

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА НИТРОВАНИЯ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИГЛИЦИДОЛОВ

© Ю. М. Михайлов, Л. Б. Романова, А. В. Даровских*, Л. С. Барина

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл.

* E-mail: darrow.a.91@gmail.com

Поступила в Редакцию 29 октября 2018 г.

После доработки 30 ноября 2018 г.

Принята к публикации 10 декабря 2018 г.

Исследован процесс нитрования сверхразветвленных полиглицидолов. Доказано отсутствие деструкции полимерной цепи при проведении реакции нитрования. Определено влияние молекулярной массы полиглицидолов на степень замещения гидроксильных групп в полиглицидоле на нитратные. Найдены зависимости степени замещения гидроксильных групп от условий и времени реакции. Показана применимость установленных закономерностей для синтеза полиглицидилнитратов с контролируемой степенью замещения из полиглицидолов с различными молекулярными массами.

Ключевые слова: полимераналогичные реакции, сверхразветвленные полимеры, полиглицидол, нитрование, полиглицидилнитрат.

DOI: 10.1134/S0044461819030162

Синтез, исследование свойств и практическое применение сверхразветвленных полимеров является одним из направлений развития современной полимерной химии и материаловедения. Объясняется это тем, что сверхразветвленные полимеры, обладая необычной топологией, потенциально могут иметь отличающиеся от своих линейных аналогов физико-химические и эксплуатационные свойства [1].

Сверхразветвленные полимеры могут содержать в своем составе большое количество различных функциональных групп, что делает их интересными объектами для полимераналогичных превращений. Перспективными представителями полимеров данного класса являются сверхразветвленные полиэфиры, содержащие многочисленные гидроксильные группы. Такие дендримеры могут быть получены, например, полимеризацией глицидного спирта [2, 3]. В настоящее время в литературе отсутствует информация о

способах получения нитратов на основе сверхразветвленных полиглицидолов.

Основной целью данной работы являлось исследование процесса нитрования сверхразветвленных полиглицидолов и поиск условий, позволяющих осуществлять контролируемое замещение гидроксильных групп на нитратные.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы образцы сверхразветвленных полиглицидолов (ПГ) с различными молекулярными массами, характеристики которых приведены в табл. 1.

Для проведения реакций нитрования использовали концентрированную азотную кислоту с плотностью $1.51 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, которую очищали перегонкой при пониженном давлении [4].

Таблица 1
Молекулярно-массовые характеристики
полиглицидолов*

Образец полиглицидола	M_n	M_w
ПГ-1	1100	2300
ПГ-2	1300	2700
ПГ-3	2600	4100
ПГ-4	3500	6300
ПГ-5	5700	9400
ПГ-6	21000	185000

* M_n — среднечисленная масса полимера, M_w — среднемолекулярная масса полимера.

Нитрование полиглицидолов осуществляли следующим образом: к охлажденной до 0–5°C нитрующей смеси, состоящей из CH_2Cl_2 (ХМ) и конц. HNO_3 , по каплям добавляли раствор ПГ в CH_3COOH . В течение определенного времени реакционную смесь перемешивали при заданной температуре, затем выливали в воду со льдом, отделяли органический слой, промывали его водой, 1%-ным раствором NaHCO_3 и снова водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивали MgSO_4 . После удаления растворителя на ротормном испарителе продукт окончательно сушили до постоянной массы в вакууме (1–2 мм рт. ст.) при температуре 40–50°C.

Полученные продукты представляли собой прозрачные вязкие жидкости желтого цвета.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли на жидкостном хроматографе фирмы Waters. Для измерений использовали стирогелевую колонку PLgel 3 μm (4 × 250 мм), температура колонки 35°C, в качестве элюента для образцов полиглицидола использовали воду, для полиглицидилнитратов — тетрагидрофуран (ТГФ), скорость элюирования 1.0 мл·мин⁻¹. Калибровку колонки осуществляли по узким стандартам полистирола. Молекулярные массы рассчитывали с использованием программы EMPOWER.

ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Avance III 500 МГц фирмы Bruker с рабочей частотой ¹³C — 125.8 МГц, ¹H — 500 МГц, внутренний эталон — тетраметилсилан. Для анализа готовили растворы полимеров в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ концентрацией ~10 мас%.

ИК-спектры полимеров регистрировали на спектрометре ФСМ-1202 в виде пленок на пластинах из KBr, количественный анализ осуществляли в виде растворов исследуемых веществ в ХМ в кюветах постоянной толщины ($l = 0.04$ см).

