

УДК 661.728.86

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*

© *С.М. Романова, В.И. Трескова***, Р.З. Гильманов, М.В. Хузеев, А.Г. Засыпкин

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия), e-mail: mau62@mail.ru*

Изучено взаимодействие полимера нитрата целлюлозы с этиловым эфиром *n*-аминобензойной кислоты. В результате физико-химических методов исследования были установлены наиболее вероятные процессы протекания химической реакции, а именно замещение нитратных групп нитрата целлюлозы на радикал этилокси *n*-аминобензоила, раскрытие цикла глюкопиранозы с присоединением к образовавшимся свободным связям фрагмента молекулы этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты, деполимеризация макромолекулы нитрата целлюлозы и гидролиз нитратных групп.

Ключевые слова: переработка полимеров; нитрат целлюлозы; этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты; замещение нитратных групп; деструкция макроцепи.

Введение

Химическая модификация полимеров – одно из основных направлений развития современной химии высокомолекулярных соединений, ярким представителем этого класса является целлюлоза и ее производные. В настоящее время проводится систематическое исследование новых методов химических превращений и модификации свойств целлюлозы и создания новых типов целлюлозных материалов. Полученные результаты дают возможность сделать обобщения и определить некоторые основные направления дальнейшего развития современной химии целлюлозы [1].

Цель данных исследований – разработать способ химической модификации нитратов целлюлозы (НЦ) этилокси *n*-аминобензоилом.

Эфиры *n*-аминобензойной кислоты и их производные, являясь уникальными соединениями по своим биологическим и практически значимым свойствам, до настоящего времени привлекают внимание исследователей всего мира, занимающихся поиском новых биологически активных веществ, что обусловлено их широким применением и синтетическими возможностями [2].

Исследованию работ по химическому превращению нитратов целлюлозы путем этерификации свободных гидроксильных групп, перэтерификации нитратных групп, нуклеофильному замещению последних посвящено немало работ [3–8]. Их можно получить по реакции замещения нитратных и гидроксильных групп,

которые приводят к образованию смешанных простых и сложных нитроэфиров целлюлозы.

Экспериментальная часть

Методы физико-химических исследований

ИК-спектры записывают на спектрометре Фурье Avatar-360 с математическим обеспечением «OMNIC» в интервале частот 400–4000 см⁻¹.

Спектры ЯМР ¹H записывают на спектрометре Bruker MSL-400, ν_H = 400 МГц, (растворитель – дейтерированный диметилсульфоксид, внутренний стандарт – (CH₃)₄Si).

Романова Светлана Марсельевна – кандидат химических наук, доцент кафедры инженерной экологии, e-mail: romsvetlana80@mail.ru

Трескова Вера Игоревна – аспирант, e-mail: mau62@mail.ru

Гильманов Руслан Замилевич – доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота, e-mail: gilmanovrz@kstu.ru

Хузеев Марсель Валиевич – доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Засыпкин Алексей Геннадьевич – магистрант, e-mail: donponcho@mail.ru

* Статья имеет электронный дополнительный материал (приложение): DOI: 10.14258/jcprm.1404051s.

** Автор, с которым следует вести переписку.

Для изучения методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) использовался модуль TGA/DSC Mettler Toledo, который является компонентом системы термического анализа Star Mettler Toledo. В его состав входят прецизионные весы Mettler Toledo, обеспечивающие измерения изменений массы. Измерения проводят на анализаторе DTA HSS2.

Микроскопическое исследование оптически анизотропных элементов, фазовых элементов и фазовых переходов (плавление и кристаллизация) изучают на поляризационном микроскопе МИН-8.

Относительные величины среднечисленной, средневесовой, средней молекулярных масс и коэффициента полидисперсности определяют методом гелепроникающей хроматографии на хроматографе Viscotec GPC max VE-2001 (растворитель – тетрагидрофуран).

Определение содержания азота нитратных групп проводят ферросульфатным методом [9].

