

АЛЬТЕРНАТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.А. Корчагина

Представлен краткий обзор о новых быстро возобновляемых источниках высококачественной целлюлозы растительного и микробного происхождения. Отражены результаты исследований по получению технических целлюлоз из мискантуса, плодовых оболочек овса и соломы льна-межеумка, характеризующихся высокими показателями качества. Показана принципиальная возможность получения нитратов целлюлозы растительного и микробного происхождения.

Ключевые слова: мискантус, плодовые оболочки овса, лен-межеумок, техническая целлюлоза, бактериальная целлюлоза, нитраты целлюлозы.

ВВЕДЕНИЕ

Среди замещенных эфиров целлюлозы особую нишу занимают ее нитраты, практическое применение которых чрезвычайно широко. Нитраты целлюлозы (НЦ) в зависимости от степени замещения используются в качестве энергетического компонента ракетного топлива и различных марок порохов, а также в качестве составляющего лаков, красок, нитроэмалей и других продуктов. Исходным сырьем при получении НЦ различных марок служат природные волокнистые материалы – хлопок, древесина и лен [1–4].

Физико-химические свойства НЦ зависят в основном от качества исходной целлюлозы – полимера природного происхождения, свойства которой определяются условиями синтеза, режимами выделения и очистки [5].

В настоящее время актуальной задачей является поиск новых быстро возобновляемых источников высококачественной целлюлозы для многоцелевого использования как в России [6–8], так и за рубежом [9–12]. За последние десятилетия отмечена положительная тенденция использования недревесного растительного сырья. Выполнены многочисленные исследования по выделению и нитрованию целлюлозы из различных источников: льняной костры [13], травяной целлюлозы [14, 15], тростника [16], соломы [17] и другого целлюлозосодержащего сырья. Ежегодная возобновляемость и низкая стоимость позволяют рассматривать недревесные растения в качестве сырьевого источника для выделения целлюлозы с последующей модификацией в полезные продукты

Большой интерес у ученых вызывают высокоэнергетическое растение – мискантус и растительные отходы сельского хозяйства – плодовые оболочки злаковых культур.

Мискантус – высокоэнергетическое рас-

тение с высокой урожайностью биомассы и хорошей энергетической стоимостью, не предъявляющее высокие требования к условиям выращивания [18]. Институтом цитологии и генетики СО РАН разработана технология выращивания нового для России вида целлюлозосодержащего сырья – мискантуса китайского (*Miscanthus sinensis* – Andersson). Мискантус китайский может эффективно культивироваться в климатических и почвенных условиях Западной Сибири. Содержание целлюлозы в мискантусе составляет от 40 % до 44 % [19].

Плодовые оболочки овса (ПОО) – распространенный и доступный сырьевой источник для сельскохозяйственных регионов России [20]. Они составляют 28 % от массы зерна и при низкой удельной плотности 0,2 т/м³ и отсутствии схемы их утилизации являются нерешенной проблемой для зерноперерабатывающих заводов со средней производительностью 1400 т овса в месяц. ПОО благодаря высокому содержанию целлюлозы (до 35–40 %) и естественному концентрированию на элеваторах в промышленных районах можно рассматривать как концентрированный вид недревесных целлюлозосодержащих отходов, потенциальный источник целлюлозы.

В ИПХЭТ СО РАН выполнены приоритетные исследования по получению целлюлозы из мискантуса и ПОО различными способами [21–23]. В результате проведенных исследований установлено, что технические целлюлозы (ТЦ), выделенные из мискантуса и ПОО азотнокислым способом, который заключается в последовательной обработке сырья разбавленными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия, характеризуются высокими показателями качества (таблица 1). Кроме того, исследователями разработаны и апробированы способы получения высокоазотных и спирторастворимых НЦ из

мискантуса и ПОО [24–27]. Благодаря высокому содержанию в образцах ТЦ мискантуса и ПОО α-целлюлозы – 94 % и относительно невысокому суммарному содержанию не целлюлозных компонентов – 1,23–4,52 %, а также высокому значению степени полимеризации – 840–1400, полученные НЦ практически соответствуют требованиям, предъявляемым к штатным НЦ [1, 20]. Кроме того, на основе синтезированных НЦ получены образцы порохов, которые по физико-механическим и баллистическим характеристикам близки штатному пороху АПЦ.