Потенциметрическое ферросульфатное титрование (ФС) проводили с применением автоматического высокоточного потенциометра-титратора АТП-02 по методике [5].

Обсуждение результатов

Нитрование сверхразветвленного полиглицидола представляет собой типичную полимераналогичную реакцию. Сложности, возникающие при нитровании полиглицидолов, обусловлены их молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением и разветвленностью структуры.

Для нитрования гидроксилсодержащих соединений различного строения широко известно применение смеси концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 [6]. Однако попытки нитрования сверхразветвленных полиглицидолов с применением серно-азотных смесей различных концентраций оказались безуспешными, так как в этом случае наблюдается образование побочных продуктов, а также частичное разрушение эфирных связей (C–O–C) полимеров. О протекании нежелательных процессов судили по интенсивному окрашиванию реакционной смеси в темно-бурый цвет.

Более «мягкой» нитрующей системой являются смеси, состоящие из азотной кислоты и уксусной кислоты или уксусного ангидрида [6]. Их часто применяют в тех случаях, когда действие системы оказывается слишком жестким и приводит к разрушению исходного соединения. Нитрующим агентом в этих системах является ацетилнитрат $\text{CH}_3\text{COONO}_2$. Уксусная кислота и уксусный ангидрид служат в качестве растворителей, а также связывают выделяющуюся в процессе нитрования воду.

В нашем случае применение для нитрования такой нитрующей системы является наиболее выгодным также и потому, что присутствие CH_3COOH позволяет проводить реакцию в гомогенных условиях, так как полиглицидол, нерастворимый в большинстве известных растворителей, хорошо растворяется в ней без образования ацетатов, что было доказано с помощью ИК-спектроскопии: на ИК-спектрах продуктов отсутствует полоса поглощения CH_3COO -групп (1720–1760 см⁻¹).

Для исключения локальных перегревов нитруемое соединение в нитрующую систему необходимо

вводить медленно [6], поэтому для проведения реакции готовили раствор полиглицидола в CH_3COOH и дозировали его по каплям, поддерживая заданную температуру реакции.

Для обеспечения безопасности процесс нитрования проводили в присутствии инертного растворителя — хлористого метилена (ХМ). Известно, что при использовании относительно невысокой концентрации HNO_3 в ХМ (не выше 25%) получается взрывобезопасная, но способная к эффективному нитрованию нитрующая система [7]. В растворе ХМ азотная кислота сохраняет свои свойства и практически не ионизируется даже при сильном разбавлении растворителем [8]. Применение ХМ не только обеспечивает необходимое теплоотведение, но и способствует ускорению процесса нитрования, так как образующийся в результате реакции полиглицидилнитрат (ПГН) хорошо в нем растворим.

Вместе с тем при проведении полимераналогичных превращений, в том числе нитрования, даже в «мягких» условиях, особенно в случае сверхразветвленных структур, возникает ряд вопросов: не

происходит ли деструкция фрагментов полимерной цепи или их сшивка, насколько полно протекает взаимодействие макромолекулы с низкомолекулярным агентом и т. п. Для ответа на эти вопросы необходимо установить строение как исходных макромолекул, так и их производных.

Определение структуры всех исследуемых соединений проводили с использованием ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. На рис. 1 приведены фрагменты 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC спектров исходного ПГ и синтезированных ПГН с различными значениями степени замещения гидроксильных групп на нитратные (на примере полиглицидола ПГ-1). На спектрах можно выделить определенные группы сигналов, соответствующие различным атомам углерода в ПГ и ПГН.

Анализ этих данных позволяет предположить, что макромолекулы ПГ и соответственно ПГН состоят из определенных типов звеньев (рис. 2).

На основании данных, полученных при обработке количественных ^{13}C ЯМР-спектров, в соответствии с подходом, описанным в [9], по соотношениям