Характеристическую вязкость определяли на вискозиметре ВПЖ-3 (растворитель – ацетон).

Острую токсичность изучали на белых беспородных крысах живой массой 180–200 г, которым однократно внутрижелудочно вводили водную суспензию (20% в массовых долях) исследуемого вещества в различных дозах. Контрольным животным вводили дистиллированную воду. За подопытными животными вели ежедневные наблюдения в течение 10 суток после введения исследуемых растворов, учитывая клиническую картину интоксикации.

Акарицидную активность оценивают показателем $СК_{50}$ (среднесмертельная концентрация), которую определяют и рассчитывают согласно методике МУ 3.5.2.1759-03. В опытах на дно одноразовых стерильных чашек Петри помещают фильтровальную бумагу, на которую наносят по 1 мл раствора смешанного азотнокислого эфира целлюлозы, содержащего сульфаниламидные группы, в ацетоне (ГОСТ 2603-79).

Общая методика проведения эксперимента

К раствору 1 г НЦ в 20 мл диметилформамида (ДМФА) добавляли растворенный в 20 мл ДМФА этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты из расчета 3 моль на каждую функциональную группу полимера и перемешивали при заданной температуре (50 °С, 80 °С) от 4 до 8 ч. По окончании выдержки реакционную массу высаживали в дистиллированную воду объемом 100 мл. Выпавший твердый продукт отфильтровывали на воронке Шотта, промывали горячей, а потом холодной водой и сушили до постоянной массы сначала на воздухе, затем в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием.

Обсуждение результатов

Ждановым и сотрудниками [10] были рассчитаны электронные заряды атомов пиранозного кольца молекулы тринитрата целлюлозы, которые дают представление о реакционной способности ее функциональных групп. Наибольшим положительным зарядом в НЦ обладают атомы азота нитратных групп, следовательно, они будут наиболее подвержены атаке нуклеофилом. В результате взаимодействия НЦ с веществами нуклеофильного характера наиболее вероятна атака нуклеофилом, после атомов азота, углеродов в положениях C_1 и C_4 , приводящая к деполимеризации макромолекулы НЦ. Затем атаке нуклеофилом должны подвергаться углеродные атомы C_3 и C_5 , что приводит к замещению гидроксильных и нитратных групп и раскрытию глюкопиранозного цикла соответственно. Далее происходит замещение нитратных групп у углерода C_2 . И только в последнюю очередь атакуется углерод в положении C_6 , но данная атака маловероятна.

Группой ученых [11] была исследована реакция взаимодействия нитрата целлюлозы $C_6H_7O_2(OH)_{0,3}(ONO_2)_{2,7}$ с содержанием азота 11,46% с калиевой солью *n*-аминобензойной кислоты. Взаимодействие компонентов проводилось при комнатной температуре 72 ч. В результате реакции удалось получить полимер карбоксифениламинонитрат целлюлозы с эмпирической формулой элементарного звена $C_6H_7O_2(NO_2)_{1,9}(OH)_{0,9}(C_6H_4NHCOOH)_{0,6}$. Реакция проходила с гидролизом нитратных групп, их замещением карбоксифениламиным радикалом, раскрытием глюкопиранозного кольца с присоединением по образовавшимся связям карбоксифениламиного радикала. Процесс занимал длительное время, продукт реакции получили с достаточно низкой степенью замещения нитратных групп.

В данной работе для модификации нитрата целлюлозы был предложен этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты, который является хорошим нуклеофильным агентом, так как наличие в ароматическом кольце электронодонорных заместителей, то есть алкильных групп, увеличивает его основность среди ароматических аминов [12].

В работе использовали НЦ с эмпирической формулой $C_6H_7O_2(OH)_{0,46}(ONO_2)_{2,54}$, с содержанием азота $N = 12,23 \%$. Химическое превращение НЦ осуществлялось в гомогенной среде диметилформамида, который хорошо растворяет исходные компоненты и остается индифферентным по отношению к ним.

