

УДК 661.728.86

К ВОПРОСУ НИТРОВАНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Корчагина А.А.

ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Бийск, e-mail: yakusheva89_21.ru@mail.ru

Настоящая статья посвящена проблеме получения новых видов нитратов целлюлозы, предназначенных для использования в нетрадиционных наукоемких областях. В качестве перспективного источника для получения нитратов целлюлозы с лимитированным содержанием примесей рассматривается уникальный нанопродукт – бактериальная целлюлоза, синтезируемая бактериями в статических условиях на поверхности питательной среды в виде геля-пленки и в динамических условиях в глубине питательной среды в виде нитей. Молекулярная и полимерная структура бактериальной целлюлозы соответствует целлюлозе, выделенной из вегетативных частей растений, но при этом бактериальная целлюлоза выгодно отличается от целлюлозы растений высокой химической чистотой: отсутствием примесей лигнина, гемицеллюлоз и других нецеллюлозных компонентов. В работе представлены сведения о фактах получения зарубежными исследователями нитратов целлюлозы на основе бактериальной целлюлозы, полученной с использованием продуцента *Acetobacter xylinum*. Показана принципиальная возможность получения нитратов целлюлозы на основе бактериальной целлюлозы, синтезированной на синтетической питательной симбиотической культуре *Medusomyces gisevii*. Подняты проблемы, связанные с подготовкой исходной бактериальной целлюлозы перед нитрованием, обоснована необходимость более глубокого изучения морфологической структуры целлюлозы и размеров волокон, а также подробного изучения влияния условий нитрования на физико-химические характеристики получаемых продуктов.

Ключевые слова: симбиотическая культура *Medusomyces gisevii* Sa-12, бактериальная целлюлоза, нитраты бактериальной целлюлозы

BACTERIAL CELLULOSE NITRATION REVISITED

Korchagina A.A.

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk, e-mail: yakusheva89_21.ru@mail.ru

This paper is concerned with the problem of synthesizing new cellulose nitrate types intended for use in unconventional science-driven sectors. The unique nanoprodukt, bacterial cellulose, being synthesized by bacteria under steady-state conditions on the nutrient broth surface in the form of gel-film and under dynamic conditions in the deep nutrient broth in the form of threads is regarded as a promising source of cellulose nitrates with a limited content of impurities. The molecular and polymeric structures of bacterial cellulose are equivalent to cellulose isolated from the vegetative plant parts, but with that bacterial cellulose favorably distinguishes itself from plant cellulose by a high chemical purity: no lignin and hemicellulose impurities or other non-cellulosics. This study provides information on the cellulose nitrate synthesis by overseas researchers from bacterial cellulose produced by *Acetobacter xylinum*. A conceptual possibility is shown for the obtention of cellulose nitrates from bacterial cellulose synthesized on a synthetic, nutrient symbiotic *Medusomyces gisevii* culture. Concerns are raised regarding the preparation of the starting bacterial cellulose prior to nitration and the necessity is justified for a more in-depth investigation of the effect of the nitration conditions on physicochemical properties of the resultant products.

Keywords: symbiotic *Medusomyces gisevii* Sa-12 culture, bacterial cellulose, bacterial cellulose nitrates

В последнее десятилетие новые виды нитратов целлюлозы (НЦ) и материалы на их основе приобретают возрастающее значение, поскольку уникальные свойства НЦ позволяют применять их в нетрадиционных наукоемких областях: для изготовления детекторов ионизирующих излучений, оптических прозрачных пленок, биологических индикаторов, полупроницаемых мембран, селективных сорбентов и др. [1, 2].

НЦ высокой степени чистоты с лимитированным содержанием микропримесей используются в составах для склейки изделий и элементов электронной техники, нитролаков специального назначения, в которых в качестве связующего выступает раствор НЦ в смеси комбинированных растворителей [3]. Применение клеев ускоряет и упро-

щает процесс сборки различных элементов, обеспечивает надежность и долговечность, улучшает качество и внешний вид изделий. Качество клеящих композиций для электронной техники зависит от химической чистоты и параметров вязкости НЦ.

Целью данной работы является анализ зарубежных и отечественных исследований по возможности получения новых видов НЦ с лимитированным содержанием микропримесей на основе уникального нанопродукта – бактериальной целлюлозы (БЦ).

