

В. К. Лукашов<sup>1</sup>, С. Д. Тищенко<sup>2</sup><sup>1</sup>Шосткинський інститут Сумського державного університету,  
кафедра хімічної технології високомолекулярних сполук<sup>2</sup>Сумський державний університет, кафедра екології та природоохоронних технологій  
sergey-tichenko@ukr.net

## ХІМІЧНА СТІЙКІСТЬ І СТАБІЛІЗАЦІЯ НІТРАТУ КРОХМАЛЮ

<https://doi.org/10.23939/ctas2024.01.027>

Досліджено процеси забезпечення хімічної стійкості (стабілізації) нітрату крохмалю, одержаного нітруванням крохмалю двома способами: нітратною кислотою та нітратно-сульфатнокислотою сумішшю. Підтверджено, що у першому випадку нітрат крохмалю значно стійкіший внаслідок відсутності в ньому малостійких сульфатнокислотних естерів. Показано, що для забезпечення стійкості в цьому випадку достатньо 10 хв промивати нітрату крохмаль в 0,19 м<sup>3</sup>/кг гарячої (95 °С) води. Встановлено, що у випадку нітрування нітратною кислотою зі зростанням вмісту нітрогену в нітраті крохмалю, який характеризує кількість у ньому нітроестерних зв'язків, температура початку активного розкладання зменшується, наближаючись до 168 °С для граничного вмісту нітрогену (14,14 %). Цю температуру запропоновано як показник для оцінювання хімічної стійкості нітрату крохмалю. Одержані дані необхідні для розроблення технології виробництва нітрату крохмалю.

**Ключові слова:** крохмаль; нітратна кислота, нітрування, нітрат крохмалю, хімічна стійкість.

### Вступ

Нітрат крохмалю являє собою високомолекулярну сполуку, що за властивостями близька до нітратів целюлози та має однаковий з ними хімічний склад. Його одержують нітруванням крохмалю середовищами на основі нітратної кислоти. Нітрат крохмалю – перспективний високоенергетичний матеріал, який має різне призначення [1, 2]. У США його використовують під час вибухових робіт і він входить до переліку бойових вибухових речовин [3]. Як вибухова речовина він становить інтерес у зв'язку з наявністю в нашій країні великої сировинної бази у вигляді розвиненого виробництва крохмалю. Однак нітрат крохмалю, як усі складні естери нітратної кислоти (нітрогліцерин, нітрати целюлози), схильний до хімічного розкладання, що пов'язано з неміцністю нітроестерних зв'язків C-O-NO<sub>2</sub>, що містяться у них [4, 5]. Крім того, для нього, як для високомолекулярної сполуки, характерне старіння полімерної основи [6]. Усе це створює певні складнощі у виробництві нітрату крохмалю, пов'язані з необхідністю його стабілізації.

У літературі наявні суперечливі відомості про хімічну стійкість нітрату крохмалю. У роботі [7] вказано на дуже низьку його стійкість, нижчу, ніж у нітратів целюлози. В іншому джерелі [8] повідомляють про стійкість, достатню для його практичного застосування. Можна припустити, що у зазначених роботах використовували нітрати крохмалю, одержані різними способами.

Відомо, що стійкість нітрату крохмалю, як і стійкість нітратів целюлози, залежить від наявності в них домішок у вигляді залишків нітрувального середовища та продуктів побічних реакцій, що відбуваються під час нітрування крохмалю [4, 5]. Значна частина цих домішок є каталізаторами розкладання нітрату крохмалю. Їх кількість та склад залежать від способу нітрування крохмалю та подальшої стабілізації одержаного нітрату крохмалю, яка полягає у видаленні зазначених домішок. За даними [5], нітрат крохмалю, одержаний нітруванням крохмалю однією нітратною кислотою (нітратнокислотний спосіб), стійкіший порівняно з нітратом крохмалю, одержаним нітруванням широко застосовуваним у промисловості нітрувальним середо-

вищем, що складається з нітратної та сульфатної кислот (сульфатнокислотний спосіб). В останньому випадку нітрат крохмалю стабілізують так само, як і нітрати целюлози: кип'ятінням у слабкокислому водному середовищі (кисла варка), кип'ятінням у слабколужному водному середовищі (лужна варка) і подальшим нейтральним промиванням водою [5, 8]. Відомі й інші способи стабілізації нітрату крохмалю, отриманого сульфатнокислотним способом, наприклад, кип'ятінням в етиловому спирті [5], обробленням розчином аміаку [5, 7], але їх промислове застосування обмежене.