Реакцию химического взаимодействия НЦ с этилокси *n*-аминобензоилом вели при температурах 50 и 80 °С и времени выдержки 4, 6 и 8 ч, так как при низких температурах реакция идет с малой интенсивностью, а при температурах выше 80 °С идет термический распад структуры макромолекулы НЦ [13]. Синтез осуществляли в соотношении 1 моля этилового эфира этилокси *n*-аминобензоила на каждую функциональную группу элементарного звена НЦ (см. табл.).

Синтезированные сложные эфиры целлюлозы представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетоне, этилацетате и других полярных растворителях.

На основании экспериментально определенных значений содержания элементов С, Н, N в продуктах взаимодействия и результатов физико-химических исследований были рассчитаны эмпирические формулы элементарного звена полимеров, приведенные в таблице.

При взаимодействии НЦ с этиловым эфиром *n*-аминобензойной кислоты при температуре 50 °С в течение 4 ч в полимере происходило уменьшение количества нитратных групп, степень их замещения на фрагмент нуклеофила составила $\gamma = 0,63$. С целью интенсификации процесса замещения функциональных групп нитрата целлюлозы на фрагмент этилбензоксиамина были увеличены температура реакционной среды и время реакции. В полученном при температуре реакции 80 °С и времени выдержки 8 ч полимере $C_6H_7O_2(OH)_{0,98}(C_6H_4NHCOOC_2H_5)_{1,37}(ONO_2)_{0,65}$ степень замещения увеличилась до 1,37. Таким образом, было установлено, что с увеличением температуры реакционной среды прямо пропорционально происходит увеличение степени замещения нитратных групп на фрагмент $C_6H_4NHCOOC_2H_5$. Однако при увеличении температуры реакции свыше 80 °С гидролитические и деполимеризационные процессы становятся доминирующими [13] (табл.).

Для полученных полимеров характерны следующие полосы поглощения в инфракрасном спектре [14]: идентифицируются полосы валентных и деформационных колебаний связей CH_2-NO_2 при 700, 800, 1290, 1300, 1320, 1680, 1070 cm^{-1} – соответствующие колебаниям простой эфирной связи; деформация полос, характерная для колебания глюкопиранозного кольца, в области 1060–1160 cm^{-1} не наблюдается, это говорит о том, что процессы деполимеризации и раскрытия цикла идут, но незначительно. Возрастают пики, характерные для колебания -ОН групп – 3500 cm^{-1} , но появляется плечо при 3300 cm^{-1} , что характерно для колебания связанных -NH групп (вторичные амины).

Появляются новые полосы поглощения: плечо при 1580 cm^{-1} , что характерно для колебания связи -C-N, полоса 1206 cm^{-1} соответствует симметричным колебаниям сложной эфирной связи, полоса 1380 cm^{-1} соответствует колебанию связи -CH₂, полоса 1455 cm^{-1} характерна для колебания связи -CH₃.

В спектрах ЯМР ¹H синтезированных продуктов присутствуют сигналы, соответствующие протонам растворителя 3,33 и 2,50. Отмечены сигналы глюкопиранозного кольца (м. д.): 5,75 (³H), 5,15 (^{2,4}H), 4,8 (⁶H), 4,1 (^{1,5}H). Наличие в составе полученного полимера фрагмента бензольного кольца было доказано спектрами ЯМР ¹H, которые проявляются в области 7,95 м.д., сигнал в области 1,26 м.д. отнесен к протонам сложноэфирной группы, сигнал 3,25 – к протону группы -O-CH-, протоны -CH₂ и -CH₃ проявляются при значении 4,62 и 4,56 м.д. Сигналы NH-группы проявляются в области 2,46 м.д. Протоны CH-N проявляются в области 2,88 и 2,73 м.д. [15].

