

Научная статья
УДК 662.231.39
DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-38-49>



Синтез наноструктурированных нитратов бактериальной целлюлозы

Ю.А. Гисматулина✉, А.А. Корчагина, В.В. Будаева

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск, Российская Федерация

Аннотация. Работа посвящена исследованию синтеза нитратов целлюлозы из бактериальной целлюлозы. Бактериальная целлюлоза характеризуется высокой степенью полимеризации – 4600. Методом растровой электронной микроскопии установлено, что ее структура представляет собой плотную сетку наноразмерных микрофибрилл. Методом ИК-спектроскопии показаны функциональные группы, соответствующие природной целлюлозе. Путем обработки бактериальной целлюлозы промышленной серно-азотной кислотной смесью с содержанием азотной кислоты 47–52% и серной кислоты 34–38% получены с выходом 156–159% образцы наноструктурированных нитратов бактериальной целлюлозы, полностью растворимые в ацетоне, что подтверждает получение именно азотнокислых эфиров целлюлозы. Нитраты целлюлозы по функциональным свойствам близки: массовая доля азота – 11,65–11,78%, вязкость – 963–1282 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 12,9–14,1%. Методом растровой электронной микроскопии показано, что нитрование бактериальной целлюлозы приводит к дезорганизации плотной сетки микрофибрилл. Подтверждение получения азотнокислых эфиров целлюлозы установлено методом ИК-спектроскопии по наличию функциональных нитрогрупп. Методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализов показана высокая чистота синтезированных образцов. Оригинальность результатов заключается в сравнительном анализе свойств нитратов целлюлозы, синтезированных на основе бактериальной целлюлозы, полученной разными способами предварительной подготовки; в использовании кислотных смесей различного состава и отличных от применяемых в мировой науке условий нитрования. Представленные результаты обосновывают целесообразность использования наноструктурированной бактериальной целлюлозы в качестве прекурсора нитратов целлюлозы, применяемых в новых высокотехнологичных материалах, наукоемких областях, отличных от областей применения нитратов целлюлозы из растительной целлюлозы.

Ключевые слова: наноструктурированная бактериальная целлюлоза, синтез, стабилизация, серно-азотная кислотная смесь, наноструктурированные нитраты целлюлозы, морфология поверхности

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00120, <https://rscf.ru/project/22-73-00120/>.

Для цитирования: Гисматулина Ю.А., Корчагина А.А., Будаева В.В. Синтез наноструктурированных нитратов бактериальной целлюлозы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 1. С. 38–49. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-38-49>.

PHYSICOCHEMICAL BIOLOGY

Original article

Synthesis of nanostructured bacterial nitrocellulose

Yuliya A. Gismatulina✉, Anna A. Korchagina, Vera V. Budaeva

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the SB RAS, Biysk, Russian Federation

Abstract. This work investigates an approach to the synthesis of nitrocellulose from bacterial cellulose. Bacterial cellulose demonstrates a high polymerization degree of 4600 and, according to SEM, consists of a dense network of nanosized microfibrils. IR spectroscopy identified functional groups corresponding to natural cellulose. Samples of nanostructured bacterial nitrocellulose were obtained in 156–159% yield by treating bacterial cellulose with an industrial mixture of 47–52% nitric acid and 34–38% sulfuric acid. The obtained samples proved to be completely soluble in acetone, which confirmed the formation of nitric acid cellulose ethers. The samples were found to have similar functional properties: the mass nitrogen fraction of 11.65–11.78%; the viscosity of 963–1282 mPa·s; the solubility in an alcohol-ether mixture of 12.9–14.1%. The conducted SEM analysis showed that nitration of bacterial cellulose leads to disorganization of the dense network of microfibrils. The production of nitric acid cellulose ethers was established by IR spectroscopy according to the presence of functional nitro groups. The methods of thermogravimetric and differential thermal analysis confirmed the high purity of the synthesized materials. The novelty of the conducted study lies in a comparative analysis of the properties of nitrocellulose samples synthesized

from bacterial cellulose using different pre-treatment methods, as well as in the application of acid mixtures and nitration conditions different from those reported in literature. The obtained results indicate the feasibility of using nanostructured bacterial cellulose as a precursor of novel nitrocellulose materials for application in knowledge-intensive fields and as an alternative to nitrocellulose obtained from plant cellulose.

Keywords: nanostructured bacterial cellulose, synthesis, stabilization, sulfuric and nitric acid mixture, nanostructured nitrocellulose, surface morphology

Funding. The study was supported by the Russian Science Foundation grant no. 22-73-00120, <https://rscf.ru/project/22-73-00120/>.

For citation: Gismatulina Yu.A., Korchagina A.A., Budaeva V.V. Synthesis of nanostructured bacterial nitrocellulose. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(1):38-49. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-38-49>.

ВВЕДЕНИЕ

Нитраты целлюлозы (НЦ), впервые полученные более 200 лет назад французским химиком А. Бранконно, благодаря уникальному сочетанию своих физико-химических, технологических и эксплуатационных характеристик по-прежнему остаются наиболее востребованными энергетическими биополимерами целлюлозы [1]. Область применения НЦ охватывает широкий спектр использования – от традиционных военной и гражданской сфер до получения новых высокотехнологических материалов – и постоянно продолжает расширяться [2–7].

В связи с быстрыми темпами развития электроники, электротехники и других наукоемких технологий требуются новые виды НЦ, удовлетворяющие прогрессивному росту. НЦ из растительного сырья, несмотря на его неоспоримые преимущества, отвечающие современным принципам зеленой химии (энергоэффективности, доступности, биоразлагаемости и быстрой скорости возобновления), не могут в полной мере удовлетворить такой спрос ввиду своих природно-морфологических особенностей [8]. Наряду с растительной целлюлозой учеными в качестве прекурсора НЦ рассматриваются ее синтетические аналоги [9], однако исследования в этой области только набирают свой оборот.

По мнению мировой науки, особую ценность в качестве прекурсора новых видов НЦ представляет наноструктурированная бактериальная целлюлоза (БЦ), которая совершенно отличается по своей природе от растительной и синтетической целлюлозы [10, 11]. Благодаря своим уникальным свойствам – высокой механической прочности, чрезвычайной тонкости, чистоте, молекулярно-структурной однородности волокон, а также высоким значениям степени полимеризации и степени кристалличности – БЦ может быть модифицирована в НЦ для наноматериалов различной конфигурации и функциональности [12–18], что является главной движущей силой новой промышленной революции, поскольку нитрование наноструктурированной целлюлозы в сравнении с растительной способствует образованию энергетических биополимеров с улучшенными свойствами.