Потрібно враховувати, що у разі нітрування крохмалю однією нітратною кислотою нітрат крохмалю утворюється у вигляді розчину в цій кислоті [5, 9]. Це призводить до необхідності виділення його з розчину, що зазвичай реалізується осадженням водою (є відомості про використання як осаджувача сульфатної або фосфатної кислот [5]). У патенті [8] запропоновано нітрувати крохмаль міцною (не менше ніж 90 %) нітратною кислотою, отриманий нітрат крохмалю осаджувати в слабкій (55 %) нітратній кислоті та стабілізувати його витісненням залишкової кислоти в кілька етапів кислотами спадної концентрації, а на останньому етапі водою. Однак відомостей про дослідження процесу стабілізації нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом, у літературі недостатньо для створення ефективного способу його стабілізації. **Мета цього дослідження** – визначити закономірності процесів стабілізації нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом, порівняно із сульфатнокислотним, та показник оцінки хімічної стійкості нітрату крохмалю.

#### Матеріали та методи дослідження

Для експериментального дослідження процесу стабілізації нітрату крохмалю попередньо готували його зразки нітруванням крохмалю однією нітратною кислотою або нітратно-сульфатнокислотою сумішшю. Для цього застосовували 98 % нітратну кислоту, яку одержували концентруванням 56 % нітратної кислоти марки "Ч" (АТ "Дніпроазот", м. Дніпро) та 96 % сульфатну кислоту, отриману концентруванням 40 % акумуляторної кислоти (ТОВ "Скайхім", м. Бровари). У всіх дослідах використовували крохмаль,

виготовлений згідно з ДСТУ 4286-2004 (ТОВ "Олімп", м. Харків), який з метою видалення жирових домішок та пектинових речовин промивали спочатку слабким (0,25 %) содовим розчином, потім двічі дистильованою водою кімнатної температури. Промитий крохмаль сушили за температури 50–55 °С до постійної маси. Підготовлений у такий спосіб крохмаль нітрували за методиками, описаними у роботах [9, 10] для нітратнокислотного й у роботі [11] – сульфатнокислотного способів.

У першому випадку нітрування здійснювали 30 хв за модуля нітрування (масове відношення нітрувального середовища та крохмалю), що дорівнює 30, початкової температури нітрувального середовища 20–25 °С. Нітрат крохмалю одержували у вигляді розчину в нітратній кислоті. У другому – крохмаль нітрували також 30 хв за початкової температури нітрувального середовища 30–35 °С, модуля нітрування 30, співвідношення кислот у нітрувальному середовищі  $H_2SO_4/HNO_3=3,0$  і вмісту води в ньому 8–9 %. Отриманий за цих умов нітрат крохмалю зберігає зернисту структуру вихідного крохмалю. Вміст нітрогену в нітраті крохмалю в першому та другому випадках містилося в діапазоні 12,6–12,9 %. В обох випадках після закінчення часу нітрування з метою зупинки цього процесу, а у разі нітрування однією нітратною кислотою також й осадження нітрату крохмалю з розчину, реакційну суміш виливали у воду, об'єм якої відповідав 30-кратному об'єму цієї суміші, та перемішували. Після відстоювання нітрату крохмалю надлишок води зливали і здійснювали стабілізацію нітрату крохмалю.

Прийнято такі варіанти стабілізації, що відрізняються організацією та режимами:

- промивання спочатку гарячою, потім холодною водою;
- промивання гарячим лужним розчином (0,1 % розчин соди), потім холодною водою;
- кип'ятіння у воді в присутності залишкової кислоти (кисла варка) та промивання холодною водою;
- кип'ятіння у лужному розчині (лужна варка) та промивання холодною водою;
- поєднання вищезгаданих кислотої та лужної варок, потім промивання холодною водою.

У всіх варіантах стабілізації відносний об'єм водного середовища становив  $1 \text{ м}^3/\text{кг}$  нітрату крохмалю, промивання холодною водою (кімнатної температури) тривало 10 хвилин.

