

УДК 661.728.86

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЕЕ АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ*

© Л.А. Фатыхова**, С.М. Романова

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015, Россия, berlina87@yandex.ru

В настоящем исследовании был изучен метод химической модификации нитрата целлюлозы с использованием хлорангидрида масляной кислоты. Для оценки электронной структуры и реакционной способности взаимодействующих молекул применялись методы квантовой химии, что позволило спрогнозировать возможные направления протекания реакции. В результате экспериментов были получены продукты реакции, химический состав которых был определен с помощью элементного анализа. Структурные характеристики синтезированных соединений были оценены с помощью инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса. Высокомолекулярные соединения исследовались методами гелепроникающей хроматографии и вискозиметрического анализа, которые помогли оценить степень разрыва полимерной цепи и выявить формирование более упорядоченной структуры. Для более глубокого понимания процесса превращения нитратов был проведен кинетический анализ реакции ацилирования, что позволило определить оптимальные условия для получения бутирилнитратов целлюлозы. Важным аспектом исследования стала оценка термической устойчивости полученных соединений и уровня пожаробезопасности, достигнутого путем снижения восприимчивости к теплу и огню. Приобретенные характеристики синтезированного продукта открыли новые возможности для его применения в качестве пластификатора в стандартных авиационных эластомерных композициях на основе бутилкаучука марки 1675 и полиизопреновых каучуков марки СКИ-3. Это подтверждает значимость разработанного метода химической модификации для создания новых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: нитрат целлюлозы, ацилирование, модификация, перэтерификация, сложные эфиры целлюлозы.

Для цитирования: Фатыхова Л.А., Романова С.М. Получение новых высокомолекулярных эфиров целлюлозы путем химической модификации ее азотнокислых эфиров // Химия растительного сырья. 2026. №1. С. 131–140. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260117242>.

Введение

Простые и сложные эфиры целлюлозы представляют собой одни из наиболее значимых производных этого полимера, поскольку они обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые делают их крайне полезными в различных отраслях [1–4]. Среди сложных эфиров выделяются триацетат, диацетат и нитрат целлюлозы, а также карбоксиметилпропионат и другие смешанные эфиры, которые растворяются в органических растворителях и применяются в покрытиях для модификации реологических свойств [5–7]. Простые эфиры, такие как натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и гидроксиэтилцеллюлоза, используются для создания «умных» гидрогелей, реагирующих на изменения окружающей среды и применяемых в лекарственных системах [8–10]. Также исследуются новые эфиры с нестандартными структурными фрагментами, включая хиральные группы и дендримерные структуры [11, 12]. Модификация целлюлозы с использованием глицина и других аминокислот приводит к образованию сложных эфиров с ценными свойствами [13]. Изучены реакции нитратов целлюлозы с производными гидразина, тиомочевинной, спиртами, азидонитратом, хлоридом фосфора, 4,5-дихлор-2-метилимидазолом, 2-аминопиридином и 2-амино-5-бромпиридином и ангидридами карбоновых кислот с использованием различных катализаторов. Исследования

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20260117242s

** Автор, с которым следует вести переписку.

показали механизмы реакций, включая замещение нитратных групп и частичный гидролиз [14–27]. В данном исследовании был изучен метод модификации нитрата целлюлозы хлорангидридом масляной кислоты в среде пиридина с целью получения высокомолекулярных соединений.

Экспериментальная часть

Общая методика эксперимента. В трехгорлой колбе объемом 100 мл, оснащенной электрической мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, растворили 1 г нитрата целлюлозы ($C_6H_7O_2(OH)_{0.46}(ONO_2)_{2.54}$) – продукт оборонного предприятия, предварительно обезвоженный этиловым спиртом, в 20 мл пиридина. Затем добавили хлорангидрид из расчета 3 моль на каждую нитратную группу и перемешивали смесь в течение 6 часов при температуре от 20 до 60 °С. После завершения реакции раствор вылили в 100 мл дистиллированной воды. Выпавший твердый осадок отфильтровали на воронке Шотта с фильтром №4 и промыли горячей дистиллированной водой. Осадок пересадили из ацетона и несколько раз промыли дистиллированной водой для удаления примесей. В завершение продукт высушили на воздухе, а затем в вакуумном эксикаторе над хлористым кальцием до достижения постоянной массы.

ИК-спектры записывались на спектрометре Avatar-320 в вазелине и в пленках, отлитых из раствора этилацетата 1% концентрации.

Спектры ЯМР 1H записаны на спектрометре Bruker MSL-400, $\nu = 400$ МГц. Внутренний стандарт $(CH_3)_4Si$, растворитель – $(CD_3)_2SO$.

Спектры ЯМР ^{13}C снимались на спектрометре Bruker MSL-400, $\nu = 100.32$ МГц. Химические сдвиги ядер углерода указаны относительно $(CH_3)_4Si$, растворитель – $(CD_3)_2SO$.

Качественный и количественный анализ веществ осуществлялся на EuroEA3028-НТ-ОМ.

Содержание азота нитратных групп определяли ферросульфатным методом [28–30].

Молекулярно-массовые характеристики были получены на хроматографе Viscotec GPC max VE-2001, растворитель – тетрагидрофуран (ТГФ).

Микроскопические исследования проводили при помощи поляризационного микроскопа МИН-8. Характеристическая вязкость определена на вискозиметре ВПЖ-3 (растворитель – ацетон).