Впервые принципиальная возможность получения НЦ из БЦ была показана путем обработки БЦ, концентрированной азотной кислотой в среде дихлорметана [19]. Однако из-за крайне малого количества синтезируемого вещества ученым не удалось определить его основные характеристики. Позднее авторами рабо-

ты [20] были проведены исследования по изучению зависимости массовой доли (м.д.) азота от условий нитрования, однако данные по вязкости и растворимости, являющихся важными характеристиками для практического использования НЦ и определяющих технологические и физико-механические свойства готовых изделий, а также расход растворителя при их получении, приведены не были. В работе [8] из БЦ синтезированы НЦ в широком диапазоне м.д. азота, обладающие жесткой молекулярной цепью в разбавленном растворе ацетона. Более поздним достижением в области получения НЦ из БЦ стала работа [21], в которой в качестве исходного сырья для получения НЦ был использован пищевой продукт – *Nata de Coco*. Методом рентгеноструктурного анализа было выявлено, что обработка БЦ нитрующей смесью в процессе нитрования привела к аморфизации его кристаллической структуры. Еще одной группой ученых [14] был проведен сравнительный синтез НЦ из 2-х альтернативных источников: растительного (пух растения *Ceiba pentandra* L.) и микробиального происхождения (*Nata de Coco*). Было установлено, что НЦ из обоих источников характеризуются высокой степенью замещения с преимуществом НЦ из *Nata de Coco*. Ранее нами [22, 23] была показана принципиальная возможность синтеза НЦ путем обработки промышленной серно-азотной кислотной смесью БЦ, полученной на синтетической питательной среде с использованием симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12. Полученные НЦ характеризовались следующими свойствами: м.д. азота – 11,45%, крайне высокой вязкостью – 1900 мПас, растворимостью в спирто-эфирной смеси – 15,8% и м.д. золы – 0,10%, что еще раз подтверждает необходимость проведения всесторонних комплексных исследований в этой области, поскольку полученный единичный результат лишь подтверждает всевозможную вариативность свойств по получаемым НЦ при изменении условий нитрования.

Наряду с современными исследованиями, охватывающими прямой синтез НЦ из наноструктурированной БЦ, зарубежными учеными рассматривается возможность использования НЦ на основе БЦ в качестве перспективного энергетического связующего [12, 13, 15, 24, 25], основного компонента порохов [24–25], поскольку НЦ из БЦ характеризуются сверхтонкой, высокочистой волокнистой сетью и более стабильной структурой в сравнении с растительными НЦ [24–25]. Так, авторы работы [15] пришли к мнению, что благодаря высокой прочности при растяже-

нии сверхтонкому строению микроволокон, а также их сверхчистоте НЦ на основе БЦ обеспечат лучшие механические и эксплуатационные характеристики топлива по сравнению с традиционными энергетическими связующими. Одним из последних достижений зарубежных ученых в области применения наноструктурированных НЦ является их использование в золь-гель синтезе нечувствительных наноэнергетических композитов [17], которые имеют долгосрочные перспективы для современного вооружения.

Другой не менее важной наукоёмкой областью применения НЦ из наноструктурированной целлюлозы, в частности БЦ, является изготовление детекторов ионизирующих излучений, полупроницаемых мембран, биологических индикаторов, биосенсоров, чипов, селективных сорбентов, клея для склейки изделий и элементов электронной техники [1, 5, 16, 26, 27].

Анализ мировой литературы показал, что начиная с 2010 года и по настоящее время БЦ рассматривается в качестве альтернативы растительным источникам, однако синтез НЦ из БЦ преимущественно ведется в микроколичествах, не позволяющих в совокупности оценить физико-химические и структурно-морфологические характеристики, а также исследовать синтезированные НЦ на предмет химической стойкости и совместимости с различными пластификаторами.

Целью настоящей работы являлся синтез образцов нитратов наноструктурированной БЦ, полученной с использованием симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12, а также определение основных функциональных свойств наноструктурированных нитратов бактериальной целлюлозы (ННБЦ) в полном объеме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В представленной работе объектом исследования являлся образец БЦ, полученный с использованием в качестве продуцента симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12, приобретенной во Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов. Биосинтез БЦ проводили на синтетической питательной среде в стационарных условиях в климатической камере KB 400 (E6) (Binder, Германия) при температуре 27 °С в ранее выявленных оптимальных условиях [28]. По окончании культивирования гель-пленку БЦ снимали с поверхности питательной среды и промывали от компонентов питательной среды и клеток поэтапной обработкой 2 масс. % NaOH и 0,25 масс. % HCl с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции [28]. Для дальнейшей химической трансформации отмытые пленки БЦ измельчали в блендере и подвергали сублимационной сушке в лиофилизаторе HR7000-M (Harvest Right LLC, США). Степень полимеризации БЦ определяли по времени истечения раствора целлюлозы в кадоксене (оксид кадмия в этилендиаминах) на вискозиметре ВПЖ-3 (ООО «ЭКРОСХИМ», Россия) с диаметром капилляра 0,92 мм [29].

Для получения образцов ННБЦ исходный образец БЦ предварительно был измельчен в ромбовидную сечку размером около 5х5 мм и высушен в сушильном шкафу при температуре около (60±5) °С

в течение 10 ч. Фотография исходного образца БЦ представлена на рис. 1. Получение образцов ННБЦ проводили в одинаковых условиях с использованием промышленной серно-азотной кислотной смеси с содержанием азотной кислоты 48–52% и серной кислоты 34–38%: температура 25–30 °С, продолжительность 40 мин [30, 31], модуль 1:160. По окончании процесса нитрования образцы ННБЦ были промыты и подвергнуты высокотемпературной стабилизации (при температуре не ниже 80 °С), включающей обработку в воде в течение 1 ч, обработку в 0,03%-м растворе бикарбоната натрия в течение 3 ч и обработку в воде в течение 1 ч.

Образец ННБЦ-1 – это образец НЦ, полученный нами ранее в работе [23], выбранный для сравнения. Образец ННБЦ-2 и ННБЦ-3 – образцы НЦ, полученные в рамках данной работы при использовании в одинаковых условиях (таблица).

Основные функциональные свойства образцов ННБЦ были определены согласно [30, 31]. Массовую долю (м.д.) азота в образцах ННБЦ определяли ферросульфатным способом, основанным на омылении образцов ННБЦ концентрированной серной кислотой и восстановлении образовавшейся азотной кислоты сульфатом железа (II) до оксида азота (II), которая с избытком последнего образует комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$, окрашивающее раствор в желто-розовый цвет. Вязкость образцов ННБЦ определяли путем измерения времени истечения 2%-го ацетонового раствора из капиллярного стеклянного вискозиметра ВПЖ-1 (ООО «ЭКРОСХИМ», Россия). Растворимость образцов ННБЦ устанавливали по методу, основанному на растворении ННБЦ в спиртоэфирном растворителе при объемном соотношении этилового спирта к диэтиловому эфиру, равном 1:2, с последующей фильтрацией, сушкой и взвешиванием нерастворившегося остатка. Растворимость в ацетоне (1 г ННБЦ и 50 мл ацетона) измеряли путем фильтрации нерастворимого в ацетоне остатка ННБЦ с последующим высушиванием и взвешиванием. Выход полученных образцов ННБЦ рассчитывали по формуле:

$$W = (m_{\text{пр}} \cdot 100) / m_{\text{исх}},$$

где $m_{\text{пр}}$ – масса образца ННБЦ, г; $m_{\text{исх}}$ – масса исходного образца БЦ, г.

Дополнительно образцы ННБЦ были исследованы следующими методами: растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL GSM 840 (Jeol Ltd., Япония); ИК-спектроскопии с использованием спектрометра Инфралюм ФТ-801 (ООО НПФ «Люмэкс-Сибирь», Россия) в диапазоне частот 4000–500 см^{-1} ; совместного термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа на термоанализаторе TGA/DTG-60 (Shimadzu, Япония) в следующих условиях: масса навески – 0,5 мг, скорость нагрева – 10 °С/мин, максимальная температура – 350 °С, среда инертная – азот.

Работа выполнена с использованием приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск).