Після стабілізації нітрат крохмалю відфільтровували на паперовому фільтрі та сушили на ньому за температури  $55\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$  до постійної маси в присутності лакмусового папірця для контролю можливого його розкладання. Відтак виконували випробування на хімічну стійкість висушеного нітрату крохмалю, яку оцінювали за температурою початку його активного розкладання ( $t_p$ ). Зазначимо, що зазвичай розкладанням вважають деструкцію, яка є ендотермічним процесом, але для вибухових речовин цей процес є екзотермічним та супроводжується значним виділенням теплоти. Температура початку активного розкладання корелює з температурою

вибухового перетворення (спалаху), що характеризує чутливість вибухових речовин до теплових впливів [12, 13]. Відповідно, вона дає змогу порівнювати хімічну стійкість зразків нітрату крохмалю.

Температуру початку активного розкладання нітрату крохмалю у цьому випадку визначали на дериватографічній установці (диференційно-термічного та термогравіметричного аналізів) "Термоскан-2". Для цього наважку висушеного нітрату крохмалю масою  $0,1 \text{ г}$  завантажували в тигель, розміщений на диференційній термопарі дериватографа, нагрівали її зі швидкістю  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$  та знімали термограму залежностей різниці температур ( $\Delta T$ ) між випробуваним зразком та еталоном (інертною речовиною), а також втрату маси зразку ( $m$ ) від температури нагрівання (рис. 1).

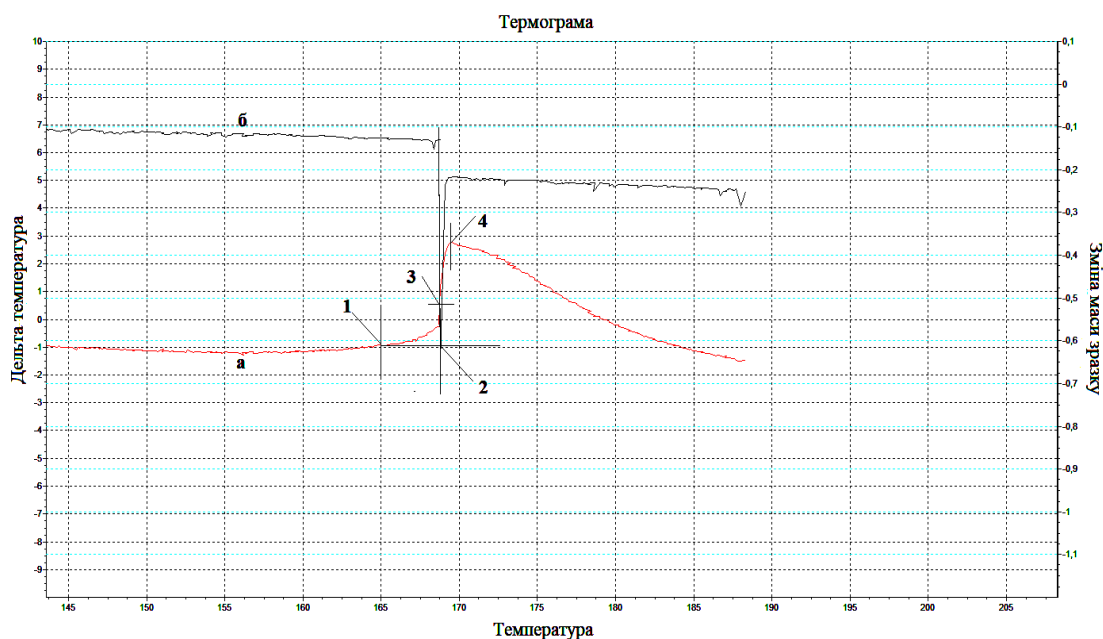


Рис. 1. Термограма нітрату крохмалю: а – лінія  $\Delta T = f(T)$  (1 – початок екзотермічного ефекту ( $165,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ); 2 – температура початку активного розкладання ( $168,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ); 3 – максимальна швидкість тепловиділення ( $168,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ); 4 – вибухове перетворення (спалах,  $169,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ); б – лінія  $m = f(T)$

Значення температури початку активного розкладання нітрату крохмалю на термограмі визначали як температуру, яка відповідає точці перетину двох ліній: продовження ділянки лінії  $\Delta T = f(T)$  без тепловиділення (А) та дотичної (Б), проведеної через точку з максимальною швидкістю тепловиділення (точку 3). За температури

початку активного розкладання зафіксовано різке падіння маси зразка (лінія  $m = f(T)$ ).

Рентгенофлуоресцентний аналіз зразків крохмалю та нітрату крохмалю виконували за допомогою рентгенофлуоресцентного спектрометра EDC-7000 Shimadzu в атмосфері повітря з використанням налаштувань "простого" аналізу.

