

2. Романова С. М., Поиск альтернативных путей утилизации устаревших боеприпасов на основе нитратов целлюлозы. / Романова С. М., Фатыхова Л. А., Сабирова Д. И. // Вестник КТУ. – 2012. - № 14. – С. 74-79.

3. Романова С. М., Алкоксилирование нитратов целлюлозы / Романова С. М., Мадякина А. М., Фридланд С. В., Фатыхова Л. А. // Журнал общей химии. - Т.83. № 1. - 2013. - С. 65-69.

4. Романова С. М., Синтез новых соединений на основе эфиров целлюлозы. / Романова С. М., Фатыхова Л. А., К. Н. Мартышкин. // Вестник КТУ. – 2017. Т. 20. - № 13. – С. 5-11.

**УДК 661.728.86:662.236.7**

**Романова С.М., канд. хим. наук, доц.,  
Сабирова Д.И., ассистент,  
Семина Е.И., студент  
(КНИТУ, г. Казань, Россия)**

## **ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ УСТАРЕВШИХ ПИРОКСИЛИНОВЫХ ПОРОХОВ**

*В работе исследовано взаимодействие нитрата целлюлозы, основного компонента пироксилиновых порохов, с дифениламином. На основании физико-химических методов анализа определены химический состав и структура полученных соединений, выявлены основные пути реакции.*

*Ключевые слова: утилизация пироксилиновых порохов, нитрат целлюлозы, дифениламин, химическая модификация, нуклеофильное замещение.*

Актуальность проблемы утилизации пироксилиновых порохов с истекшим гарантийным сроком хранения обусловлена необходимостью ежегодного уничтожения десятков тонн опасного отхода, хранящихся на производственных складах [1, 2]. Применяемый на практике метод открытого сжигания с экологической и экономической точки зрения нецелесообразен [3, 4]. Перспективным способом утилизации пироксилиновых порохов является химическая трансформация основного компонента (нитрата целлюлозы) с целью последующего использования полученных модификатов для изготовления продукции гражданского и оборонного назначения [1-4].

В настоящей работе исследуемым объектом является азотнокислый эфир целлюлозы с содержанием азота 11,46 % и со степенью замещения нитратных групп 2,6. Реакция нитрата целлюлозы (НЦ) с дифениламином (ДФА) проводилась при 70 °С и времени выдержки 3ч в гетерогенной среде бензола и в гомогенных средах диметилформамида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО).

Выбранные растворители не вступают в химическую реакцию с исходными веществами.

В результате проведенного синтеза были получены продукты различные по дисперстости и окраски в зависимости от растворителя: волокнистое с зеленым оттенком вещество – в реакции с бензолом; в апротонных полярных растворителях – порошкообразное вещество белого цвета.

Для определения молекулярного состава и идентификации химической структуры полученных продуктов применяли следующие физико-химические методы анализа: элементный, ИК-спектроскопия, вискозиметрический анализ, ферросульфатный метод определения нитратных групп, термическая поляризационная микроскопия.

На ИК-спектрах продуктов реакций, проведенных в среде ДМФА и ДМСО, выявлены аналогичные полосы поглощения, характерные для колебаний связей в нитратцеллюлозной цепи: 692-694, 748-751, 829-840, 1278-1279, 1651-1654  $\text{см}^{-1}$  – деформационные и валентные колебания связей  $-\text{ONO}_2$ ; 1069-1072, 1161-1163  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания связей глюкопиранозного кольца; 1384-1379  $\text{см}^{-1}$  – скелетные колебания связей  $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ; 2922-2923  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания углеродного скелета; 3566-3567  $\text{см}^{-1}$  – валентные колебания связей  $-\text{OH}$ . А также выявлены полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей дифениламинного фрагмента: 1425-1497  $\text{см}^{-1}$  – колебания бензольного кольца; 1207, 3406  $\text{см}^{-1}$  – колебания  $\text{R}_2\text{NH}$  [5].

Таким образом, на основании ИК-спектроскопии можно утверждать то, что продукты, полученных в среде апротонных полярных растворителях, отличаются по структуре от исходного НЦ, в результате химической реакции происходит нуклеофильное замещение нитратных групп на дифениламинный радикал. ИК-спектр продукта, полученного реакцией в бензоле, не отличается от спектра исходного НЦ, за исключением деформации полосы поглощения, соответствующей колебаниям углеродного скелета.

Результаты вискозиметрического анализа показали, что характеристическая вязкость ацетоновых растворов модифицированных нитроэфиров целлюлозы (0,97-1,05  $\text{см}^3/\text{г}$ ) ниже по сравнению с вязкостью исходного НЦ (1,09  $\text{см}^3/\text{г}$ ), что свидетельствует о разрыве  $\beta$ -гликозидных связей, приводящем к деполимеризации цепей макромолекул.

Основываясь на полученных результатах, установлено, что между НЦ и ДФА при нагревании в гомогенной среде апротонного полярного растворителя протекает сложный химический процесс, состоящий из нескольких одновременно идущих реакций: нуклеофильное замещение

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 техноосферной 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 <sup>1</sup>H-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