

## МОДИФИКАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА В НИЗКОЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОДУКТЫ ЭТЕРИФИКАЦИИ

**А.А. Корчагина, В.В. Будаева, Л.А. Алешина, И.В. Люханова, Н.В. Бычин, Г.В. Сакович**

Анна Александровна Корчагина (ORCID 0000-0003-3633-2392), Вера Владимировна Будаева (ORCID 0000-0002-1628-0815)\*

Лаборатория биоконверсии, Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, Алтайский край, Российская Федерация, 659322  
E-mail: Yakusheva89\_21.ru@mail.ru, budaeva@ipcet.ru \*

Геннадий Викторович Сакович (ORCID 0000-0001-6208-2329)

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, Алтайский край, Российская Федерация, 659322  
E-mail: ipcet@mail.ru, admin@ipcet.ru

Людмила Александровна Алешина (ORCID 0000-0002-6305-8758)

Кафедра физики твердого тела, Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация, 185910  
E-mail: alkft@mail.ru

Инна Владимировна Люханова (ORCID 0000-0002-7446-3302)

Сектор радиационного контроля, Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация, 185910  
E-mail: luhanova@yandex.ru

Николай Валерьевич Бычин (ORCID 0000-0002-7251-7741)

Отдел 504, Акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», ул. Социалистическая, 1, Бийск, Российская Федерация, 659322  
E-mail: nbych@ya.ru

*Для сохранения конкурентоспособности России на мировом рынке стратегически важной задачей производителей высокоэнергетических эфиров целлюлозам является поиск достойной альтернативы хлопковой и сульфитной целлюлозы. Для решения сложившейся проблемы можно указать два приемлемых пути замены традиционного сырья (целлюлозы): на альтернативные легковозобновляемые источники растительного происхождения и на ее синтетические аналоги. Настоящая работа посвящена исследованию возможности использования в качестве прекурсора нитратов целлюлозы двух принципиально разных источников: отходов зернопереработки – плодовых оболочек овса и синтетической целлюлозы, полученной методом электрополимеризации. В результате проведения сравнительного анализа образцов целлюлозы установлено, что образец синтетической целлюлозы характеризуется наиболее высоким качеством и более однородным морфологическим строением целлюлозных волокон, в отличие от образца целлюлозы, выделенного из плодовых оболочек овса. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что обе целлюлозы соответствуют моноклинной фазе целлюлозы I $\beta$ , их степени кристалличности более 60%, а именно: целлюлоза из плодовых оболочек овса – 64,4%, синтетическая целлюлоза – 77,0%. Получены образцы нитратов целлюлозы, характеризующиеся следующими основными свойствами: близкими значениями массовых доли азота – 11,61-11,74%, вязкостью в широком диапазоне – 93-200 мПа·с и одинаковой растворимостью в спиртоэфирной смеси – 91%. Методом растровой электронной микроскопии охарактеризованы морфологические особенности образцов нитратов целлюлозы из обоих источников. Методом ИК-Фурье спектроскопии подтверждено, что синтезированные продукты являются низкозамещенными азотнокислыми эфирами целлюлозы. Рассчитанная двумя способами из рентгеновских дифракционных картин степень кристалличности образца нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса составляет 4,7-10,0%, а образца*

*нитратов целлюлозы из синтетической целлюлозы – 7,0-13,0%, то есть в результате нитрования целлюлоза аморфизуется. Показано, что положения отражений на дифрактограммах кристаллической составляющей образцов нитратов целлюлозы соответствуют литературным данным для псевдоорторомбической фазы тринитрата целлюлозы. Представленные результаты обосновывают целесообразность использования новых альтернативных источников сырья в качестве прекурсора нитратов целлюлозы с предпочтительным выбором синтетической целлюлозы.*

**Ключевые слова:** нетрадиционные источники сырья, плодовые оболочки овса, синтетическая целлюлоза, нитраты целлюлозы, растровая электронная микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, рентгеноструктурный анализ

## MODIFICATION OF PLANT CELLULOSE AND ITS SYNTHETIC ANALOGUE INTO LOW-SUBSTITUTED ESTERIFICATION PRODUCTS

A.A. Korchagina, V.V. Budaeva, L.A. Aleshina, I.V. Lyukhanova, N.V. Bychin, G.V. Sakovich

Anna A. Korchagina (ORCID 0000-0003-3633-2392), Vera V. Budaeva (ORCID 0000-0002-1628-0815)\*

Bioconversion Laboratory, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the RAS, Socialisticheskaya st., 1, Biysk, Altai Krai, 659322, Russia

E-mail: Yakusheva89\_21.ru@mail.ru, budaeva@ipcet.ru \*

Gennady V. Sakovich (ORCID 0000-0001-6208-2329)

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the RAS, Sotsialisticheskaya st., 1, Biysk, Altai Krai, 659322, Russia

E-mail: ipcet@mail.ru, admin@ipcet.ru

Lyudmila A. Aleshina (ORCID 0000-0002-6305-8758)

Department of Solid-State Physics, Petrozavodsk State University, Lenina ave., 33, Petrozavodsk, Republic of Karelia, 185910, Russia

E-mail: alkft@mail.ru

Inna V. Lyukhanova (ORCID 0000-0002-7446-3302)

Radiation Control Sector, Petrozavodsk State University, Lenina ave., 33, Petrozavodsk, Republic of Karelia, 185910, Russia

E-mail: luhanova@yandex.ru

Nikolay V. Bychin (ORCID 0000-0002-7251-7741)

Department No. 504, AO Federal Research & Production Center ALTAI, Sotsialisticheskaya st., 1, Biysk, Altai Krai, 659322, Russia

