

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ НИТРАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ТОВАРЫ БЫТОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Аннотация. С целью поиска нового способа химической утилизации устаревших пироксилиновых порохов исследовано химическое взаимодействие нитрата целлюлозы с имидазолом, 2-метилимидазолом, 4(5)-нитроимидазолом. В результате реакции получены твердые продукты, определен их элементный состав и рассчитаны эмпирические формулы. На основании результатов ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии, гель-проникающей хроматографии были предложены наиболее вероятные пути протекания реакции: замещение функциональных групп полимера на фрагменты имидазола, раскрытие цикла глюкопиранозы с присоединением к образовавшимся свободным связям имидазольных колец, частичная деполимеризация полимерной цепочки. Синтезированные смешанные азотнокислые эфиры целлюлозы проявляют фунгицидную активность, что расширяет возможности их практического применения в лакокрасочной промышленности.

В последние десятилетия остро стоит проблема утилизации порохов на основе нитратов целлюлозы (НЦ) как некондиционных, так и с истекшим гарантийным сроком хранения. Рациональным комплексным подходом при решении данной проблемы является внедрение технологий, предполагающих извлечение из боеприпасов взрывчатых веществ, а также их дальнейшую переработку. Целенаправленное введение различных функциональных групп в макромолекулы НЦ может служить инструментом для создания целлюлозных материалов на основе отходов производства НЦ, обладающих практически значимыми качествами [1, 2].

Азотсодержащие гетероциклические соединения с различными заместителями проявляют себя как эффективные объекты с широким спектром биологического действия. С,N-замещенные имидазолы являются потенциальными носителями различных видов биоцидной активности и применяются в производстве противовирусных и антибактериальных фармацевтических препаратов. Некоторые производные имидазолов используются в качестве химических средств защиты растений (гербицидов, фунгицидов, пестицидов и др.) [3]. Таким образом, возникает предположение, что химическое модифицирование нитратцеллюлозной полимерной основы

биоцидными агентами придает материалу некоторую биологическую устойчивость.

Химической модификации имидазолом, 2-метилимидазолом, 4(5)-нитроимидазолом подвергался нитрат целлюлозы с эмпирической формулой элементарного звена $C_6H_7O_2(OH)_{0,4}(ONO_2)_{2,6}$ (содержание азота 13,05 %). Процесс взаимодействия осуществлялся при различных температурах (40, 60 и 80 °С) и времени выдержки (1, 3, 5 и 7 часов). Соединения, полученные осаждением реакционной массы в воду и дальнейшим промыванием осадка, представляют собой твердые вещества в виде мелкодисперсного порошка светло-коричневого цвета, обладающие хорошей растворимостью в апротонных полярных растворителях.

Рациональные формулы элементарных звеньев модификатов составлены на основании результатов элементного анализа. Структура синтезированных соединений была подтверждена методами ИК-спектроскопии и спектроскопии магнитного резонанса на ядрах 1H и ^{13}C , гель-проникающей хроматографии.

Было установлено, что в результате нуклеофильной атаки производными имидазола происходит нуклеофильное замещение нитратных групп на фрагмент имидазола, гидролиз нитратных групп, деполимеризация цепей макромолекул, а также деструкция полимера по «слабым связям». Глубина протекания каждого направления реакции находится в прямой зависимости от нуклеофильности атакующего агента.

Нуклеофильное замещение на фрагмент имидазола протекает не только в положения C_2 и C_3 молекулы нитрата целлюлозы, но и по концам полимерных цепей, а также по свободным связям, образовавшимся в результате раскрытия глюкопиранозных колец.

С целью выявления биологических свойств у модификатов на кафедре терапии и клинической диагностики с рентгенологией ФГБОУ ВПО «Казанская государственная академия ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана» проведены исследования по изучению фунгицидной активности сложных эфиров целлюлозы, синтезированных в рамках данного исследования.

