

1. Зависимости содержания азота в получаемом нитрате крахмала от состава нитрующей смеси и режимных параметров процесса проходят через максимумы, которые достигаются при массовом соотношении кислот в нитрующей смеси  $H_2SO_4/HNO_3 \approx 3$ , концентрации в ней воды 8–10 %, значениях температуры 35–40 °С, времени нитрования 30–35 минут и модуля нитрования 30–40.

2. Влияние состава нитрующей смеси характеризуется нарушением процесса нитрования крахмала при соотношении кислот в смеси  $H_2SO_4/HNO_3 \leq 0,5$  и  $H_2SO_4/HNO_3 \geq 7,0$ , а также при концентрации воды в смеси 20 % и более. В первом случае это происходит из-за растворения крахмала при высокой концентрации азотной кислоты, в других – в результате кислотного гидролиза.

Получаемый нитрат крахмала сохраняет зернистую структуру исходного крахмала, но в процессе нитрования на поверхности зерен образуются характерные дефекты, которые являются следствием изменения внутренней структуры зерен. Это изменение связано с экстрагированием нитрата амилозы серной кислотой из аморфных областей зерен нитрата крахмала и определяет такие важные для взрывчатого вещества характеристики, как пористость и плотность. Присутствие нитрата амилозы в нитрующей смеси после нитрования следует учитывать при регенерации смеси.

### Бібліографічні посилання

- [1] Суворова А. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А. И. Суворова, И. С. Тюкова, Е. И. Труфанова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – С. 494 – 504.
- [2] Карпунин И. И. Классификация биологически разлагаемых полимеров / И. И. Карпунин, В. В. Кузьмич, Р. Ф. Балабанова // Наука и техника. – 2015. – № 5. – С. 53 – 59.
- [3] Раззоков Х. К. Исследование физико-механических свойств композиций на основе природных и синтетических водорастворимых полимеров и их применение / Х. К. Раззоков // Ученый XXI века. – 2017. – № 1 – 3 (26). – 36 – 39.
- [4] Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала / Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко, А. А. Алексеенко [и др.] // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. – 2015. – № 2. – С. 31 – 41.

