



Свойства нитратов целлюлозы, полученных нитрованием бактериальной целлюлозы с использованием смеси азотной и серной кислот

П.А. Горбатова***✉, А.А. Корчагина*, Ю.А. Гисматулина*,
Н.А. Шавыркина***, В.В. Будаева*

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

**Бийский технологический институт – филиал Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова, Бийск, Российская Федерация

Аннотация. Целью проведенного исследования являлось изучение химической функционализации бактериальной целлюлозы как альтернативного источника целлюлозы в связи с высокой востребованностью наноразмерных нитратов целлюлозы. Бактериальная целлюлоза со степенью полимеризации 3950 была получена с использованием в качестве продуцента симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12 на синтетической глюкозной среде. Нитрование проводилось смесью азотной и серной кислот с различным содержанием воды с последующей стабилизацией синтезированных нитратов бактериальной целлюлозы. Нитраты бактериальной целлюлозы характеризовались массовой долей азота в диапазоне от 8,68 до 11,56%, растворимостью в спиртоэфирной смеси 16,5–91,0%, вязкостью 32–255 мПа·с в зависимости от содержания воды (14, 16 и 20%) в нитрующей смеси. Наноразмерный характер волокон нитратов бактериальной целлюлозы сохранился. Методами совместного термогравиметрического и дифференциально-термического анализа установлены высокая химическая чистота и энергоемкость нитратов бактериальной целлюлозы. Методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье установлено высокое качество бактериальной целлюлозы в связи с наличием основных функциональных групп, характерных для целлюлозы классического происхождения: 3371, 2943, 1633, 1428, 1371, 1163, 1112 см⁻¹. В инфракрасных спектрах образцов нитратов бактериальной целлюлозы зарегистрированы основные функциональные группы, подтверждающие, что синтезированные продукты являются низкозамещенными азотнокислыми эфирами целлюлозы: 1660–1643, 1282–1276, 847–837, 752–749, 691–690 см⁻¹. Установлено, что зависимость свойств синтезированных нитратов бактериальной целлюлозы от массовой доли воды в серно-азотной смеси имеет сложный характер.

Ключевые слова: бактериальная целлюлоза, нитрование, серно-азотная смесь, нитраты бактериальной целлюлозы

Благодарности. Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН Н.В. Бычину за результаты растрово-электронной микроскопии и совместного термогравиметрического и дифференциально-термического анализа.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке проекта Минобрнауки в рамках госзадания ИПХЭТ СО РАН (код научной темы FUFЕ-2024-0008, регистрационный номер 124021200031-4).

Для цитирования: Горбатова П.А., Корчагина А.А., Гисматулина Ю.А., Шавыркина Н.А., Будаева В.В. Свойства нитратов целлюлозы, полученных нитрованием бактериальной целлюлозы с использованием смеси азотной и серной кислот // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2024. Т. 14. N 2. С. 236–244. DOI: 10.21285/achb.915. EDN: OKCVTR.

Properties of cellulose nitrates produced by nitration of bacterial cellulose using mixed sulfuric-nitric acids

Polina A. Gorbatova^{*,***✉}, Anna A. Korchagina^{*}, Yulia A. Gismatulina^{*},
Nadezhda A. Shavyrkina^{*,**}, Vera V. Budaeva^{*}

^{*}Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS, Biysk, Russia

^{**}Biysk Technological Institute, Polzunov Altai State Technical University, Biysk, Russia

Abstract. The study set out to investigate the chemical functionalization of bacterial cellulose as an alternative means of satisfying the high demand for nano-sized cellulose nitrates. Using a *Medusomyces gisevii* Sa-12 symbiotic culture as a microbial producer, bacterial cellulose having a polymerization degree of 3950 was obtained on a synthetic glucose medium. Nitration was carried out using mixed sulfuric-nitric acids differing in their water content, followed by stabilization of the synthesized bacterial cellulose nitrates. Subject to a varying water content (14, 16 and 20%) in the nitrating mixture, the obtained bacterial cellulose nitrates exhibited a nitrogen mass content of 8.68–11.56%, a solubility in alcohol-ether mixture of 16.5–91.0% and a viscosity of 32–255 mPa·s. The bacterial cellulose nitrate fibers were shown to have a nanoscale nature. Coupled thermogravimetric and differential thermal analyses revealed the bacterial cellulose nitrates to have a high chemical purity and energy content. FTIR spectroscopy confirmed the high quality of the bacterial cellulose based on the presence of basic functional groups characteristic of conventional cellulose: 3371, 2943, 1633, 1428, 1371, 1163, and 1112 cm⁻¹. According to their infrared spectra, the detected basic functional groups corroborate that the synthesized products are low-substituted cellulose nitrate esters: 1660–1643, 1282–1276, 847–837, 752–749, and 691–690 cm⁻¹. The relationship between the properties of the synthesized bacterial cellulose nitrates and the water mass content in mixed sulfuric-nitric acids is shown to have a complex nature.

Keywords: bacterial cellulose, nitration, sulfuric-nitric acid mixture, bacterial cellulose nitrates

Acknowledgements. The authors are grateful to Senior Research Scientist N.V. Bychin at the Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the SB RAS for the SEM data and coupled TGA/DTA analyses.

Funding. This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under government assignment (Registration ID: 124021200031-4, Research Theme Code: FUFЕ-2024-0008).