Обсуждение результатов

Важным аспектом выбора модифицирующего агента, является наличие в молекуле хлорангидрида кислорода и хлора, которые выступают в роли сильных электроноакцепторов. Это создает значительный дефицит электронов на внешнем электронном уровне карбонильного атома, что, в свою очередь, определяет высокую электрофильность данной молекулы. Для более глубокого понимания реакционной способности электрофильного реагента методом квантовой химии B3LYP с базисом 6-31G были рассчитаны электронные заряды на атомах молекулы хлорангидрида, в том числе с учетом влияния реакционной среды (рис. 1, табл.).

Согласно расчетам, пиридин, способствует повышению реакционной способности молекул хлорангидридов в реакциях электрофильного замещения за счет увеличения заряда на карбонильном атоме.

Для определения возможных путей превращения нитратов целлюлозы под воздействием электрофильных реагентов были выполнены квантово-химические расчеты модели высокоазотной нитроцеллюлозы ($C_6H_7O_2(OH)_{0.46}(ONO_2)_{2.54}$), состоящей из трех элементарных звеньев. Расчеты, проведенные с использованием теории функционала плотности (DFT), позволили исследовать электронную структуру, выявив ключевые активные центры на молекулах нитроцеллюлозы, определяющие пути превращения под воздействием электрофильных реагентов [31, 32]. Установлено, что нитратные группы в макромолекулах нитроэфира целлюлозы более восприимчивы к электрофильным атакам по сравнению с гидроксильными группами из-за их высокой поляризации.

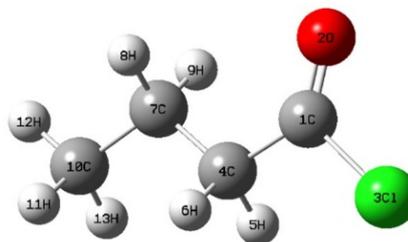


Рис. 1. Геометрия и электронное строение молекулы хлорангидрида масляной кислоты

Заряды на атомах молекулы хлорангирида масляной кислоты с учетом реакционной среды

Атом	Заряд по Малликену	
	в вакууме	в среде пиридина
1 С	0.240	0.295
4 С	-0.129	-0.141
7 С	-0.099	-0.089
10 С	-0.108	-0.110
3 Cl	-0.036	-0.128
D(C-Cl)	1.76000	1.79987

В макромолекуле нитрата целлюлозы под воздействием электрофилов могут происходить несколько параллельных процессов (рис. 2). Во-первых, возможно замещение нитратных групп, что приводит к изменению структуры и свойств макромолекулы нитрата целлюлозы. Во-вторых, может происходить замещение гидроксильных групп, что также влияет на реакционную способность и стабильность соединения. Третьим процессом является деполимеризация макромолекулы, в результате которой происходят разрывы цепей полимера, что может снижать молекулярную массу и изменять физико-химические характеристики материала. Четвертым процессом является раскрытие цикла глюкопиранозы, что может привести к образованию новых функциональных групп по концам полимерной цепи. Одновременное протекание указанных процессов акцентирует внимание на сложности превращений молекулы нитрата целлюлозы. Многообразие этих реакций демонстрирует богатство химических взаимодействий, способных приводить к значительным изменениям в структуре и свойствах данного полимера [33].

Пиридин классифицируется как π -дефицитная система из-за присутствия атома азота. Это определение основано на электроноакцепторных свойствах гетероатома, которые вызывают недостаток электронов на углеродных атомах. Атом азота в пиридине способен образовывать промежуточные комплексные соединения с различными электрофильными реагентами, демонстрируя свойства нуклеофильного катализатора. Таким образом, процесс сольватации молекулы хлорангирида аналогичен процессу комплексообразования по донорно-акцепторному принципу. Ионные соединения, такие как ацилпиридиний-катионы, образующиеся в реакционной среде, являются мощными ацилирующими агентами и проявляют большую реакционную способность по сравнению с исходными хлорангиридами. Высокая ацилирующая активность промежуточного продукта объясняется наличием электроотрицательного четырехвалентного атома азота, который связан с углеродом карбонильной группы. Важной особенностью реакции нитратов целлюлозы с хлорангиридами карбоновых кислот является то, что происходит не только переэтерификация нитратных групп, но и этерификация гидроксильных групп. В результате этого, помимо образования нитрил хлорида (ClNO_2), неизбежно возникает побочный продукт – HCl , который может мешать эффективному ацилированию. Пиридин в данном случае действует как акцептор хлористого водорода, образуя хлористый пиридиний. Устранение выделяющегося хлороводорода непосредственно в реакционной среде способствует более интенсивному ацилированию нитроэфира целлюлозы [34].

В ходе исследования была осуществлена серия экспериментов, в которых варьировалась температура. Реакции проводились при температурах 20, 40 и 60 °C и продолжительностью выдержки в течение 6 ч. Выбор условий реакции зависит от термодинамических и кинетических аспектов процесса. При температуре ниже 20 °C реакция не происходит из-за недостатка энергии активации, а выше 60 °C происходит деполимеризация из-за термической нестабильности. Оптимальные условия должны находиться в диапазоне температур, обеспечивающем реакционную способность без разрушения полимера. После завершения реакций получены продукты, представляющие собой мелкий порошок, нерастворимый в воде желто-коричневого оттенка.