Рис. 1. Исходная влажная бактериальная целлюлоза (а); образец бактериальной целлюлозы, высушенной методом сублимационной сушки в лиофилизаторе (b)

Fig. 1. Initial wet bacterial cellulose (a); sample of bacterial cellulose freeze-dried in a lyophilizer (b)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены фотографии исходной влажной БЦ (рис. 1, а) и образца БЦ, высушенного методом сублимационной сушки в лиофилизаторе (рис. 1, b).

Согласно рис. 1, а, образец исходной влажной БЦ представляет собой полупрозрачную гладкую однородную гелеподобную пленку белого цвета. В результате предварительного измельчения в блендере и последующей сублимационной сушки образца БЦ в лиофилизаторе была получена монолитная непрозрачная пленка воздушной структуры толщиной 15 мм. На рис. 1, b представлен образец высушенной и измельченной БЦ в количестве 5 г.

Экспериментальным путем было установлено, что образец наноструктурированной БЦ, полученный с использованием симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12, характеризуется высокой степенью полимеризации – 4600. Известно,

что м.д. α-целлюлозы в БЦ составляет не менее 99,0%, а нецеллюлозные примеси в ней практически отсутствуют [22, 23], что свидетельствует о ее сверхчистоте.

Известно [32], что результат этерификации зависит не только от показателей качества исходной целлюлозы, но и от ее исходной формы, а также состояния поверхности, и чем развитее и доступнее обрабатываемая нитрующими смесями поверхность целлюлозы, тем более равномерно будет проходить процесс нитрования. С учетом вышеизложенного можно предположить, что благодаря сверхчистоте, хорошо развитой поверхности и морфологической однородности волокон БЦ ее этерификация пройдет достаточно успешно с получением однородных по функциональным (физико-химическим) свойствам и морфологическому строению волокон образцов ННБЦ. В таблице представлены основные функциональные свойства образцов ННБЦ.

Основные функциональные свойства образцов наноструктурированных нитратов бактериальной целлюлозы

Main Functional Properties of Nanostructured Bacterial Cellulose Nitrate Samples

Образец	Состав кислотной смеси для нитрования	Выход*, %	Характеристики		
			м.д. азота, %	вязкость 2%-го раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спирто-эфирной смеси, %
ННБЦ-1 [23]	HNO ₃ – 50% H ₂ SO ₄ – 36% H ₂ O – 14%	150	10,96	916	13,4
ННБЦ-2	HNO ₃ – 48% H ₂ SO ₄ – 38% H ₂ O – 14%	159	11,78	963	14,1
ННБЦ-3	HNO ₃ – 52% H ₂ SO ₄ – 34% H ₂ O – 14%	156	11,65	1282	12,9

Примечание. * – выход посчитан после сушки ННБЦ на открытом воздухе.

Из представленных в таблице результатов следует, что синтезированные в данном исследовании образцы – ННБЦ-2 и ННБЦ-3 – характеризуются близкими функциональными свойствами: м.д. азота – 11,65–11,78%, вязкость – 963–1282 мПа·с, растворимость в спирто-эфирной смеси – 12,9–14,1% и выходом – свыше 156%. Сравнивая синтезированные образцы ННБЦ-2 и ННБЦ-3 с образцом ННБЦ-1 [23], отметим следующее: повышение м.д. азота с 10,96 до 11,65–11,78% и выхода со 150 до 156–159%. Это может быть обусловлено, во-первых, разными режимами сублимационной сушки и способами подготовки исходных образцов БЦ к сушке (исходный образец БЦ для ННБЦ-1 не подвергался предварительному измельчению блендером во влажном состоянии); во-вторых, увеличением модуля нитрования с 1:50 (для образца ННБЦ-1) до 1:160 (для образцов ННБЦ-2 и ННБЦ-3). Такое резкое повышение модуля нитрования связано с более низкой насыпной плотностью образца БЦ, предварительно измельченного в блендере перед сублимационной сушкой в лиофилизаторе (см. рис. 1, *b*). Из таблицы также следует, что основные функциональные свойства образцов ННБЦ-2 и ННБЦ-3 хорошо воспроизводятся. Предельно высокая 100%-я растворимость образцов НЦ в ацетоне подтверждает получение именно азотнокислых эфиров целлюлозы.

Полученные результаты значительно отличаются от нитрования традиционной растительной целлюлозы. Особенно обращает на себя внимание высокая вязкость синтезированных образцов ННБЦ – 963–1282 мПа·с в сравнении с промышленными

образцами НЦ – 0,6–72 мПа·с [33]. Значительная разница в вязкостных характеристиках ННБЦ с НЦ из растительной целлюлозы связана с уникальной 3-мерной сетчатой структурой [23] и высокой степенью полимеризации [34].

На рис. 2 представлены микрофотографии образца исходной наноструктурированной БЦ и образцов ННБЦ, из которых следует, что при нитровании сохраняется сетчатая структура исходной БЦ.

Согласно рис. 2, *a*, микрофибриллы образца исходной БЦ представляют собой длинные переплетенные между собой объемные нити, визуально напоминающие нейронные сети. Структура микрофибрилл компактна, однородна. Можно также отметить высокую плотность упаковки микрофибрилл образца исходной БЦ.

Согласно рис. 2, *b*, *c*, в результате обработки образца исходной БЦ серно-азотной кислотной смесью происходит реорганизация микрофибрилл в обоих образцах ННБЦ, при этом наноструктурность образцов, проявляющаяся в сохранении размеров волокон ННБЦ по отношению к размерам волокон исходной БЦ, сохраняется. В структуре образцов ННБЦ между микрофибриллами наблюдается множество беспорядочных отверстий неправильной формы с четкими границами. Плотность упаковки микрофибрилл образцов ННБЦ отличается от образца исходной БЦ более рыхлой структурой. Такая структура образцов ННБЦ может быть обусловлена одновременно протекающими при нитровании процессами гидролитической деструкции под действием серной кислоты и окислительной деструкции под действием азотной кислоты.