For citation: Gorbatova P.A., Korchagina A.A., Gismatulina Yu.A., Shavyrkina N.A., Budaeva V.V. Properties of cellulose nitrates produced by nitration of bacterial cellulose using mixed sulfuric-nitric acids. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2024;14(2):236-244. (In Russian). DOI: 10.21285/achb.915. EDN: OKCVTR.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время бактериальная целлюлоза является востребованным наноматериалом, широко используемым в новых наукоемких областях в качестве альтернативного источника целлюлозы. По своей природе бактериальная целлюлоза обладает уникальной структурой и целым рядом отличительных структурных особенностей и свойств, таких как развитая площадь поверхности и высокие показатели чистоты, степени полимеризации, кристалличности и механической прочности [1]. На сегодняшний день бактериальная целлюлоза имеет широкое применение в технических и химических отраслях производства, в частности в целлюлозно-бумажной, лакокрасочной и тонкой химической промышленности, электронике [2]. Бактериальная целлюлоза как полимер глюкозы обладает большим количеством поверхностных гидроксильных групп, которые могут быть легко подвержены

химической модификации для получения ряда производных целлюлозы [3], например карбоксиметилцеллюлозы [4], гидроксипропилцеллюлозы [5], метилцеллюлозы [6] и нитроцеллюлозы [7–10], которые находят применение в различных областях: фармацевтической промышленности, производстве текстиля, покрытий, оптических пленок и биосенсоров [11]. Нитроцеллюлоза по-прежнему востребована в связи с ее универсальностью в зависимости от степени замещения [7]. Помимо использования в качестве энергетического ингредиента [8, 9], нитроцеллюлоза с массовой долей азота до 12,2% находит применение и в других областях, например в иммуноанализах и анализе белков из-за способности связывать нуклеиновые кислоты и белки [10]. Область применения нитратов целлюлозы зависит от физико-химических свойств, в частности от массовой доли азота, которую можно регулировать введением определенного количества воды в состав нитрующей

смеси [12]. Проведенные в ряде стран исследования показали возможность использования бактериальной целлюлозы для синтеза нитратов бактериальной целлюлозы с удовлетворительными функциональными свойствами [7–10, 13].

Целью проведенной работы являлось изучение основных физико-химических свойств и структурных особенностей нитратов бактериальной целлюлозы, полученных нитрованием бактериальной целлюлозы с использованием смеси азотной и серной кислот с различным содержанием воды 14, 16 и 20%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный образец бактериальной целлюлозы со степенью полимеризации 3950 был получен с использованием в качестве продуцента симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12 на синтетической глюкозной среде в оптимальных условиях [14]. Образец бактериальной целлюлозы перед нитрованием был высушен лиофильным методом до влажности не более 5% и измельчен до мелких хлопьев размером 1–3 мм.

Нитрование бактериальной целлюлозы проводилось промышленной серно-азотной кислотной смесью с различным содержанием воды (14, 16 и 20%) при модуле нитрования 1:160, температуре 25–30 °C в течение 40 мин. Промытые до нейтральной реакции промывных вод по лакмусовой пробе образцы нитратов бактериальной целлюлозы стабилизировали обработкой в воде в течение 1 ч при 80–90 °C, затем в 0,03%-м растворе карбоната натрия, после снова в воде при постоянном перемешивании с использованием вертикального перемешивающего устройства HS-50A-Set (Witeg, Южная Корея). Затем нитраты бактериальной целлюлозы были высушены в сушильном шкафу Binder-23 (Binder, Германия) при температуре (100±5) °C в течение 1 ч и проанализированы.

Массовая доля азота, растворимость в спиртоэфирной смеси и вязкость ацетонового раствора нитратов бактериальной целлюлозы определены в соответствии с принятыми методами [15, 16]. Определение массовой доли азота ферросульфатным способом основано на омылении нитратов целлюлозы концентрированной серной кислотой и восстановлении образовавшейся азотной кислоты раствором сульфата железа (II) до окиси азота, которая с избытком последнего образует комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$, окрашивающее раствор в желтовато-розовый цвет. Определение растворимости в спиртоэфирной смеси основано на растворении нитратов целлюлозы в спиртоэфирном раство-

рителе при объемном соотношении этилового спирта к диэтиловому эфиру, равном 1:2, с последующей фильтрацией, сушкой и взвешиванием нерастворившегося остатка на аналитических весах Explorer Pro EP214C (Ohaus, г. Лангахер, Швейцария). Определение вязкости нитратов целлюлозы основано на измерении времени истечения 2%-го ацетонового раствора из капиллярного стеклянного вискозиметра ВПЖ 1 (ООО «Экросхим», г. Санкт-Петербург Россия). Растворимость нитратов целлюлозы в ацетоне определяли путем фильтрации нерастворимого в ацетоне остатка нитратов целлюлозы с последующим высушиванием и взвешиванием.