E-mail: nbych@ya.ru

*To maintain the competitiveness of Russia in the world market, a strategically important task for manufacturers of high-energy cellulose ethers is to find a worthy alternative to cotton and sulfite cellulose. The two most optimum solutions to replacement of conventional resources to overcome the existing problem can be discriminated: alternative easily renewable plant-based feedstocks and their synthetic analogues as replacements. The present study investigates if two conceptually different feedstocks—the grain-processing waste, oat hulls, and synthetic cellulose derived by electropolymerization—can be used as the precursor of cellulose nitrates. The comparative analysis of the cellulose samples established that the synthetic cellulose sample exhibits a higher quality and a more homogeneous morphological structure of cellulosic fibers, as opposed to the cellulose sample isolated from oat hulls. X-ray diffraction discovered that both celluloses match cellulose I $\beta$  and the crystallinity values are over 60%, namely, 77.0% for synthetic cellulose and 64.4% for oat-hull cellulose. The resultant cellulose nitrates have the following basic properties: 11.61-11.74% nitrogen content, 93-200 mPa·s viscosity, and the same solubility in alcohol-ether mixture at 91%.*

*The morphological features of the cellulose nitrates obtained from both feedstocks were characterized by scanning electron microscopy. FTIR Fourier spectroscopy confirmed the synthesized products to be low-substituted nitric-acid cellulose esters. The crystallinity values calculated from the X-ray patterns by two ways were 4.7-10.0% for the oat-hull cellulose nitrates and 7.0-13.0% for the synthetic cellulose-derived cellulose nitrates, that is, the cellulose is amorphous as a result of nitration. The d-spacing in the X-ray diffraction patterns of the crystalline component of the cellulose nitrates was shown to be consistent with the literature data for the pseudo-orthorhombic phase of cellulose trinitrate. The findings reported justify the expediency of using the new alternative sources as the precursor of cellulose nitrates, with synthetic cellulose being of choice.*

**Key words:** unconventional feedstocks, oat hulls, synthetic cellulose, cellulose nitrates, scanning electron microscopy, FTIR Fourier, X-ray diffraction

**Для цитирования:**

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. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 64–74

**For citation:**

Korchagina A.A., Budaeva V.V., Aleshina L.A., Lyukhanova I.V., Bychin N.V., Sakovich G.V. Modification of plant cellulose and its synthetic analogue into low-substituted esterification products. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 64–74

## ВВЕДЕНИЕ

Нитраты целлюлозы (НЦ), как одни из первых обнаруженных высокоэнергетических производных целлюлозы, благодаря сочетанию комплекса своих уникальных характеристик: хорошей механической прочности, высокой ударной вязкости, высокой скорости высушивания, хорошей совместимости с различными пластификаторами и связующими, на протяжении нескольких последних десятилетий являются и еще долгое время будут являться незаменимой стартовой основой широкой номенклатуры изделий военного и гражданского назначений [1-6].

В настоящее время основными источниками целлюлозы, используемыми в России и за рубежом для изготовления высококачественных НЦ, выступают хлопок и древесина. На сегодняшний день хлопок является полностью импортируемым сырьем, а климатические условия России исключают возможность его получения в требуемом объеме. Современное использование древесины в России имеет ряд существенных ограничений, к которым следует отнести: высокую стоимость инфраструктуры, предназначенной для освоения лесных массивов, критически медленное возобновление леса и экологически небезопасные способы выделения целлюлозы.

Для сохранения конкурентоспособности России на мировом рынке, а также для обеспечения независимости предприятий оборонного и гражданского назначений от импортируемого сырья в настоящее время можно выделить два наиболее

стратегически важных подхода: во первых, исследование альтернативных легковозобновляемых источников растительного сырья для выделения высококачественной целлюлозы и ее последующей модификации в востребованные эфиры, во вторых, замена традиционных источников целлюлозы на ее синтетические аналоги.

В XXI веке растительная биомасса благодаря быстрой возобновляемости, биоразлагаемости, экологичности, полифункциональности и высокой механической прочности стала одним из важнейших практически неисчерпаемых ресурсов для синтеза высококачественных материалов, в частности НЦ [7, 8]. В последние годы внимание мировых ученых сконцентрировано на нетрадиционных легковозобновляемых источниках сырья, из которых возможно выделить целлюлозу, пригодную к последующей модификации в различные производные. К таким источникам можно отнести: сельскохозяйственные отходы (пшеничная и кукурузная солома, сахарный тростник, кокосовая шелуха), плодоовощные отходы (томатная кожура, банановая кожура, листья ананаса и виноградную кожицу), агропромышленные остатки (березовый шпон и опилки), многолетние растительные остатки (листья менгкуанга, кора шелковицы и волокна листьев сизаля), растительные волокна (конопля, лен, кенаф, джут, рами), многолетние травы (донник, люцерна, борщевик) [9].

Проведенные в ряде стран исследования, направленные на оценку возможности применения в качестве альтернативного сырья легковозобновляемых целлюлозосодержащих источников, проде-

монстрировали, что для выделения высококачественной целлюлозы, предназначенной для синтеза НЦ, возможно использование: льна-долгунца, соломы льна-межеумка, пеньки, травы эспарто, мискантуса, бурых водорослей [10-16]. Помимо целлюлозы растительного происхождения, для получения НЦ может быть использована целлюлоза, полученная путем микробиологического синтеза – бактериальная целлюлоза, которая по чистоте значительно превосходит целлюлозу, выделенную из растительных источников сырья [17-19].

Проведенный обзор научных работ в области использования сырья демонстрирует важность оценки как физико-химических свойств выделяемой для последующей трансформации целлюлозы (наличие различных примесей), так и морфологического строения целлюлозы: формы, вида и размера целлюлозных волокон, зависящих в свою очередь от природы и способа выделения целлюлозы. Для прогнозирования процесса формирования физико-химических характеристик НЦ и возможных областей их применения особую роль играют структурные параметры исходной целлюлозы и ее надмолекулярная структура [1, 7, 9, 20].

