

НЕТРАДИЦИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (ОБЗОР)

А.А. Корчагина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск

В настоящее время из-за практического отсутствия основных источников отечественного сырья для получения высококачественной целлюлозы и ее нитратов (хлопок и древесина) обострились проблемы, связанные с обеспечением обороноспособности страны и развитием промышленной базы. В связи с чем, во всем мире идет активный поиск альтернативных источников сырья. В данной работе кратко представлены результаты, подтверждающие возможность получения нитратов целлюлозы с массовой долей азота в диапазоне от 10,00 % до 13,40 % и высокой растворимостью в спиртоэфирной смеси из всего многообразия растительного сырья. Одним из наиболее перспективных путей является использование отечественного нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья, отличающегося высоким содержанием целлюлозы и широким ареалом произрастания: льна-долгунца, пеньки и льна-межеумка. Другой путь – введение в агрокультуру новых видов высокоэнергетических растений, дающих высокий урожай биомассы и не требующих особого ухода при выращивании, например, мискантуса сорта Сорановский. Третий путь – это использование бросового сырья, отходов зернопереработки злаковых культур с практически нулевой себестоимостью – плодовых оболочек овса. Кроме того, в статье показана принципиальная возможность использования в качестве источников сырья для получения нитратов целлюлозы отходов деревообработки – опилок, древесной массы, промышленных бытовых отходов, в частности медицинской марли, а также лигноцеллюлозного материала. В обзоре кратко представлена информация о возможности использования для синтеза нитратов целлюлозы уникального нанопродукта – бактериальной целлюлозы, молекулярная и полимерная структура которой соответствует целлюлозе, выделенной из вегетативных частей растений, но при этом, выгодно отличается высокой химической чистотой: отсутствием примесей лигнина, гемицеллюлоз и других нецеллюлозных компонентов.

Ключевые слова: нитраты целлюлозы, нетрадиционное легковозобновляемое сырье, мискантус, плодовые оболочки овса, бактериальная целлюлоза.

ВВЕДЕНИЕ

Нитраты целлюлозы (НЦ) являются наиболее значимыми производными целлюлозы. Благодаря своим уникальным свойствам они находят широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве полимерной основы порохов, ракетных топлив, компонентов промышленных взрывчатых веществ, лакокрасочных материалов и других видов наукоемкой продукции [1-7].

Некоторые марки НЦ с массовой долей (м.д.) азота 11,9-12,3 % и вязкостью 7-13 мПа·с используются в качестве связующего при склейке элементов и конструкций электровакуумных приборов [8-9]. Зарубежные фирмы широко используют в военной технике и в производстве гражданской продукции низковязкие НЦ согласно стандарта JISK 6703-75 (Япония) «Низковязкостные марки нитратов целлюлозы», ТУ TGL 8597/02-78 ГДР «Низковязкостные марки нитратов целлюлозы». В Европе и США широким спросом пользуются мебельные и кожевенные нитролаки с относительно большим содержанием сухого остатка на основе низковязкого НЦ (RS/16, RS1/8).

В России к числу основных сырьевых источников для изготовления различных типов НЦ относятся хлопок (м.д. целлюлозы около 98 %) и древесина (м.д. целлюлозы около 50 %) [10]. Однако в последние го-

ды отечественные производители НЦ столкнулись с острой проблемой, связанной с практическим отсутствием собственной сырьевой базы. Стремительный рост цен на импортное хлопковое сырье, которое только за последние 5 лет возросло более чем в 4 раза, делает его закупку экономически неоправданной [11]. Кроме того, за последние 10 лет резко сократился выпуск древесной целлюлозы, обусловленный не только высокой стоимостью инфраструктуры, но и развитием новых природоохранных экологических подходов, нацеленных на освоение лесных ресурсов.

В связи с этим для обеспечения обороноспособности страны необходимо развитие промышленной базы на основе отечественных источников высококачественной целлюлозы, что несомненно является актуальной задачей.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Основными источниками ежегодно возобновляемого отечественного сырья для получения целлюлозы и ее нитратов является лубяные культуры, и прежде всего лен [11]. Лен-долгунец – исконно русская сельскохозяйственная культура, благодаря своим хорошим адаптивным свойствам может широко возделываться практически на всей территории РФ. Технологические свойства льна позволяют рассматривать

данную культуру в качестве альтернативы хлопку, что в свою очередь позволит уменьшить зависимость отечественных производителей от поставок импортного сырья. Современные комплексные исследования показали, что НЦ на основе льняного сырья могут быть использованы в качестве основного компонента пироксилиновых и баллиститных порохов. В результате стрельбовых испытаний установлено, что баллистические характеристики порохов на основе льняного сырья не уступают, а в ряде случаев и превосходят аналогичные характеристики порохов на основе хлопка [11, 12]. Кроме того, проведенные экспериментальные работы и анализ физико-химических показателей показал, что льняная целлюлоза обеспечивает возможность получения лаковых коллоксилинов, не уступающих по качеству НЦ из хлопка [13-15]. В работе [16] показана принципиальная возможность получения НЦ на основе льняной костры.