Пробопідготовка полягала в пресуванні таблеток зразків під тиском  $4000 \text{ кг/см}^2$ .

### Результати досліджень та їх обговорення

Результати визначення температури початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом, показують (табл. 1), що вона неістотно залежить від варіанта стабілізації.

Деяке підвищення температури початку активного розкладання спостерігається після промивання нітрату крохмалю гарячою водою (рис. 2), яка стає постійною після десятихвилинного промивання (рис. 2, а) в об'ємі води понад  $0,19 \text{ м}^3/\text{кг}$  нітрату крохмалю (рис. 2, б).

Слабку залежність температури початку активного розкладання від умов стабілізації в цьому випадку можна пояснити тим, що в нітраті крохмалю, одержаному нітратнокислотним способом, немає домішок сульфатнокислотних естерів крохмалю, що каталізують реакцію розкладання, швидкість перебігу якої в такому разі залежить від кількості нітроестерних зв'язків і визначається лише температурою та природою самої речовини [14, 15]. Це підтверджується даними рентгенофлуоресцентного аналізу зразків початкового крохмалю та нітрату крохмалю (рис. 3).

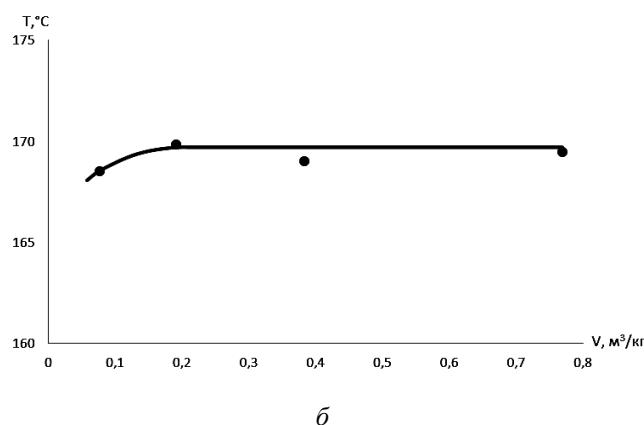
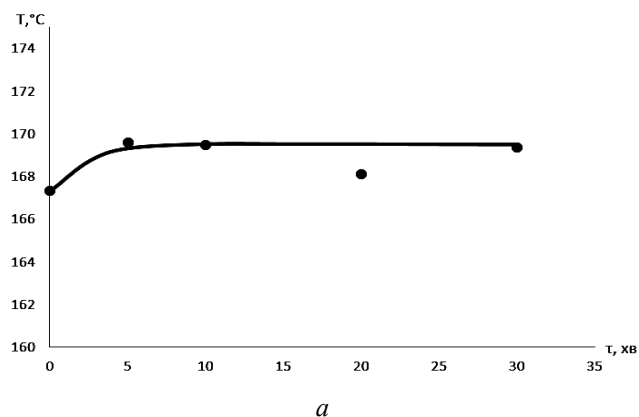


Рис. 2. Вплив тривалості гарячого промивання (а) та відносного об'єму водного середовища (б) на температуру початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом

Таблиця 1

### Залежність температури початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом, від умов стабілізації

№ з/п	Варіант стабілізації	Режим стабілізації		Температура початку активного розкладання
		температура водного середовища, °C	тривалість обробки, хв	
1	Без стабілізації	–	–	167,3
2	Промивання гарячою водою	90–95	10	169,4
3	Промивання гарячим лужним розчином	90–95	10	168,7
4	Стабілізація за режимом нітратно-сульфатнокислотного способу: – кисла варка; – промивання гарячою водою; – лужна варка	95–100	60	167,7
		90–95	10	
		95–100	60	