В настоящей работе в качестве альтернативного сырья для получения НЦ предлагается использование двух, принципиально отличных между собой, сырьевых источников: целлюлозы, выделенной из растительного сырья – плодовых оболочек овса (ПОО), и синтетического аналога традиционной целлюлозы – синтетической целлюлозы (СЦ), полученной методом электрополимеризации из водного раствора глюкозы.

Целью работы являлось сравнительное исследование альтернативных видов целлюлозы: целлюлозы, выделенной из ПОО, и СЦ, а также синтез образцов НЦ с последующим определением их физико-химических характеристик и исследованием их структурно-морфологических особенностей.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного сырья для получения целлюлозы растительного происхождения были использованы отходы зернопереработки – ПОО, предоставленные ФКП «Комбинат «Каменский» в 2018 г. (г. Каменск-Шахтинский, Россия) со следующим химическим составом: массовые доли (м.д.) компонентов: целлюлоза по Кюршнеру – 36,5%, зола – 6,22%, лигнин – 19,2%, пентозаны – 29,3%, жировосковая фракция – 2,2%.

Для синтеза НЦ были использованы: целлюлоза, выделенная авторским азотнокислым способом из ПОО [21], и СЦ, полученная методом

электрополимеризации. Показатели качества двух образцов были определены по стандартным методикам анализа для целлюлозы [22] с применением сертифицированного аналитического оборудования и представлены в табл. 1. Для сравнения свойств экспериментальных образцов целлюлозы был использован образец хлопковой целлюлозы (ХЦ, ГОСТ 595-79, Бийский химический комбинат (БХК)), свойства которого были определены аналогично в соответствии с [22] и представлены в табл. 1.

Перед нитрованием образцы целлюлозы были высушены в сушильном шкафу при температуре  $(60 \pm 5)$  °С до остаточной влажности не более 5%. Нитрование образцов целлюлозы проводили по общепринятому сернокислотному способу с использованием промышленно доступной серноазотной кислотной смеси в одинаковых условиях: начальная м.д. воды в кислотной смеси – 14%, температура 25-30 °С, продолжительность 40 мин, за исключением модуля (для целлюлозы из ПОО модуль составил 1:25, для СЦ – 1:50). Полученные образцы НЦ, после промывки до нейтральной реакции по лакмусовой пробе, были подвергнуты высокотемпературной стабилизации в кислой, щелочной и нейтральной средах при постоянном перемешивании.

Исследование основных физико-химических характеристик синтезированных образцов (табл. 2) проводили согласно общепринятым методикам анализа для НЦ [23-25]. Выход НЦ рассчитывали по формуле:  $W = (m_{\text{пр}} \times 100) / m_{\text{исх}}$ , где  $m_{\text{пр}}$  – масса образца НЦ, г;  $m_{\text{исх}}$  – масса образца целлюлозы, г.

Образцы целлюлозы и НЦ были исследованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL GSM 840 (Токио, Япония). На образцы, приклеенные электропроводящим клеем к предметному столику микроскопа, предварительно напылялось Ag методом вакуумного напыления. Толщина слоя Ag 1-5 нм. Режимы работы микроскопа: ускоряющее напряжение  $U_{\text{уск}} = 10$  кВ, ток зонда микроскопа  $I_{\text{зонда}} = 6 \times 10^{-10}$  А, рабочее расстояние  $W_d = 39$  мм. Образцы исследовались в диапазоне увеличений от  $\times 100$  до  $\times 10000$  раз.

Изучение молекулярной структуры образцов целлюлозы и НЦ было проведено с использованием метода ИК-Фурье спектроскопии. Регистрацию ИК-спектров исследуемых образцов проводили на спектрометре «Инфралом-801» (Россия) в диапазоне частот  $4000-500$  см<sup>-1</sup>. Для съемки ИК-спектров были спрессованы таблетки с бромидом калия в соотношении ТЦ/НЦ:KBr = 1/1:150.

Рентгенограммы исследуемых образцов целлюлозы и НЦ были получены на дифрактометрах ДРОН-3М и ДРОН-6 (Россия) в геометрии на отражение в Fe и CuK $\alpha$  излучениях с монохроматизацией падающих лучей кристаллом пиролитического графита. Сканирование рентгеновской дифракционной картины осуществлялось в интервале углов рассеяния 2 $\theta$  от 3 до 145° и 90° с шагом 0,1°. Время регистрации интенсивности в точке составляло 10 с. Фазовый состав образцов целлюлозы определялся методом полнопрофильного анализа дифрактограмм поликристаллов (методом Ритвельда). Характеристики надмолекулярной структуры (степень кристалличности (СК)) и размеры кристаллитов) рассчитывались модифицированным методом Руланда и методом Шеррера, соответственно.

Интегральная интенсивность рассеяния аморфной фазой НЦ рассчитывалась двумя способами: в первом случае, как сумма интенсивностей двух максимумов: 2 $\theta_{Cu}$  = 20,3 и 30,8°, во втором случае, как сумма интенсивностей трех максимумов (2 $\theta_{Cu}$  = 20,3, 30,8° и 43,3°). Рентгеноструктурный анализ выполнен в Петрозаводском государственном университете.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид образца целлюлозы, выделенного азотнокислым способом из ПОО в лабораторных условиях, представляет собой однородный рыхлый порошок светло-бежевого оттенка без посторонних включений в виде непроваренных остатков сырья, в отличие от образца СЦ – рыхлой во-

локнистой массы белого цвета, напоминающей медицинскую вату, без посторонних включений и примесей нецеллюлозного характера.