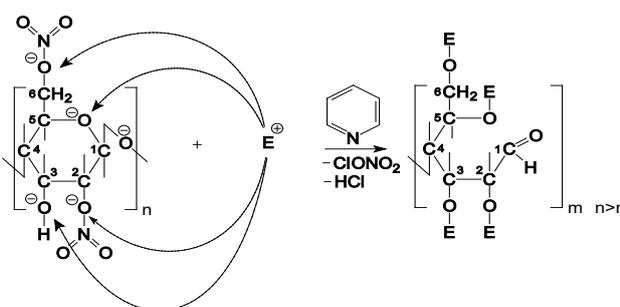


Рис. 2. Схема направлений атаки электрофилом молекулы НЦ

Характеристика продуктов взаимодействия нитрата целлюлозы с хлорангидридом масляной кислоты:

а) $C_6H_7O_2(OH)_{0.20}(ONO_2)_{0.93}(OCOC_3H_7)_{1.89}$ ($\tau = 6$ ч; $t = 20$ °С). Выход 67%. $t_{разл} = 198-205$ °С. Найдено, %: С 48.43; Н 6.11; N 3.91. $C_{9.77}H_{12.85}N_{1.38}O_{6.87}$. Вычислено, %: С 48.36; Н 6.07; N 3.87.

б) $C_6H_7O_2(OH)_{0.19}(ONO_2)_{0.76}(OCOC_3H_7)_{2.07}$ ($\tau = 6$ ч; $t = 40$ °С). Выход 58%. $t_{разл} = 200-206$ °С. Найдено, %: С 50.07; Н 6.42; N 3.02. $C_{10.14}H_{13.40}N_{0.86}O_{6.54}$. Вычислено, %: С 50.15; Н 6.34; N 3.12.

в) $C_6H_7O_2(OH)_{0.19}(ONO_2)_{0.56}(OCOC_3H_7)_{2.28}$ ($\tau = 6$ ч; $t = 60$ °С). Выход 48%. $t_{разл} = 207-212$ °С. Найдено, %: С 52.29; Н 6.58; N 2.19. $C_{10.55}H_{14.02}N_{0.61}O_{6.16}$. Вычислено, %: С 52.20; Н 6.66; N 2.27.

Элементный анализ синтезированных соединений продемонстрировал снижение содержания азота и увеличение содержания углерода. Данные изменения свидетельствуют о том, что нитратные группы были успешно замещены на ацильные остатки, что подтверждает трансформации в структуре и составе полученных веществ. Кроме того, наблюдалось замещение гидроксильных групп на ацильные остатки, что объясняет избыток суммы степеней замещения оставшихся нитратных групп и накопившихся ацильных остатков. Эти результаты указывают на успешность проведенной реакции и изменение функциональных групп в молекулярной структуре соединений. Наивысшая степень замещения на ацильные группы была достигнута при температуре 60 °С – 2.28 (рис. 3).

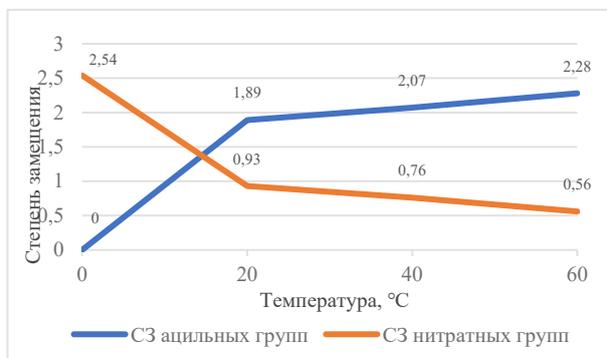


Рис. 3. Кинетика накопления $OCOC_3H_7$ -групп в продуктах денитрования нитрата целлюлозы хлористым ацетилом

Процесс замещения нитратных групп протекает преимущественно, что подтверждается не только квантово-химическими расчетами, но и значительным снижением степени замещения нитратных групп в полученных продуктах. Бутаноилнитрат целлюлозы $C_6H_7O_2(OH)_{0.19}(ONO_2)_{0.56}(OCOC_3H_7)_{2.28}$, полученный при шестичасовой выдержке при температуре 60 °С, демонстрирует степень замещения нитратных групп, равную 0.56, что в 4.5 раза меньше, чем у исходного соединения. В то же время степень замещения гидроксильных групп уменьшилась лишь в 2.4 раза.