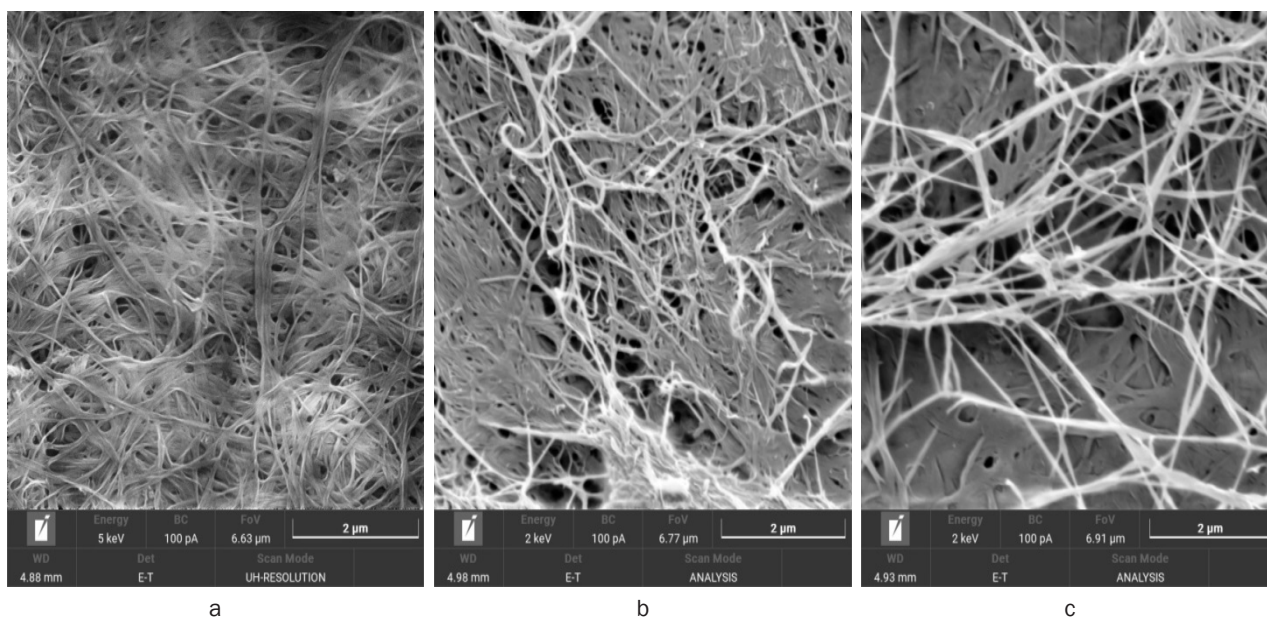


Рис. 2. Микрофотографии образцов: *a* – исходная бактериальная целлюлоза; *b* – наноструктурированные нитраты бактериальной целлюлозы-2; *c* – наноструктурированные нитраты бактериальной целлюлозы-3

Fig. 2. Micrographs of samples: *a* – initial bacterial cellulose; *b* – nanostructured nitrates of bacterial cellulose-2; *c* – nanostructured nitrates of bacterial cellulose-3

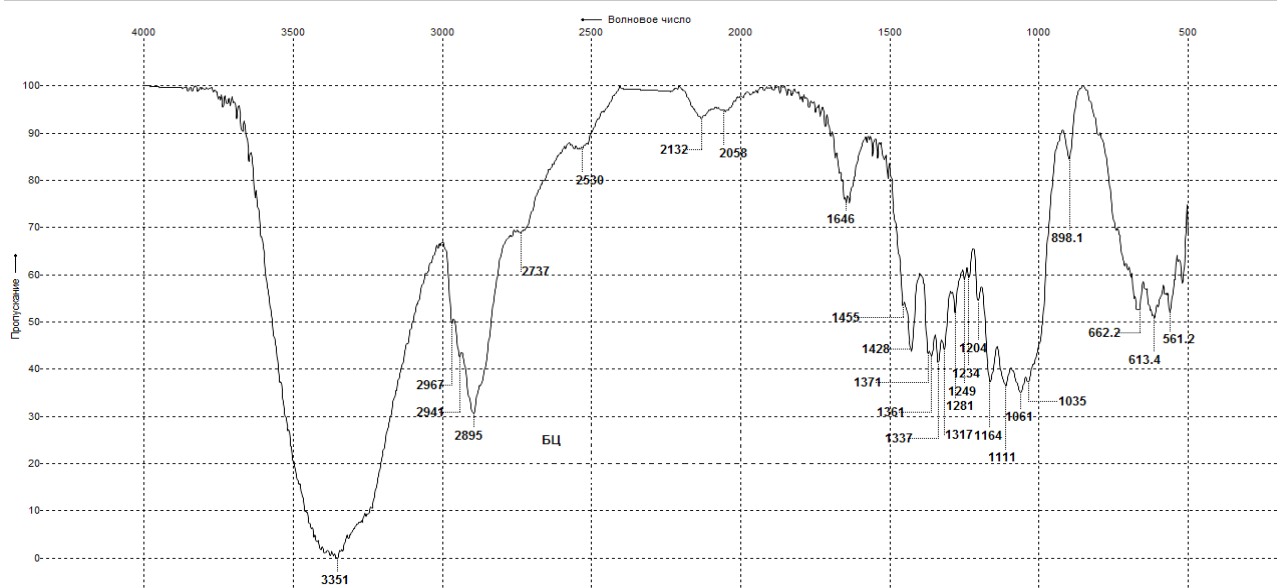
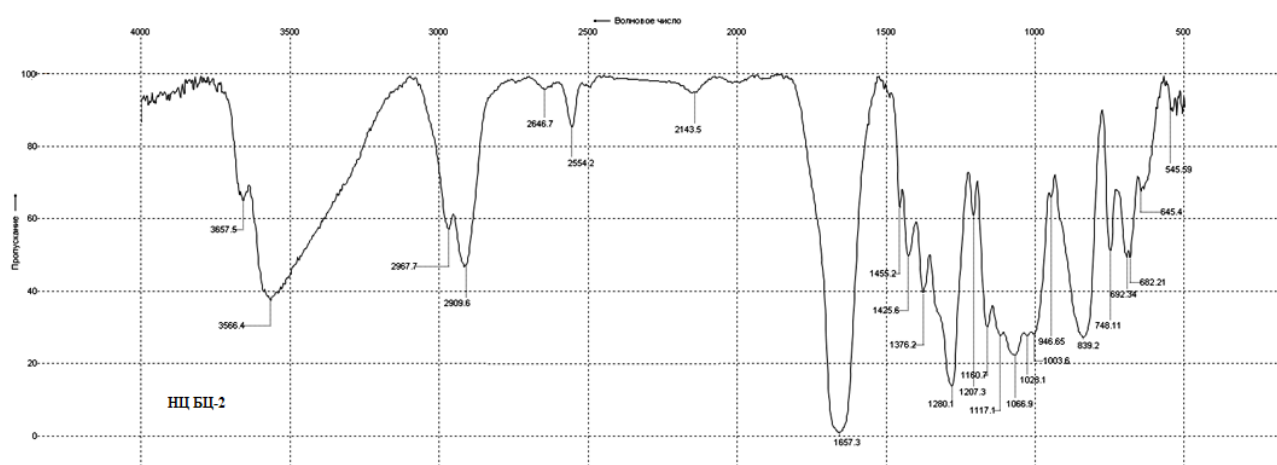
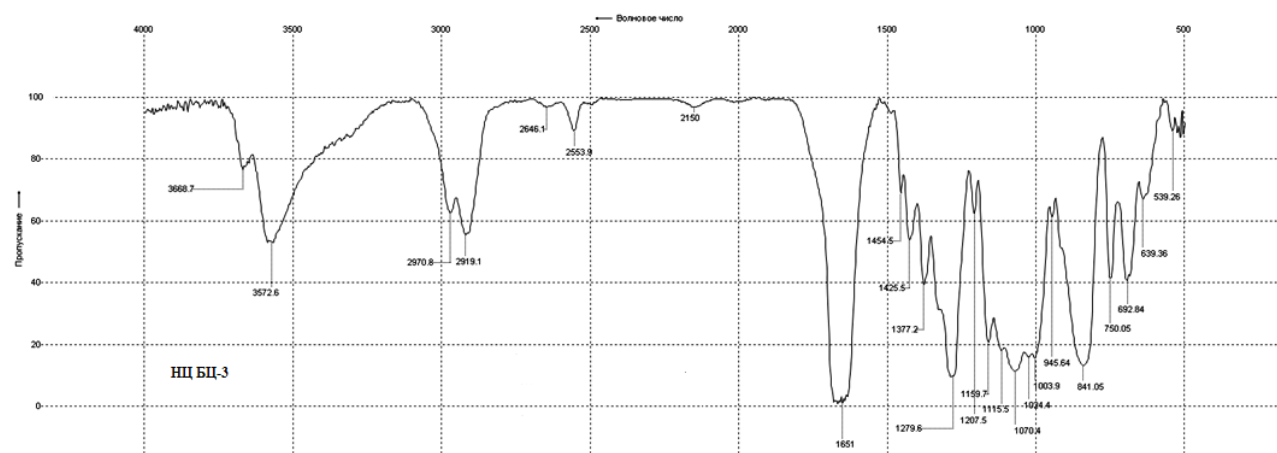


Рис. 3. ИК-спектр исходной бактериальной целлюлозы

Fig. 3. IR spectrum of the original bacterial cellulose



a



b

Рис. 4. ИК-спектры образцов наноструктурированных нитратов бактериальной целлюлозы: а – наноструктурированные нитраты бактериальной целлюлозы-2; б – наноструктурированные нитраты бактериальной целлюлозы-3

Fig. 4. IR spectra of nanostructured bacterial cellulose nitrates samples: a – nanostructured nitrates of bacterial cellulose-2; b – nanostructured nitrates of bacterial cellulose-3

На рис. 3 представлен ИК-спектр исходной БЦ.