В качестве тестируемых образцов для микробиологических испытаний использовали навески следующих веществ: нитрат целлюлозы $[C_6H_7O_2(OH)_{0,40}(ONO_2)_{2,60}]_n$; имидазолилнитрат целлюлозы $[C_6H_7O_2(OH)_{1,44}(ONO_2)_{0,31}(C_3H_3N_2)_{1,28}]_n$; 2-метилимидазолилнитрат целлюлозы $[C_6H_7O_2(OH)_{1,47}(ONO_2)_{0,13}(C_4H_5N_2)_{1,45}]_n$; 4-нитроимидазолилнитрат целлюлозы $[C_6H_7O_2(OH)_{1,82}(ONO_2)_{0,51}(C_3H_2N_3O_2)_{0,69}]_n$;

Для приготовления посевной суспензии использовали культуры грибов возрастом 14 суток, считая с момента пересева музейных культур на среду Чапека-Докса с агаром. Суспензию спор микромицетов для определения биоцидных свойств готовили в соответствии с ГОСТ 9.049-91. Выращивание осуществляли в эксикаторе, помещенном в термостат при $t=28\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\text{RH}=95\%$. Контролем служило развитие грибов на питательной среде без фунгицидов.

Изучение фунгицидной активности проводили по следующей методике. В охлажденную до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ агаризованную среду Чапека-Докса вводят ацетоновый раствор действующего вещества в концентрации 1,0 и 0,5 % и разливают в чашки Петри по 20 см^3 . Затем на поверхность застывшей питательной среды проводят посев грибов. Чашки с посеянными в них тест-объектами выдерживают в термостате в течение 3-5 суток при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего замеряют размер колоний грибов. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Эффективность веществ по отношению к грибам, вызывающим заболевания древесины

Соединение	Концентрация по д.в., %	Подавление роста мицелия грибов, %								
		<i>Aspergillus niger</i> van Tieghem	<i>Aspergillus terreus</i> Thom	<i>Aspergillus oryzae</i> (Ahlburg) Cohn	<i>Chaetomium globosum</i> Kunze	<i>Paecilomyces variotii</i> Baitier	<i>Penicillium funiculosum</i> Thom	<i>Penicillium cyclopium</i> Westling	<i>Penicillium chrysogenum</i> Thom	<i>Trichoderma viride</i> Pers
Нитрат целлюлозы	1,0	25	23	31	28	25	25	19	15	23
	0,5	17	16	17	15	17	21	22	13	15
Имидазол-нитрат целлюлозы	1,0	45	50	43	44	47	61	47	50	51
	0,5	36	34	26	37	35	27	34	32	33
2-Метил-имидазол-нитрат целлюлозы	1,0	51	47	45	44	46	49	52	47	58
	0,5	38	35	28	31	35	34	33	27	35
4-Нитро-имидазол-нитрат целлюлозы	1,0	51	55	53	49	47	47	61	48	52
	0,5	27	28	31	25	27	35	38	31	32

Данные, представленные в таблице 1, свидетельствуют о том, что исследуемые модификаты проявляют фунгицидную активность, превышающую активность НЦ, на всех без исключения тест-объектах, причем для каждого соединения наибольшая степень подавления роста грибов наблюдается для определенных штаммов.

Полученные результаты испытаний свидетельствуют о том, что модификация нитратов целлюлозы имидазолом и его производными придает полимеру биоцидные свойства по отношению к грибам. Полимерные материалы, полученные таким способом, будут обладать устойчивостью к биоповреждениям, вызываемым грибковыми заболеваниями. Имидазолилнитраты, 2-метилимидазолилнитраты, 4-нитроимидазолилнитраты целлюлозы могут быть рекомендованы в качестве добавок в состав красок, лаков, эмалей, клеев на основе нитроэфира целлюлозы с целью придания покрытиям стойкости к биодеструкции.

Список использованных источников

1. Романова С.М. Поиск альтернативных путей утилизации устаревших боеприпасов на основе нитратов целлюлозы / С.М. Романова, Л.А. Фатыхова, Д.И. Сабирова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 14. – С. 74–78.

2. Романова С.М. Реакции нитратов целлюлозы с гетероциклическими соединениями / С.М. Романова, Д.И. Павлова, А.М. Мадякина, М.В. Хузеев // Журнал Сибирского федерального университета. – Серия: Химия. – 2015. – Т. 8. - № 3. – С. 336-345.

3. Александрова Е.В. Свойства галогенимидазолов / Е.В. Александрова, А.Н. Кравченко, П.М. Кочергин // Химия гетероциклических соединений. - 2011. - № 3. - С. 323 - 356.