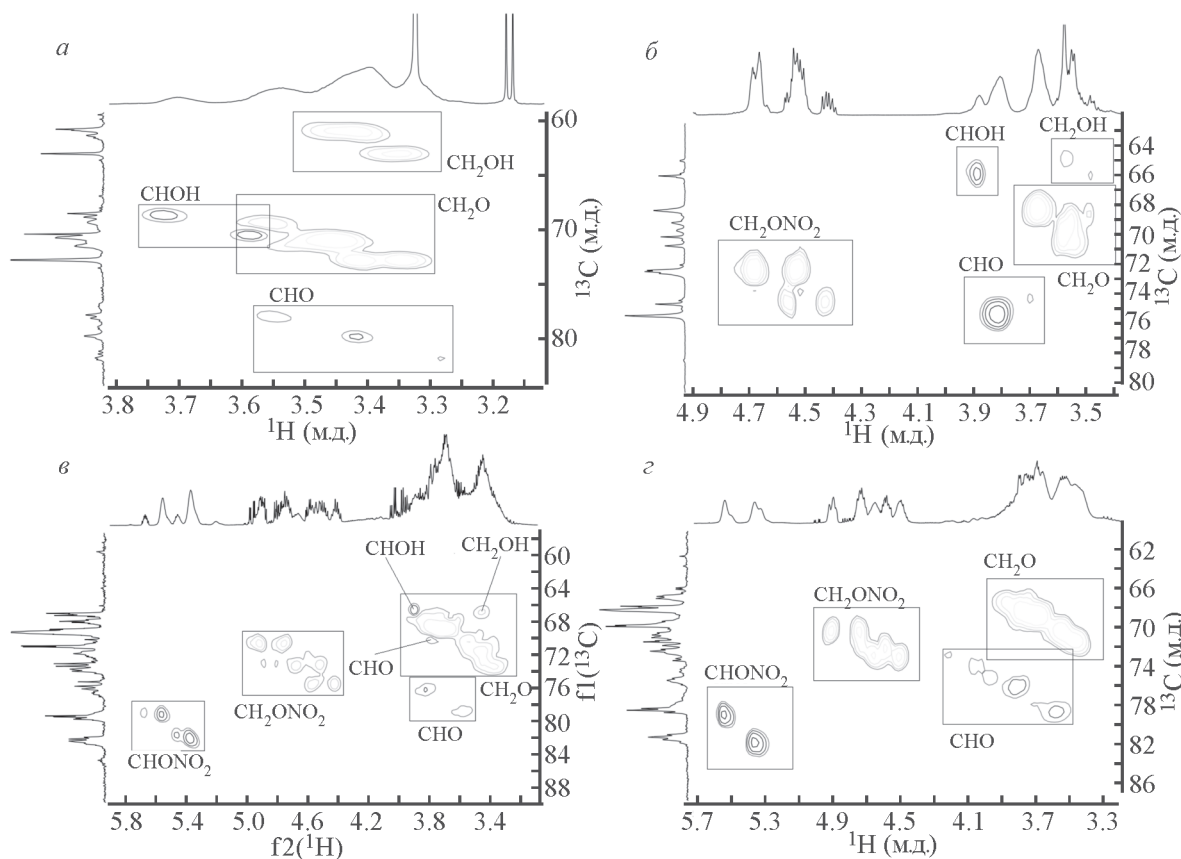


Рис. 1. Фрагменты 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC спектров полиглицидола (a) и полиглицидилнитратов с различной степенью замещения гидроксильных групп (б–д).

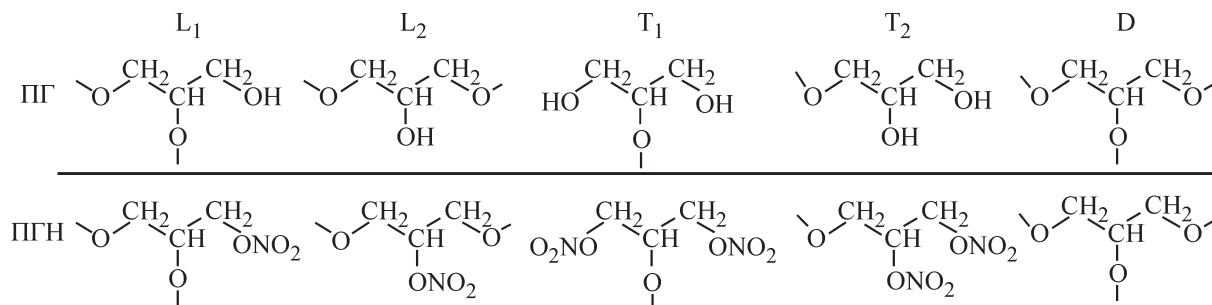


Рис. 2. Типы звеньев макромолекул полиглицидола и полиглицидилнитратов.