В табл. 1 представлены физико-химические свойства исходных образцов: образца целлюлозы, выделенного азотнокислым способом из ПОО, и образца СЦ, в сравнении с образцом ХЦ (ГОСТ 595-79, БХК). Перед проведением анализа образец СЦ был разобран вручную на более мелкие волокна.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что абсолютным лидером по своим физико-химическим свойствам является образец СЦ: по значению м.д.  $\alpha$ -целлюлозы – 99,8% он полностью соответствует образцу ХЦ (БХК), превосходя образец целлюлозы из ПОО и образец ХЦ по значению СП (2700 против 1040 и 2000) и суммарной м.д. условно нецеллюлозных компонентов (0,77% против 4,19% и 1,07%). Образец целлюлозы из ПОО уступает образцам СЦ и ХЦ по значению м.д.  $\alpha$ -целлюлозы – 93,2%. Учитывая то, что для этерификации в промышленных масштабах используют целлюлозы с м.д.  $\alpha$ -целлюлозы не менее 92,0% и суммарной м.д. нецеллюлозных компонентов не более 1,2%, оба образца целлюлозы удовлетворяют предъявляемым требованиям. Повышенное содержание кислотонерастворимого лигнина и зольность в образце целлюлозы из ПОО связаны с природной особенностью сырья, тем не менее, выделенная целлюлоза может быть рассмотрена в качестве перспективного сырья для НЦ. Таким образом, оба образца целлюлозы могут быть использованы для успешного синтеза НЦ.

Таблица 1

**Физико-химические свойства исходных образцов: образца целлюлозы, выделенного азотнокислым способом из ПОО, и образца СЦ, в сравнении с физико-химическими свойствами образца ХЦ (ГОСТ 595-79, БХК)**

**Table 1. Physicochemical properties of initial samples: cellulose isolated from oat hulls by nitric-acid method and synthetic cellulose when compared to physicochemical properties of cotton cellulose sample (GOST R 595-79, manufactured by Biysk Chemical Plant)**

| Наименование образца | М.д. *, %           |           |                                |            | СП   |
|----------------------|---------------------|-----------|--------------------------------|------------|------|
|                      | $\alpha$ -целлюлозы | зола      | кислото-нерастворимого лигнина | пентозанов |      |
| Целлюлоза из ПОО     | 93,2±0,5            | 0,41±0,05 | 1,66±0,05                      | 2,12±0,05  | 1040 |
| СЦ                   | 99,8±0,5            | 0,11±0,05 | 0,34±0,05                      | 0,32±0,05  | 2700 |
| ХЦ (БХК)             | 99,3±0,5            | 0,10±0,05 | 0,50±0,05                      | 0,47±0,05  | 2000 |

Примечание: \* – в пересчете на абсолютно сухое сырье (а.с.с.); СП – степень полимеризации

Note: \* - in terms of absolutely dry raw materials ; СП - degree of polymerization

Известно, что помимо физико-химических свойств целлюлозы, на качество получаемых НЦ определенное влияние оказывает морфологические особенности используемой для этерификации целлюлозы. Как известно, чем однороднее по

форме и размерам целлюлозное волокно, тем более однородными получаются синтезированные азотнокислые эфиры целлюлозы [20].

Электронно-микроскопическое исследование показало, что образец целлюлозы из ПОО

представляет собой смесь неоднородных по форме и размерам плоских целлюлозных волокон, напоминающих чешуйки, поперечный размер которых колеблется от 8 мкм до 60 мкм. Кроме того, наряду с плоскими целлюлозными волокнами встречаются единичные волокна, свернутые в виде спирали, а также присутствуют единичные волокна лентообразной и трубкообразной форм. Образец СЦ состоит из смеси уплощенных длинных однородных по толщине (около 10-20 мкм) единичных волокон, некоторые из которых продольно перекручены. При увеличении  $\times 3000$  на боковой поверхности волокон можно увидеть микротрещины длиной до 5 мкм и шириной до 0,2 мкм и микрошероховатости, что возможно является результатом взаимодействия электронного пучка микроскопа с материалом образца (термический разогрев внешней поверхности волокна) или обусловлено

способом получения образца СЦ. Поверхность волокон обоих образцов преимущественно гладкая.

Методом ИК-Фурье спектроскопии было обнаружено, что в ИК спектрах образцов целлюлозы, присутствуют основные функциональные группы, характерные для классической целлюлозы (образец целлюлозы из ПОО с характеристическими частотами при 3424, 2917, 1632, 1433, 1373, 1336, 1166, 1114, 1053, 897, 661, 559  $\text{см}^{-1}$ ; образец СЦ: 3417, 2891, 1631, 1433, 1367, 1336, 1162, 1112, 1056, 896, 667, 609  $\text{см}^{-1}$ ). Полученные впервые результаты для обоих источников сырья хорошо согласуются с опубликованными данными для других природных источников целлюлозы [1, 2, 9, 11, 13, 14, 16] и свидетельствуют об универсальности структуры целлюлозы.

В табл. 2 представлены основные физико-химические характеристики НЦ из двух источников сырья.

Таблица 2

**Физико-химические характеристики образцов НЦ из двух источников сырья**  
**Table 2. Physicochemical characterization of cellulose nitrate samples derived from two feedstocks**

| Наименование образца | Основные функциональные свойства |   |  |              | Выход, % |
|----------------------|----------------------------------|---|--|--------------|----------|
|                      | м.д. азота, %                    | вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, мПа·с | растворимость в спиртоэфирной смеси, % | м.д. золы, % |          |
| НЦ из ПОО            | 11,61                            | 93  | 91                                     | 0,23         | 151      |
| НЦ из СЦ             | 11,74                            | 200   | 91                                     | 0,07         | 156      |

Согласно табл. 2, м.д. азота синтезированных образцов НЦ находится в диапазоне 11,61-11,74%, вязкость варьируется от 93 мПа·с до 200 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси одинаковая – 91%. Образцы НЦ из обоих источников сырья получены с высоким выходом 151-156%. Относительно низкая зольность в НЦ в свою очередь предполагает возможность их использования при изготовлении композиций с высокой механической прочностью, поскольку для коллоксилинов на основе ХЦ рекомендовано содержание золы – не более 0,15% [26]. Широкий диапазон вязкости обусловлен различными значениями степени полимеризации исходных образцов целлюлозы (1040 и 2700). Корректировка режимов автоклавирования позволит получить НЦ с требуемым для каждой области применения показателем.