Морфологию поверхности волокон исходной бактериальной целлюлозы и нитратов бактериальной целлюлозы исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol GSM 840 (Jeol Ltd., г. Токио, Япония). Термогравиметрический и дифференциально-термический (ТГА/ДТА) анализ нитратов бактериальной целлюлозы проводился на термоанализаторе TGA/DTG-60 (Shimadzu, г. Токио, Япония) при следующих условиях: масса навески – 0,5 мг, скорость нагрева – 10 °C/мин, максимальная температура – 350 °C, среда инертная – азот. Инфракрасные спектры исходной бактериальной целлюлозы и нитратов бактериальной целлюлозы были получены на инфракрасном спектрометре «Инфралюм ФТ-801» (ООО НПФ «Люмэкс-Сибирь», г. Новосибирск, Россия) в диапазоне частот 4000–500 см⁻¹ после прессования с бромистым калием в соотношении (бактериальная целлюлоза/нитрат бактериальной целлюлозы):KBr 1:150.

Экспериментальные результаты получены в многократных повторностях, статистически обработаны с применением стандартных методов при помощи программы Microsoft Office Excel 2019 и являются достоверными.

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным, представленным в таблице, синтезированные нитраты целлюлозы, полученные в результате нитрования бактериальной целлюлозы промышленной серно-азотной кислотной смесью с различным содержанием воды (14, 16 и 20%), характеризуются массовой долей азота в диапазоне от 8,68 до 11,56%, растворимостью в спиртоэфирной

Результаты определения основных физико-химических показателей нитратов бактериальной целлюлозы, синтезированных при различном содержании воды в нитрующей смеси

Measurement results for the main physicochemical parameters of bacterial cellulose nitrates synthesized at different water content in the nitrating mixture

Наименование показателя	Образец нитратов бактериальной целлюлозы, синтезированный при различном содержании воды в нитрующей смеси		
	H ₂ O 14%	H ₂ O 16%	H ₂ O 20%
Массовая доля азота, %	11,56	10,58	8,68
Растворимость в спиртоэфирной смеси, %	16,5	91,0	58,3
Вязкость, мПа·с	255	74	32

смеси 16,5–91,0%, вязкостью ацетонового раствора 32–255 мПа·с. Кроме того, для нитратов бактериальной целлюлозы характерна предельно высокая 100%-я растворимость в ацетоне.

При повышении массовой доли воды в нитрующей смеси происходит снижение показателей массовой доли азота и вязкости ацетонового раствора нитратов бактериальной целлюлозы с одновременным повышением показателя растворимости в спиртоэфирной смеси до достижения максимального значения 91% при массовой доле воды 16% и снижением данного показателя до 58,3% при массовой доле воды 20%.

Понижение массовой доли азота обусловлено снижением нитрующей способности серно-азотной кислотной смеси при увеличении в ней содержания воды [17]. Зависимость растворимости в спиртоэфирной смеси от содержания воды в нитрующей серно-азотной кислотной смеси имеет сложный характер: сначала повышается до 91,0%, достигая максимума при содержании воды 16%, и уменьшается до 58,3% при содержании воды 20%. Изменение растворимости в спиртоэфирной смеси обусловлено переходом из области резких изменений к области стабильной растворимости [18]: при содержании воды 14–16% растворимость находится в области резких изменений, при содержании воды в диапазоне 16–20% растворимость относится к стабильной области. Снижение растворимости нитратов бактериальной целлюлозы с 91,0 до 58,3%, соответствующее 20% воды в смеси, связано с понижением массовой доли азота с 10,58 до 8,68%. Понижение вязкости ацетонового раствора нитратов бактериальной целлюлозы обусловлено повышением гидролитической деструкции бактериальной целлюлозы под действием серно-азотной кислотной смеси при повышении содержания в ней воды [19].

На рис. 1 представлены результаты РЭМ (диапазон увеличений 100х и 10000х раз) для исходной бактериальной целлюлозы и нитратов бактериальной целлюлозы, полученных при нитровании бактериальной целлюлозы с различной массовой долей воды в нитрующей смеси.

Согласно рис. 1, а, для бактериальной целлюлозы характерны наноразмерные волокна в поперечном

сечении, которые образуют сетчатую структуру с большим количеством пор. Наноразмерность ширины волокон бактериальной целлюлозы является идентификационным маркером этого уникального полимера и хорошо описана исследователями: ширина волокон составляет 20–100 нм, отдельных фибрилл – 3–8 нм [20, 21]. Структура нитратов бактериальной целлюлозы (рис. 1, b–d) становится более плотной с меньшим количеством пор по сравнению с исходной бактериальной целлюлозой за счет увеличения объемов волокон под действием смеси азотной и серной кислот в соответствии с результатами исследований [9, 19, 22].

Методами ТГА/ДТА (рис. 2) установлено, что начало интенсивного термического разложения нитратов бактериальной целлюлозы начинается в диапазоне температур от 197,57 до 202,26 °С, экзотермический пик разложения наблюдается при температуре 212 °С и сопровождается уменьшением массы образцов до 80–95%, что свидетельствует о высокой химической чистоте синтезированных нитратов бактериальной целлюлозы.

Для образцов нитратов бактериальной целлюлозы характерна высокая энергоёмкость – удельная теплота разложения нитратов бактериальной целлюлозы 7,58, 6,69, 6,77 кДж/г при содержании воды в нитрующей смеси 14, 16 и 20% соответственно. Полученные данные согласуются с исследованиями нитратов целлюлозы из других альтернативных источников целлюлозы и находятся в близком соответствии [22–25].