В России наряду со льном-долгунцом для получения высококачественной целлюлозы и последующего синтеза НЦ используется техническая конопля (пенька) [17]. Пеньковое волокно, как и льняное сырье, по содержанию целлюлозы занимает промежуточное положение между хлопковым линтом и древесиной [11]. В настоящее время выведены новые сорта конопля: Южанка, Глянка, Гентус и другие, не обладающие наркотическими свойствами в отличие от конопля индийской. В результате выполненных исследований, Валишиной З.Т. с коллегами было установлено [18], что пеньковая целлюлоза может использоваться в качестве альтернативного источника сырья для химической переработки и является одним из самых реальных возобновляемых природных ресурсов, значительно удешевляющих стоимость производства целлюлозосодержащей продукции. В работах [19, 20] показана принципиальная возможность получения НЦ с м.д. азота 12,40-13,40 % на основе пеньковой целлюлозы.

В РФ определенный интерес для промышленного освоения производства недревесной целлюлозы представляет солома льна-межеумка [21, 22]. Солома льна-межеумка – отход производства масличного семени с м.д. целлюлозы на уровне 50 %. В настоящее время солома льна-межеумка выращивается лишь с целью получения семян, обладающими ценными пищевыми и лечебными свойствами. Отходы этой культуры – солома и треста (костра) не используются в промышленности и сжигаются на полях, что наносит непоправимый вред почве и экологии регионов. Привлекательность соломы льна-межеумка как источника целлюлозы обусловлена низкой стоимостью стейки (луба), поскольку затраты на возделывание полностью окупаются продукцией переработки семян [22]. В работах Гисматулиной Ю.А. с соавторами [22, 23] исследована возможность выделения высококачественной целлюлозы из соломы льна-межеумка и показана

возможность ее дальнейшей модификации в НЦ с м.д. азота 12,14-12,46 % [24].

Лен, как альтернатива хлопку, активно рассматривается и за рубежом. В частности, Michel J.M Ebskamp [25] предлагает лен и пеньку в качестве альтернативы хлопку. Проведенные им исследования показали, что для изготовления нитратов льняной целлюлозы наиболее приемлемым является использование льна-долгунца, содержание волокна в котором достигает 20-28 %.

Изучению некоторых химических характеристик джута, льна, ваты и других растительных волокон посвящена работа [26]. Ее авторами исследовано влияние внешних факторов (удобрений, воздействия солнечного света) на химическую активность волокон целлюлозы и на способность к нитрации. Показано, что процесс нитрования льна существенно зависит от периода вегетации, количества удобрений, вносимых в различные периоды вегетации. Наибольшей химической активностью обладают тонковолокнистые сорта с высоким содержанием целлюлозы.

В Алжире в качестве потенциального источника для получения целлюлозы рассматривается трава эспарто [27], которая представляет собой многолетнюю траву семейства злаковых из рода ковыль, образующую обширные заросли в Испании и Северной Африке. Авторами работы исследован процесс нитрования нативной и микрокристаллической целлюлоз серноазотной кислотной смесью. Показано, что в образцах НЦ из нативной целлюлозы м.д. азота составляет 12,54 %, в образцах НЦ из микрокристаллической целлюлозы – 12,91 %. Методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии установлено, что полученные продукты являются НЦ с волокнистой структурой микрофибрилл без агломерации [27].

В настоящее время высокий практический интерес у отечественных ученых вызывают высокоэнергетическое растение – мискантус и отходы зернопереработки злаковых культур – плодовые оболочки овса.

Мискантус сорта Сорановский – ежегодноразновозобновляемая злаковая культура нетребовательна к условиям произрастания, характеризуется высоким приростом биомассы и со второго года высадки плантации способен в условиях Западной Сибири давать урожай сухой биомассы на уровне 15 т/га/год ежегодно в течение 15-20 лет, что соответствует 4-6 т/га чистой целлюлозы. Содержание целлюлозы в мискантусе составляет около 50 % [28, 29]. Проведенные отечественными учеными исследования показали, что целлюлоза, выделенная из мискантуса азотнокислым способом, характеризуется высокими показателями качества (м.д. α -целлюлозы не менее 93 %) и пригодна для синтеза НЦ с м.д. азота 11,80-12,30 % и растворимостью в спиртоэфирной смеси не менее 95 % [30-33].

Другой источник – плодовые оболочки овса с содержанием целлюлозы до 45 % составляют 28 % от

массы зерна и при низкой удельной плотности $0,2 \text{ т/м}^3$ и отсутствии схемы их утилизации являются нерешенной проблемой для зерноперерабатывающих заводов со средней производительностью 1400 т овса в месяц. Благодаря высокому содержанию целлюлозы и естественному концентрированию на элеваторах в промышленных районах рассматривается как концентрированный вид недревесных целлюлозосодержащих отходов, потенциальный источник целлюлозы [34]. Исследователями было установлено [35-38], что в результате обработки технической целлюлозы (м.д. α -целлюлозы не менее 94 %), выделенной из плодовых оболочек овса азотнокислым способом, промышленной серно-азотной кислотной смесью получены промышленные коллоксилины с м.д. азота в диапазоне 11,80-12,50 % и растворимостью в спиртоэфирной смеси не менее 97 %.