ИК-спектры синтезированных высокомолекулярных соединений содержат ряд характерных полос поглощения, отличающих их от исходного нитрата целлюлозы: 1750–1730 cm^{-1} ($C=O$) в ацильном радикале хлорангидрида карбоновой кислот; 1300–1050 cm^{-1} связана с колебаниями сложноэфирной связи ($-C-O-C-$); 1380, 1460, 2960 cm^{-1} характерны для асимметричных валентных колебаний связи $C-H$ в группировке ($-CH_3$); 1430, 1465–1480, 2925 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям связи $C-H$ метиленовой группы ($-CH_2-$). Наряду с этим сохраняются полосы поглощения, характерные для исходных нитратов целлюлозы: 840, 1280 и 1660 cm^{-1} – симметричные валентные колебания $-ONO_2$ -групп. Также идентифицируется ряд полос колебания глюкопиранозного кольца в области 1060–1160 cm^{-1} , которые значительно деформированы, что является следствием протекания процесса раскрытия глюкопиранозного цикла. Полоса поглощения валентных колебаний OH -групп – 3200–3600 cm^{-1} . ЯМР 1H – спектр исходного НЦ имеет сигналы, соответствующие протонам глюкопиранозного кольца (м.д.): 4.02–4.05 (1,5H); 4.6–4.8 (6H); 5.15–5.17 (2,4H); 5.75–5.85 (3H). В спектрах ЯМР 1H – модифицированных продуктов, помимо сигналов, соответствующих протонам исходного азотнокислого эфира целлюлозы, присутствуют: 0,80–1,20 м.д. протоны группы ($-CH_3$); 1.10–1.80 м.д. протоны группы ($-CH_2-$); 4.50–6.01 м.д. протоны гидрооксильной группы ($HO-C$); 3.40–4.20 м.д. протоны сложноэфирной группы (CH_2-O); 9.05–10.50 м.д. протоны при альдегидной группе ($H-C=O$); 3.50–5.30 м.д. протоны сложных эфиров карбоновых кислот ($CH-OCOR$). Спектры ядерно-магнитного резонанса на ядрах ^{13}C помимо сигналов, соответствующих углеродам глюкопиранозного кольца НЦ (м.д.): 107.05 и 98.57 (C_1); 88.33 и 86.76 (C_2); 78.60 и 78.08 (C_3); 77.42 и 76.89 (C_4); 75.82 (C_5); 70.26 (C_6), – содержат 5–35 м.д. характеристический сигнал углерода метильной группы; 5–45 м.д. углерод метиленовой группы, также присутствуют сигналы 20–70 м.д. и 50–100 м.д. соответствующие углеродам ($C-COOR$) и ($C-OCOR$) при сложноэфирной связи; 170–185 м.д. и 195–220 м.д. сигналы, соответствующие углеродам в карбонильных соединениях ($COOH$) и ($C=O$).

Для оценки деполимеризационных процессов был проведен анализ изменения характеристической вязкости ацетоновых растворов полученных веществ. У исходного нитрата целлюлозы значение вязкости составило 1.5. Однако при проведении эксперимента при температуре 20 °С вязкость снизилась до 0.95, а при температуре 60 °С – до 0.70. Эти изменения указывают на значительное снижение молекулярной массы продукта в результате деполимеризации. Молекулярная масса была дополнительно оценена с использованием метода гелепроникающей хроматографии (ГПХ), что обеспечило возможность детального анализа молекулярного распределения синтезированных продуктов. Анализ показал значительное снижение молекулярной массы у всех образцов и увеличение однородности молекулярно-массового состава. Это улучшает прочностные характеристики и температурную стойкость материалов, делая их свойства более предсказуемыми и надежными.

Для оценки термической устойчивости полученных соединений применяли метод термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исходный нитрат целлюлозы начинает терять массу при 153.06 °С, и ее практически полная потеря происходит при 193.97 °С. Процесс завершается при температуре 231.75 °С, когда остаточная масса нитроэфира целлюлозы составляет 4.26% от первоначальной. Синтезированные образцы начинают терять массу уже при температуре 95–96 °С и процесс потери массы растянут во времени. Для бутирилнитратов целлюлозы потеря массы происходит плавно на всем участке нагрева, и остаточная масса составляет при 259.62 °С – 31.51%. Результаты свидетельствуют о том, что продукты содержат большее количество углерода по сравнению с исходным нитратом целлюлозы. Вид термогравиметрических кривых всех продуктов реакций с максимальным временем выдержки остается неизменным, что свидетельствует о едином механизме разложения полученных соединений. Полученные продукты не воспламеняются, а медленно разлагаются.

Степень безопасности обращения с продуктами переэтерификации нитрата целлюлозы была оценена методом чувствительности к лучу огня, который характеризует возможность воспламенения составов при случайном попадании на них искры. Определение чувствительности к лучу огня [35] исходного нитрата целлюлозы и продуктов взаимодействия нитроэфира целлюлозы с хлорангидридом масляной кислоты показало уменьшение нижнего предела чувствительности в 2.5 раза у соединения, полученного при 60 °С. Это обуславливает снижение восприимчивости продуктов реакции переэтерификации к тепловому воздействию, а следовательно, и повышает уровень безопасности материалов на их основе.

На основе элементного анализа, данных ИК- и ЯМР-спектроскопии для протонов и углеродов, а также хроматографических исследований была предложена схема взаимодействия НЦ с хлорангидридом масляной кислоты (рис. 4).

На диаграмме (рис. 5) представлены выявленные экспериментально и подтвержденные методом математического моделирования оптимальные условия для ацилирования нитроэфира целлюлозы хлорангидридом масляной кислоты.

Показано, что с ростом температуры и продолжительности реакции степень переэтерификации на ацильные группы возрастает. При температуре 60 °С и времени выдержки 6 часов степень замещения ацильных групп достигает значения 2.28. Следовательно, результаты проведенных расчетов позволяют выбрать оптимальный технологический режим для получения смешанных эфиров целлюлозы с конкретным для определенных целей составом.