- [5] О влиянии химической природы клеевых составов на эффективность адгезии целлюлозных композиционных материалов / Н. Д. Корниенко, Е. Г. Лыгина, Л. В. Чупурова [и др.] // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 11 (часть 1). – С. 54 – 57.
- [6] Кряжев В. Н. Последние достижения химии и технологии производных крахмала / В. Н. Кряжев, В. В. Романов, В. А. Широков // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – С. 5 – 12.
- [7] TM9 – 1300 – 214. Department of the Army Technical Manual/ Military Explosives. – Washington: U. S. Government Printing Office, 1995 – 388 421 / 140013/
- [8] Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – Л.: Химия; 1973. – 688 с.
- [9] Butrim S. M. Heterogeneous O-Nitration of Carboxystarch / S. M. Butrim, T. O. Bil'dynkevich, S. N. Butrim, T. L. Yurkshtovich // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – V. 75, № 8. – P. – 1320 – 1324.
- [10] Israelashvili S. Mechanism of the Nitration of Starch / S. Israelashvili // Nature. – 1950. – № 165. – p. 686.
- [11] Малахов Р. А. Физико-химические основы процесса нитрования целлюлозы / Р. А. Малахов. – М.: ОНТИ; 1960. – 286 с.
- [12] Разработка способа определения в составе кислотной смеси  $\text{HNO}_3$  –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  нитрозилсерной кислоты / Н. Ю. Козлова, Н. А. Романько, А. И. Хацринов, Р. Ф. Гатина // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2016. – Т. 19, № 14. – С. 66 – 69.
- [13] Химическая физика нитрования целлюлозы / С. В. Стовбун, С. Н. Никольский, В. П. Мельников [и др.] // Химическая физика. – 2016. – Т. 35; № 4. – С. 20 – 35.
- [14] Морфологические особенности фибриллярной структуры растительной и бактериальной целлюлозы / К. С. Болотова, Д. Г. Чухлин, П. В. Майер, А. А. Гурьянова // Лесной журнал. – 2016. – № 6. – С. 153 – 165.
- [15] Лобанова В. С. Особенности водопоглощения и жиропоглощения картофельного и гречневого крахмалов за счет обработки их электромагнитными волнами микроволнового диапазона / В. С. Лобанова // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 6. – С. 719 – 722.
- [16] Физико-химические свойства картофельного крахмала / Д. Ш. Ягофаров, А. В. Канарский, Ю. Д. Сидоров, М. А. Поливанов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15; № 12. – С. 212 – 215.
- [17] Литвяк В. Формирование крахмальных гранул и механизм химической модификации крахмала / В. Литвяк, М. Алексеенко, А. Канарский // Наука и инновации. – 2016. – № 3 (157), С. 63 – 67.
- [18] Морфологические, структурные и реологические свойства катионированного в водной суспензии крахмала / А. Ю. Винокуров, Е. К. Коптелова, Н. Д. Лунин [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2015. – Т. 18, № 19. – С. 135 – 140.
- [19] Jane J. Current Understanding on Starch Granule Structure / J. Jane // Journale of Applied Glycoscience. – 2006. – V. 53, № 3. – pp. 205 – 213. <https://doi.org/10.5458/jag.53.205>
- [20] Starch granules: Structure and Biosynthesis / A. Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball // International Journal Biological Macromolecules. – 1998. – № 23. – P. 85 – 112.
- [21] Литвяк В. В. Фундаментальные и прикладные исследования крахмала и крахмалопродуктов / В. В. Литвяк, З. В. Ловкис // Труды Белорус. госуд. ун-та. – 2014. – Т. 9, ч. 2. – С. 152 – 163.
- [22] Исследование особенностей механизма химической модификации крахмала / В. Литвяк, В. Москва, О. Ромашко [и др.] // Наука и инновации. – 2012. – № 9 (115). – С. 64 – 69.
- [23] Литвяк В. В. Особенности катионизации  $\alpha$ -D-глюкопиранозы крахмала в положении 3С-атома N-(3-хлоро-2-гидроксипропил)-N,N,N-триметиламмоний хлоридом / В. В. Литвяк, И. В. Канарский // Пластические массы. – 2016. – № 7 – 8. – С. 27 – 31.
- [24] Бутрим С. М. Особенности катионизации 3-хлор-2-гидроксипропил-триметиламмоний хлоридом тапиокового крахмала / С. М. Бутрим, В. В. Литвяк // Известия высш. учеб. завед. Сер. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, вып. 4. – С. 90 – 94.
- [25] Влияние ферментативной обработки крахмала картофельного на физико-механические свойства биопленок / А. Ш. Закирова, Т. Н. Монахова, А. В. Канарский, З. А. Канарская // Вестник Казанск. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16, № 6. – С. 117 – 121.
- [26] Панченко О. А. Проблемы и достижения при получении нитратов целлюлозы / О. А. Панченко, О. А. Титова // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 85 – 88.
- [27] Изучение связи нитрующей активности и кислотности серно-азотных кислотных смесей в широком интервале составов / Н. В. Юдин, Дао Тхань Вьет, Д. Б. Якубов, В. Л. Збарский // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 21, № 4 (84). – С. 73 – 74.
- [28] Тищенко С. Д., Розробка методики визначення вмісту азоту в нітраті крохмалю / С. Д. Тищенко, В. К. Лукашов // Матеріали III Всеукр. наук.-метод. конф.: «Освіта, наука та виробництво: розвиток та перспективи», м. Шостка, 19 квітня 2018 р. – Суми: СумДУ, 2018. – С. 29 – 30.

## References

- [1] Suvorova A.I., Tyukova I.S., Trufanova E.I. (2000). Biodegradable polymeric materials based on starch. *Uspehi himii*, 6, 494 – 504 (in Russian).
- [2] Karpunin I.I., Kuzmich V.V., Balabanova R.F. (2015). Classification of biodegradable polymers. *Nauka i tehnika*, 5, 53 – 59 (in Russian).
- [3] Razzokov Kh.K. (2017). Investigation of the physicochemical properties of compositions based on natural and synthetic water-soluble polymers and their application. *Ucheniy XXI vek*, 1 – 3 (26), 36 – 39. (in Russian).
- [4] Poddenezhny E.N., Boyko A.A., Alekseenko A.A., Drobyshevskaya N.E., Uretskaya O.V. (2015). Progress in obtaining starch-based biodegradable composite materials. *Vestnik GGTU im. P. O. Suhogo*, 2, 31 – 41. (in Russian).
- [5] Kornienko N.D., Lygina E.G., Chupurova L.V., Pinchukova K.V., Mullina E.R., Mishurina O.A. (2015). On the influence of the chemical nature of adhesive compositions on the adhesion efficiency of cellulosic composite materials. *Uspehi sovremennogo estestvoznaniya*, 11 (part 1), 54 – 57 (in Russian).
- [6] Kryazhev V.N., Romanov V.V., Shirokov V.A. (2010). Recent advances in chemistry and technology of starch derivatives. *Himiya rastitel'nogo syr'ya*, 1, 5 – 12.
- [7] Department of the Army Technical Manual Military Explosives. (1995). TM9 – 1300 – 214. *U. S. Government Printing Office*, 388 421 / 140013.