В инфракрасном спектре образца исходной бактериальной целлюлозы (рис. 3, а) присутствуют основные функциональные группы, которые сопоставимы с пиками валентных колебаний, характерных для классической целлюлозы: 3371, 2943, 1633, 1428, 1371, 1163, 1112 см⁻¹. Кроме того, в спектре исходной бактериальной целлюлозы отсутствуют пики валентных колебаний, отвечающие за наличие примесных компонентов: ароматической структуры лигнина, гемицеллюлоз и белков, что подтверждает высокое качество целлюлозы, полученной путем микробного синтеза [23, 26].

В инфракрасных спектрах образцов нитратов бактериальной целлюлозы (см. рис. 3) зарегистрированы все

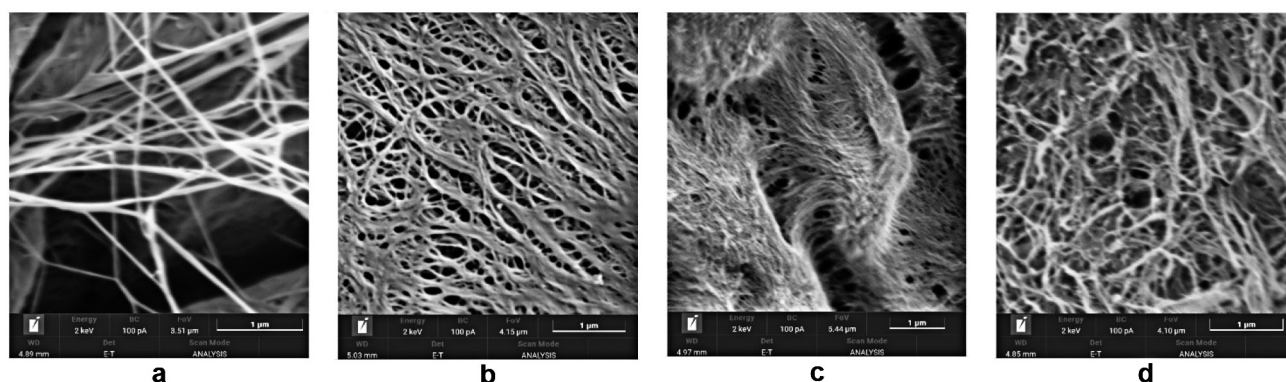


Рис. 1. Микрофотографии образцов: а – исходная бактериальная целлюлоза; б – нитраты бактериальной целлюлозы, полученные при содержании воды 14%; с – нитраты бактериальной целлюлозы, полученные при содержании воды 16%; д – нитраты бактериальной целлюлозы, полученные при содержании воды 20%

Fig. 1. SEM images of the samples: а – initial bacterial cellulose; б – bacterial cellulose nitrates obtained at a 14% water content; с – bacterial cellulose nitrates obtained at a 16% water content; д – bacterial cellulose nitrates obtained at a 20% water content

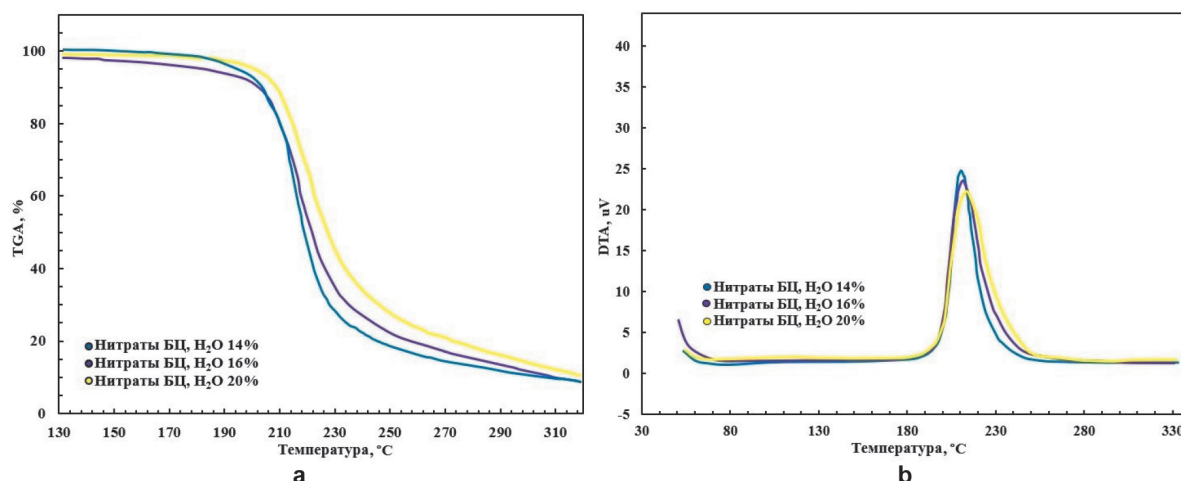


Рис. 2. Термограммы образцов нитратов бактериальной целлюлозы, полученных нитрованием серно-азотной кислотной смесью с различным содержанием воды: а – термогравиметрический анализ; б – дифференциально-термический анализ

Fig. 2. TGA/DTA of bacterial cellulose nitrates obtained by nitration with mixed sulfuric-nitric acids differing in water content: а – thermogravimetric analysis; б – differential thermal analysis