В рамках исследования применения модифицированных эфиров целлюлозы были проведены испытания на стандартных авиационных эластомерных композициях на основе бутилкаучука 1675 и полиизопреновых каучуков СКИ-3. В наполненных композициях с 50 масс. ч. канальной сажи модификаторы использовались для замены оксопласта с ди(бутилкарбитол)формалем и без него. В ненаполненных композициях на основе СКИ-3 модификаторы заменяли синергическую систему пластификаторов в дозировках от 1 до 3 массовых частей на 100. Результаты показали, что бутирилнитрат целлюлозы обладает свойствами, позволяющими его использование для стабилизации авиационных каучуков и в производстве резинотехнических изделий и шин, что подчеркивает потенциал применения модифицированных эфиров целлюлозы в авиационной промышленности.

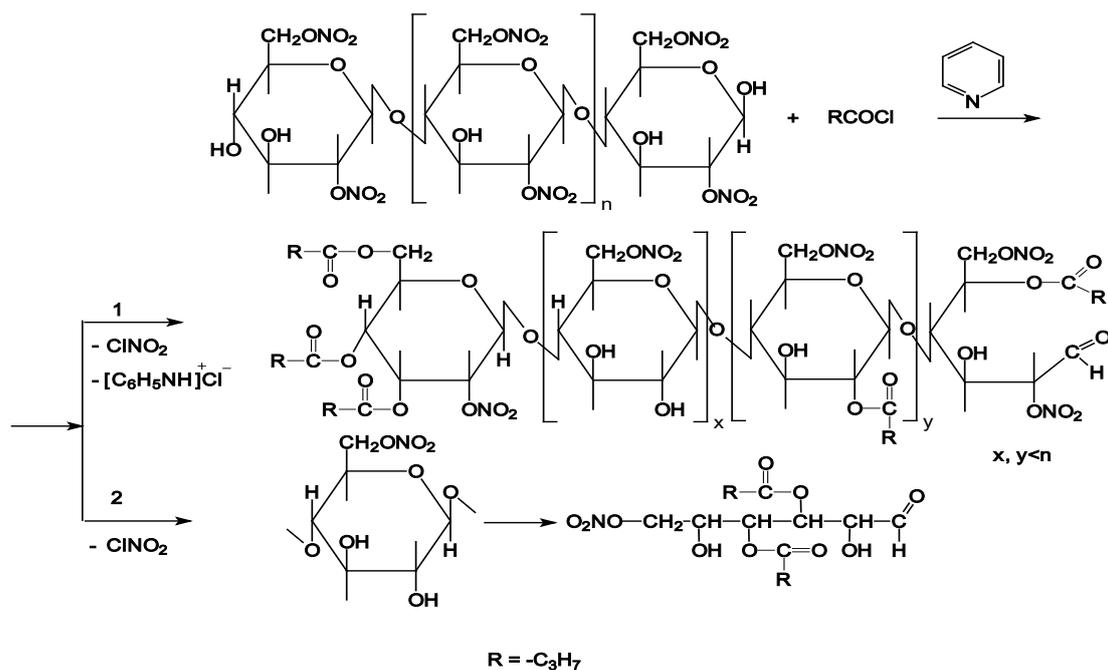


Рис. 4. Обобщенная схема одновременно протекающих преимущественных направлений химического взаимодействия нитроэфира целлюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот: 1 – О-ацилирование нитратных и гидроксильных групп; О-ацилирование кислородного атома кольца глюкопиранозы с последующим раскрытием цикла; О-ацилирование кислородных мостиков полимерной цепи с разрывом β - гликозидной связи и присоединением ацильных радикалов по концам цепи макромолекулы в положения С1 и С4; О-ацилирование эфирной связи с деполимеризацией цепи молекулы нитрата целлюлозы; гидролиз нитратных групп; 2 – деструкция цепи макромолекулы азотнокислого эфира с образованием водорастворимых органических соединений

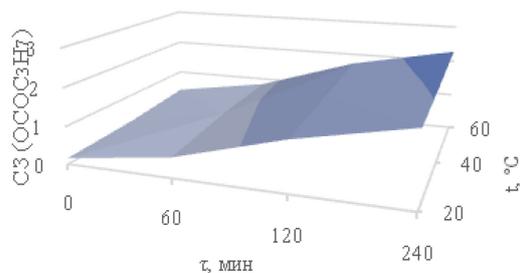


Рис. 5. Оптимальные условия синтеза бутилнитратов целлюлозы

Выводы

В результате проведенных исследований взаимодействия нитратов целлюлозы с хлорангидридом масляной кислоты было установлено, что исходный нитрат целлюлозы подвергается множеству химических трансформаций. Наблюдается одновременное протекание процессов переэтерификации как нитратных, так и гидроксильных групп, а также деполимеризации полимерной цепи макромолекулы нитрата целлюлозы. Кроме того, фиксируется раскрытие глюкопиранозного кольца и гидролиз нитратных групп. Эти процессы свидетельствуют о сложной динамике взаимодействия, что подчеркивает важность учета всех этих реакций при изучении свойств и применения производных целлюлозы. Полученные данные не только способствуют лучшему пониманию механизма реакции, но и открывают возможности для разработки более эффективных методов синтеза. Это, в свою очередь, может привести к созданию материалов с заданными характеристиками и улучшенными эксплуатационными свойствами.