Результаты реакций взаимодействия НЦ с этиловым эфиром *n*-аминобензойной кислоты

№	Условия реакции		Выход, %	Вязкость $\eta_{характ.}$	$T_{плав}, ^\circ C$	Количество азота $ONO_2, \%$	Элементный анализ						
	$t, ч$	$t, ^\circ C$					Вычислено, %			Брутто формула	Найдено, %		
							С	Н	N		С	Н	N
Исх.	–	–	–	1,50	195	12,23	26,23	2,72	12,96	$C_6H_7O_2(OH)_{0,46}(ONO_2)_{2,54}$	25,65	2,96	12,23
1	4	50	95	1,5	218	7,52	39,80	4,17	10,18	$C_6H_7O_2(OH)_{0,58}(C_6H_4NHCOOC_2H_5)_{0,63}(ONO_2)_{1,79}$	39,65	4,03	10,00
2	6	50	92	1,45	216	5,46	44,94	4,72	9,11	$C_6H_7O_2(OH)_{0,65}(C_6H_4NHCOOC_2H_5)_{0,94}(ONO_2)_{1,41}$	44,01	4,54	8,89
3	8	50	89	1,37	215	4,12	48,25	5,08	8,40	$C_6H_7O_2(OH)_{0,72}(C_6H_4NHCOOC_2H_5)_{1,16}(ONO_2)_{1,12}$	47,87	4,98	8,22
4	4	80	85	1,27	219	4,71	46,88	4,92	8,77	$C_6H_7O_2(OH)_{0,64}(C_6H_4NHCOOC_2H_5)_{1,09}(ONO_2)_{1,27}$	46,11	4,55	8,48
5	6	80	80	1,19	216	3,41	49,89	5,28	7,97	$C_6H_7O_2(OH)_{0,81}(C_6H_4NHCOOC_2H_5)_{1,25}(ONO_2)_{0,94}$	49,02	5,10	7,58
6	8	80	76	1,12	214	2,34	52,36	5,58	7,28	$C_6H_7O_2(OH)_{0,98}(C_6H_4NHCOOC_2H_5)_{1,37}(ONO_2)_{0,65}$	51,95	5,39	7,02

При температурах свыше 60 °С эфирная связь этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты будет разрушаться с отщеплением этоксиливого радикала и будет образовываться карбоксильная группа, которая впоследствии вступает в реакцию комплексообразования с ДМФА, что качественно подтверждается реакцией соляной кислоты и нитрита натрия.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа были сняты кривые нагревания. ТГА позволяет получить количественную информацию об изменении массы образца в процессе его нагревания. Наибольшая убыль массы образца плавления $C_6H_7O_2(OH)_{0,98}(C_6H_4NHCOOC_2H_5)_{1,37}(ONO_2)_{0,65}$ синтезированного полимера наблюдается при температуре 210,5 °С. Данная точка характеризует температуру его плавления. Дифференциальная сканирующая калориметрия базируется на принципе Бозэрса [16], или принципе теплового потока, в соответствии с которым осуществляется сравнение тепловых потоков образца и контрольного измерения. На кривой ДСК температура максимума пика для полимеров характеризует среднюю температуру плавления кристаллитов. ДСК является методом изучения фазовых переходов в полимерных материалах. На кривых ДСК исходного НЦ и модификата, полученного при взаимодействии НЦ с этилокси *n*-аминобензоилом при 80 °С и 8 ч, наблюдается только один пик, характерный только для процесса разложения, так как температура стеклования имеет более высокое значение. Кривая ДСК очень чувствительна к химическому составу анализируемого вещества. Ширина пика характеризует наличие в составе образца примесей. Ширина пика исходного НЦ и $C_6H_7O_2(OH)_{0,98}(C_6H_4NHCOOC_2H_5)_{1,37}(ONO_2)_{0,65}$ модификата находится в одних пределах, 3,08 и 5,01 °С соответственно, это говорит о том, что в результате взаимодействия НЦ с этиловым эфиром *n*-аминобензойной кислоты было синтезировано химическое соединение, а не механическая смесь.