Помимо использования целлюлозы из легко возобновляемого растительного сырья, для получения НЦ используют промышленные отходы деревообработки. Исследованию нитрования древесных опилок посвящена работа [39]. Автором проведены эксперименты по нитрованию целлюлозы из опилок нитрующими смесями различного состава и соотношений: азотная кислота + уксусный ангидрид + уксусная кислота, азотная кислота + серная кислота + вода и азотная кислота + фосфорная кислота + вода с варьированием продолжительности и модуля нитрования. Получены образцы НЦ с м.д. азота в диапазоне 11,06-13,12 % и установлено, что максимальный выход НЦ достигнут при использовании нитрующей смеси азотная кислота + фосфорная кислота + вода.

В работе [40] показана принципиальная возможность получения низкозамещенных нитратов целлюлозы из промышленных и бытовых отходов, на примере производственных отходов медицинской марли. Роговой Н.С. с соавторами изучено влияние состава кислотной смеси, условий этерификации, физической формы исходной целлюлозы на м.д. азота и физико-химические характеристики низкозамещенных НЦ. В результате проведенных исследований получены НЦ с м.д. азота 10,50-12,30 % и растворимостью в спиртоэфирной смеси 100 %.

Для получения динитратов целлюлозы О.А. Панченко и О.А. Напилкова [41] использовали исходный лигноцеллюлозный материал, состоящий из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, без его предварительного разделения на компоненты, который предварительно был подвержен взрывному автогидролизу. В результате были получены частично замещенные НЦ с м.д. азота 10,40-11,60 % и растворимостью в спиртоэфирной смеси 70 %. Показано, что подбирая условия предварительной обработки лигноцеллюлозного сырья перед нитрованием, можно провести деструкцию минимально направленно, получая однородные азотнокислые эфиры целлюлозы.

Среди способов получения НЦ актуально использование в качестве исходного материала – древесных отходов [42]. В предлагаемом способе использованы древесные опилки, из которых удалены экстрактивные вещества, после чего опилки обработаны нитрующей смесью, состоящей из азотной и трифторуксусной кислот в соотношении 0,4-2,0:1,6-0,2. Реакция проведена при температуре 30 °С и модуле ванны 50, время реакции нитрации – 30-120 мин. Преимуществом данного способа является использование дешевого сырья – древесных опилок, являющегося отходами многих производств, из которого не нужно предварительно выделять целлюлозу.

В патенте [43] в качестве сырья использована древесная масса. Способ получения НЦ включает в себя нитрование древесины смесью азотной кислоты (от 20 % до 55 %), серной кислоты и воды (от 10 % до 18 %) с получением нитроцеллюлозной массы, кипячением и промывкой нитроцеллюлозной массы с добавлением воды для урегулирования начальной кислотности 0,5-10 г/л и температуры кипения, промывку, обезвоживание и отделение воды. По данному способу снижаются энергозатраты, уменьшается количество сточных вод, загрязнение окружающей среды и сокращаются вредные выбросы.

В настоящее время для получения НЦ помимо источников растительного происхождения ученые рассматривают уникальный нанопродукт – бактериальную целлюлозу, молекулярная и полимерная структура которой соответствует целлюлозе, выделенной из вегетативных частей растений, но при этом, отличается высокой химической чистотой: отсутствием примесей лигнина, гемицеллюлоз и других нецеллюлозных компонентов [44, 45].

Авторами работы [46] изучен процесс «твердофазного нитрования» бактериальной целлюлозы (выращенной с продуцентом *Acetobacterxylinum*) с использованием концентрированной азотной кислоты в дихлорметане при температуре 4 °С с варьированием состава нитрующей смеси и продолжительности нитрования. Установлено, что с ростом степени замещения степень кристалличности НЦ снижается и приближается к нулю при степени замещения, равной 2,73. Методом ^{13}C ЯМР спектроскопии доказано, что при нитровании бактериальной целлюлозы в первую очередь происходит замещение атома Н- на NO_2 группу у С6, далее у С2, и только в случае получения тринитрата целлюлозы следует замещение у С3.

В работах [47, 48] проведены исследования по нитрованию бактериальной целлюлозы, выращенной с использованием продуцента *Acetobacterxylinum*. Нитрование проведено в гетерогенных условиях с использованием серно-азотной кислотной смеси при изменении соотношения компонентов нитрующей смеси, температуры и продолжительности процесса. В результате проведенных исследований установлены условия нитрования для получения НЦ со степенью

замещения 2,85: соотношение серная кислота:азотная кислота 3:1, м.д. воды в нитрующей смеси 8 %, температура 30 °С, продолжительность 30 мин. Анализ ИК-спектров синтезированных НЦ свидетельствует о наличии характеристических частот, соответствующих колебаниям нитрогрупп.

В работе Гладышевой Е.К. с соавторами [49], выполненной на базе ИПХЭТ СО РАН, показана возможность получения НЦ со степенью замещения 2,08 на основе бактериальной целлюлозы, синтезированной с помощью симбиотической культуры *Medusomycesgisevii* Sa-12. В результате анализа НЦ на основные показатели установлено, что вязкость продукта составляет 2035 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 13 %, выход около 150 %, растворимость в ацетоне – 100 %.