(1)–(4) были рассчитаны степень разветвленности DB , среднее число узлов ANB , а также относительное содержание С-атомов, связанных с функциональными группами в ПГ и ПГН, c_{OH} и c_{ONO_2} соответственно:

$$DB = \frac{T + D}{L + T + D}, \quad (1)$$

$$ANB = \frac{D}{L + D}, \quad (2)$$

$$c_{OH} = (CH_2OH)_{L_1} + (CHOH)_{L_2} + (CHOH)_{T_1} + (CH_2OH)_{T_1} + (CH_2OH)_{T_2}, \quad (3)$$

$$c_{ONO_2} = (CH_2ONO_2)_{L_1} + (CHONO_2)_{L_2} + (CHONO_2)_{T_1} + (CH_2ONO_2)_{T_1} + (CH_2ONO_2)_{T_2}, \quad (4)$$

где $L = (L_1 + L_2)$ — доля линейных звеньев (отн%); $T = (T_1 + T_2)$ — доля концевых звеньев (отн%); D — доля дендритных звеньев (отн%); c_{OH} — относительное содержание С-атомов, связанных с ОН-группами (отн%); c_{ONO_2} — относительное содержание С-атомов, связанных с ONO_2 -группами (отн%).

В табл. 2 приведены рассчитанные по соотношениям (1)–(4) данные для полиглицидола и полученных из него полиглицидилнитратов с различной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные (на примере полиглицидола ПГ-1).

Данные, представленные в табл. 2, показывают практически полное совпадение степеней разветвленности, среднего числа узлов и относи-

тельного содержания С-атомов, связанных с функциональными группами, для ПГ и ПГН и свидетельствуют о том, что при проведении нитрования в предлагаемых условиях отсутствует деструкция цепи полимера.

Количество ONO_2 -групп в полученных продуктах, т. е. степень замещения гидроксильных групп на нитратные, определяли не только по данным ЯМР-спектроскопии, а также с помощью анализа ИК-спектров и потенциометрического ферросульфатного титрования.

На рис. 3 приведены ИК-спектры исходного ПГ и ПГН с различной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные.

Таблица 2

Рассчитанные по данным ЯМР-спектроскопии структурные параметры исследуемых веществ

Образец	DB	ANB	c_{OH}	c_{ONO_2}	c^*	Степень замещения, %
			отн%			
ПГ-1	0.6	0.3	39	0	39	0
ПГН-1	0.6	0.3	22	18	40	45.0
ПГН-2	0.6	0.3	12	29	41	70.7
ПГН-3	0.6	0.3	4	37	40	90.2
ПГН-4	0.6	0.3	0	42	42	100

* $c = c_{OH} + c_{ONO_2}$.

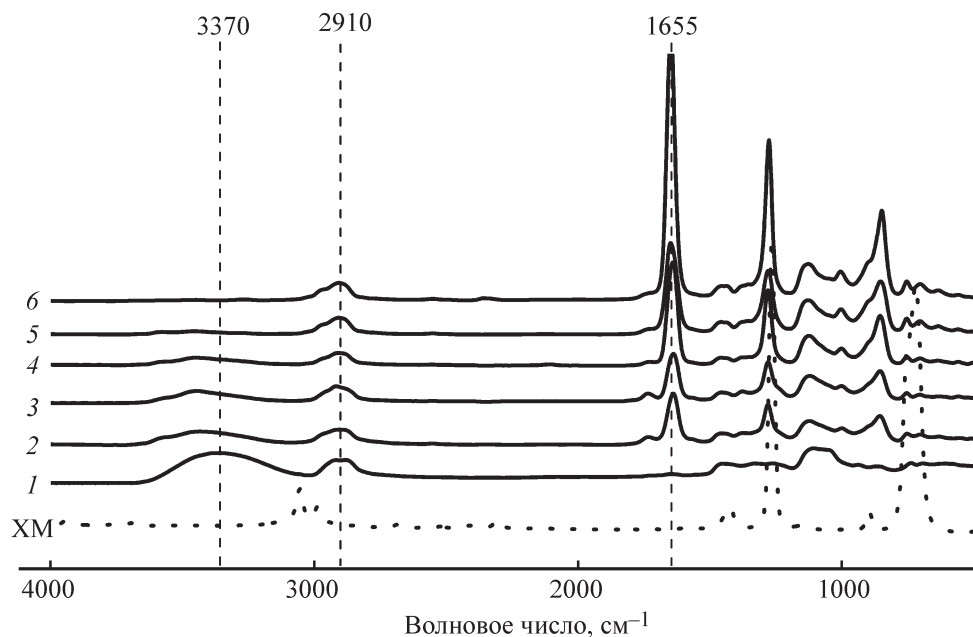


Рис. 3 ИК-спектры растворителя (XM), полиглицидола (1) и полиглицидолнитратов с различной степенью замещения (2–6) (капиллярные пленки на пластинах из KBr).
 γ (%): 2 — 40.8, 3 — 45.3, 4 — 62.6, 5 — 71.5, 6 — 100.