Дополнительная информация

В электронном приложении к статье (DOI: <https://www.doi.org/10.14258/jcprm.20260117242s>) приведен дополнительный экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Казанского национального исследовательского технологического университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Голубев А.Е., Кувшинова С.А., Бурмистров В.А., Койфман О.И. Современные достижения при получении и модификации нитратов целлюлозы // Российский химический журнал. 2015. Т. 59, №5-6. С. 98–112.
2. Кувшинова С.А., Голубев А.Е., Бурмистров В.А., Койфман О.И. Современные подходы к химической модификации целлюлозы и ее производных // Российский химический журнал. 2016. Т. 60, №1. С. 69–84.
3. Вдовина Н.П., Корчагина А.А., Будаев И.А. Химическая стойкость нитратов целлюлозы: обзор // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2023. Т. 66, №5. С. 6–20. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236605.6725>.
4. Корчагина А.А., Будаева В.В., Алешина Л.А., Люханова И.В., Бычин Н.В., Сакович Г.В. Модификация растительной целлюлозы и ее синтетического аналога в низкозамещенные продукты этерификации // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2022. Т. 65, №6. С. 64–74. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226506.6598>.
5. Петров В.А., Петров А.И., Косточко А.В. Побочные реакции гетерогенного ацетилирования целлюлозы при получении триацетата целлюлозы для специальной техники // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, №17. С. 89–91.
6. Готлиб Е.М., Робинова А.В., Гараева М.Р., Халлилулин Р.Н. Влияние способа получения диацетата целлюлозы на проявление эффекта модификации // Вестник Казанского технологического университета. 2009. №5. С. 366–371.
7. Петров В.А., Аверьянова Н.В., Гибадуллин М.Р., Хамматов И.А., Сибгатуллина Н.М., Бикмухаметов И.Р. Получение и свойства нанофибрилярных нитратов целлюлозы // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, №14. С. 115–117.
8. Бочек А.М., Забивалова Н.М., Гофман И.В., Лебедева М.Ф., Попова Е.Н., Лаврентьев В.К. Свойства композитных пленок метилцеллюлозы с арабиногалактаном // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2015. Т. 57, №4. С. 338–346.
9. Вшивков С.А., Бызов А.А. Фазовое равновесие, структура и реологические свойства системы карбоксиметилцеллюлоза-вода // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2013. Т. 55, №2. С. 170–176.
10. Волова Т.Г., Жила Н.О., Шишацкая Е.И., Миронов П.В., Васильев А.Д., Суковатый А.Г. Физико-химические свойства полигидроксиалканоатов различного химического строения // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2013. Т. 55, №7. С. 755–787.
11. Oi H., Liebert T., Meister F., Heinze T. Homogenous carboxymethylation of cellulose in the NaOH/urea aqueous solution // React. Funct. Polym. 2009. Vol. 69, no. 10. Pp. 779–784. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2009.06.007>.
12. Chang C., Zhang L. Modulation of superhydrophobicity and self-binding strength of cellulose ester-based coating by changing the degree of substitution // Carbohydr. Polym. 2011. Vol. 84, no. 1. Pp. 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.023>.
13. Коньшин В.В., Беушев А.А., Чемерис Н.А., Чемерис М.М., Скуридина Е.М., Коваленко А.А. Исследование молекулярной подвижности сложных эфиров целлюлозы с аминокислотами методом диэлектрических потерь // Пластические массы. 2008. №4. С. 37–39.
14. Романова С.М., Мухетдинова А.М., Фридланд С.В. Химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы производными гидразина // Вестник казанского технологического университета. 2010. №9. С. 124–130.
15. Патент №93056101 (РФ). Способ переработки устаревших пироксилиновых порохов. / А.В. Косточко, И.Н. Краснов, А.И. Петров, В.Ф. Васильев, Б.С. Колесов, В.В. Ильин, З.М. Сафина. – 1996.
16. Романова С.М., Нургатин В.В., Фридланд С.В. Исследование реакционной способности нитратов целлюлозы в реакциях с производными карбоновых кислот // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2003. Т. 46, №8. С. 134–138.