В работе [50] для получения НЦ использовался образец бактериальной целлюлозы, полученный с помощью симбиотической культуры *Medusomycesgisevii* Sa-12 и высушенный с применением лиофильной сушки (ООО «Технология-Стандарт», г. Барнаул). Получение и стабилизацию образца НЦ вели в условиях аналогично работе [50]. Синтезированный образец НЦ характеризуется следующими свойствами: степень замещения – 2,0, вязкость – 916 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 47 %, выход – 158 %, растворимость в ацетоне – 100 %. Методом ИК-спектроскопии обнаружено, что ИК-спектр содержит основные полосы поглощения, позволяющие идентифицировать полученный продукт как динитрат целлюлозы.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН № 56 «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности» (проект № 0385-2018-0015).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа литературных данных выявлено, что в настоящее время традиционные источники целлюлозы (хлопок и древесина) из-за своей ограниченной доступности не рассматриваются в качестве основного сырья для получения различных типов НЦ. Показано, что получение НЦ с требуемыми эксплуатационными свойствами возможно из большого количества нетрадиционных источников легковозобновляемого сырья, что в свою очередь позволит обеспечить обороноспособность страны и развитие отечественной промышленной базы. Кроме того, вовлечение принципиально новых источников сырья, обладающих высокой химической чистотой, позволит расширить ассортимент гражданских марок НЦ для использования их при изготовлении наукоемкой продукции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Xiangjun, M., and X. Zhenggang, "Synthesis, thermal properties and sensitivity of ladder-like nitrocellulose grafted by polyethylene glycol", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 43, pp. 1-9, 2018.
- Abd-Elghany, M., T.M. Klapotke, and A. Elbeih, "Thermal behavior and decomposition kinetics of Bis(2,2,2-trinitroethyl)-oxalate as a high energy dense oxidizer and its mixture with nitrocellulose", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 42, pp. 1373 – 1381, 2017.
- Young, G., W. Haiyang, and M.R. Zachariah, "Application of nano-aluminum/nitrocellulose mesoparticles in composite solid rocket propellants", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 40, pp. 413 – 418, 2015.
- Wu, Y., Y. Luo, and Z. Ge, "Properties and application of a novel type of glycidylazide polymer (GAP)-modified nitrocellulose powders", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 40, pp. 67 – 73, 2015.
- Составы промышленных ВВ из утилизируемых порохов и топлив на основе нитроцеллюлозы и возможность их использования при механизированном зарядании скважин / А.Е. Франтов [и др.] // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2007. – Т. 4, № 12. – С. 309-315.
- Создание системы управления процессами формирования свойств нитратов целлюлозы / З.Т. Валишина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 14. – С. 97-100.
- Структура и свойства азотнокислых эфиров целлюлозы для ЭВП / З.Т. Валишина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 17. – С. 25-28.
- Развитие химической технологии нитратцеллюлозных композиций на предприятии ФКП «КГПЗ» / В.Г. Борбузанов [и др.] // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18, №18. – С. 80-86.
- Структурно-химические свойства целлюлозы и ее аналогов. Новые источники сырья, методы их переработки [Текст] / Г.Н. Марченко [и др.]. – Казань: «Печать-Сервис XXI век», 2017. – 293 с.
- Жегров, Е.Ф. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив: в 2-х т. Технология: монография [Текст] / Е.Ф. Жегров, Ю.М. Милехин, Е.В. Берковская. – М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. – Т. 2. – С. 35-101.
- Лен в пороховой промышленности. Научное издание, доп. и перер. [Текст]; под. ред. С.И. Григорова. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2015. – 348 с.
- Лен в пороховой промышленности / И.Н. Торгун [и др.]. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2012. – 248 с.
- Прусов, А.Н. Льняная целлюлоза в качестве сырья для изготовления нитратов целлюлозы / А.Н. Прусов, С.М. Прусова, А.Г. Захаров // Боеприпасы. – 2010. – № 1. – С. 39-43.
- Влияние продуктов гидролиза льняной целлюлозы, нитроцеллюлозы и негидролизующих примесей на технологические показатели производства нитратов целлюлозы и композиций на их основе / Б.А. Пономарев [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 10. – С. 19-25.
- Шахмина, Е.В. Технология переработки льняного волокна в лаковые коллоксилины [Текст] / Е.В. Шахмина // Современные проблемы технической химии. Материалы докладов Всероссийской научно-технической конференции. – Казань: 21-23 ноября 2003 г. – С. 233-234.
- Дементьева, Д.И. Исследования по переработки льняной костры [Текст] / Д.И. Дементьева, М.Ю. Воробьева // Современные проблемы технической химии. Материалы докладов Всероссийской научно-технической конференции. – Казань: КГТУ, 2004 г. – С. 205-206.
- Модификация структуры и свойств целлюлозы [Текст] / А.Е. Голубев [и др.]. – Казань: Изд-во Казанского национального исследовательского технологического университета, 2016. – 285 с.
- Исследование структуры целлюлозы из пенькового волокна и нитрата целлюлозы на ее основе / З.Т. Валишина [и др.] // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18, № 13. – С. 149-152.