Данные термической поляризационной микроскопии показали, что в интервале температур 215–220 °С происходит плавление продуктов с последующим разложением, а при достижении более высоких температур происходит их обугливание. Температура плавления модификатов, по сравнению с исходным НЦ (температура плавления 195 °С), сдвинулась в сторону более высоких температур.

Изучение процесса деполимеризации эфиров целлюлозы проводят с использованием данных характеристической вязкости растворов полимера и молекулярно-массового распределения до и после химической модификации. Изучение закономерностей изменения вязкости показало, что вязкость растворов полученных продуктов снижается незначительно по сравнению с вязкостью исходного нитрата целлюлозы. Вязкость у раствора полимера $C_6H_7O_2(OH)_{0,98}(C_6H_4NHCOOC_2H_5)_{1,37}(ONO_2)_{0,65}$, полученного при 8 ч и при температуре 80 °С, по сравнению с вязкостью исходной НЦ $\eta_{\text{характ.}}=1,5$, снизилось до $\eta_{\text{характ.}}=1,12$ (табл.). Это говорит о том, что процесс деполимеризации макромолекулы происходит несущественно. Вследствие пространственных затруднений происходит стабилизация отрицательного заряда атома азота в молекуле этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты [12], за счет этого снижается степень деполимеризации макромолекулы нитрата целлюлозы в реакции нуклеофильного замещения с этилокси *n*-аминобензоилом. Уменьшение времени истечения ацетоновых растворов продуктов модификации по сравнению с исходным нитратом целлюлозы говорит об уменьшении молекулярной массы полученных полимеров, но значение характеристической вязкости растворов свидетельствует только об относительном изменении молекулярной массы и не позволяет получить молекулярно-массовые характеристики полимеров.

Для определения средней молекулярной массы смешанных сложных эфиров целлюлозы и других молекулярно-массовых характеристик использовался метод гелепроникающей хроматографии, который позволяет проводить фракционирование высокомолекулярных соединений по молекулярным массам. Средневесовая молекулярная масса нитрата целлюлозы $\overline{M}_w = 25428$ (стирольный эквивалент) превышает значение средневесовой молекулярной массы всех синтезированных образцов, средневесовая масса образца (8 ч, 80 °С) $\overline{M}_w = 15981$, это также доказывает идущие несущественные деполимеризационные процессы в реакции. На фоне протекания деполимеризационных процессов происходит повышение однородности молекулярно-массового состава. Если коэффициент полидисперсности образца НЦ 4,51, то коэффициент полидисперсности синтезированных соединений меньше, для модификата (8 ч, 80 °С) он равен 3,467. Чем меньше полидисперсность полимера, тем уже дисперсия значений его свойств и тем определеннее его технологические и эксплуатационные характеристики.

На основании элементного анализа, данных ИК, ЯМР ¹Н спектроскопии, хроматографических анализов, результатов качественных и количественных реакций были предложены направления протекания процесса:

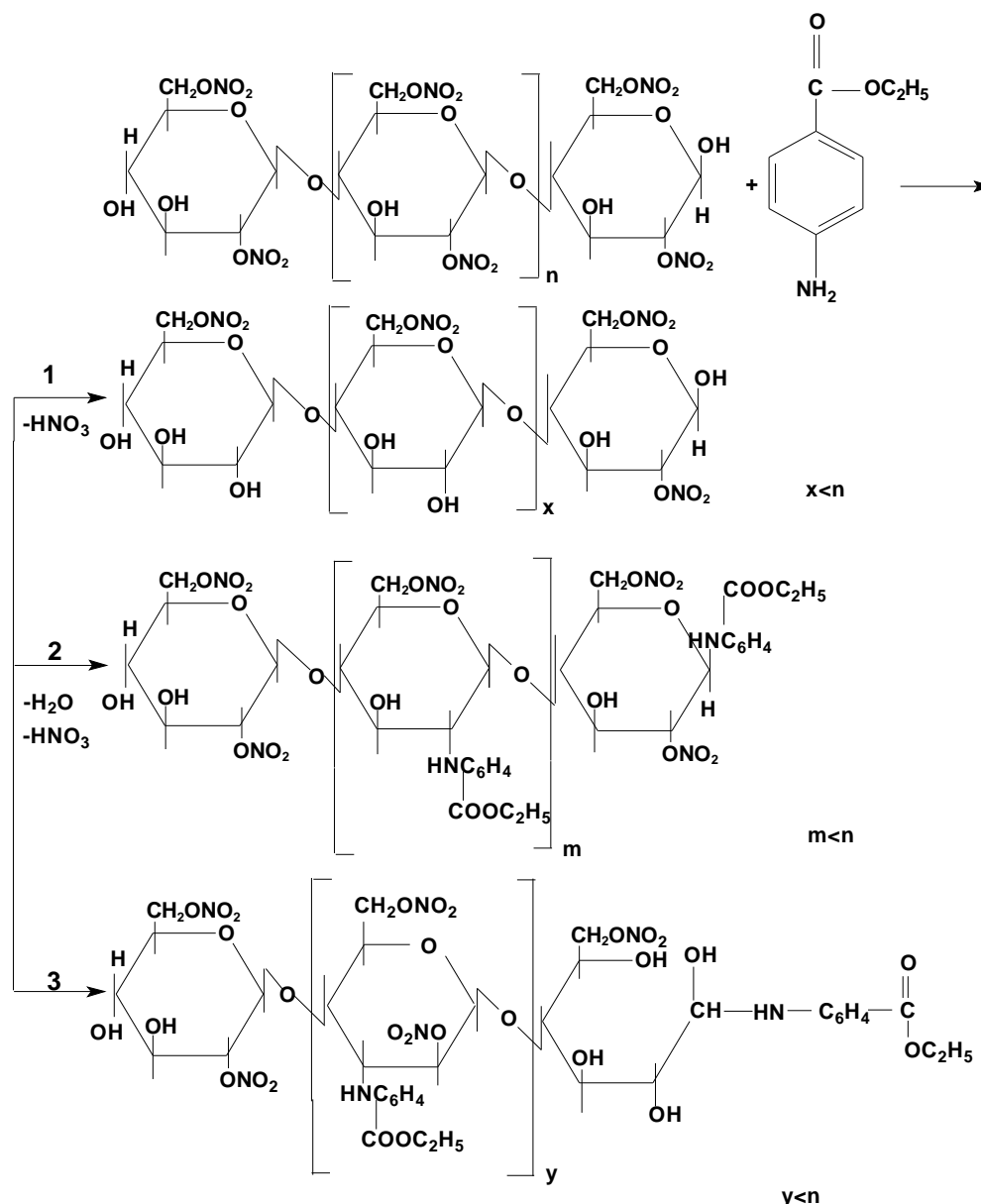


Схема реакции взаимодействия нитрата целлюлозы с этиловым эфиром *p*-аминобензойной кислоты: 1 – гидролиз нитратных групп и деполимеризация, 2 – замещение нитратных и гидроксильных групп на радикал этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты, 3 – раскрытие глюкопиранозного кольца НЦ с присоединением по концам радикала этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты

Таким образом, химическая модификация НЦ под воздействием этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты в среде ДМФА происходит за счет одновременного протекания нескольких процессов. С повышением температуры происходит гидролиз нитратных групп с последующим замещением гидроксильных и нитратных групп на радикал этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты, разрыв полимерных цепей по β-глюкозидной связи, раскрытие цикла глюкопиранозы с присоединением к образовавшимся свободным связям фрагмента молекулы этилового эфира *p*-аминобензойной кислоты.

Для сложного смешанного эфира целлюлозы со структурной формулой C₆H₇O₂(OH)_{0,98}(C₆H₄NHCOOC₂H₅)_{1,37}(ONO₂)_{0,65} проведены исследования по изучению острой токсичности и акарицидной активности. Среднесмертельная концентрация СК₅₀ составляет 0,0410% масс., следовательно, этилбензоксиминонитрат целлюлозы проявляет среднюю акарицидную активность против клещей рода *Psoroptes cuniculi*. При изучении острой токсичности этилбензоксиминонитрата целлюлозы летальная

доза ЛД₅₀ составила 5500 мг/кг, что дает основание для отнесения данного вещества к IV классу опасности (малоопасные).