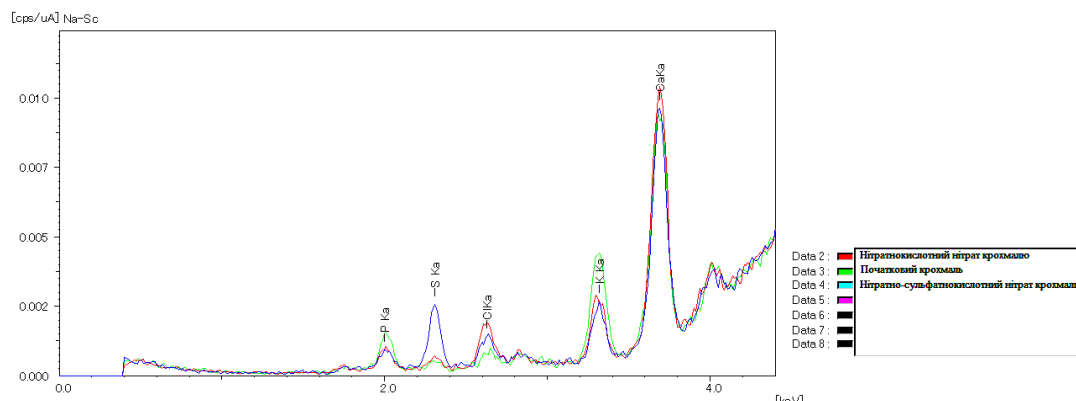


Рис. 3. Дані рентгенофлуоресцентного аналізу зразків початкового крохмалю та нітрату крохмалю

Наведені дані демонструють значно вищий вміст сірки в нітраті крохмалю, одержаному нітратно-сульфатнокислотним способом, порівняно з початковим крохмалем та нітратом крохмалю, отриманим нітратнокислотним способом, вміст сірки в яких однаковий.

З даних щодо стабілізації нітрату крохмалю, одержаного сульфатнокислотним способом, впливає (табл. 2), що температура початку його активного розкладання істотно залежить від варіанта стабілізації.

Таблиця 2

**Залежність температури початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітратно-сульфатнокислотним способом, від умов стабілізації**

№ з/п	Варіант стабілізації	Режим стабілізації		Температура початку активного розкладання, °C
		температура водного середовища, °C	тривалість обробки, хв	
1	Без стабілізації	–	–	99,8
2	Промивання гарячою водою	90–95	10	109,1
3	Кисла варка	95–100	60	118,1
4	Лужна варка	95–100	60	113,0
5	Поєднання обох варок: – кисла варка; – промивання гарячою водою; – лужна варка	95–100 90–95 95–100	60 10 60	125,0
6	Поєднання обох варок: – кисла варка; – промивання гарячою водою; – лужна варка	95–100 90–95 95–100	240 10 60	134,3
7	Поєднання обох варок: – кисла варка; – промивання гарячою водою; – лужна варка	95–100 90–95 95–100	60 10 240	138,2

Найменшого значення ця температура набуває у варіанті без стабілізації, що свідчить про низьку стійкість такого нітрату крохмалю. Потім вона зростає послідовно в результаті промивання нітрату крохмалю гарячою водою, роздільних кислої та лужної варок, причому кисла варка за цих умов ефективніша, ніж лужна, і найбільшого значення температура початку активного розкладання досягає у разі поєднання цих варок. Ефективність останнього варіанта стабілізації залежить від тривалості варки (рис. 4).

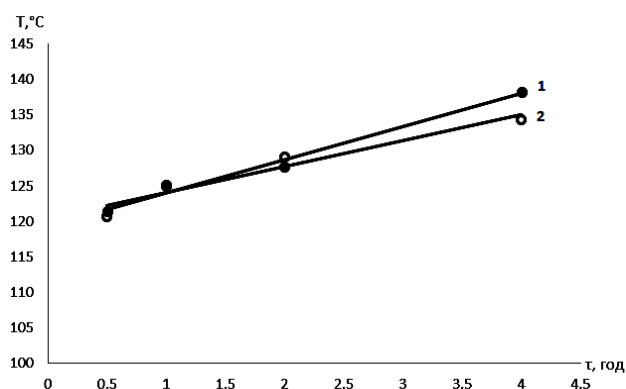


Рис. 4. Вплив тривалості кислої та лужної варок нітрату крохмалю, одержаного сульфатнокислотним способом, на температуру початку активного розкладання: 1 – лужна варка; 2 – кисла варка

Здійснення кожної з варок протягом чотирьох годин дає змогу збільшити температуру початку активного розкладання майже на 30–40 % порівняно з варіантом без стабілізації. Водночас ця температура значно менша за температуру початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом, за будь-якого варіанта стабілізації (167,3–169,4 °C), зокрема варіанта без стабілізації. Це пов'язано з тим, що в такому нітраті крохмалю містяться нестійкі естери крохмалю та сульфатної кислоти (сульфоестери), що утворюються під час нітрування крохмалю та важко видаляються. Під час їх розкладання утворюються продукти, які каталізують реакцію розкладання нітрату крохмалю, як і у випадку нітратів целюлози [16].