В ИК-спектре исследуемого образца БЦ присутствуют основные функциональные группы (3351, 2895, 1646, 1428, 1361, 1337, 1317, 1164, 1061, 662 см^{-1}), позволяющие идентифицировать образец исходной БЦ как целлюлозу, сопоставимую по пикам валентных колебаний с классической целлюлозой [35–40]. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности успешной этерификации образца БЦ, поскольку в ИК-спектре отсутствуют пики валентных колебаний, отвечающие за наличие примесей.

На рис. 4 представлены ИК-спектры образцов ННБЦ.

Согласно рис. 4, в ИК-спектрах образцов ННБЦ зарегистрированы характеристические частоты, свидетельствующие о структурных особенностях макромолекул НЦ. Полосы поглощения около 2919–2910 см^{-1} отвечают за валентные колебания СН-групп. Присутствуют интенсивные полосы в области 1657–1651 см^{-1} , отвечающие за колебания $\nu_a(\text{NO}_2)$ нитратных групп, связанных с CH_2 -группами глюкопиранозных циклов НЦ (положение $\text{C}_{(6)}$). Полосы поглощения при 1455 см^{-1} относятся к ножничному колебанию CH_2 -групп. Имеются полосы поглощения в областях 1377–1376 см^{-1} и 1280 см^{-1} , которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям СН-групп в группах CH_2ONO_2 и симметричным валентным колебаниям групп NO_2 соответственно. Полосы поглощения в области 1161–1160 см^{-1} характеризуются валентными колебаниями гликозидной связи. Полосы поглощения в области 1070–1067 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями связей С–О, соединяющих пиранозные циклы. Проявляется ряд полос, обусловленных поглощением нитратных групп, в областях 841–839, 750–748 и 693–682 см^{-1} . Эти полосы относятся соответственно к валентным колебаниям N–O, внеплоскостным маятниковым колебаниям NO_2 и к плоскостным деформационным колебаниям NO_2 . Кроме того, в ИК-спектрах обоих исследуемых образцов ННБЦ присутствуют пики валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в виде широкой полосы сложного контура, что свидетельствует о непол-

ном замещении НЦ. Они принадлежат гидроксильным группам НЦ, участвующим в образовании водородных связей, и являются характерным признаком химической неоднородности НЦ [38, 39]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, представленными в работах [14, 24, 37].

На рис. 5 показаны результаты исследований синтезированных образцов ННБЦ методом ТГА/ДТА.

В результате проведенных исследований было выявлено, что для обоих образцов НЦ характерен один узкий экзотермический пик при температуре около 210 $^{\circ}\text{C}$, сопровождающийся уменьшением массы обоих образцов ННБЦ практически до 92% (рис. 5), что свидетельствует о высокой химической чистоте синтезированных НЦ. Температуры начала интенсивного разложения синтезированных образцов ННБЦ составили 200 и 202 $^{\circ}\text{C}$ соответственно [38–40]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [20, 37]. Синтезированные образцы ННБЦ характеризуются высокой удельной теплотой разложения – 8,45 и 5,79 кДж/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальным путем установлено, что образец наноструктурированной БЦ, полученный с использованием в качестве продуцента симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12 и высушенный путем сублимационной сушки в лиофилизаторе, характеризуется высокой степенью полимеризации – 4600. Методом растровой электронной микроскопии обнаружено, что структура микрофибрилл образца БЦ сетчатая, компактная, плотная, однородная. Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие основных функциональных групп, соответствующих целлюлозе (3351, 2895, 1646, 1428, 1361, 1337, 1317, 1164, 1061, 662 см^{-1}). Путем обработки БЦ промышленной серно-азотной кислотной смесью с содержанием азотной кислоты 47–52% и серной кислоты 34–38% получены образцы наноструктурированных НЦ (массой не менее 5 г каждый) с близкими функциональными свойствами: м.д. азота – 11,65–11,78%, вязкостью – 963–1282 мПа·с, растворимостью в спирто-

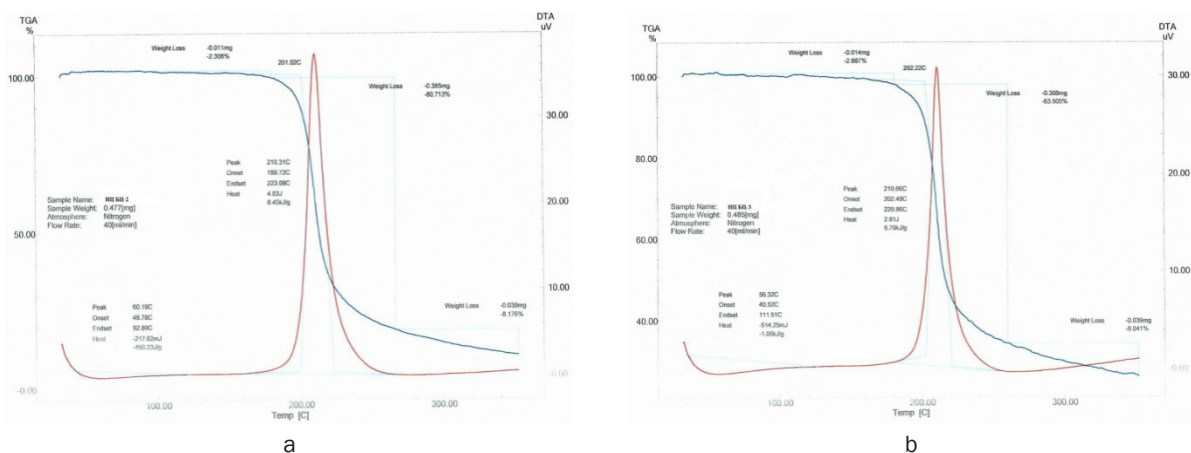


Рис. 5. Термограммы образцов наноструктурированных нитратов бактериальной целлюлозы: а – наноструктурированные нитраты бактериальной целлюлозы-2; б – наноструктурированные нитраты бактериальной целлюлозы-3

Fig. 5. Thermograms of samples of nanostructured bacterial cellulose nitrates: а – nanostructured nitrates of bacterial cellulose-2; б – nanostructured nitrates of bacterial cellulose-3

эфирной смеси – 12,9–14,1% и высокими значениями выхода – 156–159%. Установлено, что образцы НЦ имеют 100%-ю растворимость в ацетоне, гарантирующую получение азотнокислых эфиров целлюлозы. Образцы ННБЦ существенно отличаются от НЦ из растительной целлюлозы ввиду высокой чистоты, степени полимеризации и уникальной сетчатой структуры исходной БЦ. Методом растровой электронной микроскопии охарактеризованы морфологические особенности синтезированных образцов ННБЦ. Показано, что обработка исходной БЦ серно-азотной кислотной смесью приводит к дезорганизации плотноупакованных микрофибрилл с появлением множества неупорядоченных отверстий в структуре НЦ. Методом ИК-спектроскопии образцов ННБЦ выявлены основные функциональные группы (1657–1651, 1280,