основные функциональные группы, свидетельствующие о получении низкозамещенных азотнокислых эфиров целлюлозы: 1660–1643, 1282–1276, 847–837, 752–749, 691–690 см^{-1} [27, 28]. Интенсивные полосы поглощения в области 1660–1643 см^{-1} отвечают за валентные колебания $\nu_a(\text{NO}_2)$ нитратных групп, связанных с CH_2 -группами глюкопиранозных циклов нитратов целлюлозы (положение $\text{C}_{(6)}$). Интенсивные полосы поглощения в области 1282–1276 см^{-1} могут быть отнесены к валентным симметричным колебаниям нитратных групп. Полосы поглощения в областях 847–837, 752–749 и 691–690 см^{-1} соответствуют колебаниям нитратных

групп: валентному $\nu_a(\text{NO}_2)$, веерному $\gamma_w(\text{NO}_2)$ и ножничному $\delta(\text{NO}_2)$ соответственно. Помимо основных полос поглощения, отвечающих за валентные колебания нитратных групп, в области 3700–3200 см^{-1} содержатся пики валентных колебаний –ОН групп, которые участвуют в образовании водородных связей и являются характерным признаком химической неоднородности сложного эфира [24]. Идентичные функциональные группы наблюдаются в инфракрасных Фурье-спектрах нитратов целлюлозы из других альтернативных источников сырья [7, 22, 24, 25].

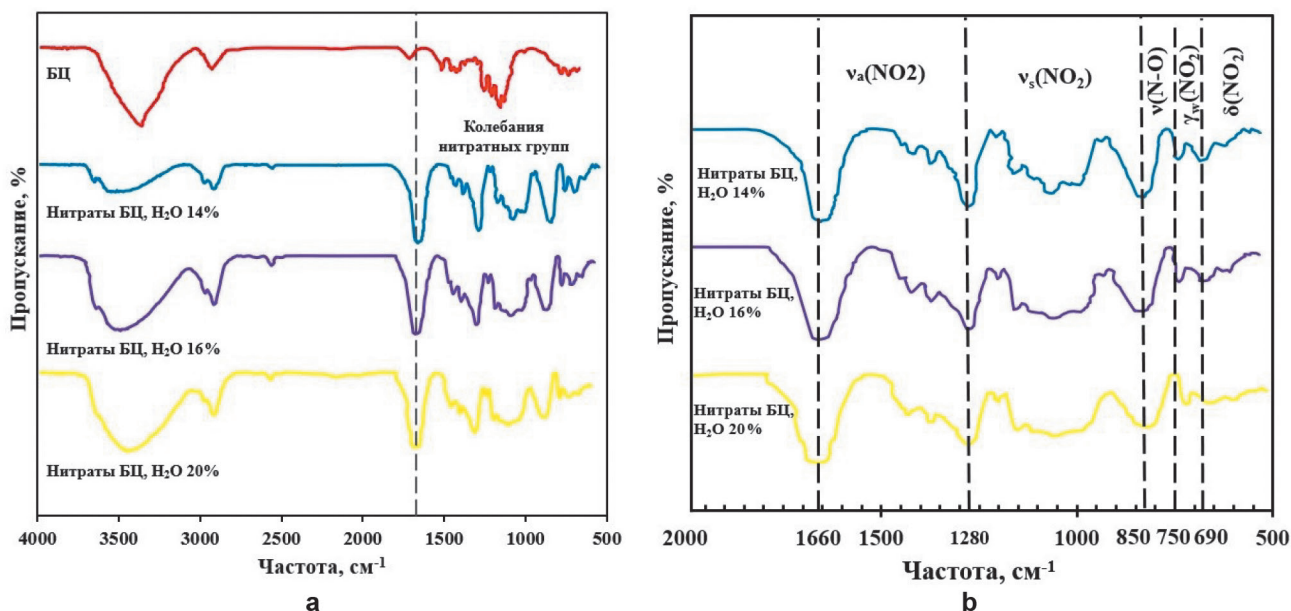


Рис. 3. Инфракрасные спектры исходной бактериальной целлюлозы и нитратов бактериальной целлюлозы, полученных нитрованием бактериальной целлюлозы серно-азотной кислотной смесью с различным содержанием воды: а – инфракрасные спектры исходной бактериальной целлюлозы и нитратов бактериальной целлюлозы; б – инфракрасные спектры нитратов бактериальной целлюлозы

Fig. 3. IR spectra of initial bacterial cellulose and bacterial cellulose nitrates obtained by nitration of bacterial cellulose with mixed sulfuric-nitric acids differing in water content: а – IR spectra of initial bacterial cellulose and bacterial cellulose nitrates; б – IR spectra of bacterial cellulose nitrates

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенного исследования образцы нитратов бактериальной целлюлозы были получены нитрованием бактериальной целлюлозы с использованием смеси азотной и серной кислот с различным содержанием воды 14, 16 и 20%. Исходная бактериальная целлюлоза со степенью полимеризации 3950 была получена с использованием в качестве симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12 на синтетической глюкозной среде в оптимальных условиях.

Определены основные физико-химические показатели нитратов бактериальной целлюлозы: массовая доля азота в диапазоне от 8,68 до 11,56%, растворимость в спиртоэфирной смеси 16,5–91,0%, вязкость ацетонного раствора 32–255 мПа·с. Зависимость свойств синтезированных нитратов бактериальной целлюлозы от массовой доли воды в серно-азотной кислотной смеси имеет сложный характер. При повышении массовой доли воды в нитрующей смеси происходит снижение массовой доли азота и вязкости ацетонного раствора нитратов бактериальной целлюлозы с одновременным

повышением растворимости в спиртоэфирной смеси до достижения максимального значения 91,0% при содержании воды 16% и ее снижением до 58,3% при массовой доле воды 20%.