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии поверхности волокон образцов НЦ: из целлюлозы ПОО и из СЦ.

По микрофотографиям, полученным методом РЭМ, видно, что синтезированный из целлюлозы ПОО образец НЦ (рис. 1а) представляет собой смесь неоднородных по форме и размерам плоских волокон с диаметром около 20-60 мкм. В общей

смеси волокон можно обнаружить единичные волокна с формой, отличающейся от плоских частиц. Согласно рис. 1б, образец НЦ из СЦ представляет собой уплощенные длинные однородные по толщине (15-25 мкм) волокна, некоторые из которых также перекручены в продольном направлении. Поверхность волокон образца НЦ из СЦ гладкая.

В отличие от образца НЦ из целлюлозы ПОО, образец НЦ из СЦ обладает очевидным преимуществом, заключающимся в однородности морфологического строения нитратцеллюлозных волокон, что в свою очередь может гарантировать получение более однородных по функциональным, технологическим и эксплуатационным свойствам как самих НЦ, так и широкого спектра изделий на их основе.

Впервые проведено сравнение основных функциональных групп ИК спектров (табл. 3) экспериментальных образцов НЦ из обоих источников сырья, с функциональными группами ИК спектров НЦ из альтернативного сырья [1, 2, 9, 13, 14, 16, 23], результаты которого свидетельствует о структурном сходстве нитроцеллюлозы. Наличие основных характеристических частот  $-\text{NO}_2$  в ИК спектрах экспериментальных образцов (валентные





Таблица 4

Результаты расчета  $D_{hkl}$  методом Шеррера  
 Table 4. Calculation results for  $D_{hkl}$  by the Scherrer method

| Образцы          | hkl              |            | $D_{hkl}$ , Å |    |
|------------------|------------------|------------|---------------|----|
| Целлюлоза из ПОО | $1\bar{1}0\beta$ | $110\beta$ | 35            | 53 |
| СЦ               | $1\bar{1}0\beta$ | $110\beta$ | 45            | 76 |
| НЦ из ПОО        | $110\text{ TP}$  |            | 53            |    |
| НЦ из СЦ         | $110\text{ TP}$  |            | 59            |    |

Линии ( $1\bar{1}0$ ) и ( $110$ ) фазы  $1\beta$  в образцах НЦ сливаются в одно отражение ( $110$ ) тринитрата, смещенное к малым углам рассеяния. Последнее означает, что межмолекулярное расстояние в направлениях ( $1\bar{1}0$ ) и ( $110$ ) решетки целлюлозы возрастает при нитровании. Слияние указанных линий в одну свидетельствует о повышении симметрии моноклинной решетки целлюлозы при нитровании. Результаты изучения кристаллической структуры динитрата и тринитрата целлюлозы показали, что оба образца НЦ относятся к псевдоорторомбической сингонии. Следы остальных отражений от кристаллической фазы, наблюдающихся на фоне диффузного максимума, характерного для аморфной фазы, наиболее ярко выражены на рентгенограмме образца НЦ из СЦ (рис. 2б).

Вид дифракционных картин НЦ ПОО и НЦ из СЦ качественно аналогичен данным, приведенным в литературе для НЦ различного происхождения и полученным на их основе высокоэнергетических композиций [1, 2, 8, 16].

Разложение рентгенограмм образцов НЦ (вставка на рисунке 2б) на сумму отражений проводилось тем же способом, что и для образцов целлюлозы при использовании подхода Руланда: первым выделялся контур наиболее интенсивного максимума рассеяния аморфной фазой (положение его на рис. 2б:  $2\theta_{Cu} = 20,3^\circ$ ), а затем аппроксимировались все другие компоненты (вставка на рис. 2б). Приведенные на вставке рис. 2б значения межплоскостных расстояний соответствуют данным работы [27] для псевдоорторомбической фазы.

На сегодняшний день, несмотря на практическую идентичность рентгенограмм исследуемых НЦ [1, 2, 9, 13, 16], в мировой литературе нет однозначного подхода к расчету СК НЦ из альтернативного сырья. Поэтому нами данный показатель был рассчитан двумя способами. В первом случае, интегральная интенсивность рассеяния аморфной фазой рассчитывалась как сумма интенсивностей двух максимумов:  $2\theta_{Cu} = 20,3$  и  $30,8^\circ$  (вставка на рис. 2б), и СК составила для НЦ из целлюлозы ПОО – 10%, а для НЦ из СЦ – 13%. Полученные впервые в работе результаты согласуются с данными работ для НЦ из других источников [27]. Во втором случае интегральная интенсивность аморфной фазы рассчитывалась как сумма интенсивностей трех максимумов ( $2\theta_{Cu} = 20,3$ ,  $30,8^\circ$  и  $43,3^\circ$ , вставка на рис. 2б), и значение СК составило для НЦ из целлюлозы ПОО – 4,7%, а для НЦ из СЦ – 7,0%.

Рассчитанные по формуле Шеррера значения размеров кристаллитов ( $D_{hkl}$ ) для отражений ( $1\bar{1}0\beta$ ) и ( $110\beta$ ) исходной целлюлозы и основного отражения ( $110\text{ TP}$ ) тринитрата приведены в табл. 4.

Из приведенных в табл. 4 данных следует, что переход от моноклинной фазы целлюлозы к псевдоорторомбической фазе кристаллической компоненты НЦ, образующейся при нитровании целлюлозы из ПОО, сопровождается увеличением размеров кристаллитов в направлении  $[1\bar{1}0]$ . При нитровании СЦ размеры кристаллитов возрастают в направлении  $[1\bar{1}0]$  и уменьшаются в направлении  $[110]$ .