Из рис. 3 видно, что в спектре ПГН снижается интенсивность полос поглощения в области 3050–3600 см^{-1} , связанных с колебаниями OH-групп. При этом появляются полосы поглощения, связанные с колебаниями нитратных групп (1655, 1274, 843 см^{-1}). Для анализа использовали полосу поглощения валентных колебаний ONO_2 -групп с частотой 1655 см^{-1} , которую не перекрывают полосы поглощения XM. В то же время интенсивность полосы поглощения CH_2 -групп в области 2800–2950 см^{-1} при различном содержании ONO_2 -групп остается посто-

янной, поэтому ее использовали в качестве внутреннего стандарта. Так как полоса поглощения ONO_2 -групп представляет собой суперпозицию нескольких полос, для количественного анализа использовали не оптическую плотность, а интегральную интенсивность (площадь) полос поглощения.

Относительное количество ONO_2 -групп в полученных продуктах определяли, используя калибровочную кривую — зависимость приведенной площади полосы ONO_2 -групп, т. е. отношение площади полосы ONO_2 -групп с частотой 1655 см^{-1} к площади полосы CH_2 -групп с частотой 2910 см^{-1} , от концентрации ONO_2 -групп в растворе.

В табл. 3 приведены данные о степени замещения гидроксильных групп на нитратные в ПГ и ПГН (на примере полиглицидола ПГ-1), определенные различными методами.

Данные о степени замещения, полученные различными способами, совпадают (относительная ошибка определения менее 3%), что дополнительно свидетельствует об отсутствии деструкции при нитровании сверхразветвленных полиглицидолов.

В процессе исследования реакции нитрования сверхразветвленных полиглицидолов была изучена зависимость степени замещения γ гидроксильных групп в ПГ на нитратные от условий проведения реакции, т. е. модуля нитрования, количества уксусной кислоты и растворителя. Контроль за ходом реакции

Таблица 3

Степень замещения гидроксильных групп на нитратные в полиглицидоле, определенная различными методами

Образец	Степень замещения, %		
	ЯМР	ИК	ФС
ПГ-1	0	0	0
ПГН-1	45.0	44.9	45.3
ПГН-2	70.7	71.1	71.5
ПГН-3	90.2	90.1	90.5
ПГН-4	100	100	100

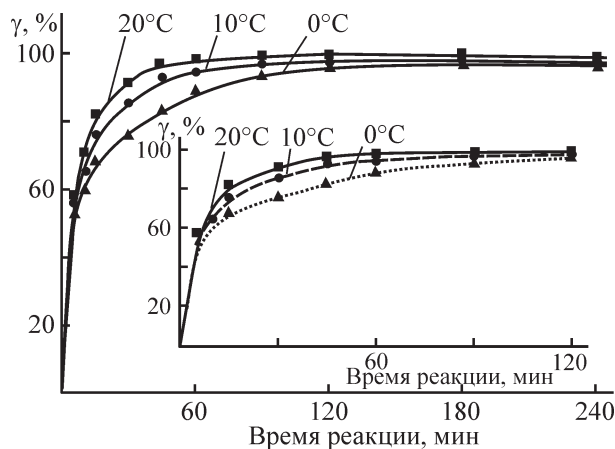


Рис. 4. Зависимость степени замещения от времени нитрования при различных температурах для полиглицидола ПГ-1.

ПГ: $\text{HNO}_3 = 1:9$, $\text{HNO}_3:\text{XМ} = 1:5$, $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3 = 1:2$.

осуществляли с помощью ИК-спектроскопии, поскольку этот метод анализа является более дешевым и менее трудоемким.

Было исследовано влияние температуры на скорость реакции нитрования ПГ. На рис. 4 представлена зависимость γ от времени проведения реакции при различных температурах для ПГ-1.

Как видно из графика, процесс нитрования ПГ-1 протекает быстро, уже через 15 мин степень замещения составляет 70–80%, при понижении температуры скорость реакции несколько снижается. Степень замещения 90% при 20°C достигается через 30 мин, при 10°C — через 60 мин, при 0°C — через 90 мин. Увеличение времени реакции до 120 мин и более не приводит к видимым изменениям. Поэтому дальнейшие исследования процесса нитрования проводили при 20°C.