Методом РЭМ выявлено, что структура нитратов бактериальной целлюлозы становится плотной с меньшим количеством пор за счет увеличения объема волокон по сравнению с исходной бактериальной целлюлозой, но наноразмерность волокон в поперечном направлении сохраняется. Методом ТГА/ДТА показана высокая чистота (температура начала интенсивного разложения 212 °С) и энергоемкость синтезированных нитратов бактериальной целлюлозы (6,69–7,58 кДж/г). Методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье установлено соответствие бактериальной целлюлозы по основным функциональным группам (3371, 2943, 1633, 1428, 1371, 1163, 1112 см⁻¹) целлюлозе классического происхождения и соответствие нитратов бактериальной целлюлозы по основным функциональным нитратным группам (1660–1643, 1282–1276, 847–837, 752–749, 691–690 см⁻¹) низкозамещенным азотнокислым эфирам целлюлозы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Andriani D., Apriyana A.Y., Karina M. The optimization of bacterial cellulose production and its applications: a review // *Cellulose*. 2020. Vol. 27. P. 6747–6766. DOI: 10.1007/s10570-020-03273-9.
2. Рогожин В.В., Рогожин Ю.В. *Medusomyces gisevii*: строение, функционирование и использование // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. N 4. С. 24–35. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-4-24-35. EDN: YMQFOA.
3. Hu W., Chen S., Yang J., Li Z., Wang H. Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites // *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 101. P. 1043–1060. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.09.102.
4. Rahman M.S., Hasan M.S., Nitai A.S., Nam S., Karmakar A.K., Ahsan M.S., et al. Recent developments of carboxymethyl cellulose // *Polymers*. 2021. Vol. 13, no. 8. P. 1345. DOI: 10.3390/polym13081345.
5. Alharbi N.D., Guirguis O.W. Macrostructure and optical studies of hydroxypropyl cellulose in pure and Nano-composites forms // *Results in Physics*. 2019. Vol. 15. P. 102637. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102637.
6. Tan W., Zhang J., Zhao X., Li Q., Dong F., Guo Z. Preparation and physicochemical properties of antioxidant chitosan ascorbate/methylcellulose composite films // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 146. P. 53–61. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.044.
7. Nursyafiqah J.R., Siti Hasnawati J., Jahwarhar Izuan A.R., Mohd Nor Faiz N., Ong K.K., Wan Md Zin W.Y. Response surface methodology for optimization of nitrocellulose preparation from nata de coco bacterial cellulose for propellant formulation // *Heliyon*. 2024. Vol. 10, no. 4. P. e25993. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25993.
8. Siti Hasnawati J., Nursyafiqah J.R., Noor Aisyah A.S., Siti Aminah M.N., Ong K.K., Wan Md Zin W.Y. Conversion of bacterial cellulose to cellulose nitrate with high nitrogen content as propellant ingredient // *Solid State Phenomena*. 2021. Vol. 317. P. 305–311. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.317.305.
9. Nursyafiqah J.R., Siti Hasnawati J., Ong K.K., Wan Md Zin W.Y. 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. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.317.312.
10. Huang J., Zhao M., Hao Y., Wei Q. Recent advances in functional bacterial cellulose for wearable physical sensing applications // *Advanced Materials Technologies*. 2022. Vol. 7, no. 1. P. 2100617. DOI: 10.1002/admt.202100617.
11. Chandel N., Jain K., Jain A., Raj T., Patel A.K., Yang Y.-H., et al. The versatile world of cellulose-based materials in healthcare: from production to applications // *Industrial Crops and Products*. 2023. Vol. 201. P. 116929. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116929.
12. Cao X., Nan F., Zheng Y., Chen L., He W. Hygroscopicity of nitrocellulose with different nitrogen content // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2024. Vol. 49, no. 3. P. e202300035. DOI: 10.1002/prop.202300035.
13. Chen L., Cao X., Gao J., Wang Y., Zhang Y., Liu J., et al. Synthesis of 3D porous network nanostructure of nitrated bacterial cellulose gel with eminent heat-release, thermal decomposition behaviour and mechanism // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2021. Vol. 46, no. 8. P. 1292–1303. DOI: 10.1002/prop.202100010.
14. Shavyrkina N.A., Skiba E.A., Kazantseva A.E., Gladysheva E.K., Budaeva V.V., Bychin N.V., et al. Static culture combined with aeration in biosynthesis of bacterial cellulose // *Polymers*. 2021. Vol. 13, no. 23. P. 4241. DOI: 10.3390/polym13234241.
15. Корчагина А.А., Будаева В.В., Алешина Л.А., Люханова И.В., Бычин Н.В., Сакович Г.В. Модификация растительной целлюлозы и ее синтетического аналога в низкозамещенные продукты этерификации // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. N 6. С. 64–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6598. EDN: QGXUCZ.
16. 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, no. 12. P. 1694. DOI: 10.3390/nano9121694.

17. 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. DOI: 10.1080/07370650903222551.

18. Liu J. Nitrate esters chemistry and technology. Singapore: Springer, 2019. 684 p. DOI: 10.1007/978-981-13-6647-5.

19. Gismatulina Yu.A. Promising energetic polymers from nanostructured bacterial cellulose // *Polymers*. 2023. Vol. 15, no. 9. P. 2213. DOI: 10.3390/polym15092213.