#### ВЫВОДЫ

В результате анализа образцов: целлюлозы, выделенной азотнокислым способом из ПОО, и СЦ, полученной методом электрополимеризации, установлено, что оба образца характеризуются высоким значением м.д.  $\alpha$ -целлюлозы – 93,2-99,8%, с преимуществом образца СЦ по значению СП (2700 против 1040) и суммарной м.д. условно нецеллюлозных компонентов (0,77% против 4,19%). Методом РЭМ обнаружено, что образец СЦ обладает более однородным морфологическим строением: состоит из смеси уплощенных длинных однородных по толщине (около 10-20 мкм) единичных целлюлозных волокон, некоторые из которых продольно перекручены, в отличие от образца целлюлозы из ПОО, который преимущественно представлен в виде смеси неоднородных по форме плоских целлюлозных волокон с поперечным размером от 8 мкм до 60 мкм. Методом ИК-Фурье спектроскопии выявлено, что по основным функциональным группам образец целлюлозы из ПОО (3424, 2917, 1632, 1433, 1373, 1336, 1166, 1114, 1053, 897, 661, 559  $\text{cm}^{-1}$ ) и образец СЦ (3417, 2891, 1631, 1433, 1367, 1336, 1161, 1112, 1056, 896, 667, 609  $\text{cm}^{-1}$ ) можно идентифицировать как классическую целлюлозу. Методом РСА выявлено, что целлюлозы из обоих источников соответствуют по структуре моноклинной фазе целлюлозы  $1\beta$ , СК для образца целлюлозы из ПОО составляет – 64,4%, для образца СЦ – 77,0%. В одинаковых условиях нитрования, за исключением модуля процесса, получены образцы НЦ, характеризующиеся: м.д. азота – 11,61-11,74%, диапазоном вязкости – 93-200 мПа·с и одинаковой растворимостью в спиртоэфирной смеси



– 91%. Методом РЭМ подтверждены морфологические особенности образцов НЦ из обоих источников. Установлено, что после нитрования форма волокон преимущественно сохраняется. Методом ИК-Фурье спектроскопии подтверждено, что синтезированные продукты являются низкосамещенными азотнокислыми эфирами целлюлозы. Методом РСА выявлено, что структура кристаллической составляющей обоих образцов НЦ относится к псевдоромбической сингонии, а на рентгенограммах экспериментальных образцов НЦ отсутствуют отражения (200) и (004) целлюлозы I $\beta$ . Значение СК при расчете интегральной интенсивности рассеяния аморфной фазой (интервал расчета 3–40° 2 $\theta_{Cu}$ ) составило для образца НЦ из ПОО – 10,0%, для образца НЦ из СЦ – 13,0%. При расчете интегральной интенсивности аморфной фазы (интервал расчета 3–60° 2 $\theta_{Cu}$ ) значение СК составило для образца НЦ из целлюлозы ПОО – 4,7%, а для образца НЦ из СЦ – 7,0%. Рентгенографические исследования показали, что в процессе нитрования происходит увеличение расстояния между молекулами в направлениях (1 $\bar{1}$ 0) и (110) решетки целлюлозы, что приводит к образованию в основном аморфного объекта. Представленные результаты дополняют фундаментальные знания о структуре НЦ из

различных целлюлоз и обосновывают целесообразность использования новых альтернативных источников сырья в качестве прекурсора широкодоступных НЦ.

*Исследование выполнено при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00699.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The study was carried out using the instrumental base of the Biysk Regional Center for Collective Use of the Siberian Branch of the RAS (IPCET SB RAS, Biysk).*

*The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 20-03-00699.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tarchoun A. F., Trache D., Klapötke T. M., Abdelaziz A., Derradji M., Bekhouche S. Chemical design and characterization of cellulosic derivatives containing high-nitrogen functional groups: towards the next generation of energetic biopolymers. *Defence Technol.* 2021. 18(4). DOI: 10.1016/j.dt.2021.03.009.
2. Tarchoun A. F., Trache D., Klapötke T. M., Selmani A., Saada M., Chelouche S., Abdelaziz A. New insensitive high-energy dense biopolymers from giant reed cellulosic fibers: their synthesis, characterization, and non-isothermal decomposition kinetics. *NJ.* 2021. V. 45(11). P. 5099-5113. DOI: 10.1039/d0nj05484d.
3. Романова С.М., Фатыхова Л.А. Исследование реакций взаимодействия азотнокислых эфиров целлюлозы с хлорангидридами карбоновых кислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 30-34. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6313.
4. Ruihua Tang, Ming Yue Xie, Min Li, Lei Cao, Shangsheng Feng, Zedong Li, Feng Xu. Nitrocellulose membrane for paper-based biosensor author links open overlay panel. *Appl. Mater. Today.* 2022. V. 26. N 101305. DOI: 10.1016/j.apmt.2021.101305.
5. Liu P., Fu L., Song Z., Man M., Yuan H., Zheng X., Kang Q., Shen D., Song J., Li B., Chen L. Three dimensionally printed nitrocellulose-based microfluidic platform for investigating the effect of oxygen gradient on cells. *AN.* 2021. V. 146 (17). P. 5255-5263. DOI: 10.1039/d1an00927c.