В результате проведенных исследований было установлено, что на скорость нитрования большое влияние оказывает молекулярная масса используемого ПГ. На рис. 5 представлена зависимость γ для ПГ с различными молекулярными массами.

Из графика видно, что для ПГ с невысокими значениями молекулярных масс ($M_w < 3000$), хотя и полученными различными способами (полиглицидол ПГ-1 получен с помощью катионной полимеризации, полиглицидол ПГ-2 — с помощью анионной полимеризации), процесс нитрования протекает с большой скоростью и образуются продукты с высокими значениями γ . При увеличении молекулярной массы исходного ПГ в рассматриваемых условиях проведения реакции снижается не только скорость нитрования, но и максимальная величина γ .

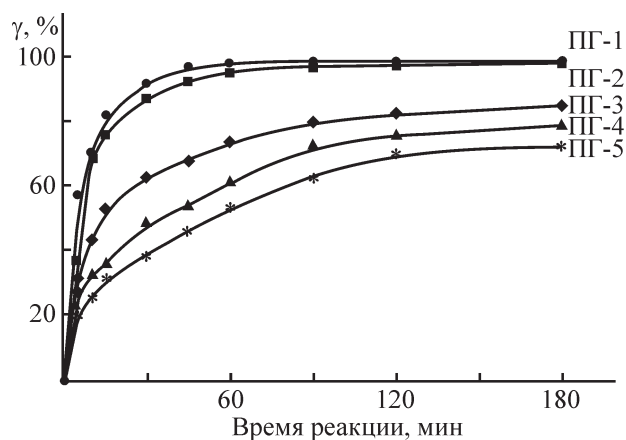


Рис. 5. Зависимость степени замещения от времени нитрования для полиглицидолов с различными молекулярными массами.

ПГ: $\text{HNO}_3 = 1:9$, $\text{HNO}_3:\text{XМ} = 1:5$, $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3 = 1:2$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Вероятнее всего, это объясняется тем, что реакционная способность функциональных групп макромолекул ПГ с высокой молекулярной массой отличается от таковой для низкомолекулярных аналогов, и причиной этого является цепочечная природа реагента с присущими ей конфигурационными, конформационными и прочими эффектами.

Известно [10], что для протекания реакции необходимо, чтобы функциональные группы макромолекулы, находящиеся не рядом по цепи, а разделенные другими звеньями, приблизились к молекулам низкомолекулярного реагента на определенное расстояние, т. е. чтобы реализовалась нужная конформация макромолекулы. Кроме того, процесс химического превращения макромолекулы одного типа в молекулу другого типа обязательно связан с изменением формы макромолекулы в растворе. После взаимодействия изменяется полярность функциональной группы, характер внутри- и межмолекулярных взаимодействий, потенциальные барьеры вращения и т. п., и вероятность образования конформации, необходимой для дальнейшего взаимодействия уменьшается. Конформация цепи, обеспечивающая доступность реагента в начале процесса, может уже больше не реализоваться, хотя реакционная способность непрореагировавших групп и не изменяется. И чем выше значение молекулярной массы, тем соответственно больше влияние конформационного эффекта.

Нитрование макромолекул протекает по наиболее близко расположенным ОН-группам, происходит образование продуктов с определенной γ , при этом создаются стерические затруднения, в результате которых реакция замедляется и вскоре останавлива-

ется, так как нитрующий агент не может проникнуть в глубь макромолекулы из-за сильных внутримолекулярных сил.

Было исследовано также влияние на величину γ количества HNO_3 , используемой для нитрования. Степень замещения зависит не только от начального состава реакционной смеси, но и от ее состава в конце нитрования, который в свою очередь зависит от количества воды, выделяющейся в реакции и разбавляющей смесь. Поэтому процесс нитрования соединений, содержащих большое количество гидроксильных групп, ведут при избытке нитрующей смеси. Например, для целлюлозы применяют модуль нитрования (отношение массового количества нитрующей смеси к массе целлюлозы) 30–50 [11], нитрование циклодекстринов, циклических аналогов целлюлозы, проводят при модуле 10–15 [12].

На рис. 6 приведена зависимость γ от модуля нитрования (M), т. е. соотношения HNO_3 :ПГ, для полиглицидолов с различными значениями молекулярных масс.