841–839, 750–748, 693–682 см⁻¹), наличие которых подтверждает получение именно азотнокислых эфиров целлюлозы. Методами ТГА/ДТА показана высокая чистота синтезированных образцов (термическое разложение образцов до 92%, температура начала интенсивного разложения 200–202 °С). Практическая значимость представленных в данной работе результатов заключается в использовании для синтеза новых НЦ сверхчистой исходной БЦ и, как следствие, в получении химически чистых в совокупности с высокой вязкостью ННБЦ. Полученные результаты позволяют позиционировать синтезированные на основе БЦ ННБЦ для применения в новых высокотехнологических материалах, в наукоемких областях, отличных от областей применения НЦ из растительной целлюлозы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Abdelaziz A., Bekhouche S., Boukeciat H., et al. Making progress towards promising energetic cellulosic microcrystals developed from alternative lignocellulosic biomass // *Journal of Energetic Materials*. 2022. P. 1–26. <https://doi.org/10.1080/07370652.2022.2032484>.
2. Sabatini J.J., Johnson E.C. A short review of nitric esters and their role in energetic materials // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6, no. 18. P. 11813–11821. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01115>.
3. 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 Technology*. 2022. Vol. 18, no. 4. P. 537–546. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.03.009>.
4. Tang R., Xie M.Y., Li M., Cao L., Feng S., Li Z., Xu F. Nitrocellulose membrane for paper-based biosensor // *Applied Materials Today*. 2022. Vol. 26. P. 101305. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101305>.
5. 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 // *Carbohydrate Polymers*. 2021. Vol. 268. P. 118259. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118259>.
6. Xu C., Zhao Z., Qiao Z., Li X., Yang H., Tang D.Y., et al. Reactivity of nanothermite-based micro energetic sticks prepared by direct ink writing // *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 438. P. 135608. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135608>.
7. Bekhouche S., Trache D., Abdelaziz A., Tarchoun A.F., Chelouche S., Boudjellal A., et al. Preparation and characterization of MgAl-CuO ternary nanothermite system by arrested reactive milling and its effect on the thermocatalytic decomposition of cellulose nitrate // *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 453. P. 139845. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139845>.
8. Luo Q., Zhu J., Li Z., Duan X., Pei C., Mao C. The solution characteristics of nitrated bacterial cellulose in acetone // *New Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 42, no. 22. P. 18252–18258. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02018C>.
9. Корчагина А.А., Будаева В.В., Алешина Л.А., Люханова И.В., Бычин Н.В., Сакович Г.В. Модификация растительной целлюлозы и ее синтетического аналога в низкозамещенные продукты этерификации // *Известия вузов учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2022. Т. 65. N 6. P. 64–74. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226506.6598>.
10. Urbina L., Corcuera M.A., Gabilondo N., Eceiza A., Retegi A. A review of bacterial cellulose: sustainable production from agricultural waste and applications in various fields // *Cellulose*. 2021. Vol. 28, no. 13. P. 8229–8253. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04020-4>.
11. Pandit A., Kumar R. A review on production, characterization and application of bacterial cellulose and its biocomposites // *Journal of Polymers and the Environment*. 2021. Vol. 29, no. 9. P. 2738–2755. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02079-5>.
12. Jamal S.H., Roslan N.J., Shah N.A.A., Noor S.A.M., Ong K.K., Yunus W.M.Z.W. Preparation and characterization of nitrocellulose from bacterial cellulose for propellant uses // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 29. P. 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.540>.
13. Wang Y., Jiang L., Dong J., Li B., Shen J., Chen L., et al. Three-dimensional network structure nitramine gun propellant with nitrated bacterial cellulose // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9, no. 6. P. 15094–15101. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.097>.
14. Jamal S.H., Roslan N.J., Ahmad Shah N.A., Mohd Noor S.A., Khim O.K., Yunus W.M.Z.W. Conversion of bacterial cellulose to cellulose nitrate with high nitrogen content as propellant ingredient // *Solid State Phenomena*. 2021. Vol. 317. P. 305–311. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.317.305>.
15. Chen L., Cao X., Gao J., He W., Liu J., Wang Y., et al. Nitrated bacterial cellulose-based energetic nanocomposites as propellants and explosives for military applications // *ACS Applied Nano Materials*. 2021. Vol. 4, no. 2. P. 1906–1915. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03263>.
16. Chen L., Nan F., Li Q., Zhang J., Jin G., Wang M., et al. Sol-gel synthesis of insensitive nitrated bacterial cellulose/cyclotrimethylenetrinitramine nano-energetic composites and its thermal decomposition property // *Cellulose*. 2022. Vol. 29, no. 13. P. 7331–7351.

<https://doi.org/10.1007/s10570-022-04730-3>.

17. Tarchoun A.F., Trache D., Abdelaziz A., Harrat A., Boukecha W.O., Hamouche M.A., et al. Elaboration, characterization and thermal decomposition kinetics of new nanoenergetic composite based on hydrazine 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one and nanostructured cellulose nitrate // *Molecules*. 2022. Vol. 27, no. 20. P. 6945. <https://doi.org/10.3390/molecules27206945>.

18. Tarchoun A.F., Sayah Z.B.D., Trache D., Klapötke T.M., Belmerabt M., Abdelaziz A., et al. Towards investigating the characteristics and thermal kinetic behavior of emergent nanostructured nitrocellulose prepared using various sulfonitric media // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2022. Vol. 12. P. 963–977. <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00466-x>.

19. Yamamoto H., Horii F., Hirai A. Structural studies of bacterial cellulose through the solid-phase nitration and acetylation by CP/MAS ¹³C NMR spectroscopy // *Cellulose*. 2006. Vol. 13, no. 3. P. 327–342. <https://doi.org/10.1007/s10570-005-9034-z>.

20. Sun D.-P., Ma B., Zhu C.-L., Liu C.-S., Yang J.-Z. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose // *Journal of Energetic Materials*. 2010. Vol. 28, no. 2. P. 85–97. <https://doi.org/10.1080/07370650903222551>.

21. Roslan N.J., Jamal S.H., Ong K.K., Yunus W.M.Z.W. Preliminary study on the effect of sulphuric acid to nitric acid mixture composition, temperature and time on nitrocellulose synthesis based *Nata de Coco* // *Solid State Phenomena*. 2021. Vol. 317. P. 312–319. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.317.312>.

22. Gismatulina Y.A., Gladysheva E.K., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Synthesis of bacterial cellulose nitrates // *Russian Chemical Bulletin*. 2019. Vol. 68, no. 11. P. 2130–2133. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2678-x>.

23. Budaeva V.V., Gismatulina Y.A., Mironova G.F., Skiba E.A., Gladysheva E.K., Kashcheyeva E.I., et al. Bacterial nanocellulose nitrates // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9. P. 1694. <https://doi.org/10.3390/nano9121694>.

24. Huang X., Luo Q., Zhu J., Li Z., Zhao J., Pei C. Development rheological and thermal properties of a novel propellant RDX/TEGDN/NBC // *SN Applied Sciences*. 2020. Vol. 2, no. 12. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03792-x>.