17. Романова С.М., Фридланд С.В., Уткина Е.И. Исследование реакции взаимодействия нитратов целлюлозы с несимметричным диметилгидразином // Вестник Татарстанского отделения Российской экологической академии. 2006. №4. С. 79–86.
18. Романова С.М., Фридланд С.В. Исследование реакции взаимодействия азотнокислых эфиров целлюлозы с ангидридами карбоновых кислот // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №7. С. 79–86.
19. Романова С.М., Мухетдинова А.М., Фатыхова Л.А. Реакции взаимодействия нитрата целлюлозы со спиртами // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №12. С. 44–49.
20. Романова С.М., Трескова В.И., Гильманов Р.З. Химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы аминпроизводными пиридина // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, №14. С. 67–70.
21. Романова С.М., Мадякина А.М., Сабирова Д.И., Фетисова В.А. Исследование механизма реакции нитратов целлюлозы с тиомочевинной // Вестник Казанского технологического университета. 2020. Т. 23, №7. С. 44–48.
22. Романова С.М., Мадякина А.М., Сабирова Д.И., Шулаев М.В. Синтез азидонитратов целлюлозы // Химия растительного сырья. 2020. №3. С. 25–33. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.2020037294>.
23. Патент №2659283 (РФ). Способ получения азидонитрата целлюлозы / С.М. Романова, Д.И. Сабирова. – 2017.
24. Романова С.М., Мадякина А.М., Сабирова Д.И., Хузеев М.В. Химическая модификация регенерированных из устаревших порохов нитратов целлюлозы хлоридом фосфора (III) // Экологическая химия. 2019. Т. 28, №3. С. 132–139.
25. Романова С.М., Мадякина А.М., Ахтямова З.Г., Романова К.А. Экологические аспекты производства азотнокислых эфиров целлюлозы. // Естественные и технические науки. 2024. №12 (199). С. 167–173. <https://doi.org/10.25633/ETN.2024.12.14>.
26. Романова С.М., Сабирова Д.И., Ахтямова З.Г., Ишмаева Г.Ф. Изучение реакции нитрата целлюлозы с 4,5-дихлор-2-метилимидазолом // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20, №1. С. 36–39.
27. Романова С.М., Фатыхова Л.А. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2014. Т. 7, №1. С. 151–158.
28. Петров А.И., Баранова Н.В., Никитина Н.Н. Получение и анализ нитратов целлюлозы: лабораторный практикум. Казань, 2003. 144 с.
29. Вашукова К.С., Терентьев К.Ю., Чухчин Д.Г. Влияние топологической структуры целлюлозы на процессы ацетилирования и нитрования // Известия вузов. Лесной журнал. 2023. №6. С. 176–189.
30. Антишин Д.В., Корсаков А.В., Кошкин А.В. Определение нитроцеллюлозы в донных отложениях и почве // Вода: Химия и экология. 2025. №1. С. 12–17.
31. Романова С.М., Фатыхова Л.А. Реакционная способность функциональных групп азотнокислых эфиров целлюлозы // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, №9. С. 33–37.
32. Романова С.М., Фатыхова Л.А. Установление механизма реакции нитрата целлюлозы на основе квантово-химических расчетов. // Научный вестник Московского государственного горного университета. 2013. №12. С. 177–179.
33. Романова С.М., Фатыхова Л.А. Исследование реакций взаимодействия азотнокислых эфиров целлюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2021. Т. 64, №5. С. 30–34.
34. Романова С.М., Фатыхова Л.А., Мадякина А.М., Хузеев М.В. Исследование влияния растворителя на степень ацилирования нитрата целлюлозы хлорангидридами карбоновых кислот // Вестник Технологического университета. 2019. Т. 22, №2. С. 109–113.
35. Покалюхин Н.А., Мусин А.Л. Определение чувствительности взрывчатых материалов к лучу огня: метод указания. Казань, 2006. 12 с.

Поступила в редакцию 18 апреля 2025 г.

После переработки 2 октября 2025 г.

Принята к публикации 10 октября 2025 г.

Fatykhova L.A.* , Romanova S.M. PRODUCTION OF NEW HIGH MOLECULAR WEIGHT CELLULOSE ESTERS BY CHEMICAL MODIFICATION OF ITS NITRIC ACID ESTERS

Kazan National Research Technological University, st. Karla Marxa, 68, Kazan, 420015, Russia, berlina87@yandex.ru

In the present study, a method of chemical modification of cellulose nitrate using butyric acid chlorohydride was studied. Methods of quantum chemistry were used to evaluate the electronic structure and reactivity of interacting molecules, which made it possible to predict possible reaction directions. As a result of the experiments, reaction products were obtained, the chemical composition of which was determined using elemental analysis. The structural characteristics of the synthesized compounds were evaluated using infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance. Gel-penetrating chromatography and viscometric analysis methods were used to analyze the properties of high-molecular compounds, which helped to assess the degree of rupture of the polymer chain and reveal the formation of a more ordered structure. For a deeper understanding of the nitrate conversion process, kinetic analysis was performed, which allowed us to determine the optimal conditions for obtaining butyryl nitrates of cellulose. An important aspect of the study was the assessment of the thermal stability of the obtained compounds and the level of fire safety achieved by reducing susceptibility to heat and fire. The acquired characteristics of the synthesized product have opened up new possibilities for its use as a plasticizer in standard aviation elastomeric compositions based on butyl rubber brand 1675 and polyisoprene rubbers brand SKI-3. This confirms the importance of the developed chemical modification method for creating new materials with improved performance characteristics.

Keywords: cellulose nitrate, acylation, modification, transesterification, cellulose esters.

For citing: Fatykhova L.A., Romanova S.M. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 1, pp. 131–140. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260117242>.