19. Высококачественная целлюлоза из волокна пеньки и управление процессом ее получения / З.Т. Валишина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 24. – С. 77-81.
20. Исследование свойств азотнокислых эфиров целлюлозы на основе пеньковой целлюлозы / З.Т. Валишина [и др.] // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 18. – С. 65-68.
21. Изгородин, А.К. Исследование возможности использования льна-межеумка в качестве сырья для получения целлюлозы [Текст] / А.К. Изгородин // Химические волокна. – 2004. – № 5. – С. 30-33.
22. Физико-химические свойства целлюлозы из соломы льна-межеумка / В.В. Будаева [и др.] // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 168-173.
23. Гисматулина, Ю.А. Получение целлюлозы азотнокислым способом напрямую из соломы льна-межеумка [Текст] / Ю.А. Гисматулина // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 160 – 163.
24. Gismatulina, Yu.A., V.V. Budaeva, and G.V. Sakovich “Cellulose nitrates from intermediate flax straw”, *Russian Chemical Bulletin*, vol. 65, no. 12, pp. 2920-2924, 2016.
25. Ebskamp, Michel J.M., “Engineering flax and hemp for an alternative to cotton”, *TRENDS in Biotechnology*, vol. 20, no. 6, pp. 229–230, 2002.
26. Khan, Abdul Hammed, *Pakistan Journal of Science*, vol. 20 (5-6), pp. 198-213, 1968.
27. Trache, D., et al, “Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from alfa grass fibres and its thermal stability”, *Therm Anal Calorim.*, vol. 124 (3), pp. 1485–1496, 2016.
28. Shumny, V.K., et al, “A new form of Miscanthus (Chinese silver grass, *Miscanthus sinensis* – Andersson) as a promising source of cellulosic biomass”, *Advances in Bioscience and Biotechnology*, vol. 1, pp. 167-170, 2010.
29. Gismatulina, Yu.A., et al, “Cellulose from Various Parts of Soranovskii Miscanthus”, *Russian Journal of Genetics: Applied Research*, vol. 5, no. 1, pp. 60–68, 2015.
30. Gismatulina, Yu.A., V.V. Budaeva, and G.V. Sakovich, “Nitrocellulose Synthesis from Miscanthus Cellulose”, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 43, pp. 96–100, 2018.
31. Gismatulina, Yu. A., V. V. Budaeva, and G. V. Sakovich, “Nitric acid preparation of cellulose from miscanthus as a nitrocellulose precursor”, *Russian Chemical Bulletin*, vol. 64, no. 12, pp. 2949-2953, 2015.
32. Gismatulina, Yu.A., and V.V. Budaeva, “Chemical composition of five *Miscanthus sinensis* harvests and nitric-acid cellulose therefrom”, *Industrial Crops and Products*, vol. 109, pp. 227–232, 2017.
33. Корчагина, А.А. Оптимальные условия синтеза коллоксилина «Н» из мискантуса / А.А. Корчагина, Ю.А. Гисматулина, А.А. Кухленко // Ползуновский вестник. – 2017. – № 3. – С. 107-114.
34. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии / В.В. Будаева [и др.] // Современные проблемы технической химии. Материалы докладов Всероссийской научно-технической и методической конференции. – Казань: 7-9 октября 2009 г. – С. 275-281.
35. Корчагина, А.А. К вопросу технологии нитрования целлюлозы из альтернативного сырья / А.А. Корчагина [Текст] // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 2. – С. 62-68.
36. Корчагина, А.А. Нитраты целлюлозы из недревесного сырья / А.А. Корчагина [Текст] // Ползуновский вестник. – 2016. – Т. 1, № 4. – С. 179-183.
37. Якушева, А.А. Оптимизация синтеза нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса со свойствами коллоксилина высоковязкого [Текст] / А.А. Якушева, В.В. Будаева // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 164 – 168.
38. Якушева, А.А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса / А.А. Якушева [Текст] // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8. – Ч. 2. – С. 360-364.
39. Adekunle, I.M., “Production of cellulose nitrate polymer from sawdust”, *Journal of Chemistry*, vol. 7(3), pp. 709-716, 2010.
40. Рогова, Н.С. Нитраты целлюлозы из промышленных и бытовых отходов / Н.С. Рогова, М.Р. Гараева, О.Т. Шипина // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 131-135/
41. Панченко, О.А. Влияние предобработки лигноцеллюлозного сырья на свойства нитратов целлюлозы [Текст] / О.А. Панченко, О.А. Напилкова // Ползуновский вестник. – 2015. – Т. 2, № 4. – С. 117-119.
42. Пат. № 2174984 Российская федерация, С2. Способ получения нитрата целлюлозы / Галочкин А.И., Касько Н.С., Ергина Г.А.; заявитель и патентообладатель Алтайский государственный университет. – № 99122451/04; заявл. 26.10.99; опубл. 20.07.01.
43. Пат. 102351955, CN, В. Nitrocotton boiling and washing method – № 201110223462; заявл. 05.08.11; опубл. 20.03.13.
44. Lee, K.-Y., et al, “More than meets the eye in bacterial cellulose: boisynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites”, *Macromolecular Bioscience*, no 6, pp. 10-32, 2014.
45. Гладышева Е.К. Исследование физико-химических свойств бактериальной целлюлозы, продуцируемой культурой *Medusomyces gisevii* [Текст] / Е.К. Гладышева // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 5 (Вып. 1). – С. 53-57.
46. Yamamoto H., F. Horii, and A. Hirai, “Structural studies of bacterial cellulose through the solid-phase nitration and acetylation by CP/MAS 13C NMR spectroscopy”, *Cellulose*, vol. 13, pp. 327-342, 2006.
47. Sun Dong-Ping, et al, “Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose”, *Journal of Energetic Materials*, no. 28, pp. 85-97, 2010.
48. Peters G., et al, “Nitration of Bacterial Cellulose”, *Proc. of 5th Int. Nitrocellulose Symposium*, p. 40. April, 2012.
49. Получение нитратов на основе бактериальной целлюлозы / Е.К. Гладышева [и др.] // Материалы и технологии XXI века: доклады IV Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. – Бийск. Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – С. 149-154.
50. Гладышева, Е.К. Альтернативный источник сырья для синтеза нитратов целлюлозы / Е.К. Гладышева, Ю.А. Гисматулина, В.В. Будаева // Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов: материалы 6-ой Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых 15-16 сентября 2016 г. – Бийск: Изд-во РОАК ОООП «Общероссийское литературное сообщество», 2016. – С. 56-60.