20. Singhania R.R., Patel A.K., Tseng Y.-S., Kumar V., Chen C.-W., Haldar D., et al. Developments in bioprocess for bacterial cellulose production // *Bioresource Technology*. 2022. Vol. 344. P. 126343. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126343.

21. Wahid F., Huang L.-H., Zhao X.-Q., Li W.-C., Wang Y.-Y. Bacterial cellulose and its potential for biomedical applications // *Biotechnology Advances*. 2021. Vol. 53. P. 107856. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2021.107856.

22. Trache D., Khimeche K., Mezroua A., Benziane M. Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from Alfa grass fibres and its thermal stability // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. Vol. 124. P. 1485–1496. DOI: 10.1007/s10973-016-5293-1.

23. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Selmani A., Saada M., Chelouche S., et al. New insensitive high-energy dense biopolymers from giant reed cellulosic fibers: their

synthesis, characterization, and non-isothermal decomposition kinetics // *New Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 45, no. 11. P. 5099–5113. DOI: 10.1039/d0nj05484d.

24. Duan X., Li Z., Shi X., Pei C. Giant panda feces: potential raw material in preparation of nitrocellulose for propellants // *Cellulose*. 2023. Vol. 30. P. 3127–3140. DOI: 10.1007/s10570-023-05054-6.

25. 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. DOI: 10.1002/macp.201900358.

26. Gao X., Jiang L., Xu Q., Wu 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. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112085.

27. Duan X., Li Z., Wu B., Shen J., Pei C. Preparation of nitrocellulose by homogeneous esterification of cellulose based on ionic liquids // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2023. Vol. 48, no. 2. P. e202200186. DOI: 10.1002/prop.202200186.

28. 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. P. 6107–6123. DOI: 10.1007/s10570-021-03965-w.

REFERENCES

1. Andriani D., Apriyana A.Y., Karina M. The optimization of bacterial cellulose production and its applications: a review. *Cellulose*. 2020;27:6747-6766. DOI: 10.1007/s10570-020-03273-9.

2. Rogozhin V.V., Rogozhin U.V. *Medusomyces gisevii*: structure, function, and use. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2017;7(4):24-35. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-4-24-35. EDN: YMQFOA.

3. Hu W., Chen S., Yang J., Li Z., Wang H. Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 2014;101:1043-1060. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.09.102.

4. Rahman M.S., Hasan M.S., Nitai A.S., Nam S., Karmakar A.K., Ahsan M.S., et al. Recent developments of carboxymethyl cellulose. *Polymers*. 2021;13(8):1345. DOI: 10.3390/polym13081345.

5. Alharbi N.D., Guirguis O.W. Macrostructure and optical studies of hydroxypropyl cellulose in pure and Nano-composites forms. *Results in Physics*. 2019;15:102637. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102637.

6. Tan W., Zhang J., Zhao X., Li Q., Dong F., Guo Z. Preparation and physicochemical properties of antioxidant chitosan ascorbate/methylcellulose composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;146:53-61. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.044.

7. Nursyafiqah J.R., Siti Hasnawati J., Jahwarhar Izuan A.R., Mohd Nor Faiz N., Ong K.K., Wan Md Zin W.Y. Response surface methodology for optimization of nitrocellulose preparation from nata de coco bacterial cellulose for propellant formulation. *Heliyon*. 2024;10(4):e25993. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e25993.

8. Siti Hasnawati J., Nursyafiqah J.R., Noor Aisyah A.S., Siti Aminah M.N., Ong K.K., Wan Md Zin W.Y. Conversion of bacterial cellulose to cellulose nitrate with high nitrogen content as propellant ingredient. *Solid State Phenomena*. 2021;317:305-311. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.317.305.

9. Nursyafiqah J.R., Siti Hasnawati J., Ong K.K., Wan Md Zin W.Y. 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. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.317.312.

10. Huang J., Zhao M., Hao Y., Wei Q. Recent advances in functional bacterial cellulose for wearable physical sensing applications. *Advanced Materials Technologies*. 2022;7(1):2100617. DOI: 10.1002/admt.202100617.

11. Chandel N., Jain K., Jain A., Raj T., Patel A.K., Yang Y.-H., et al. The versatile world of cellulose-based materials in healthcare: from production to applications. *Industrial Crops and Products*. 2023;201:116929. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116929.

12. Cao X., Nan F., Zheng Y., Chen L., He W. Hygroscopicity of nitrocellulose with different nitrogen content. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2024;49(3):e202300035. DOI: 10.1002/prop.202300035.

13. Chen L., Cao X., Gao J., Wang Y., Zhang Y., Liu J., et al. Synthesis of 3D porous network nanostructure of nitrated bacterial cellulose gel with eminent heat-release, thermal decomposition behaviour and mechanism. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2021;46(8):1292-1303. DOI: 10.1002/prop.202100010.

14. Shavyrkina N.A., Skiba E.A., Kazantseva A.E., Gladysheva E.K., Budaeva V.V., Bychin N.V., et al. Static culture

combined with aeration in biosynthesis of bacterial cellulose. *Polymers*. 2021;13(23):4241. DOI: 10.3390/polym13234241.