Оцінити можливість стабілізації нітрату крохмалю, одержаного сульфатнокислотним способом, до рівня стійкості нітрату крохмалю, отриманого нітратнокислотним способом, можна

так. Апроксимуємо залежності температури початку активного розкладання цього нітрату крохмалю від тривалості його стабілізації кислою та лужною варками (рис. 4) згідно з рівняннями:

$$t_p = 3,663\tau_k + 120,38, \quad (1)$$

$$t_p = 4,653\tau_n + 119,36, \quad (2)$$

і використаємо ці рівняння для екстраполяції на більші значення часу варок. В результаті одержимо, що тривалість цих варок становитиме відповідно 12,9 та 10,4 год. Достовірність такої тривалості стабілізації нітрату крохмалю, одержаного сульфатнокислотним способом, підтверджується даними промислового виробництва нітратів целюлози, згідно з якими стабілізація триває 40–50 год [5].

Відомості про те, що температура початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітратнокислотним способом, залежить тільки від кількості в ньому нітроестерних зв'язків, дає підстави ввести загальний показник оцінки його хімічної стійкості. Експериментально встановлено (рис. 5), що зі зростанням вмісту нітрогену в нітраті крохмалю, що характеризує кількість у ньому нітроестерних зв'язків (ступінь заміщення), температура початку активного розкладання зменшується, наближаючись приблизно до 168 °C для граничного значення вмісту нітрогену (14,14 %).

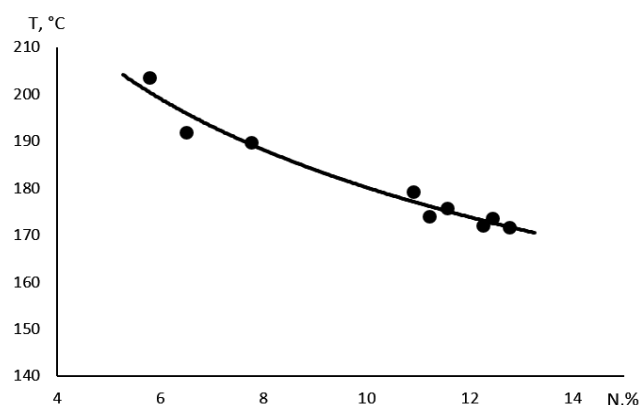


Рис. 5. Залежність температури початку активного розкладання нітрату крохмалю, отриманого нітратнокислотним способом, від вмісту нітрогену

Ця температура відповідає максимально можливій стійкості нітрату крохмалю за відсутності домішок кислот нітрувального середовища та побічних продуктів реакції (продуктів суль-

фатування, окиснення та кислотного гідролізу), що каталізують реакцію його розкладання. Наявність таких домішок знижує температуру початку активного розкладання та відповідно хімічну стійкість нітрату крохмалю. Отже, можна прийняти, що нітрат крохмалю є стійким, якщо значення температури початку активного розкладання перевищує 168 °С.

### Висновки

Підтверджено, що хімічна стійкість нітрату крохмалю, одержаного нітруванням крохмалю тільки нітратною кислотою (нітратнокислотним способом), значно вища порівняно з нітратом крохмалю, отриманого із використанням нітратно-сульфатнокислотної нітрувальної суміші (сульфатнокислотним способом), внаслідок відсутності в ньому малостійких сульфатнокислотних естерів крохмалю. Показано, що для його стабілізації достатньо промивання протягом 10 хвилин гарячою (95 °С) водою, об'єм якої становить 0,19 м<sup>3</sup>/кг нітрату крохмалю. Запропоновано показник оцінки хімічної стійкості нітрату крохмалю: нітрат крохмалю є стійким, якщо температура початку його активного розкладання перевищує 168 °С. Подальші дослідження будуть спрямовані на розроблення технології виробництва нітрату крохмалю нітратнокислотним способом.