Анна Александровна Корчагина – к.т.н., младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел.: 8(3854)30-59-85, e-mail: Yakusheva89_21.ru@mail.ru.

NON-CONVENTIONAL BIOMASS SOURCES TO OBTAIN NITRIC-ACID CELLULOSE ESTERS (REVIEW)

A.A. Korchagina

*Institute for problems of Chemical and Energetic Technologies,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk*

Because of practically running short of major sources of domestic raw materials (cotton and wood) to produce high-quality cellulose and its nitrates, the problems associated with maintaining the national defense capability and with developing the industrial base have gotten worse. In this regard, the world is actively searching for alternative biomass sources. The present paper reports in brief the findings that validate the possibility of obtaining cellulose nitrates from among the entire diversity of plant raw materials, with a nitrogen content between 10,00 and 13,40 % and with a high solubility in an alcohol-ester mixture. One of the most promising pathways is to utilize national non-conventional cellulosic feedstocks distinguished by a high cellulose content and broad habitats: linen flax, hemp, and intermediate flax. Another route is to introduce new species of high-energy plants into agriculture, which give high yields of biomass and require no special care in breeding: for example, *Miscanthus* var. *Soranovskii*. The third way is to use abandoned raw materials and grain processing residues of cereal crops having nearly zero prime cost, such as oat hulls. Besides, here we demonstrate a conceptual possibility of using the following industrial wood residues as biomass sources to synthesize cellulose nitrates: sawdust, wood pulp, industrial household waste, particularly medical gauze, as well as lignocellulosic material. This review provides brief information on the feasibility to use for the synthesis of cellulose nitrates a unique nanoparticle, bacterial cellulose, whose molecular and polymer structure is alike cellulose isolated from vegetative parts but with that it is favorably distinguished by high chemical purity: no impurities of lignin, hemicelluloses and other non-cellulosic components.

Keywords: cellulose nitrates, non-conventional easily renewable feedstocks, Miscanthus, oat hulls, bacterial cellulose.

