

С.М. Плєскун, Ю.П. Дягілєв, Г.А. Баглюк, Є.В. Полункін

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

СИНТЕЗ НІТРОКРОХМАЛЮ: КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ МЕТОДОЛОГІЄЮ НІТРУВАННЯ, СТРУКТУРНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ У КОНТЕКСТІ СТВОРЕННЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

У роботі проведено порівняльний аналіз класичних та сучасних методів синтезу нітрокрохмалю. Наголошено на ключових перевагах та недоліках кожного підходу, зокрема, впливі складу нітруючої суміші на ступінь нітрування та стабільність кінцевого продукту. Представлено результати власного експерименту з нітрування кукурудзяного та картопляного крохмалю за допомогою суміші нітроолеуму (із вмістом NO_2 3-20%) та сірчаної кислоти. Встановлено, що запропонований метод дозволяє отримати нітрокрохмаль з високим вмістом азоту (12,6-12,9%) та задовільною хімічною стійкістю. Доведено, що метод із застосуванням нітроолеуму є найбільш ефективним для отримання високоякісного продукту. Досліджено вплив різних методів стабілізації (кисла та лужна варка, промивання) на термічну стабільність нітрокрохмалю, що оцінювалася за температурою початку активного розкладання. Визначено перспективи використання отриманого нітрокрохмалю у складі високоенергетичних композицій.

Ключові слова: нітрокрохмаль, нітрування, нітроолеум, ступінь нітрування, хімічна стійкість, високоенергетичні матеріали.

S.M. Pleskun, Yu.P. Dyagilev, H.A. Bagliuk, Ye.V. Polunkin

SYNTHESIS OF NITROSTARCH: CORRELATION BETWEEN NITRATION METHODOLOGY, STRUCTURAL CHARACTERISTICS, AND FUNCTIONAL PROPERTIES IN THE CONTEXT OF DEVELOPING HIGH-ENERGETIC MATERIALS

This study presents a comprehensive investigation into the synthesis of nitrostarch, focusing on the correlation between nitration methodology, the resulting structural characteristics, and the functional properties critical for its application in high-energy materials. A comparative analysis of classical nitration methods using mixed acid ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) and a modern approach employing nitrating oleum (with a free NO_2 content of 3-20%) in combination with sulfuric acid was conducted. The research highlights the significant influence of the nitrating agent's composition on the degree of esterification, molecular degradation, and ultimately, the thermal stability of the final product. Experimental work involved the nitration of corn and potato starch under controlled conditions. The oleum-based method was found to be superior, enabling the production of nitrostarch with a high nitrogen content (12.6-12.9%), indicative of a high degree of substitution, while minimizing destructive side reactions and preserving the integrity of the polymer chain. Furthermore, the impact of various post-synthesis stabilization techniques, including acid boil, alkaline boil, and washing procedures, was systematically evaluated. The results demonstrate the strong structure-property relationships in nitrostarch and confirm its significant potential as a sustainable and effective component for modifying the burning rate and mechanical properties of advanced high-energetic compositions, thereby contributing to the diversification of raw material sources for the defense and aerospace industries.

Keywords: nitrostarch, nitration, nitrating oleum, degree of substitution, thermal stability, high-energetic materials, structure-property relationships.

Вступ. Забезпечення стійкого, передбачуваного та технологічно керованого постачання високоенергетичних полімерів є ключовою передумовою для надійного функціонування оборонно-промислового комплексу та розвитку сучасних високоенергетичних матеріалів [1]. Традиційно основу таких композицій становить нітроцелюлоза [2], однак сучасні виклики – від геополітичних ризиків і логістичних збоїв до екологічних вимог і потреб у диверсифікації сировинної бази – стимулюють пошук альтернативних або комплементарних рішень. У цьому контексті пошук методів синтезу високоенергетичних матеріалів на основі вітчизняної сировини для України набуває стратегічного значення. Країна має потужний аграрний сектор із значними обсягами виробництва крохмалевмісних культур. Згідно з даними Державної служби статистики України, щорічний урожай картоплі перевищує 20 млн тон, кукурудзи – понад 30 млн тон [16], що створює надійну сировинну базу для організації повного циклу виробництва – від первинної сировини до готових високоенергетичних продуктів.