Ранее производство НЦ специальных марок осуществляло единичное предприятие, но в связи с закрытием ряда специальных производств и сокращением объемов выпуска промышленных марок НЦ на предприятиях химической и лакокрасочной

промышленности [4] в настоящее время актуальной задачей является целенаправленный синтез новых видов НЦ гражданского и оборонного назначения со специальными характеристиками, не уступающими зарубежным аналогам США «RCA» и «Pikcher Tjub Divirhl». Содержание микропримесей металлов (Fe, Ni, Co) в особо чистых НЦ для электронной техники должно быть не более 0,001 %, а Cu – не более 0,0001 %. В таблице приведены характеристики новых видов НЦ для электронной техники [3, 4].

Для достижения указанных выше характеристик НЦ необходимо использовать высококачественную целлюлозу. Известно, что хлопковая целлюлоза является лидером среди всех источников, однако Россия испытывает острый дефицит этого сырья. Второй источник – древесная целлюлоза, предназначенная для новых видов НЦ, в настоящее время не производится [5]. Третий источник – лен-долгунец, занимающий промежуточное положение между хлопковой и древесной целлюлозой, является весьма перспективным решением дефицита источников для получения качественной целлюлозы [6, 7]. Ведется поиск новых легко-возобновляемых источников целлюлозы: в России это пенька [8, 9], плодовые оболочки овса [10, 11], мискантус [12], солома льна-межеумка [13], за рубежом: древесные опилки [14], эспарто [15, 16] и др. Но при нитровании образцов целлюлозы из нетрадиционных целлюлозосодержащих источников сырья в целевых НЦ присутствует остаточное количество низконитрованных нецеллюлозных примесей, которые невозможно удалить даже в условиях стабилизации. Данные о наличии микропримесей металлов в НЦ из нетрадиционных источников сырья отсутствуют. Очевидно, что попытки более тщательной очистки нетрадиционной целлюлозы перед нитрованием приведут к значительному снижению ее выхода.

Но не только химическая чистота целлюлозы определяет ее высокую реакционную

способность к этерификации. По мнению многих авторов [3, 17], именно природная морфология целлюлозного волокна, а также молекулярная и надмолекулярная структура целлюлозы определяют свойства и структурные особенности НЦ. В работе [3] установлены критерии пригодности исходного сырья для получения новых видов НЦ: массовая доля α -целлюлозы – не менее 98,3 %, степень кристалличности – не менее 77 %, массовая доля золы – не более 0,12 %. В связи с этим для получения НЦ с лимитированным содержанием примесей необходимы принципиально новые источники сырья, отличающиеся высокой химической чистотой, молекулярно-структурной однородностью, непревзойденными прочностными характеристиками, хорошими сорбционными свойствами, высокой степенью кристалличности и полимеризации.

В качестве такого источника в настоящее время рассматривается уникальный нанопродукт – БЦ, синтезируемая бактериями в статических условиях на поверхности питательной среды в виде геля-пленки и в динамических условиях в глубине питательной среды в виде нитей [18]. Молекулярная и полимерная структура БЦ соответствует целлюлозе, выделенной из вегетативных частей растений, но при этом БЦ выгодно отличается от целлюлозы растений высокой химической чистотой: отсутствием примесей лигнина, гемицеллюлоз и других нецеллюлозных компонентов. Волокнистая структура БЦ отличается от растительной целлюлозы и состоит из микрофибрилл, которые имеют лентоподобную структуру с толщиной около 3–4 нм, шириной от 50 нм до 80 нм и длиной волокна от 1 мкм до 9 мкм [19]. Однако в литературе отсутствует полная информация о качественных характеристиках и способах получения НЦ нитрованием образцов БЦ, кроме теоретического обоснования возможности получения НЦ из БЦ [5] и единичных экспериментальных результатов исследования на эту тему [20–22].