REFERENCES

- Xiangjun, M., and X. Zhenggang, "Synthesis, thermal properties and sensitivity of ladder-like nitrocellulose grafted by polyethylene glycol", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 43, pp. 1-9, 2018.
- Abd-Elghany, M., T.M. Klapotke, and A. Elbeih, "Thermal behavior and decomposition kinetics of Bis(2,2,2-trinitroethyl)-oxalate as a high energy dense oxidizer and its mixture with nitrocellulose", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 42, pp. 1373 – 1381, 2017.
- Young, G., W. Haiyang, and M.R. Zachariah, "Application of nano-aluminum/nitrocellulose mesoparticles in composite solid rocket propellants", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 40, pp. 413 – 418, 2015.
- Wu, Y., Y. Luo, and Z. Ge, "Properties and application of a novel type of glycidylazide polymer (GAP)-modified nitrocellulose powders", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 40, pp. 67 – 73, 2015.
- Formulations of industrial explosives from disposed gunpowders and propellants based on nitrocellulose, and possibility of using the same in mechanized hole charging / A.E. Frantov [et al.] // *Mining Informational and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*. – 2007. – vol. 4, no. 12. – pp. 309-315.
- Development of a control system for cellulose nitrate properties/ Z.T. Valishina [et al.] // *Bulletin of the Kazan Technological University*. – 2014. – vol. 17, no. 14. – pp. 97-100.
- Structure and properties of nitric-acid cellulose esters for EVP / Z.T. Valishina [et al.] // *Bulletin of the Kazan Technological University*. – 2013. – vol. 16, no. 17. – pp. 25-28.
- Advancement of chemical engineering of nitrocellulose composites at FKP "KGPZ" / V.G. Borbuzanov [et al.] // *Bulletin of Technological University*. – 2015. – vol. 18, no. 18. – pp. 80-86.
- Structural-Chemical properties of cellulose and its analogs. New biomass sources and methods for processing the same [text] / G.N. Marchenko [et al.]. – Kazan: «Pechat-Servis XXI Vek», 2017. – 293 p.
- Zhegrov, E.F. Chemistry and technology of ballistite powders, solid propellants and specialty propellants: Two volumes. Technology: monograph [Text] / E.F. Zhegrov, Yu.M. Milekhin, E.V. Berkovskaya. – M.: RIC MGUP imeni I. Fyodorova, 2011. – vol. 2. – pp. 35-101.
- Flax in gun propellant industry. Scientific Edition, enlarged and reprinted [text]; Ed. By S.I. Grigorov. – M.: FGUP "CNIKhM", 2015. – 348 c.
- Flax in gun propellant industry/ I.N. Torgun [et al.]. – M.: FGUP "CNIKhM", 2012. – 248 p.
- Prusov, A.N. Flax cellulose as a feed stock to prepare cellulose nitrates / A.H. Prusov, S.M. Prusova, A.G. Zakharov // *Ammunition*. – 2010. – no. 1. – pp. 39-43.
- The effect of hydrolysis products from flax cellulose, nitrocellulose and non-hydrolyzable impurities on process parameters of the manufacture of cellulose nitrates and formulation based thereon / B.A. Ponomarev [et al.] // *Chemical Industry Today*. – 2010. – no. 10. – pp. 19-25.
- Shakhmina, E.V. Processing technology of flax fiber into lacquer colloxylin [Text] / E.V. Shakhmina // *Proceedings of the All-Russian Scientific-Technical Conference "Modern Problems in Technical Chemistry"*. – Kazan: 21-23 Nov 2003. – pp. 233-234.
- Demytyeva, D.I. Studies on flax shive [Text] / D.I. Demytyeva, M.Yu. Vorobyova // *Proceedings of the All-Russian Scientific-Technical Conference "Modern Problems in Technical Chemistry"*. – Kazan: KGTU, 2004. – pp. 205-206.
- Modification of cellulose structure and properties [Text] / A.E. Golubev [et al.]. – Kazan: Kazan National Research Technological University, 2016. – 285 p.
- Study of hemp cellulose structure and its cellulose nitrate / Z.T. Valishina [et al.] // *Bulletin of Technological University*. – 2015. – vol. 18, no. 13. – pp. 149-152.
- High-quality cellulose from hemp fiber and its production process control / Z.T. Valishina [et al.] // *Bulletin of the Kazan Technological University*. – 2015. – vol. 18, no. 24. – pp. 77-81.