Нітрокрохмаль (НКр) [3] як нітроестер біополімерної природи привертає увагу завдяки поєднанню ключових переваг: доступності крохмалевмісної сировини, відновлюваності її походження, потенціалу керувати енергетичними характеристиками матеріалу через ступінь нітрування й морфологію частинок, а також можливості організації повного виробничого циклу в межах країни. Розробка ефективних методів синтезу НКр дозволить не лише зменшити імпортозалежність у критичній галузі, але й створити додаткові ланки доданої вартості в

агропромислового комплексу, сприяючи імпортозаміщенню та технологічному суверенітету. Враховуючи значний науковий потенціал України у галузі хімії та матеріалознавства, а також наявність потужного аграрного сектору, дослідження в області синтезу та застосування нітрокрохмалю є не лише науково-технічною задачею, але й важливим кроком у забезпеченні національної безпеки та розвитку високотехнологічних галузей промисловості.

Постановка проблеми. Незважаючи на потенційні переваги нітрокрохмалю як перспективного енергетичного матеріалу, його широке промислове застосування стикається з низкою фундаментальних науково-технічних проблем, що вимагають комплексного вирішення. Основна проблема полягає у складності контролю процесу нітрування полісахаридної матриці крохмалю, яка характеризується гетерогенною будовою з чергуванням аморфних та кристалічних ділянок [7]. Ця структурна особливість обумовлює нерівномірність протікання реакції етерифікації, що призводить до утворення продукту з неоднорідним розподілом нітрогруп по макромолекулі [5]. Як наслідок, важко досягти відтворюваного ступеня заміщення (DS) та відповідної масової частки азоту (w_n), які безпосередньо визначають енергоємність матеріалу. Ключовою проблемою є також поєднання високого ступеню нітрування зі збереженням структурної цілісності полімерного ланцюга. Агресивні умови традиційного нітрування нітруючою сумішшю ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) призводять до значних процесів деполімеризації та окиснення, що погіршує механічні властивості продукту та його термостабільність [3, 9]. Іншим критичним аспектом є забезпечення довгострокової хімічної стабільності нітрокрохмалю. Залишкові кислоти, сульфоефіри та інші проміжні сполуки, що утворюються під час синтезу, можуть каталізувати автокаталітичне розкладання продукту під час зберігання [4, 10]. Існуючі методи стабілізації (промивання, "лужна варка") не завжди забезпечують повне видалення цих каталітичних домішок, що становить серйозну перешкоду для безпечного застосування. З точки зору матеріалознавства, актуальною проблемою залишається керування морфологією частинок нітрокрохмалю (питомою поверхнею, пористістю, гранулометричним складом), що суттєво впливає на його подальшу переробку та властивості у складі високоенергетичних композицій [6]. Недостатньо вивченим є питання сумісності нітрокрохмалю з іншими компонентами пропелентів та високоенергетичних композицій, зокрема, з пластифікаторами, стабілізаторами та окиснювачами. Таким чином, розробка ефективного методу синтезу нітрокрохмалю, який би дозволяв отримувати продукт із заданими характеристиками (високий w_n , низька зольність, висока термостабільність, контрольована морфологія) та був прийнятним з економічної та екологічної точок зору, є актуальною науково-технічною задачею. Її вирішення відкриває перспективи для створення нових поколінь високоефективних та безпечних енергетичних матеріалів на основі вітчизняної сировини.

Постановка завдань. Провести порівняльний аналіз методів синтезу нітрокрохмалю, експериментально дослідити ефективність нітрування сумішшю нітроолеуму та сірчаної кислоти, вивчити вплив способу стабілізації на властивості продукту та обґрунтувати перспективи його використання.

Матеріали та методи дослідження. Вихідні матеріали. Для синтезу використовували кукурудзяний та картопляний крохмаль, що відповідає ДСТУ 4286-2004. Як нітрувальне середовище застосовували суміш нітроолеуму (з масовою часткою вільного NO_2 від 3% до 27%) та концентрованої сірчаної кислоти (96-98%). Модуль нітрування (співвідношення об'єму нітрувальної суміші до маси крохмалю) становив 30. Співвідношення H_2SO_4 /нітроолеум у суміші підтримували на рівні 3,0, а вміст воли в нітрувальному середовищі контролювали в межах 4-6%.

Методика синтезу. Нітрування проводили у скляному реакторі на 500 мл, оснащеному механічною мішалкою, зворотним холодильником, термометром та водяною банею з терморегуляцією. Попередньо очищений та висušений крохмаль (10 г) завантажували в охолоджену до 10°C нітрувальну суміш (200 мл). Процес вели протягом 60 хвилин при інтенсивному перемішуванні. Після завершення реакційну масу виливали у воду із льодом (30-кратний об'єм). Осад відфільтровували та промивали за різними схемами стабілізації.