В результате химического воздействия на НЦ этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты изменяется структура полимера и его свойства, значительно уменьшается количество нитратных групп, понижается горючесть по сравнению с исходным нитратом целлюлозы и приобретает биологическая активность. Синтезированный этилбензоксиминонитрат целлюлозы после дополнительных исследований можно рекомендовать в качестве активного и/или вспомогательного вещества в технологии лекарственных форм, что может послужить основой для разработки системы безотходного жизненного цикла нитратцеллюлозных порохов.

Электронный дополнительный материал

В электронном приложении к статье приведены ИК-спектры исходного нитрата целлюлозы и этилбензоксиминонитрата целлюлозы, ЯМР-спектры исходного нитрата целлюлозы и этилбензоксиминонитрата целлюлозы, кривые нагревания ДСК и ТГА для исходного нитрата целлюлозы и этилбензоксиминонитрата целлюлозы, выходные данные ДСК и ТГА исходного нитрата целлюлозы и этилбензоксиминонитрата целлюлозы.

Список литературы

1. Роговин З.А. Химические превращения и модификация целлюлозы. М., 1967. 176 с.
2. Синтез, строение и свойства новых полифункциональных производных *n*-аминобензойной кислоты [Электронный ресурс]. URL: <http://avtoreferats.com/article/view/id/14098>
3. Сарыбаева Р.И., Щелокова Л.С. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы. Фрунзе, 1985. 164 с.
4. Мойсак М.Е. Химия и технология нитроцеллюлозы. М., 1941. 271 с.
5. Романова С.М., Мадякина А.М., Фридланд С.В. Модифицирование азотнокислых эфиров целлюлозы несимметричным гидразином и его гидразидами // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. №3. С. 68–73.
6. Романова С.М., Мадякина А.М., Фатыхова Л.А., Фридланд С.В. Алкоксилирование нитратов целлюлозы // Журнал органической химии. 2013. Т. 83. № 1. С. 65–69.
7. Романова С.М., Трескова В.И., Гильманов Р.З. Химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы аминопроизводными пиридина // Вестник КТУ. 2012. Т. 15. №14. С. 67–70.
8. Романова С.М., Трескова В.И., Гильманов Р.З. Пути рекуперации устаревших нитратов целлюлозы солями пиридина // Вестник КТУ. Т. 16. №4. С. 124–128.
9. Simeček I. Stanovení organických Siranem Zelezhatum // Chem. Prumyst. 1957. Sv. 7. N 6. S. 285–289.
10. Zhdanov Yu. A., Minkin V.Z., Ostroumov Y.A. Conformational preferences of treenitrat cellulose // Carbohydr Res. 1968. Vol. 7. Pp. 156–160.
11. Нургатин В.В., Фридланд С.В., Степанова Н.В. Возможные пути переработки изделий на основе нитратов целлюлозы // Вестник Татарского отделения Российской экологической академии. 2000. №3. С. 50–54.
12. Травень В.Ф. Органическая химия: учебник для вузов: в 2 т. М., 2005. 582 с.
13. Коршак В.В. Синтез полимеров методами модификации // Успехи химии. 1980. Вып. 12. С. 2286–2313.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 592 с.
15. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983. 272 с.
16. Woersma J., Yakubovich S.B. The asymptotic sum of a Kapteyn series // SIAM Rev. 1998. Vol. 40. Pp. 986–990.

Поступило в редакцию 14 февраля 2014 г.

После переработки 7 апреля 2014 г.