#### REFERENCES

1. Tarchoun A. F., Trache D., Klapötke T. M., Abdelaziz A., Derradji M., Bekhouche S. Chemical design and characterization of cellulosic derivatives containing high-nitrogen functional groups: towards the next generation of energetic biopolymers. *Defence Technol.* 2021. 18(4). DOI: 10.1016/j.dt.2021.03.009.
2. Tarchoun A. F., Trache D., Klapötke T. M., Selmani A., Saada M., Chelouche S., Abdelaziz A. New insensitive high-energy dense biopolymers from giant reed cellulosic fibers: their synthesis, characterization, and non-isothermal decomposition kinetics. *NJ.* 2021. V. 45(11). P. 5099-5113. DOI: 10.1039/d0nj05484d.
3. Romanova S.M., Fatykhova L.A. Investigation of reactions of interaction of cellulose nitric esters with carboxylic acid chlorides. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 5. P. 30-34 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6313.
4. Ruihua Tang, Ming Yue Xie, Min Li, Lei Cao, Shangsheng Feng, Zedong Li, Feng Xu. Nitrocellulose membrane for paper-based biosensor author links open overlay panel. *Appl. Mater. Today.* 2022. V. 26. N 101305. DOI: 10.1016/j.apmt.2021.101305.
5. Liu P., Fu L., Song Z., Man M., Yuan H., Zheng X., Kang Q., Shen D., Song J., Li B., Chen L. Three dimensionally printed nitrocellulose-based microfluidic platform for investigating the effect of oxygen gradient on cells. *AN.* 2021. V. 146 (17). P. 5255-5263. DOI: 10.1039/d1an00927c.

6. **Tang R., Alam N., Li M., Xie M., Ni Y.** Dissolvable sugar barriers to enhance the sensitivity of nitrocellulose membrane lateral flow assay for COVID-19 nucleic acid. *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 268. N 118259. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118259.
7. **Zhou X., Hao Y., Zhang X., He X., Zhang C.** Cellulose-based polymers. *Phys. Sci. Rev.* 2021. P. 3374–86. DOI: 10.1515/psr-2020-0067.
8. **Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Khimeche K.** Tetrazole-functionalized microcrystalline cellulose: a promising biopolymer for advanced energetic materials. *Chem. Eng. J.* 2020. N 125960. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125960.
9. **Bahloul A., Kassab Z., El Bouchti M., Hannache H., Qaiss, A.E.K., Oumam M., El Achaby M.** Micro- and nano-structures of cellulose from eggplant plant (*Solanum melongena* L) agricultural residue. *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 253. N 117311. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117311.
10. Лен в пороховой промышленности. Под ред. С.И. Григорова. М: ФГУП «ЦНИИХМ». 2015. 348 с.
11. **Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V.** Cellulose nitrates from intermediate flax straw. *RUCB.* 2016. V. 65. N 12. P. 2920-2924. DOI: 10.1007/s11172-016-1678-3.
12. **Валишина З.Т., Александров А.А., Хахимзянова Р.И., Косточко А.В.** Исследование кинетики этерификации пеньковой целлюлозы. *Вестн. технол. ун-та.* 2017. Т. 20. № 23. С. 13-16.
13. **Trache D., Khimeche K., Mezroua A., Benziane M.** Physicochemical properties of microcrystalline nitro-cellulose from alfa grass fibres and its thermal stability. *JTAN.* 2016. V. 124(3). P. 1485-1496. DOI: 10.1007/s10973-016-5293-1.
14. **Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Zolotukhin V.N., Bychin N.V., Sakovich G.V.** *Miscanthus × giganteus* var. KAMIS as a new feedstock for cellulose nitrates. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2020. V. 13(4). P. 565-577. DOI: 10.17516/1998-2836-0206.
15. **Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V.** Nitrocellulose synthesis from *Miscanthus* cellulose. *PEP.* 2018. V. 43. P. 96-100. DOI: 10.1002/rep.201700210.
16. **Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Chelouche S., Derradji M., Bessa W., Mezroua A.** A promising energetic polymer from *posidonia oceanica* Brown Algae: synthesis, characterization, and kinetic modeling. *Macromol. Chem. Phys.* 2019. N 1900358. DOI: 10.1002/macp.201900358.
17. **Chen L., Cao X., Gao J., He W., Liu J., Wang Y., Tan D.** Nitrated bacterial cellulose-based energetic nanocomposites as propellants and explosives for military applications. *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4(2). P. 1906-1915. DOI: 10.1021/acsnm.0c03263.
18. **Betlej I., Zakaria S., Krajewski K.J., Boruszewski P.** Bacterial cellulose – properties and its potential application. *Sains Malaysiana.* 2021. V. 50(2). P. 493-50. DOI: 10.17576/jsm-2021-5002-20.
19. **Blanco Parte F.G., Santoso S.P., Chou C.-C., Verma V., Wang H.-T., Ismadji S., Cheng, K.-C.** Current progress on the production, modification, and applications of bacterial cellulose. *Critical Rev. Biotechnol.* 2020. P. 1-18. DOI: 10.1080/07388551.2020.1713721.
6. **Tang R., Alam N., Li M., Xie M., Ni Y.** Dissolvable sugar barriers to enhance the sensitivity of nitrocellulose membrane lateral flow assay for COVID-19 nucleic acid. *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 268. N 118259. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118259.
7. **Zhou X., Hao Y., Zhang X., He X., Zhang C.** Cellulose-based polymers. *Phys. Sci. Rev.* 2021. P. 3374–86. DOI: 10.1515/psr-2020-0067.
8. **Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Khimeche K.** Tetrazole-functionalized microcrystalline cellulose: a promising biopolymer for advanced energetic materials. *Chem. Eng. J.* 2020. N 125960. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125960.
9. **Bahloul A., Kassab Z., El Bouchti M., Hannache H., Qaiss, A.E.K., Oumam M., El Achaby M.** Micro- and nano-structures of cellulose from eggplant plant (*Solanum melongena* L) agricultural residue. *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 253. N 117311. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117311.
10. Flax in gun-propellant industry. Ed. by S.I. Grigorov M.: FGUP «TshNIChM». 2015. 348 p. (in Russian).
11. **Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V.** Cellulose nitrates from intermediate flax straw. *RUCB.* 2016. V. 65. N 12. P. 2920-2924. DOI: 10.1007/s11172-016-1678-3.
12. **Valishina Z.T., Aleksandrov A.A., Khakimzyanova R.I., Kostochko A.V.** A study into the esterification kinetics of hemp-derived cellulose. *Vestn. Tekhnol. Un-ta.* 2017. V. 20. N 23. P. 13-16 (in Russian).
13. **Trache D., Khimeche K., Mezroua A., Benziane M.** Physicochemical properties of microcrystalline nitro-cellulose from alfa grass fibres and its thermal stability. *JTAN.* 2016. V. 124(3). P. 1485-1496. DOI: 10.1007/s10973-016-5293-1.
14. **Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Zolotukhin V.N., Bychin N.V., Sakovich G.V.** *Miscanthus × giganteus* var. KAMIS as a new feedstock for cellulose nitrates. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2020. V. 13(4). P. 565-577. DOI: 10.17516/1998-2836-0206.
15. **Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V.** Nitrocellulose synthesis from *Miscanthus* cellulose. *PEP.* 2018. V. 43. P. 96-100. DOI: 10.1002/rep.201700210.
16. **Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Chelouche S., Derradji M., Bessa W., Mezroua A.** A promising energetic polymer from *posidonia oceanica* Brown Algae: synthesis, characterization, and kinetic modeling. *Macromol. Chem. Phys.* 2019. N 1900358. DOI: 10.1002/macp.201900358.
17. **Chen L., Cao X., Gao J., He W., Liu J., Wang Y., Tan D.** Nitrated bacterial cellulose-based energetic nanocomposites as propellants and explosives for military applications. *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4(2). P. 1906-1915. DOI: 10.1021/acsnm.0c03263.
18. **Betlej I., Zakaria S., Krajewski K.J., Boruszewski P.** Bacterial cellulose – properties and its potential application. *Sains Malaysiana.* 2021. V. 50(2). P. 493-50. DOI: 10.17576/jsm-2021-5002-20.
19. **Blanco Parte F.G., Santoso S.P., Chou C.-C., Verma V., Wang H.-T., Ismadji S., Cheng, K.-C.** Current progress on the production, modification, and applications of bacterial cellulose. *Critical Rev. Biotechnol.* 2020. P. 1-18. DOI: 10.1080/07388551.2020.1713721.