Методи стабілізації. Досліджування проводились п'ятьма варіантами, після стабілізації продукт сушили при $55-60^\circ\text{C}$ до постійної маси:

1. Промивання гарячою (95°C), а потім холодною водою.
2. Промивання гарячим 0,03% розчином NaHCO_3 , потім холодною водою.
3. Кип'ятіння у воді з залишковою кислотою («кисла варка») та промивання.
4. Кип'ятіння у лужному розчині («лужна варка») та промивання.
5. Поєднання варок за схемою 3 та 4.

Методи аналізу. Вміст азоту визначали об'ємним методом. Термічну стабільність оцінювали на дериватографі «Термоскан-2» за температурою початку активного екзотермічного розкладання (t_p). Нагрів проводили зі швидкістю 5°C/хв у повітряному середовищі.

Порівняльний аналіз методів синтезу нітрокрохмалю. Синтез нітрокрохмалю є складною технологічною задачею, що пов'язана з особливостями структури крохмалю та необхідністю збереження його полімерного каркасу. Існує кілька основних методів нітрування, кожен з яких має специфічні переваги та недоліки [1, 3, 11]. Класичний метод з використанням нітруючої суміші ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) є найбільш поширеним у промисловості. Його основна перевага - висока ефективність нітрування та відносна простота технології [2]. Однак цей метод має суттєві недоліки: інтенсивна деполімеризація макромолекули крохмалю під дією сильної сірчаної кислоти призводить до зниження молекулярної маси та погіршення механічних властивостей продукту [3]. Крім того, утворення сульфоефірів як побічних продуктів значно ускладнює процес стабілізації та знижує термічну стабільність кінцевого продукту [5]. Метод з використанням нітроолеуму як джерела нітроній-катионів (NO_2^+) є перспективною альтернативою. Перевага цього методу полягає в меншій дегідратуючій здатності середовища, оскільки основну роль відіграє безпосередньо нітруючий агент [6]. Це дозволяє зменшити деструкцію полімерного ланцюга та отримати продукт з більш високою молекулярною масою. За даними в наукових роботах [11, 12], оптимальний вміст вільного NO_2 в нітроолеумі становить 15-20%, що забезпечує ступінь нітрування до 12,9% азоту. Метод з використанням азотної кислоти з оцтовим ангідридом ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) дозволяє проводити нітрування в менш агресивному середовищі. Цей метод забезпечує високу селективність та мінімізацію побічних реакцій, але є економічно менш вигідним через високу вартість [7]. Нітрування оксидом N_2O_5 є найбільш сучасним методом, який забезпечує високу чистоту продукту та мінімальну деструкцію полімерного ланцюга [6]. Однак висока вартість та необхідність спеціального обладнання обмежують його промислове застосування.

Проблеми хімічної стабілізації нітрокрохмалю. Стабілізація нітрокрохмалю є критично важливим етапом, оскільки наявність залишкових кислот та інших домішок може призводити до каталітичного розкладання продукту під час зберігання [4, 14]. Основні проблеми включають:

1. Видалення залишкових мінеральних кислот - найбільш ефективним методом є "лужна варка", яка дозволяє нейтралізувати кислоти та гідролізувати нестійкі сульфоефіри [14].
2. Стабілізація ацетальних зв'язків - на відміну від нітроцелюлози, нітрокрохмаль містить ацетальні зв'язки, які більш схильні до гідролізу, що вимагає додаткових заходів стабілізації [8].
3. Контроль молекулярної маси - деполімеризація під час нітрування може призводити до утворення низькомолекулярних фракцій, які знижують стабільність продукту [9].

Табл. 1.

Порівняльна характеристика методів синтезу нітрокрохмалю

Метод синтезу	Ступінь нітрування (% N)	Стабільність кінцевого продукту	Технологічна складність	Собівартість
$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	10,5-12,0	Низька	Середня	Низька
Нітроолеум	12,0-13,0	Середня	Середня	Середня
$\text{HNO}_3/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	12,5-13,5	Висока	Висока	Висока
N_2O_5	13,0-14,0	Дуже висока	Дуже висока	Дуже висока

Таблиця 1 ілюструє, що метод з використанням нітроолеуму є оптимальним компромісом між якістю продукту та технологічною доцільністю. Відомі дослідження [13] показали, що термічна стабільність нітрокрохмалю, синтезованого за цим методом, може досягати 185-190°C при правильній стабілізації. Насамперед вибір методу синтезу повинен враховувати не тільки економічні фактори, але й вимоги до якості та стабільності кінцевого продукту, особливо при його використанні у високоенергетичних матеріалах.