15. Korchagina A.A., Budaeva V.V., Aleshina L.A., Lyukhanova I.V., Bychin N.V., Sakovich G.V. Modification of plant cellulose and its synthetic analogue into low-substituted esterification products. *ChemChemTech*. 2022;65(6):64-74. (In Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6598. EDN: QGXUCZ.

16. 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(12):1694. DOI: 10.3390/nano9121694.

17. 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. DOI: 10.1080/07370650903222551.

18. Liu J. *Nitrate esters chemistry and technology*. Singapore: Springer; 2019, 684 p. DOI: 10.1007/978-981-13-6647-5.

19. Gismatulina Yu.A. Promising energetic polymers from nanostructured bacterial cellulose. *Polymers*. 2023;15(9):2213. DOI: 10.3390/polym15092213.

20. Singhania R.R., Patel A.K., Tseng Y.-S., Kumar V., Chen C.-W., Haldar D., et al. Developments in bioprocess for bacterial cellulose production. *Bioresource Technology*. 2022;344:126343. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126343.

21. Wahid F., Huang L.-H., Zhao X.-Q., Li W.-C., Wang Y.-Y. Bacterial cellulose and its potential for biomedical applications. *Biotechnology Advances*. 2021;53:107856. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2021.107856.

22. Trache D., Khimeche K., Mezroua A., Benziame M. Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from Alfa grass fibres and its thermal stability. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;124:1485-1496.

DOI: 10.1007/s10973-016-5293-1.

23. Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Selmani A., Saada M., Chelouche S., et al. New insensitive high-energy dense biopolymers from giant reed cellulosic fibers: their synthesis, characterization, and non-isothermal decomposition kinetics. *New Journal of Chemistry*. 2021;45(11):5099-5113. DOI: 10.1039/d0nj05484d.

24. Duan X., Li Z., Shi X., Pei C. Giant panda feces: potential raw material in preparation of nitrocellulose for propellants. *Cellulose*. 2023;30:3127-3140. DOI: 10.1007/s10570-023-05054-6.

25. 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. DOI: 10.1002/macp.201900358.

26. Gao X., Jiang L., Xu Q., Wu 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. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112085.

27. Duan X., Li Z., Wu B., Shen J., Pei C. Preparation of nitrocellulose by homogeneous esterification of cellulose based on ionic liquids. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2023;48(2):e202200186. DOI: 10.1002/prep.202200186.

28. 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;28:6107-6123. DOI: 10.1007/s10570-021-03965-w.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горбатова Полина Алексеевна,
лаборант,
Институт проблем химико-энергетических
технологий СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
студент,
Бийский технологический институт – филиал
Алтайского государственного технического
университета им. И.И. Ползунова,
659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27,
Российская Федерация,
✉ 1402plngorbatova@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0009-6599-1582>

Корчагина Анна Александровна,
к.т.н., старший 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

Polina A. Gorbatova,
Laboratory Assistant,
Institute for Problems of Chemical
and Energetic Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
Student,
Biysk Technological Institute,
Polzunov Altai State Technical University,
27, Trofimov St., Biysk, 659305,
Russian Federation,
✉ 1402plngorbatova@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0009-6599-1582>

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

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>

Шавыркина Надежда Александровна,
к.т.н., старший научный сотрудник,
Институт проблем химико-энергетических
технологий СО РАН,
659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
Российская Федерация,
доцент,
Бийский технологический институт – филиал
Алтайского государственного технического
университета им. И.И. Ползунова,
659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27,
Российская Федерация,
32nadina@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5572-1476>

Будаева Вера Владимировна,
к.х.н., доцент, заведующий лабораторией,
ведущий научный сотрудник,
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

П.А. Горбатова – проведение экспериментов,
обработка полученных данных, обсуждение
результатов, написание текста статьи.
А.А. Корчагина – проведение экспериментов,
обсуждение результатов, редактирование
текста рукописи.
Ю.А. Гисматулина – обсуждение результатов,
редактирование текста рукописи.
Н.А. Шавыркина – разработка концепции
исследования, обсуждение результатов.
В.В. Будаева – разработка концепции
исследования, постановка целей и задач,
обсуждение результатов, редактирование
текста рукописи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

Информация о статье

Поступила в редакцию 11.03.2024.
Одобрена после рецензирования 09.04.2024.
Принята к публикации 31.05.2024.

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

Nadezhda A. Shavyrkina,
Cand. Sci. (Engineering),
Senior Research Scientist,
Institute for Problems of Chemical
and Energetic Technologies SB RAS,
1, Sotsialisticheskaya St., Biysk, 659322,
Russian Federation,
Associate Professor,
Biysk Technological Institute,
Polzunov Altai State Technical University,
27, Trofimov St., Biysk, 659305,
Russian Federation,
32nadina@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5572-1476>

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

Contribution of the authors

Polina A. Gorbatova – conducting experiments,
processing the data obtained, results discussing,
writing the text of the manuscript.
Anna A. Korchagina – conducting experiments,
results discussing, editing the text
of the manuscript.
Yulia A. Gismatulina – results discussion,
editing the text of the manuscript.
Nadezhda A. Shavyrkina – research concept
development, results discussion.
Vera V. Budaeva – research concept development,
setting goals and objectives, results discussion,
editing the text of the manuscript.

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 11.03.2024.
Approved after reviewing 09.04.2024.
Accepted for publication 31.05.2024.