Romanova S.M., Treskova V.I.* , Gil'manov R.Z., Huzeev M.V., Zasytkin A.G. SYNTHESIS OF NEW POLYMERS BASED ON CELLULOSE NITRATE

Kazan State Technological University, ul. Karla Marxa, 68, Kazan, 420015 (Russia), e-mail: may62@mail.ru

Studied in the paper is the interaction of the polymer cellulose nitrate with ethyl *p*-amino benzoic acid. As a result of physical and chemical methods of investigation were the most likely set of chemical reaction processes, namely the substitution of nitrate groups on cellulose nitrate radical ethyloxy *p*-aminobenzoic acid, glucopyranose ring opening of accession to free relations formed part of the molecule of ethyl *p*-aminobenzoic acid depolymerization of macromolecules of cellulose nitrate and hydrolyzing the nitrate groups.

Keywords: Plastics Processing, cellulose nitrate, ethyl *p*-aminobenzoic acid, substitution nitrate groups; macrochain destruction .

References

1. Rogovin Z.A. *Himicheskie prevrashheniya i modifikacija celljulozy*. [Chemical transformation and modification of cellulose]. Moscow, 1967, 176 p. (in Russ.).
2. *Sintez, stroenie i svojstva novyh polifunkcional'nyh proizvodnyh p-aminobenzojnoj kisloty*. [Synthesis, structure and properties of new polyfunctional derivatives of *p*-aminobenzoic acid] [Electronic resource]. URL: <http://avtoreferats.com/article/view/id/14098> (in Russ.).
3. Sarybaeva R.I., Shhelokova L.S. *Himija azotokislyh jefirov celljulozy*. [Chemistry nitrate cellulose ethers]. Frunze, 1985, 164 p. (in Russ.).
4. Mojsak M.E. *Himija i tehnologija nitrocelljulozy*. [Chemistry and Technology of nitrocellulose]. Moscow, 1941, 271 p. (in Russ.).
5. Romanova S.M., Madjakina A.M., Fridland S.V. *Izvestija vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija*. 2012, vol. 55, no. 3, pp. 68–73. (in Russ.).
6. Romanova S.M., Madjakina A.M., Fatyhova L.A., Fridland S.V. *Zhurnal obshhej himii*, 2013, vol. 83, no. 1, pp. 65–69. (in Russ.).
7. Romanova S.M., Treskova V.I., Gil'manov R.Z. *Vestnik KTU*, 2012, vol. 15, no. 14, pp. 67–70. (in Russ.).
8. Romanova S.M., Treskova V.I., Gil'manov R.Z. *Vestnik KTU*, vol. 16, no. 4, pp. 124–128. (in Russ.).
9. Simeček I. *Chem. Prumysl*, 1957, vol. 7, no. 6, pp. 285–289. (in Czech.).
10. Zhdanov Yu. A., Minkin V.Z., Ostroumov Y.A. *Carbohyd Res.* 1968, vol. 7, pp. 156–160.
11. Nurgatin V.V., Fridland S.V., Stepanova N.V. *Vestnik Tatarskogo otdelenija Rossijskoj jekologicheskoi Akademii*, 2000, no. 3, pp. 50–54. (in Russ.).
12. Traven' V.F. *Organicheskaja himija: uchebnik dlja vuzov: v 2 t.* [Organic chemistry: textbook for high schools: v 2 vol.]. Moscow, 2005, 582 p. (in Russ.).
13. Korshak V.V. *Uspehi himii*. 1980, no. 12, pp. 2286–2313. (in Russ.).
14. Bellami L. *Infrakrasnye spektry slozhnyh molekul*. [Infrared spectra of complex molecules]. Moscow, 1963, 592 p. (in Russ.).
15. Ionin B.I., Ershov B.A., Kol'cov A.I. *JaMR spektroskopija v organicheskoi himii*. [NMR spectroscopy in organic chemistry]. Leningrad, 1983, 272 p. (in Russ.).
16. Boersma J., Yakubovich S.B. *SIAM Rev.* 1998, vol. 40, pp. 986–990.

Received February 14, 2014

Revised April 7, 2014

* Corresponding author.