Характеристики новых видов НЦ (N = 11,8–12,2 %) для электронной техники [3]

Вид НЦ	Вязкость, $\cdot 10^{-3}$ Па·с	Средняя СП	Растворимость, %		Массовая доля металлов*, %	
			в этиловом спирте, не более	в комбинированном растворителе	Fe·10 ⁻³	Cu·10 ⁻³
Аналог № 21Д	9,7	250	2,5	100	0,6	1,0
Аналог № 609Д	13,0	–	–	–	1,0	1,0
Аналог № 12МЕ	51,0	450	2,7	100	0,18	0,13

Примечание: СП – степень полимеризации, * – содержание металлов Ni и Co, не более 0,001 %.

Авторами работы [20] изучен процесс «твердофазного нитрования» БЦ (выращенной с продуцентом *Acetobacter xylinum*) с использованием концентрированной азотной кислоты в дихлорметане при температуре 4 °С с варьированием состава нитрующей смеси и продолжительности нитрования. Перед нитрованием БЦ была измельчена в гомогенизаторе и лиофилизирована, продукты нитрования контролировали по массовой доле азота методом элементного анализа. Авторы фиксировали качественное изменение степени кристалличности нитратов БЦ (НБЦ) в процессе твердофазного нитрования. Выявлено, что с ростом степени замещения (СЗ) степень кристалличности НБЦ снижается и приближается к нулю при СЗ, равной 2,73. Методом ¹³С ЯМР-спектроскопии исследователями доказано, что при нитровании БЦ в первую очередь происходит замещение атома Н- на NO₂ группу у С6, далее у С2, и только в случае получения тринитрата целлюлозы следует замещение у С3. Основные характеристики спектральных изменений при увеличении СЗ для НБЦ хорошо согласуются с данными для НЦ из хлопковой целлюлозы. Приведено фото растровой электронной микроскопии НБЦ. Отсутствуют вязкостные характеристики и данные по растворимости НБЦ, потому что навеска для нитрования всего 0,25 г.

В работах [21, 22] проведены исследования по нитрованию БЦ, выращенной с использованием продуцента *Acetobacter xylinum*, высушенной при 80 °С и измельченной особым образом. Нитрование проводили в гетерогенных условиях с использованием серно-азотной кислотной смеси и при изменении соотношения компонентов нитрующей смеси, температуры и продолжительности нитрования. Массовую долю азота в НБЦ определяли методом элементного анализа. В результате проведенных исследований установлены условия нитрования для получения НБЦ с высокой СЗ, равной 2,85: соотношение серная кислота : азотная кислота – 3:1, массовая доля воды в нитрующей смеси – 8%, температура 30 °С, продолжительность 30 мин. Методом растровой электронной микроскопии показано, что нитрование компактно и параллельно расположенных волокон приводит к их дезорганизации, образуя множество неупорядоченных нитратцеллюлозных волокон. Анализ ИК-спектров НБЦ свидетельствует о наличии характеристических частот, соответствующих колебаниям нитрогрупп. Диаграмма дифракции указывает на уменьшение кристаллической и увеличение аморфной области в НБЦ в сравнении с БЦ. Термогравиметрическая кривая

образцов НБЦ иллюстрирует один узкий экзотермический пик и высокую температуру интенсивного разложения 202 °С, что свидетельствует о высокой степени чистоты синтезированных НБЦ. К сожалению, в статье отсутствуют вязкостные характеристики и данные по растворимости НБЦ.

Подобного рода исследования в России только начинают свое развитие. В связи с вышеизложенной идеей необходимости соответствия целлюлозы для получения новых видов НЦ БЦ является сложнейшим объектом исследования, несмотря на ее химическую чистоту и высокую степень кристалличности. Отсутствуют технологии подготовки БЦ к нитрованию, также невозможно применить к БЦ технологические приемы разволокнения целлюлозы аналогично растительным образцам [17]. Без решения указанных проблем гарантировать качество ключевого процесса нитрования и качество получаемых НЦ затруднительно.