Из рис. 6 видно, что увеличение γ происходит до $M \approx 10$, когда начальная и конечная концентрации HNO_3 практически равны. Дальнейшее повышение M не приводит к значительным изменениям γ .

Поскольку нитрование ПГ осуществляется смесью уксусной и азотной кислот, было изучено влияние соотношения этих кислот на величину γ . На рис. 7 представлена зависимость γ от соотношения в нитрующей смеси азотной и уксусной кислот.

Уменьшение количества CH_3COOH по отношению к HNO_3 приводит к повышению γ , поскольку в этом

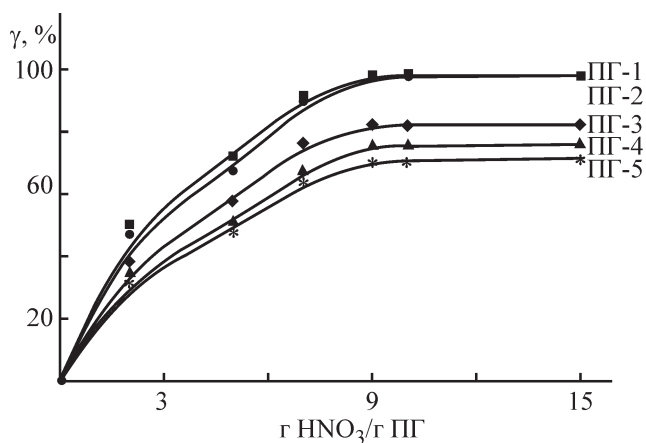


Рис. 6. Зависимость степени замещения от модуля нитрования M для полиглицидолов с различными молекулярными массами.
 HNO_3 : $\text{XM} = 1:5$, CH_3COOH : $\text{HNO}_3 = 1:2$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ ч.

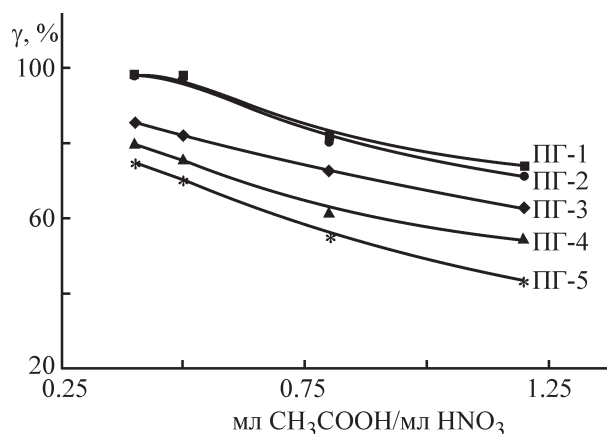


Рис. 7. Зависимость степени замещения от соотношения CH_3COOH и HNO_3 (по объему) для полиглицидолов с различными молекулярными массами.

$\text{ПГ}:\text{HNO}_3 = 1:9$, HNO_3 : $\text{XM} = 1:5$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ ч.

случае разбавление HNO_3 происходит в меньшей степени, и ее концентрация в смеси по отношению к ПГ увеличивается. Оптимальным является соотношение (по объему) $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3 = 1:2$, так как при большем разбавлении HNO_3 уксусной кислотой степень замещения снижается, а уменьшение количества CH_3COOH в системе приводит к тому, что ПГ не может быть полностью растворен, и образуется гетерогенная среда.

В присутствии водоотнимающих средств удается получить ПГН со степенью замещения 99–100% для всех рассматриваемых ПГ, однако процесс нитрования ПГ с высокой молекулярной массой, напри-

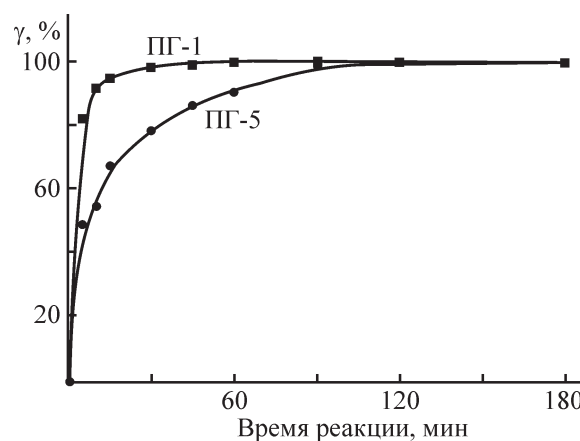


Рис. 8. Зависимость степени замещения от времени нитрования для полиглицидолов с различными молекулярными массами.
 $\text{ПГ}:\text{HNO}_3 = 1:9$, HNO_3 : $\text{XM} = 1:5$, $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3 = 1:2$, $\text{ПГ}:(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} = 1:1$, $T = 20^\circ\text{C}$.