25. Huang X., Luo Q., Zhu J., Li Z., Li C., Pei C. The preparation and rheological properties of novel energetic composites TEGDN/NBC // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2020. Vol. 45, no. 1. P. 101–110. <https://doi.org/10.1002/prep.201800350>.

26. Mattar H., Baz Z., Saleh A., Shalaby A.S., Azza A.E., Salah H., et al. Nitrocellulose: structure, synthesis, characterization, and applications // *Water, Energy, Food Environment*. 2020. Vol. 3. P. 1–15. <http://dx.doi.org/10.18576/wefej/010301>.

27. Liu P., Fu L., Song Z., Man M., Yuan H., Zheng X., et al. Three dimensionally printed nitrocellulose-based microfluidic platform for investigating the effect of oxygen gradient on cells // *Analyst*. 2021. Vol. 146, no. 17. P. 5255–5263. <https://doi.org/10.1039/D1AN00927C>.

28. Gladysheva E.K., Skiba E.A., Zolotukhin V.N., Sakovich G.V. Study of the conditions for the biosynthesis of bacterial cellulose by the producer *Medusomy-*

ces gisevii Sa-12 // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2018. Vol. 54, no. 2. P. 179–187. <https://doi.org/10.1134/S0003683818020035>.

29. Bogolitsyn K., Parshina A., Aleshina L. Structural features of brown algae cellulose // *Cellulose*. 2020. Vol. 27. P. 9787–9800. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03485-z>.

30. 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 // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2020. Vol. 13, no. 4. P. 565–577. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0206>.

31. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Nitrocellulose synthesis from *Miscanthus* cellulose // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2018. Vol. 43. P. 96–100. <https://doi.org/10.1002/prep.201700210>.

32. Лен в пороховой промышленности / под ред. С.И. Григорова. М.: ЦНИИХМ, 2015. 348 с.

33. Liu J. Nitrate esters chemistry and technology. Springer Singapore, 2019. 684 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-6647-5>.

34. Solovov R., Kazberova A., Ershov B. Special aspects of nitrocellulose molar mass determination by dynamic light scattering // *Polymers*. 2023. Vol. 15, no. 2. P. 263. <https://doi.org/10.3390/polym15020263>.

35. Venkateshaiah A., Padil V.V., Nagalakshmaiah M., Waclawe S., Cerník M., Varma R.S. Microscopic techniques for the analysis of micro and nanostructures of biopolymers and their derivatives // *Polymers*. 2020. Vol. 12, no. 3. P. 512–544. <https://doi.org/10.3390/polym12030512>.

36. Gao Z., Jiang L., Xu Q., Wub W.Q., Mensah R.A. Thermal kinetics and reactive mechanism of cellulose nitrate decomposition by traditional multi kinetics and modeling calculation under isothermal and non-isothermal conditions // *Industrial Crops and Products*. 2020. Vol. 145. P. 112085. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112085>.

37. Meng X., Pu C., Cu P., Xiao Z. Preparation, thermal and sensitivity properties of nano-sized spherical nitrocellulose composite crystal // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2020. Vol. 45. P. 1–11. <https://doi.org/10.1002/prep.201900319>.

38. Михайлов Ю.М., Романько Н.А., Гатина Р.Ф., Климович О.В., Альмашев Р.О. Спектральное исследование целлюлозы и нитратов целлюлозы // *Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы*. 2010. N 1. С. 52–62.

39. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Krumm B., Mezroua A., Derradji M., et al. Design and characterization of new advanced energetic biopolymers based on surface functionalized cellulosic materials // *Cellulose*. 2021. Vol. 28, no. 10. P. 6107–6123. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03965-w>.

40. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Chelouche S., Derradji M., Bessa W., et al. A promising energetic polymer from *Posidonia oceanica* Brown algae: synthesis, characterization, and kinetic modeling // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 220, no. 22. P. 1900358. <https://doi.org/10.1002/macp.201900358>.

REFERENCES

1. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Abdelaziz A., Bekhouche S., Boukeciat H., et al. Making progress towards promising energetic cellulosic microcrystals developed from alternative lignocellulosic biomass. *Journal of Energetic Materials*. 2022;1-26. <https://doi.org/10.1080/07370652.2022.2032484>.
2. Sabatini J.J., Johnson E.C. A short review of nitric esters and their role in energetic materials. *ACS Omega*. 2021;6(18):11813-11821. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01115>.
3. 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 Technology*. 2022;18(4):537-546. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.03.009>.
4. Tang R., Xie M.Y., Li M., Cao L., Feng S., Li Z., Xu F. Nitrocellulose membrane for paper-based biosensor. *Applied Materials Today*. 2022;26:101305. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101305>.
5. 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. *Carbohydrate Polymers*. 2021;268:118259. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118259>.
6. Xu C., Zhao Z., Qiao Z., Li X., Yang H., Tang D.Y., et al. Reactivity of nanothermite-based micro energetic sticks prepared by direct ink writing. *Chemical Engineering Journal*. 2022;438:135608. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135608>.
7. Bekhouche S., Trache D., Abdelaziz A., Tarchoun A.F., Chelouche S., Boudjellal A., et al. Preparation and characterization of MgAl-CuO ternary nanothermite system by arrested reactive milling and its effect on the thermocatalytic decomposition of cellulose nitrate. *Chemical Engineering Journal*. 2023;53:139845. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139845>.
8. Luo Q., Zhu J., Li Z., Duan X., Pei C., Mao C. The solution characteristics of nitrated bacterial cellulose in acetone. *New Journal of Chemistry*. 2018;42(22):18252-18258. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02018C>.
9. 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. *Izvestiya vuzov uchebnykh zavedenii. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = ChemChemTech*. 2022;65(6):64-74. (In Russian). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226506.6598>.
10. Urbina L., Corcuera M.A., Gabilondo N., Eceiza A., Retegi A. A review of bacterial cellulose: sustainable production from agricultural waste and applications in various fields. *Cellulose*. 2021;28(13):8229-8253. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04020-4>.
11. Pandit A., Kumar R. A review on production, characterization and application of bacterial cellulose and its biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*. 2021;29(9):2738-2755. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02079-5>.
12. Jamal S.H., Roslan N.J., Shah N.A.A., Noor S.A.M., Ong K.K., Yunus W.M.Z.W. Preparation and characterization of nitrocellulose from bacterial cellulose for propellant uses. *Materials Today: Proceedings*. 2020;29:185-189. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.540>.
13. Wang Y., Jiang L., Dong J., Li B., Shen J., Chen L., et al. Three-dimensional network structure nitramine gun propellant with nitrated bacterial cellulose. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(6):15094-15101. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.097>.
14. Jamal S.H., Roslan N.J., Ahmad Shah N.A., Mohd Noor S.A., Khim O.K., Yunus W.M.Z.W. Conversion of bacterial cellulose to cellulose nitrate with high nitrogen content as propellant ingredient. *Solid State Phenomena*. 2021;317:305-311. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.317.305>.
15. Chen L., Cao X., Gao J., He W., Liu J., Wang Y., et al. Nitrated bacterial cellulose-based energetic nanocomposites as propellants and explosives for military applications. *ACS Applied Nano Materials*. 2021;4(2):1906-1915. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c03263>.
16. Chen L., Nan F., Li Q., Zhang J., Jin G., Wang M., et al. Sol-gel synthesis of insensitive nitrated bacterial cellulose/cyclotrimethylenetrinitramine nano-energetic composites and its thermal decomposition property. *Cellulose*. 2022;29(13):7331-7351. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04730-3>.
17. Tarchoun A.F., Trache D., Abdelaziz A., Harat A., Boukecha W.O., Hamouche M.A., et al. Elaboration, characterization and thermal decomposition kinetics of new nanoenergetic composite based on hydrazine 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one and nanostructured cellulose nitrate. *Molecules*. 2022;27(20):6945. <https://doi.org/10.3390/molecules27206945>.
18. Tarchoun A.F., Sayah Z.B.D., Trache D., Klapötke T.M., Belmerabt M., Abdelaziz A., et al. Towards investigating the characteristics and thermal kinetic behavior of emergent nanostructured nitrocellulose prepared using various sulfonitric media. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2022;12:963-977. <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00466-x>.
19. Yamamoto H., Horii F., Hirai A. Structural studies of bacterial cellulose through the solid-phase nitration and acetylation by CP/MAS ¹³C NMR spectroscopy. *Cellulose*. 2006;13(3):327-342. <https://doi.org/10.1007/s10570-005-9034-z>.
20. Sun D.-P., Ma B., Zhu C.-L., Liu C.-S., Yang J.-Z. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose. *Journal of Energetic Materials*. 2010;28(2):85-97. <https://doi.org/10.1080/07370650903222551>.
21. Roslan N.J., Jamal S.H., Ong K.K., Yunus W.M.Z.W. Preliminary study on the effect of sulphuric acid to nitric acid mixture composition, temperature and time on nitrocellulose synthesis based *Nata de Coco*. *Solid State Phenomena*. 2021;317:312-319. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.317.312>.
22. Gismatulina Y.A., Gladysheva E.K., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Synthesis of bacterial cellulose nitrates. *Russian Chemical Bulletin*. 2019;68(11):2130-2133. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2678-x>.
23. Budaeva V.V., Gismatulina Y.A., Mironova G.F., Skiba E.A., Gladysheva E.K., Kashcheyeva E.I., et al. Bacterial nanocellulose nitrates. *Nanomaterials*. 2019;9:1694. <https://doi.org/10.3390/nano9121694>.
24. Huang X., Luo Q., Zhu J., Li Z., Zhao J., Pei C. De-