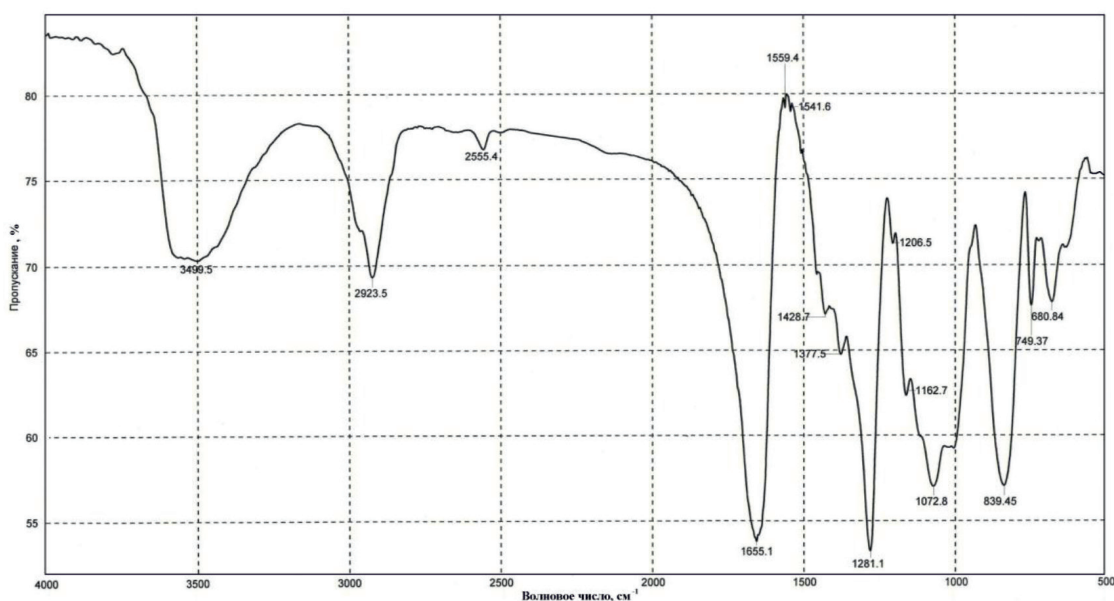
В ИПХЭТ СО РАН разработан способ биосинтеза БЦ (с помощью симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12), получены опытные партии БЦ в лабораторном реакторе объемом 16 л на ферментативных гидролизатах, полученных из нетрадиционного легковозобновляемого растительного сырья – плодовых оболочек овса [23, 24]. В результате определения физико-химических свойств БЦ установлено, что массовая доля α-целлюлозы составляет около 100%, степень полимеризации находится в диапазоне 1000–4000, массовая доля золы не более 0,14%. Рентгенографические исследования, проведенные в Петрозаводском государственном университете, показали, что степень кристалличности образцов БЦ высокая и составляет 89–95%, кроме того преимущественное содержание триклинной фазы – Ia [25].

Первые опыты по нитрованию БЦ показали принципиальную возможность получения НБЦ с полной характеристикой основных свойств эфира, а также обозначили проблему, связанную с подготовкой исходного сырья. В частности, в работе [26] представлено получение НБЦ со СЗ 2,08. Высушенный на воздухе образец БЦ, после измельчения в ромбовидную сечку размером 3х5 мм, был пронитрован промышленной серно-азотной кислотной смесью с массовой долей воды 14%. Стабилизация осуществлялась путем последовательной высокотемпературной обработки НБЦ в кислой, щелочной и нейтральной средах при постоянном перемешивании. Установлено, что выход НБЦ – 150% (в пересчете на исходную целлюлозу), растворимость

НБЦ в ацетоне составляет 100%. Определены основные характеристики: СЗ – 2,08 (ферросульфатным методом), вязкость – 2035 сП (вискозиметрическим методом), растворимость в спиртоэфирной смеси – 13% (методом взвешивания нерастворившегося остатка).

В работе [27] для получения НЦ использовался образец БЦ со степенью полимеризации 4200 и высушенный лиофильной сушкой (ООО «Технология-Стандарт», г. Барнаул). Получение и стабилизацию вели в условиях, аналогичных работе [21]. Выход НБЦ составил 158%, растворимость в ацетоне – 100%. В результате анализа основных свойств НБЦ выявлено, что СЗ равна 2,0, вязкость – 916 сП, растворимость в спиртоэфирной смеси – 47%. Структура НБЦ была подтверждена методом ИК-спектроскопии (рисунок). ИК-спектр образца НБЦ регистрировали на спектрометре «Инфралюм-801» (Россия) в диапазоне частот 4000–500 см^{-1} . Для съемки спектра прессовали таблетку в бромиде калия в соотношении НБЦ:КВг = 1:150.