References

1. Golubev A.Ye., Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Koyfman O.I. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2015, vol. 59, no. 5-6, pp. 98–112. (in Russ.).
2. Kuvshinova S.A., Golubev A.Ye., Burmistrov V.A., Koyfman O.I. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2016, vol. 60, no. 1, pp. 69–84. (in Russ.).
3. Vdovina N.P., Korchagina A.A., Budayev I.A. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2023, vol. 66, no. 5, pp. 6–20. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236605.6725>. (in Russ.).
4. Korchagina A.A., Budayeva V.V., Aleshina L.A., Lyukhanova I.V., Bychin N.V., Sakovich G.V. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2022, vol. 65, no. 6, pp. 64–74. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226506.6598>. (in Russ.).
5. Petrov V.A., Petrov A.I., Kostochko A.V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 17, pp. 89–91. (in Russ.).
6. Gotlib Ye.M., Robinova A.V., Garayeva M.R., Khallilulin R.N. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2009, no. 5, pp. 366–371. (in Russ.).
7. Petrov V.A., Aver'yanova N.V., Gibadullin M.R., Khammatov I.A., Sibgatullina N.M., Bikmukhametov I.R. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 14, pp. 115–117. (in Russ.).
8. Bochek A.M., Zabivalova N.M., Gofman I.V., Lebedeva M.F., Popova Ye.N., Lavrent'yev V.K. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya B*, 2015, vol. 57, no. 4, pp. 338–346. (in Russ.).
9. Vshivkov S.A., Byzov A.A. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya B*, 2013, vol. 55, no. 2, pp. 170–176. (in Russ.).
10. Volova T.G., Zhila N.O., Shishatskaya Ye.I., Mironov P.V., Vasil'yev A.D., Sukovatyy A.G. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya B*, 2013, vol. 55, no. 7, pp. 755–787. (in Russ.).
11. Oi H., Liebert T., Meister F., Heinze T. *React. Funct. Polym.*, 2009, vol. 69, no. 10, pp. 779–784. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2009.06.007>.
12. Chang C., Zhang L. *Carbohydr. Polym.*, 2011, vol. 84, no. 1, pp. 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.023>.
13. Kon'shin V.V., Beushev A.A., Chemeris N.A., Chemeris M.M., Skuridina Ye.M., Kovalenko A.A. *Plasticheskiye massy*, 2008, no. 4, pp. 37–39. (in Russ.).
14. Romanova S.M., Mukhetdinova A.M., Fridland S.V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2010, no. 9, pp. 124–130. (in Russ.).
15. Patent 93056101 (RU). 1996. (in Russ.).
16. Romanova S.M., Nurgatin V.V., Fridland S.V. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo*, 2003, vol. 46, no. 8, pp. 134–138. (in Russ.).
17. Romanova S.M., Fridland S.V., Utkina Ye.I. *Vestnik Tatarstanskogo otdeleniya Rossiyskoy ekologicheskoy akademii*, 2006, no. 4, pp. 79–86. (in Russ.).
18. Romanova S.M., Fridland S.V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2010, no. 7, pp. 79–86. (in Russ.).
19. Romanova S.M., Mukhetdinova A.M., Fatykhova L.A. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2011, no. 12, pp. 44–49. (in Russ.).
20. Romanova S.M., Treskova V.I., Gil'manov R.Z. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, vol. 15, no. 14, pp. 67–70. (in Russ.).

* Corresponding author.

21. Romanova S.M., Madyakina A.M., Sabirova D.I., Fetisova V.A. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2020, vol. 23, no. 7, pp. 44–48.
22. Romanova S.M., Madyakina A.M., Sabirova D.I., Shulayev M.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 3, pp. 25–33. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020037294>. (in Russ.).
23. Patent 2659283 (RU). 2017. (in Russ.).
24. Romanova S.M., Madyakina A.M., Sabirova D.I., Khuzeyev M.V. *Ekologicheskaya khimiya*, 2019, vol. 28, no. 3, pp. 132–139. (in Russ.).
25. Romanova S.M., Madyakina A.M., Akhtyamova Z.G., Romanova K.A. *Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki*, 2024, no. 12 (199), pp. 167–173. <https://doi.org/10.25633/ETN.2024.12.14>. (in Russ.).
26. Romanova S.M., Sabirova D.I., Akhtyamova Z.G., Ishmayeva G.F. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 1, pp. 36–39. (in Russ.).
27. Romanova S.M., Fatykhova L.A. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Khimiya*, 2014, vol. 7, no. 1, pp. 151–158. (in Russ.).
28. Petrov A.I., Baranova N.V., Nikitina N.N. *Polucheniye i analiz nitratov tsellyulozy: laboratornyy praktikum*. [Obtaining and analysis of cellulose nitrates: laboratory practical]. Kazan, 2003, 144 p. (in Russ.).
29. Vashukova K.S., Terent'yev K.Yu., Chukhchin D.G. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal*, 2023, no. 6, pp. 176–189. (in Russ.).
30. Antishin D.V., Korsakov A.V., Koshkin A.V. *Voda: Khimiya i ekologiya*, 2025, no. 1, pp. 12–17. (in Russ.).
31. Romanova S.M., Fatykhova L.A. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2014, vol. 57, no. 9, pp. 33–37. (in Russ.).
32. Romanova S.M., Fatykhova L.A. *Nauchnyy vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta*, 2013, no. 12, pp. 177–179. (in Russ.).
33. Romanova S.M., Fatykhova L.A. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2021, vol. 64, no. 5, pp. 30–34. (in Russ.).
34. Romanova S.M., Fatykhova L.A., Madyakina A.M., Khuzeyev M.V. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, 2019, vol. 22, no. 2, pp. 109–113. (in Russ.).
35. Pokalyukhin N.A., Musin A.L. *Opredeleniye chuvstvitel'nosti vzryvchatykh materialov k luchu ognya: metod ukazaniya*. [Determination of the sensitivity of explosive materials to a fire beam: method. instructions]. Kazan, 2006, 12 p. (in Russ.).

Received April 18, 2025

Revised October 2, 2025

Accepted October 10, 2025

Сведения об авторах

Фатыхова Лилия Айдаровна – кандидат химических наук, доцент кафедры инженерной экологии, berlina87@yandex.ru

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

Information about authors

Fatykhova Liliya Aidarovna – PhD, Associate Professor, Department of Environmental Engineering, berlina87@yandex.ru

Romanova Svetlana Marselievna – PhD, Associate Professor, Department of Environmental Engineering, romsvetlana80@mail.ru