velopment rheological and thermal properties of a novel propellant RDX/TEGDN/NBC. *SN Applied Sciences*. 2020;2(12):1-12. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03792-x>.

25. Huang X., Luo Q., Zhu J., Li Z., Li C., Pei C. The preparation and rheological properties of novel energetic composites TEGDN/NBC. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2020;45(1):101-110. <https://doi.org/10.1002/prep.201800350>.

26. Mattar H., Baz Z., Saleh A., Shalaby A.S., Azza A.E., Salah H., et al. Nitrocellulose: structure, synthesis, characterization, and applications. *Water, Energy, Food Environment*. 2020;3:1-15. <http://dx.doi.org/10.18576/wefej/010301>.

27. Liu P., Fu L., Song Z., Man M., Yuan H., Zheng X., et al. Three dimensionally printed nitrocellulose-based microfluidic platform for investigating the effect of oxygen gradient on cells. *Analyst*. 2021;146(17):5255-5263. <https://doi.org/10.1039/D1AN00927C>.

28. Gladysheva E.K., Skiba E.A., Zolotukhin V.N., Sakovich G.V. Study of the conditions for the biosynthesis of bacterial cellulose by the producer *Medusomyces gisevii* Sa-12. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2018;54(2):179-187. <https://doi.org/10.1134/S0003683818020035>.

29. Bogolitsyn K., Parshina A., Aleshina L. Structural features of brown algae cellulose. *Cellulose*. 2020;27:9787-9800. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03485-z>.

30. 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. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2020;13(4):565-577. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0206>.

31. Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Nitrocellulose synthesis from *Miscanthus* cellulose. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2018;43:96-100. <https://doi.org/10.1002/prep.201700210>.

32. *Flax in the powder industry*. S.I. Grigorova (ed.). Moscow: TsNIIKhM; 2015. 348 p. (In Russian).

33. Liu J. *Nitrate esters chemistry and technology*. Springer Singapore; 2019. 684 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-6647-5>.

34. Solovov R., Kazberova A., Ershov B. Special aspects of nitrocellulose molar mass determination by dynamic light scattering. *Polymers*. 2023;15(2):263. <https://doi.org/10.3390/polym15020263>.

35. Venkateshaiah A., Padil V.V., Nagalakshmaiah M., Wacław S., Cerník M., Varma R.S. Microscopic techniques for the analysis of micro and nanostructures of biopolymers and their derivatives. *Polymers*. 2020;12(3):512-544. <https://doi.org/10.3390/polym12030512>.

36. Gao Z., Jiang L., Xu Q., Wub W.Q., Mensah R.A. Thermal kinetics and reactive mechanism of cellulose nitrate decomposition by traditional multi kinetics and modeling calculation under isothermal and non-isothermal conditions. *Industrial Crops and Products*. 2020;145:112085. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112085>.

37. Meng X., Pu C., Cu P., Xiao Z. Preparation, thermal and sensitivity properties of nano-sized spherical nitrocellulose composite crystal. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2020;45:1-11. <https://doi.org/10.1002/prep.201900319>.

38. Mikhailov Yu.M., Roman'ko N.A., Gatina R.F., Klimovich O.V., Al'mashev R.O. Spectral study of cellulose and cellulose nitrates. *Boepripsy i vysokoenergeticheskie kondensirovannye sistemy*. 2010;(1):52-62. (In Russian).

39. Tarchoun A.F., Trache D., Klapotke T.M., Krumm B., Mezroua A., Derradji M., et al. Design and characterization of new advanced energetic biopolymers based on surface functionalized cellulosic materials. *Cellulose*. 2021;28(10):6107-6123. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03965-w>.

40. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Chelouche S., Derradji M., Bessa W., et al. A promising energetic polymer from *Posidonia oceanica* Brown algae: synthesis, characterization, and kinetic modeling. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2019;220(22):1900358. <https://doi.org/10.1002/macp.201900358>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гисматулина Юлия Александровна,
к.т.н., старший научный сотрудник,
Институт проблем химико-энергетических технологий
СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
julja.gismatulina@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5480-7449>

Корчагина Анна Александровна,
к.т.н., научный сотрудник,
Институт проблем химико-энергетических технологий
СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
yakusheva89_21.ru@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3633-2392>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yuliya A. Gismatulina,
Cand. Sci. (Engineering), Senior Researcher,
Institute for Problems of Chemical and Energetic
Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., 659322, Biysk,
Russian Federation,
julja.gismatulina@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5480-7449>

Anna A. Korchagina,
Cand. Sci. (Engineering), Researcher,
Institute for Problems of Chemical and Energetic
Technologies of the Siberian Branch SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., 659322, Biysk,
Russian Federation,
yakusheva89_21.ru@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3633-2392>

Будаева Вера Владимировна,
к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник,
заведующая лабораторией биоконверсии,
Институт проблем химико-энергетических технологий
СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
budaeva@ipcet.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1628-0815>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 22.12.2022.
Одобрена после рецензирования 08.02.2023.
Принята к публикации 28.02.2023.

Vera V. Budaeva,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Leading
Researcher, Head of Bioconversion Laboratory,
Institute for Problems of Chemical and Energetic
Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., 659322, Biysk,
Russian Federation,
budaeva@ipcet.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1628-0815>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.*

Information about the article

The article was submitted 22.12.2022.
Approved after reviewing 08.02.2023.
Accepted for publication 28.02.2023.