соответствуют полосе поглощения около 2555 см^{-1} . Интенсивная полоса в области 1655 см^{-1} отвечает за колебания $\nu_a(\text{NO}_2)$ нитратных групп. Полоса поглощения при 1429 см^{-1} относится к ножничному колебанию CH_2 -групп. В спектре НБЦ в области 1200–1500 см^{-1} присутствуют полосы поглощения около 1378 см^{-1} и 1281 см^{-1} . Полоса при 1378 см^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям CH -групп в группах CH_2ONO_2 , полоса при 1281 см^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям групп NO_2 . Полоса поглощения в области 1163 см^{-1} характеризуется валентными колебаниями гликозидной связи. В области 1000–1100 см^{-1} присутствует полоса поглощения около 1073 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связей $\text{C}-\text{O}$, соединяющих пиранозные циклы. В спектре НБЦ проявляется ряд полос, обусловленных поглощением нитратных групп, около 840, 750 и 680 см^{-1} . Эти полосы относятся соответственно к валентным колебаниям $\text{N}-\text{O}$, внеплоскостным маятниковым колебаниям NO_2 и к плоскостным деформационным колебаниям NO_2 [28].



ИК-спектр НБЦ

Из рисунка видно, что в ИК-спектре образца НБЦ в области 3700–3200 см^{-1} присутствуют пики валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в виде широкой полосы сложного контура, что свидетельствует о неполном замещении НБЦ. Полоса поглощения около 2924 см^{-1} отвечает за валентные колебания CH -групп. Валентные колебания нитратных групп

Таким образом, в результате проведенного анализа можно сделать вывод, что БЦ, благодаря своим уникальным свойствам, в настоящее время является одним из перспективных источников сырья для получения новых видов НЦ с лимитированным содержанием микропримесей. Однако трудности, связанные с подготовкой исходной

БЦ для нитрования, требуют более детального рассмотрения. В частности, возможно, необходимы дополнительные исследования морфологической структуры высушенной БЦ, аналогично работе [29], для описания структурно-размерных характеристик волокон целлюлозы и прогноза успешного нитрования. Кроме того, не следует исключать подробное изучение влияния условий нитрования: состава кислотной смеси, модуля, температуры и продолжительности на физико-химические характеристики НБЦ с учетом структуры исходной БЦ, поскольку описаны примеры, что в составе БЦ могут быть 2 алломорфа [30], которые нитруются с различной скоростью [20].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-19-01054).