- [8] Orlova E. Yu. (1973). Chemistry and technology of blasting explosives. *Khimiya*, 688 (in Russian).
- [9] Butrim S.M., Bil'dynkevich T.O., Butrim S.N., Yurkshtovich T.L. (2002). Heterogeneous O.Nitration of Carboxystarch. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 75 (8), 1320 – 1324.
- [10] Israelashvili S. (1950). Mechanism of the Nitration of Starch. *Nature*, 165, 686.
- [11] Malakhov R. A. (1960). Physico-chemical bases of the process of nitration of cellulose. *ONTI*, 286 (in Russian).
- [12] Kozlova N.Yu., Romanko N.A., Khatsrinov A.I., Gatina R.F. (2016). Development of methods for the determination of nitrosylsulfuric acid in the composition of the acid mixture  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . *Vestnik Kazan. tehnol. un-ta*, 19 (14), 66 – 69 (in Russian).
- [13] Stovbun S. V., Nikolsky S. N., Melnikov V. P., Mikhalev M. G., Litvin M. A. (2016). Chemical Physics of Cellulose Nitration. *Himicheskaya fizika*, 35 (4), 20 – 35 (in Russian).
- [14] Bolotova K.S., Chukhlin D.G., Mayer P.V. Guryanova, A. A. (2016). Morphological features of the fibrillar structure of plant and bacterial cellulose. *Lesnoy zhurnal*, 6, 153 – 165 (in Russian).
- [15] Lobanova V. S. (2014). Features of water absorption and fat absorption of potato and buckwheat starches by treating them with electromagnetic waves of the microwave range. *Fundamentalnyie issledovaniya*, 6, 719 -722 (in Russian).
- [16] Yagofarov D. Sh., Kanarsky A. V., Sidorov Yu. D., Polivanov M. A. (2012). Physical and chemical properties of potato starch. *Vestnik Kazan. tehnol. un-t*, 15 (12), 212 – 215 (in Russian).
- [17] Litvyak V., Alekseenko M., Kanarsky A. (2016). Formation of starch granules and the mechanism of chemical modification of starch. *Nauka i innovatsii*, 3 (157), 63 – 67 (in Russian).
- [18] Vinokurov A. Yu., Koptelova E.K., Lunin N. D., Kanarsky A. V., Vodyashkin A. A., Zabolotsky A. I. (2015). Morphological, structural and rheological properties of starch cationized in an aqueous suspension. *Vestnik Kazan. tehnol. un-ta*, 18 (19), 135 – 140 (in Russian).
- [19] Jane J. Current. (2006) Understanding on Starch Granule Structure. *Journal of Applied Glycoscience*, 53, (3), 205 – 213.
- [20] Buleon A., Colonna P., Planchot V., Ball S. (1998). Starch granules: Structure and Biosynthesis. *International Journal Biological Macromolecules*, 23, 85 – 112.
- [21] Litvyak V.V., Lovkie Z. V. (2014). Fundamental and applied studies of starch and starch products. *Trudyi Belorus. gosud. un-ta*, 9, Part 2, 152 – 163 (in Russian).
- [22] Litvyak V., Mosca V., Romashko O., Yurkshtovich N., Kanutsky F. (2012). Investigation of the features of the mechanism of chemical modification of starch. *Nauka i innovatsii*, 9 (115), 64 – 69 (in Russian).
- [23] Litvyak V.V., Canary I. V. (2016). Features of cationization of  $\alpha$ -D-glucopyranose starch in the 3C-position of N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)-N,N,N-trimethylammonium chloride. *Plasticheskie massyi*, (7 – 8), 27 – 31 (in Russian).
- [24] Butrim S.M., Litvyak V.V. (2014). Peculiarities of cationization of 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethylammonium chloride of tapioca starch. *Izvestiya vyssh. ucheb. zaved. Ser. Himiya i himicheskaya tehnologiya*, 57 (4), 90 – 94 (in Russian).
- [25] Zakirova A. Sh., Monakhova T. N., Kanarsky A. V., Kanarskaya Z. A. (2013). Influence of enzymatic processing of potato starch on the physicochemical properties of biofilms. *Vestnik Kazan. tehnol. un-ta*, 16 (6), 117 – 12159 (in Russian).
- [26] Panchenko O. A., Titova O. A. (2005). Problems and achievements in obtaining cellulose nitrates. *Himiya rastitelnogo syrya*, 3, 85 – 88 (in Russian).
- [27] Yudin N. V., Dao Thanh Viet, Yakubov D. B., Zbarsky V. L. (2008). Study of the connection of nitrating activity and acidity of sulfur-nitric acid mixtures in a wide range of compositions. *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii*, 21 (4) (84), 73–74 (in Russian).
- [28] Tishchenko, S. D., Lukashov, V. K. (2018). Development of a method for determining the content of nitrogen in nitrate of starch. *Materlali III Vseukr. nauk.-metod. konf.: «Osvlta, nauka ta virobnitstvo: rozvitok ta perspektivi»*, m. Shostka. Sumi: SumDU, 2–30 (in Ukrainian).