20. Study of properties of nitric-acid cellulose esters based on hemp cellulose Z.T. Valishina [et al.] // *Bulletin of Technological University*. – 2016. – vol. 19, no. 18. – pp. 65-68.
21. Izgorodin, A.K. Study of the feasibility to use intermediate flax as a feedstock for cellulose obtention [Text] / A.K. Izgorodin // *Chemical Fibers*. – 2004. – no. 5. – pp. 30-33.
22. Physicochemical properties of cellulose from intermediate flax straw / V.V. Budaeva [et al.] // *Polzunovskiy Vestnik*. – 2013. – no. 3. – pp. 168-173.
23. Gismatulina, Yu.A. Nitric-acid pulping method directly from intermediate flax straw [Text] / Yu.A. Gismatulina // *Polzunovskiy Vestnik*. – 2014. – no. 3. – pp. 160 – 163.
24. Gismatulina, Yu.A., V.V. Budaeva, and G.V. Sakovich “Cellulose nitrates from intermediate flax straw”, *Russian Chemical Bulletin*, vol. 65, no. 12, pp. 2920-2924, 2016.
25. Ebskamp, Michel J.M, “Engineering flax and hemp for an alternative to cotton”, *TRENDS in Biotechnology*, vol. 20, no. 6, pp. 229–230, 2002.
26. Khan, Abdul Hamed, *Pakistan Journal of Science*, vol. 20 (5-6), pp. 198-213, 1968.
27. Trache, D., et al, “Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from alfa grass fibres and its thermal stability”, *Therm Anal Calorim.*, vol. 124 (3), pp. 1485–1496, 2016.
28. Shumny, V.K., et al, “A new form of Miscanthus (Chinese silver grass, *Miscanthus sinensis* – Andersson) as a promising source of cellulosic biomass”, *Advances in Bioscience and Biotechnology*, vol. 1, pp. 167-170, 2010.
29. Gismatulina, Yu.A., et al, “Cellulose from Various Parts of Soranovskii Miscanthus”, *Russian Journal of Genetics: Applied Research*, vol. 5, no. 1, pp. 60–68, 2015.
30. Gismatulina, Yu.A., V.V. Budaeva, and G.V. Sakovich, “Nitrocellulose Synthesis from Miscanthus Cellulose”, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 43, pp. 96–100, 2018.
31. Gismatulina, Yu.A., V.V. Budaeva, and G.V. Sakovich, “Nitric acid preparation of cellulose from Miscanthus as a nitrocellulose precursor”, *Russian Chemical Bulletin*, vol. 64, no. 12, pp. 2949-2953, 2015.
32. Gismatulina, Yu.A., and V.V. Budaeva, “Chemical composition of five *Miscanthus sinensis* harvests and nitric-acid cellulose therefrom”, *Industrial Crops and Products*, vol. 109, pp. 227–232, 2017.
33. Korchagina, A.A. Optimum synthesis conditions of N colloxyline from Miscanthus / A.A. Korchagina, Yu.A. Gismatulina, A.A. Kukhlenko // *Polzunovskiy Vestnik*. – 2017. – no. 3. – pp. 107-114.
34. New celluloses sources for technical chemistry / V.V. Budaeva [et al.] // *Proceedings of the All-Russian Scientific-Technical Conference “Modern Problems in Technical Chemistry”*. – Kazan: 7-9 Oct 2009. – pp. 275-281.
35. Korchagina, A.A. Cellulose nitration technology from alternative feed stocks revisited / A.A. Korchagina [Text] // *Fundamental Research*. – 2017. – no. 2. – pp. 62-68.
36. Korchagina, A.A. Cellulose nitrates from non-woody feed stocks / A.A. Korchagina [Text] // *Polzunovskiy Vestnik*. – 2016. – vol. 1, no. 4. – pp. 179-183.
37. Yakusheva, A.A. Synthesis optimization of cellulose nitrates from oat hulls with properties of Colloxylin viscous [Text] / A.A. Yakusheva, V.V. Budaeva // *Polzunovskiy Vestnik*. – 2014. – no. 3. – pp. 164 – 168.
38. Yakusheva, A.A. Cellulose nitrates from a new cellulose source – oat hulls / A.A. Yakusheva [Text] // *Fundamental Research*. – 2014. – no. 8. – part 2. – pp. 360-364.
39. Adekunle, I.M., “Production of cellulose nitrate polymer from sawdust”, *Journal of Chemistry*, vol. 7(3), pp. 709-716, 2010.
40. Rogova, N.S. Cellulose nitrates from industrial and household wastes / N.S. Rogova, M.P. Garaeva, O.T. Shchipina // *Bulletin of the Kazan Technological University*. – 2010. – no. 9. – pp. 131-135.
41. Panchenko, O.A. Pretreatment effect of lignocellulosic feedstocks on cellulose nitrate properties [Text] / O.A. Panchenko, O.A. Napilkova // *Polzunovskiy Vestnik*. – 2015. – vol. 2, no. 4. – pp. 117-119.
42. RU Patent 2174984, C2. A process for cellulose nitrate/ Galochkin A.I., Kasko N.S., Ergina G.A.; Altai State University. – no. 99122451/04; applied 26.10.99; published 20.07.01.
43. Patent 102351955, CN, B. Nitrocotton boiling and washing method – no. 201110223462; applied 05.08.11; published 20.03.13.
44. Lee, K.-Y., et. al, “More than meets the eye in bacterial cellulose: boisynthesis, bioprocessing, and applications in advanced fiber composites”, *Macromolecular Bioscience*, no 6, pp. 10-32, 2014.
45. Gladysheva E.K. Study of physicochemical properties of bacterial cellulose produced by the *Medusomyces gisevii* culture [Text] / E.K. Gladysheva // *Fundamental Research*. – 2015. – no 5 (iss. 1). – pp. 53-57.
46. Yamamoto H., F. Horii, and A. Hirai, “Structural studies of bacterial cellulose through the solid-phase nitration and acetylation by CP/MAS 13C NMR spectroscopy”, *Cellulose*, vol. 13, pp. 327-342, 2006.
47. Sun Dong-Ping, et al, “Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose”, *Journal of Energetic Materials*, no. 28, pp. 85-97, 2010.
48. Peters G., et al, “Nitration of Bacterial Cellulose”, *Proc. of 5th Int. Nitrocellulose Symposium*, p. 40. April, 2012.
49. Synthesis of nitrates based on bacterial cellulose / E.K. Gladysheva [et al.] // *Materials and Technologies of the XXI Century: proceedings of the IV All-Russian Scientific-Practical Conference of Young Scientists and Specialists*. – Biysk. Altai State University Press, 2015. – P. 149-154.
50. Gladysheva E.K. An alternative biomass source for the synthesis of cellulose nitrates / E.K. Gladysheva, Yu.A. Gismatulina, V.V. Budaeva // *Prospects of development and application of high-energy condensed systems: proceedings of the VI All-Russian Scientific-Practical Conference of Young Scientists*, 15-16 Sep 2016. – Biysk: ROAK OOO «All-Russian Literature Society», 2016. – pp. 56-60.

Anna Aleksandrovna Korchagina – *Cand. Sci.(Engin.)*, Junior Research Scientists at the Bioconversion Lab, Institute for problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: 8(3854)30-59-85, e-mail: Yakusheva89_21.ru@mail.ru.