Список литературы

1. Создание системы управления процессами формирования свойств нитратов целлюлозы / З.Т. Валишина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 14. – С. 97–100.
2. Исследование структуры модифицированных нитратов целлюлозы 2,4,6-тринитропиридин-N-оксидом / А.А. Александров [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 18. – С. 35–37.
3. Структура и свойства новых типов азотнокислых эфиров целлюлозы / З.Т. Валишина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 281–290.
4. Структура и свойства азотнокислых эфиров целлюлозы для ЭВП / З.Т. Валишина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 17. – С. 25–28.
5. Шипина О.Т., Валишина З.Т., Косточко А.В. Рентгенодифракционный анализ различных видов целлюлозы // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 7. – С. 166–170.
6. Модификация структуры и свойств целлюлозы / А.Е. Голубев, В.А. Петров, З.Т. Валишина, О.Т. Шипина – Казань: Изд-во Казанского национального исследовательского технологического университета, 2016. – 285 с.
7. Лен в пороховой промышленности. Научное издание, доп. и перер. / под ред. С.И. Григорова. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2015. – 348 с.
8. Высококачественная целлюлоза из волокна пеньки и управление процессом ее получения / А.Е. Голубев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 24. – С. 77–81.
9. Исследование свойств азотнокислых эфиров целлюлозы на основе пеньковой целлюлозы / З.Т. Валишина [и др.] // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 18. – С. 65–68.
10. Якушева А.А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8–2. – С. 360–364.
11. Корчагина А.А. К вопросу технологии нитрования целлюлозы из альтернативного сырья // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 2. – С. 62–68.
12. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Nitric acid preparation of cellulose from miscanthus as a nitrocellulose precursor // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – Vol. 64, № 12. – P. 2949–2953.
13. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Cellulose nitrates from intermediate flax straw // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – № 12. – Vol. 65, № 12. – P. 2920–2924.
14. Adekunle I.M. Production of cellulose nitrate polymer from sawdust // Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 7(3). – P. 709–716.
15. Trache D., Khimeche K., Mouloud A. Synthesis and characterization of nitrocellulose microcrystalline from esparto grass // 43rd Int. Annual Conference of ICT (Germany, Karlsruhe 26–29 June 2012 g.) – 2012. – P. 90.
16. Trache D., Khimeche K., Mezroua A., Benziene M. Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from alfa grass fibres and its thermal stability // Therm Anal Calorim. – 2016. – Vol. 124 (3). – P. 1485–1496.
17. Совершенствование технологий разволокнения, агрегирования и кондиционирования целлюлозных материалов / Ф.Т. Юсупов [и др.] // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 6. – С. 76–78.
18. Гладышева Е.К. Бактериальная целлюлоза – перспективный наноматериал для оборонной отрасли // Материалы и технологии XXI века: доклады IV Всерос. научно-практ. конф. молодых ученых и специалистов. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – С. 8–14.
19. Lee K.-Y., Buldum G., Mantalaris A., Bismarck A. More than meets the eye in bacterial cellulose: boisynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites // Macromolecular Bioscience. – 2014. – № 6. – P. 10–32.
20. Hiroyuki Yamamoto, Fumitaka Horii, Asako Hirai. Structural studies of bacterial cellulose through the solid-phase nitration and acetylation by CP/MAS 13C NMR spectroscopy // Cellulose. – 2006. – № 13. – P. 327–342.
21. Dong-Ping Sun, Bo Ma, Chun-Lin Zhu, Chang-Sheng Liu, Jia-Zhi Yang. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose // Journal of Energetic Materials. – 2010. – № 28. – P. 85–97.
22. Peters G., Endsor R., Hamid J., Claridge R., Arber A., Dennis C. Nitration of Bacterial Cellulose // Proc. of 5th Int. Nitrocellulose Symposium (Switzerland, Spiez, 17–18 April 2012 g.) – 2012. – P. 40.
23. Гладышева Е.К., Скиба Е.А. Биосинтез бактериальной целлюлозы на ферментативном гидролизате технической целлюлозы из плодовых оболочек овса // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – Т. 7, № 1. – С. 140–146.
24. Гладышева Е.К. Исследование физико-химических свойств бактериальной целлюлозы, продуцируемой культурой *Medusomyces gisevii* // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 5–1. – С. 53–57.
25. Гладышева Е.К., Алешина Л.А., Скиба Е.А., Будаева В.В. Исследование структуры бактериальной целлюлозы методом рентгеноструктурного анализа // Материалы Второй Всерос. научно-практ. интернет-конф. с международным участием (Карелия, Россия, 6–7 октября 2016 г.). – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2016. – С. 132–136.
26. Гладышева Е.К., Гисматулина Ю.А., Денисова М.Н., Будаева В.В. Получение нитратов на основе бактериальной целлюлозы // Материалы и технологии XXI века: доклады IV Всерос. научно-практ. конф. молодых ученых и специалистов. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – С. 149–154.
27. Гладышева Е.К., Гисматулина Ю.А., Будаева В.В. Альтернативный источник сырья для синтеза нитратов целлюлозы / Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов: материалы 6-ой Всерос. научно-техн. конф. молодых ученых 15–16 сентября 2016 г. – Бийск: Изд-во РОАК ООП «Общероссийское литературное сообщество», 2016. – С. 56–60.
28. Применение нового метода анализа морфологической структуры при получении высококачественных порошковых целлюлоз и азотнокислых материалов / А.А. Саешин [и др.] // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 7. – С. 71–73.
29. Бактериальная целлюлоза, синтезируемая *Glucanacetobacter hansenii*, для использования в медицине / Т.И. Громова [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2017. – Т. 53, № 1. – С. 69–75.
30. Спектральное исследование целлюлозы и нитратов целлюлозы / Ю.М. Михайлов [и др.] // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2010. – № 1. – С. 52–62.