### References

1. Sahnoun, N., Abdelaziz, A., Tarchoun, A. F., Boukeciat, H., Mezroua, A., & Trache, D. (2022). Nitrostarch as a promising insensitive energetic biopolymer: Synthesis, characterization, and thermal decomposition kinetics. *Industrial Crops and Products*, 189, 115774. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115774>
2. Sahnoun, N., Abdelaziz, A., Trache, D., Tarchoun, A. F., Bessa, W., Mahdjoub, A. S., & Thakur, S. (2023). Unrevealing the role of the sulfonitric media composition on the design and properties of potato starch-based nitrogen-rich biopolymer. *Industrial Crops and Products*, 205, 117536. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117536>
3. TM 9-1300-214 (1984). *Military Explosives* (pp. 1–355). Washington: Headquarters Department of the Army.
4. Gańczyk-Specjalska, K. (2019). Conventional and alternative nitrocellulose stabilisers used in gun propellants. *Materiały Wysokoenergetyczne/ High Energy Materials*, 11 (2), 73–82. <https://doi.org/10.22211/matwys/0175>
5. Liu, J. (2019). *Nitrate esters chemistry and technology* (pp. 1–683). Singapore: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-6647-5>
6. Tian, R., Li, K., Lin, Y., Lu, C., & Duan, X. (2023). Characterization techniques of polymer aging: From beginning to end. *Chemical Reviews*, 123(6), 3007–3088. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00750>
7. Caesar, G. V. (1958). Starch nitrate. *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 13, 331–345. [https://doi.org/10.1016/S0096-5332\(08\)60360-4](https://doi.org/10.1016/S0096-5332(08)60360-4)
8. Zimmerman, W., Sieper, G. A., Reinhardt, L. (1961). U.S. Patent No. 2,995,549.
9. Lukashov, V. K., Tishchenko, S. D., Shevtsova, T. N., & Sereda, V. I. (2022). Kinetics of starch nitration process with nitric acid. *Journal of Chemistry and Technologies*, 30 (3), 451–458. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i3.262889>
10. Lukashov, V. K., Tishchenko, S. D., Shevtsova, T. N., & Sereda, V. I. (2022). Patterns of the process of starch nitration with nitric acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, (1), 66–72. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-146-1-66-72>
11. Lukashov V. K., Sereda V. I., Tishchenko S. D. (2019). Technological aspects of nitration of starch with nitrogen-sulfur acid mixture. *Journal of Chemistry and Technologies* 27 (2), 169–178. <https://doi.org/10.15421/081918>
12. Wei, R., Huang, S., Wang, Z., Wang, X., Ding, C., Yuen, R., & Wang, J. (2019). Thermal behavior of nitrocellulose with different aging periods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136, 651–660. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7653-5>
13. Akhavan, J. (2022). *The Chemistry of Explosives 4E*. Royal Society of Chemistry.
14. Pourmortazavi, S. M., Hosseini, S. G., Rahimi-Nasrabadi, M., Hajimirsadeghi, S. S., & Momenian, H. (2009). Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose. *Journal of hazardous materials*, 162(2–3), 1141–1144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.161>
15. Vogelsanger, B. (2004). Chemical stability, compatibility and shelf life of explosives. *Chimia*, 58(6), 401–401. <https://doi.org/10.2533/000942904777677740>
16. Liu, H. L. (2003). Waste minimization at a nitrocellulose manufacturing facility. *International journal of environmental studies*, 60(4), 353–361. <https://doi.org/10.1080/00207230304725>

**V. K. Lukashov<sup>1</sup>, S. D. Tishchenko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Shostka Institute of Sumy State University, Department of Chemical Technology of High-molecular Compounds

<sup>2</sup> Sumy State University, Department of Ecology and Environmental Protection Technologies

#### **CHEMICAL RESISTANCE AND STABILIZATION OF STARCH NITRATE**

**It was studied the processes of ensuring chemical stability (stabilization) of starch nitrate obtained by nitration of starch by two ways: nitric acid and nitric-sulfuric acid mixture. It has been confirmed that, in the first case, starch nitrate has much higher stability due to the absence of low-stable sulfuric acid esters. It is shown that to ensure it in this case, 10 minutes of washing of starch nitrate in 0.19 m<sup>3</sup>/kg of hot water (95 °C) is sufficient. It was established that in the case of nitration with nitric acid, an increase in the nitrogen content in starch nitrate, which characterizes the amount of nitroester bonds in it, leads to a decrease of the temperature at the beginning of active decomposition, which approaches 168 °C for the maximum nitrogen content (14.14 %). This temperature is proposed as an indicator for evaluation of starch nitrate chemical resistance. The obtained data are necessary for the development of starch nitrate production technology.**

**Key words: starch; nitric acid; nitration; starch nitrate; chemical resistance.**