Результати експериментального синтезу. Експериментально доведено, що використання нітроолеуму дозволяє ефективно нітрувати як кукурудзяний, так і картопляний крохмаль. Вміст азоту в отриманих продуктах становив 12,6–12,9%, що відповідає високому ступеню заміщення. Оптимальні результати спостерігалися при використанні нітроолеуму з вмістом NO_2 у діапазоні 15–20%. При нижчих концентраціях (3-10%) ступінь нітрування був недостатнім, а при вищих (понад 20%) посилювалися побічні процеси окиснення. Критичним етапом є стабілізація продукту. Результати дослідження різних методів промивання наведено в таблиці 2.

Табл. 2.

Вплив методу стабілізації на температуру початку розкладання (t_p) нітрокрохмалю

Метод стабілізації	t_p , °C	Примітки
1. Гаряча + холодна вода	165-170	Лакмус слабко-кислий
2. Лужний розчин + вода	175-180	Лакмус нейтральний
3. Кисла варка	155-160	Лакмус кислий
4. Лужна варка	185-190	Лакмус нейтральний
5. Кисла + лужна варка	180-185	Лакмус нейтральний

Як видно з таблиці 2, найвищу термічну стабільність забезпечує метод «лужної варки» (t_p = 185–190°C). Це пояснюється повним видаленням залишкових кислот, які каталізують термоокиснювальний розклад продукту. Промивання лише водою (метод 1) не забезпечує повної нейтралізації, про що свідчить слабе підкислення лакмусу. «Кисла варка» (метод 3), навпаки, призводить до найнижчої стабільності через підвищення кислотності середовища. Дериватографічний аналіз зразка, стабілізованого «лужною варкою», показав чіткий екзотермічний пік розкладання в діапазоні 185–220°C, що підтверджує його придатність для подальшого застосування.

Аналіз фізико-хімічних властивостей синтезованого нітрокрохмалю. Для комплексної оцінки якості отриманого продукту було проведено аналіз основних фізико-хімічних показників нітрокрохмалю, синтезованого в оптимальних умовах (нітроолеум з 20% NO₂, стабілізація «лужною варкою»). Результати порівняно з очікуваними значеннями та відповідними стандартами наведено в таблиці 3.

Табл. 3.

Отримані фізико-хімічні показники синтезованого нітрокрохмалю

Фізико-хімічні показники	Очікуване значення	Отримане значення	Похибка	Відповідність	Стандарт
Об'ємна концентрація окису азоту, мл NO /гр або % (мас)	189-194,5	11,87-11,68	0,01	Відповідає	ГОСТ 9197 **
Розчинність в етиловому спирті, %, не більше	10	4,5	0,1	Відповідає	ГОСТ 5766 **
Розчинність у спирто-ефірній суміші, %, не менше	98	99,8	0,1	Відповідає	ГОСТ 5766 **
В'язкість умовна, °Е *	1,9-3,0	2,88	0,1	Відповідає	*
Лужність, %, не більше	Не більше 0,2	0,1	0,1	Відповідає	ДСТУ ISO 9963-1:2007
Масова частка золи, %, не більше	Не більше 0,5	0	0,01	Відповідає	ГОСТ 5768 ***
Масова частка вологи, %, не менше	Не менше 25	29,2	0,1	Відповідає	ГОСТ 9196 ***
Ступінь подрібнення min.	Не більше 0,2	0,01	0,01	Відповідає	залишок на ситі 063, %, не більше
Ступінь подрібнення max.	Не більше 2,0-7,0	0,01	0,01	Відповідає	залишок на ситі 016, %, не більше

Аналіз даних з таблиці 3 засвідчує високу якість та стандартизацію отриманого нітрокрохмалю. Низька розчинність в етиловому спирті (4,5% при нормі ≤10%) та висока розчинність у спирто-ефірній суміші (99,8% при нормі ≥98%) підтверджують високий ступінь нітрування та типологічну подібність отриманого продукту до нітроцелюлози високої в'язкості [2]. Значення умовної в'язкості (2,88 °Е) знаходиться в середині очікуваного діапазону (1,9-3,0 °Е), що вказує на відсутність значної деполімеризації під час синтезу та на наявність довгих полімерних ланцюгів, що важливо для формування міцних плівок у складі пропелентів [3]. Критично важливі

для подальшого безпечного застосування показники чистоти продукту – лужність (0,1% при нормі $\leq 0,2\%$) та масова частка золи (0% при нормі $\leq 0,5\%$) – свідчать про ефективність обраного методу стабілізації («лужна варка»). Це підтверджує повне видалення залишкових кислот та мінеральних домішок, що є запорукою довготривалої термостабільності матеріалу [5]. Вологість продукту (29,2%) перевищує мінімально необхідний рівень (25%), що є позитивним фактором для зниження його чутливості до механічних впливів при зберіганні та транспортуванні [2]. Гранулометричний склад (ступінь подрібнення) значно кращий за нормативні вимоги, що забезпечує хорошу сипучість та однорідність при змішуванні з іншими компонентами енергетичних композицій [4].

