

нитратных групп на фрагмент дифениламина, гидролиз нитратных групп, деполимеризация цепей макромолекул.

Химическая модификация НЦ дифениламином дает возможность получать на основе устаревших нитратов целлюлозы новые полимеры, обладающие практически значимыми свойствами, что является альтернативой традиционному методу утилизации.

Библиографический список

1 Косаев, А.А. Способы утилизации энергонасыщенных материалов / А.А. Косаев [и др.] // Потенциал современной науки. - 2014. - № 1. - С. 24-31.

2 Романова С.М., Исследование реакции взаимодействия азотокислых эфиров целлюлозы с ангидридами карбоновых кислот/ Романова С.М., Фридланд С.В. // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 7. - С. 79-86.

3 Павловец Г.Я. Безопасная ликвидация взрывчатых веществ нитраминового ряда / Г.Я. Павловец [и др.] // Химическая безопасность. - 2017. - № 2. - С. 166-175.

4 Трескова В.И., Утилизация нитратов целлюлозы, рекуперированных из порохов/ Трескова В.И., Романова С.М. // Актуальные вопросы техносферной безопасности. - 2015.- № 12.- С 60-63.

5. ИК спектры основных классов органических соединений: справочный материал. - М: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. - 55 с.

УДК 661.728.86:662.236.7

**Садыков Б.М., студ.,
Садыкова Д.А., студ.,
Романова С.М., канд. хим. наук, доц.,
Сабилова Д.И., асс.
(КНИТУ, г. Казань, Россия)**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТИОМОЧИВИНЫ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО АГЕНТА УСТАРЕВШИХ ПИРОКСИЛИНОВЫХ ПОРОХОВ

В работе изучен метод химической модификации нитратов целлюлозы тиокарбамидом. В результате реакций получены новые высокомолекулярные соединения, для идентификации структуры и выявления свойств которых применялись методы ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии, элементный, вискозиметрически и термогравиметрический анализы.

Ключевые слова: утилизация порохов, нитрат целлюлозы, тиокарбамид, химическая модификация, нуклеофильное замещение.

Пироксилиновые пороха с истекшими сроками хранения ввиду отсутствия технологий их утилизации подлежат уничтожению, что сопровождается существенным ухудшением экологической

обстановки. Безусловно, наиболее целесообразным вариантом решения данной проблемы является переработка их в новые пороха и топлива. Однако большие объемы порохов, требующих утилизации, вызывают необходимость поиска новых способов решения данной проблемы [1].

В настоящее время особое внимание уделяется утилизации нитратцеллюлозных порохов путем химической модификации. Одним из способов химического модифицирования нитратов целлюлозы (НЦ) является замещение его функциональных групп иными группами, используя реакции нуклеофильного и электрофильного замещения, что позволяет целенаправленно изменять комплекс их свойств: повышать устойчивость к химическим реагентам, расширять область температурной переработки и др. [2-6].

Задачами работы являются исследование реакции нитратов целлюлозы с тиокарбамидом, выявление направлений протекания процессов и изучение строения и свойств синтезированных соединений.

Химическое превращение НЦ осуществлялось в гомогенной среде, в растворе диметилсульфоксида (ДМСО), который растворяет и полимер, и тиоочевину, при этом не вступает в реакцию с ними. Выбор ДМСО обусловлен еще и тем, что он является апротонным полярным растворителем, в среде которого реакции нуклеофильного замещения протекают быстрее, чем в протонных. Реакции проводили при температуре 70°C и времени выдержки 1, 2 и 3 часа, т.к. при меньших температурах реакция идет медленно, а при повышении температуры преобладающим направлением взаимодействия становится деструкция. Увеличение времени синтеза более 3 часов не приводило к значительному увеличению степени замещения на тиокарбамидную группу в продуктах реакции.

В результате эксперимента выделены твердые продукты в виде мелкодисперсного порошка белого цвета. Полученные вещества хорошо растворяются в апротонных полярных растворителях и нерастворимы в протонных полярных.

В ИК-спектрах конечных продуктов наблюдаются полосы поглощения, принадлежащие колебаниям связей нитратов целлюлозы:

- 690–694, 750–754, 840–844, 1280–1285, 1651–1656 см^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям в группировке – ONO_2 ;
- 1430–1435 см^{-1} – колебания метильной группы в – $\text{CH}_2\text{—ONO}_2$;
- 1070–1140 см^{-1} , соответствующие колебаниям простой эфирной связи C—O—C ;

– 1006–1164 cm^{-1} – колебаниям глюкопиранозного кольца;

– 3100–3647 cm^{-1} – валентным колебаниям связи –O–H;

а также полосы поглощения, характеризующие валентные и деформационные колебания связей тиокарбамидного фрагмента:

– 732–736 cm^{-1} – колебаниям C–S;

– 1492–1496 cm^{-1} пики слабой интенсивности, отнесенные к –C–N;

– 3570–3573 cm^{-1} – колебания аминогрупп;

Спектры ЯМР ^1H продуктов имеют сигналы (м. д.): 5,82 (^3H); 5,27 ($^{2,4}\text{H}$); 4,88 (^6H); 4,79 ($^{1,5}\text{H}$), соответствующие протонам глюкопиранозного кольца нитрата целлюлозы; 3,9 – протонам гидроксильных групп; 5,52–5,62 (H-C-S).