мер полиглицидола ПГ-5 ($M_w = 9400$), протекает с меньшей скоростью по сравнению с образцами ПГ, молекулярная масса которых ниже, например полиглицидола ПГ-1 ($M_w = 2300$) (рис. 8).

Было установлено также, что полиглицидол ПГ-6 с $M_w > 100\,000$ не растворяется в CH_3COOH , и создать условия для проведения реакции нитрования в гомогенных условиях невозможно.

Выводы

В результате исследования процесса нитрования сверхразветвленных полиглицидолов — влияния температуры и времени реакции, модуля нитрования, соотношения азотной и уксусной кислот на относительное количество нитратных групп в макромолекулах сверхразветвленных полиглицидолов с различными молекулярными массами — найдено, что оптимальной температурой процесса является 20°C , а увеличение модуля нитрования свыше 10 не приводит к видимым изменениям степени замещения гидроксильных групп в полиглицидоле на нитратные. Оптимальное соотношение (по объему) $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3 = 1:2$, так как при уменьшении количества CH_3COOH реакционная среда становится гетерогенной из-за ограниченного растворения в ней исходного полиглицидола, а увеличение количества CH_3COOH , т. е. уменьшение концентрации в системе HNO_3 , приводит к снижению степени замещения. Установлено также, что молекулярная масса полиглицидола оказывает значительное влияние на протекание процесса нитрования: при увеличении молекулярной массы скорость нитрования снижается.

Результаты проведенного исследования позволяют подобрать оптимальные условия для получения полиглицидилнитратов с заданной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные. Например, для получения из исходного полиглицидола ПГ-5 ($M_n = 5700$, $M_w = 9400$) полиглицидилнитрата со степенью замещения 50% процесс нитрования нужно проводить при $M = 6$ в течение 2 ч, для получения полиглицидилнитрата со степенью замещения 70% необходимо использовать $M = 9$ и время реакции увеличить до 3 ч, для получения полностью нитрованного полиглицидилнитрата (степень замещения 100%) необходимо использовать водоотнимающие средства (уксусный ангидрид или P_2O_5).

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИНЭОС РАН за предоставленные полимеры.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института проблем химической физики РАН 0089-2014-0126 и программы фундаментальных исследований Президиума академии наук № 56.

Список литературы

- [1] Музафаров А. М., Ребров Е. А. // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42С. № 11. С. 2015–2041 [Muzafarov A. M., Rebrov A. E. // Polym. Sci. Ser. C. 2000. V. 42. N 1. P. 55–77].
- [2] Tokar R., Kubisa P., Penczek S., Dworak A. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 320–322.
- [3] Баранов О. В., Истратов В. В., Сюбаева В. Т., Васнев В. А., Измайлов Б. А., Гаркуша О. Г. // Пласт. массы. 2007. № 8. С. 27–32.
- [4] Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1974. 408 с.
- [5] Грибов Е. А., Черкасский А. А., Баврина Ю. П., Стерлина Л. И. // Завод. лаб. 1980. Т. 46. № 7. С. 595–596.
- [6] Топчиев А. В. Нитрование углеводов и других органических соединений. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 488 с.
- [7] Пат. 2147577 РФ (опубл. 1998). Способ получения N-(2-нитроксиэтил)никотинамида.
- [8] Коваленко В.И., Сопин В.Ф., Храповский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы. М.: Наука, 2005. 213 с.
- [9] Zhang Z., Wang G., Luo N., Fan W., Fan X., Tian W., Zhang W., Bai Y., Zhu X. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 1–8.
- [10] Plate N. A., Litmanovich A. D., Noah O. V. Macromolecular reactions. New York; Brisbane; Toronto; Singapore: John Wiley and Sons Chichester, 1997. 438 p.
- [11] Роговин З. А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. 520 с.
- [12] Михайлов Ю. М., Романова Л. Б., Тарасов А. Е., Рахимова М. А., Даровских А. В., Барина Л. С. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 7. С. 1049–1054 [Mikhailov Yu. M., Romanova L. B., Tarasov A. E., Rakhimova M. A., Darovskikh A. V., Barinova L. S. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 7. P. 1218–1222].