Висновки. На підставі порівняльного аналізу доведено, що метод синтезу нітрокрохмалю з використанням нітроолеум-сірчаної системи (15–20% NO_2 , співвідношення $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{олеум} = 3$) є оптимальним, оскільки забезпечує високий ступінь нітрування ($w_n \approx 12,9\%$) при мінімальній деградації полімерного ланцюга. Встановлено, що термоокиснювальна стабільність НКр критично залежить від ефективності стабілізації. Найбільш ефективним методом є «лужна варка», яка підвищує температуру початку розкладання до 185–190 °С шляхом повного видалення кислотних каталізаторів розкладання. Комплексний аналіз фізико-хімічних властивостей синтезованого нітрокрохмалю підтвердив його високу якість та повну відповідність нормативним вимогам за такими ключовими показниками: в'язкість, розчинність, низька зольність та лужність, що свідчить про ефективність застосованої методики очищення та стабілізації. Отриманий високостійкий нітрокрохмаль з заданими структурними параметрами є перспективним об'єктом для подальших досліджень щодо його застосування як енергетичного модифікатора в композиціях ВЕМ, зокрема для регулювання швидкості горіння та механічних властивостей зарядів. Перспективи подальших досліджень включають вивчення кінетики термічного розкладання отриманих зразків, дослідження їх реологічної поведінки в полімерних матрицях та оцінку сумісності з іншими компонентами ВЕМ. Перспективним напрямом є також дослідження впливу типу крохмалю (співвідношення амілози/амілопектину) на властивості кінцевого продукту.

Список використаних джерел.

1. Urbanski, T. Chemistry and Technology of Explosives. Vol. I–IV. Pergamon Press, 1964–1984.
2. Meyer, R., Köhler, J., Homburg, A. Explosives. 6th Edition. Wiley-VCH, 2007.
3. Agrawal, J. P. High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Wiley-VCH, 2010.
4. Fedoroff, B. T., Sheffield, O. E. Encyclopedia of Explosives and Related Items. US Army ARDEC, 1980.
5. Klapötke, T. M. Chemistry of High-Energy Materials. 4th Edition. De Gruyter, 2019.
6. Nielsen, A. T. "Nitration with Dinitrogen Pentoxide." Journal of Organic Chemistry, 1958, 23 (4), 460–471.
7. Rybak, M., et al. "Structural and Thermal Properties of Nitrated Starch." Journal of Energetic Materials, 2016, 34(2), 123–138.
8. Мацуленко, О. І., Бондар, С. В. "Нітроестери біополімерів як енергетичні матеріали". Хімія і технологія вибухових речовин, 2019, №2, с. 25–34.
9. Ахметов, А. А. "Фізико-хімічні основи синтезу нітроестерових полімерів". Вибухові речовини та пропеленти, 2015.
10. Руденко, М. В., Савчук, В. І. "Екологічні аспекти синтезу нітроестерів". Хімічна технологія, 2020, №4, с. 41–48.
11. Лукашов, О. М., Коваленко, В. Л. "Синтез та властивості нітрованих похідних полісахаридів". Вісник Сумського державного університету. Серія Хімічні науки та технології, 2017, №1, с. 45–52.
12. Лукашов, О. М., Петренко, О. С. "Кінетика нітрування крохмалю в нітроолеумних системах". Наукові вісті НТУУ "КПІ", 2018, №5, с. 78–85.
13. Lukashov, O., Kovalchuk, I. "Thermal Decomposition of Nitrated Polysaccharides". Central European Journal of Energetic Materials, 2019, Vol. 16, No. 3, pp. 456–470.
14. Лукашов, О. М., Бойко, М. І. "Оптимізація умов стабілізації нітрокрохмалю". Хімія, технологія речовин та їх застосування, 2020, №3, с. 112–118.
15. ДСТУ 4286–2004. Крохмаль. Загальні технічні умови.
16. Державна служба статистики України. Сільське господарство України 2021. Київ, 2022. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua/>