Сравнение характеристической вязкости растворов нитратов целлюлозы и полученных модификатов позволяет судить об изменении молекулярной массы полимеров. Данные вискозиметрического анализа показали, что вязкость растворов полученных продуктов снижается по сравнению с исходным нитратом: вязкость исходного НЦ 1,84 г/см^3 ; у продуктов реакции 1,20 г/см^3 ($t_{\text{реак}}=70\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{реак}}=1\text{ ч}$); 0,79 ($t_{\text{реак}}=70\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{реак}}=2\text{ ч}$); 0,54 г/см^3 ($t_{\text{реак}}=70\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{реак}}=3\text{ ч}$). Чем больше время выдержки, тем ниже вязкость ацетоновых растворов модификатов. Из этого следует, что происходит частичная деполимеризация цепи макромолекул полимера, которая сопровождается разрывом β -гликозидной связи.

Анализ полученных данных показывает, что при взаимодействии $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{0,92}(\text{ONO}_2)_{2,08}]_n$ с тиокарбамидом при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$ происходит уменьшение содержания нитратных групп и увеличение степени замещения на тиокарбонильную группу в составе продуктов. Процесс замещения зависит от времени реакции: с увеличением времени выдержки реакции степень замещения на фрагменты тиокарбамида увеличивалась. Наиболее глубоко процесс нуклеофильного замещения протекал при времени выдержки 3 часа: полученный продукт имеет формулу элементарного звена $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_{1,30}(\text{OH})_{1,04}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{S})_{0,66}$. Дальнейшее увеличение времени реакции приводило к сильной деструкции полимера, что затрудняло выделение полимерных продуктов.

Полученные в ходе работы данные свидетельствуют о том, что при $70\text{ }^\circ\text{C}$ в среде диметилсульфоксида между НЦ и тиокарбамидом протекает химическая реакция, которая характеризуется рядом процессов: замещением функциональных групп НЦ на тиокарбамид, частичным гидролизом нитратных групп, разрывом β -гликозидных связей с присоединением по концам полимерной цепи в положения, а также деполимеризацией цепи нитроцеллюлозы.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод о том, что полученные полимеры содержат меньшее число нитратных групп в элементарном звене, обладают меньшей молекулярной массой и в отличие от исходного НЦ имеют в своей структуре тиокарбамидные функциональные группы.

Библиографический список

1. Проблемы утилизации списанных боеприпасов Научная библиотека. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: http://www.fmx.ru/voennaya_kafedra/sposoby_utilizacii_vzryvchatyx_veshhestv.html (Дата обращения 17.03.2018).
2. Wu T.K. Studies of reaction nitrocellulose / T.K. Wu // Amer. Chem. Soc. polym. prepr. – 1979. Vol. 20. – № 2. – P. 409–412.
3. Павлова Д.И. Химическая модификация нитрата целлюлозы бромпроизводным имидазола / Д. И. Павлова, А. М. Мадякина, Г. Ф. Ишмаева, М. В. Хузеев // Вестник КГТУ. – 2015. – № 23. – С. 135-135.
4. Поляков А.И. Взаимодействие нитрата целлюлозы с хлорангидами карбоновых кислот / А.И. Поляков, В.В. Смагин // Высокомолекулярные соединения. – 1972. – №6. – С. 1278–1282.
5. Пат. 10/46706 РФ, МКИ С09D101/18. Сложные смешанные азотнокислые эфиры целлюлозы с капролактамными группами и способ их получения / Н. П. Логинов, С. Н. Логинова; заявитель и патентообладатель Н. П. Логинов, С. Н. Логинова. – №–2157817; заявл. 19.03.1999; опубл. 20.10.2000
6. Романова С.М., Синтез хлорнитратов целлюлозы / С. М. Романова, А.М. Мадякина, С. В. Фридланд // Сборник докладов конференции с международным участием «Недели науки СПбПУ» (13-19 ноября 2017г.). – СПб: Издательство Политехнического университета, 2017. – С.169-172.

УДК 628.316

Свергузова С.В. д-р. техн. наук, проф.,
Винограденко Ю.А., асп.,
Сапронова Ж.А. д-р. техн. наук, доц.,
Бомба И.В., студ.

(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ КРАСИТЕЛЯ «МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО» ОТХОДАМИ ПЕРЕРАБОТКИ АБРИКОСОВ

Аннотация: Исследована возможность очистки растворов от красителя с помощью измельченного отхода переработки абрикосов – кожуры абрикосовых косточек. Установлено, что максимальная эффективность очистки при концентрации ККА 15 г/дм³ длительности контакта ККА с модельным раствором 100 минут, составляет 97,4%.

Ключевые слова: отходы переработки абрикосов, метиленовый голубой, эффективность очистки, сорбционная очистка.