20. Venkateshaiah A., Padil V.V., Nagalakshmaiah M., Waclawe S., Cernik M., Varma R.S. Microscopic techniques for the analysis of micro and nanostructures of biopolymers and their derivatives. *Polymers*. 2020. V. 12. N 3. P. 512-544. DOI: 10.3390/polym12030512.
21. Kashcheyeva E.I., Gismatulina Y.A., Budaeva V.V. Pre-treatments of non-woody cellulosic feedstocks for bacterial cellulose synthesis. *Polymers*. 2019. V. 11(10). N 1645. DOI: 10.3390/polym11101645.
22. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология. 1991. 320 с.
23. Korchagina A.A., Budaeva V.V., Kukhlenko A.A. Esterification of oat-hull cellulose. *RUCB*. 2019. V. 68. N 6. P. 1282-1288. DOI: 10.1007/s11172-019-2554-8.
24. Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Кухленко А.А., Вдовина Н.П., Иванов П.П. Автоклавирование нитратов целлюлозы, полученных из плодовых оболочек овса. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 92-98. DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.6037.
25. Sakovich G.V., Budaeva V.V., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Kozyrev N.V., Vakutin A.G. Oat-hull cellulose nitrates for explosive compositions. *DOCH*. 2019. V. 487. P. 2. P. 221-225. DOI: 10.1134/S0012500819080020.
26. Liu J. Nitrate Esters Chemistry and Technology. Singapore: Springer Nature. 2019. P.469-580. DOI: 10.1007/978-981-13-6647-5\_10.
27. Moniruzzaman M., Bellerby J.M., Mai N. The effect of light on the viscosity and molecular mass of nitrocellulose. *Polym. Degrad. Stabil.* 2011. V. 96. N 5. P. 929-935. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.026.
20. Venkateshaiah A., Padil V.V., Nagalakshmaiah M., Waclawe S., Cernik M., Varma R.S. Microscopic techniques for the analysis of micro and nanostructures of biopolymers and their derivatives. *Polymers*. 2020. V. 12. N 3. P. 512-544. DOI: 10.3390/polym12030512.
21. Kashcheyeva E.I., Gismatulina Y.A., Budaeva V.V. Pre-treatments of non-woody cellulosic feedstocks for bacterial cellulose synthesis. *Polymers*. 2019. V. 11(10). N 1645. DOI: 10.3390/polym11101645.
22. Obolenskaya A.V., Elnickaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. M.: Ecologiya. 1991. 320 p. (in Russian).
23. Korchagina A.A., Budaeva V.V., Kukhlenko A.A. Esterification of oat-hull cellulose. *RUCB*. 2019. V. 68. N 6. P. 1282-1288. DOI: 10.1007/s11172-019-2554-8.
24. Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Kukhlenko A.A., Vdovina N.P., Ivanov P.P. Autoclaving cellulose nitrates obtained from fruit shells of oats. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 1. P. 92-98. DOI: 10.6060/ivkkt.20206301.6037.
25. Sakovich G.V., Budaeva V.V., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Kozyrev N.V., Vakutin A.G. Oat-hull cellulose nitrates for explosive compositions. *DOCH*. 2019. V. 487. P. 2. P. 221-225. DOI: 10.1134/S0012500819080020.
26. Liu J. Nitrate Esters Chemistry and Technology. Singapore: Springer Nature. 2019. P.469-580. DOI: 10.1007/978-981-13-6647-5\_10.
27. Moniruzzaman M., Bellerby J.M., Mai N. The effect of light on the viscosity and molecular mass of nitrocellulose. *Polym. Degrad. Stabil.* 2011. V. 96. N 5. P. 929-935. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.026.

Поступила в редакцию 04.02.2022  
Принята к опубликованию 18.04.2022

Received 04.02.2022  
Accepted 18.04.2022