Для промышленного освоения производства недревесной целлюлозы определенный интерес представляет солома льна-межуемка [28]. Привлекательность льна-межуемка в качестве источника целлюлозы

обусловлена следующими факторами: высоким содержанием в волокне α-целлюлозы (до 80 %), низкой стоимостью стейки (луба), поскольку затраты на возделывание льна-межуемка полностью окупаются продукцией переработки семян; удовлетворительной степенью полимеризации льняной целлюлозы, что с учетом ее низкой сырьевой стоимости позволяет расширить гамму вырабатываемых на ее основе целлюлозных материалов. В настоящее время в ИПХЭТ СО РАН активно проводятся исследования по получению высококачественной целлюлозы из соломы льна-межуемка [29] с дальнейшей модификацией в НЦ [30]. В таблице 1 представлены показатели качества целлюлозы, полученной азотнокислым способом из соломы льна-межуемка.

Таблица 1 – Характеристики ТЦ, выделенных из мискантуса, ПОО и соломы льна-межуемка азотнокислым способом

Наименование образца	Содержание основных компонентов, %				СП
	α-целлюлозы	лигнина	зольности	пентозанов	
ТЦ из мискантуса	94	1,74	1,04	1,74	840
ТЦ из ПОО	94	0,32	0,41	2,30	1400
ТЦ из соломы льна-межуемка	85	1,40	0,07	0,83	500

Примечание: М.д. – массовая доля, СП – степень полимеризации

В Алжире учеными Высшей военной политехнической школы (Ecole Militaire Polytechnique EMP) были проведены исследования по возможности применения целлюлозы, выделенной из травы эспарто [10]. Трава эспарто представляет собой многолетнюю траву семейства злаковых из рода ковыль, образующую обширные заросли в Испании и Северной Африке. Листья травы Эспарто содержат прочное волокно и служат сырьем для производства бумаги, искусственного шелка и других тканей. Для получения НЦ гидролизом нативной целлюлозы получили микрокристаллическую целлюлозу, затем пронитровали классической серноазотной смесью. Методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии установлено, что полученные продукты являются НЦ с волокнистой структурой микрофибрилл без агломерации. Единственным отличием НЦ, полученных из нативной и микрокристаллической целлюлоз, является длина волокон. Массовая доля в НЦ из нативной целлюлозы составила 12,54 %, а из микрокристаллической целлюлозы – 12,91 %. Авторы делают выводы о перспективности травы

эспарто в качестве сырья для получения НЦ, которые можно использовать для изготовления артиллерийских порохов и топлив.

Еще одним весьма перспективным сырьем для получения высококачественных НЦ является целлюлоза, выращенная в полупромышленных масштабах из глюкозных растворов при использовании *Acetobacter xylinum* – бактериальная целлюлоза (БЦ) [11]. Молекулярная формула и полимерная структура БЦ соответствует целлюлозе, выделенной из вегетативных частей растений, но при этом БЦ выгодно отличается от целлюлозы растений химической чистотой: отсутствием примесей лигнина, гемицеллюлоз и других сопутствующих компонентов. Волокно БЦ в 100–500 раз тоньше, чем у растительной целлюлозы, что позволяет получать наноразмерные волокна и наноразмерные материалы на её основе. Бактериальная целлюлоза отличается от растительной более высокой кристаллическостью 65–79 % против 56–65 %.

В Китае (Bioengineering Department, Institute of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing) ученые провели исследования по нитрованию БЦ в

гетерогенных условиях с изменением основных параметров нитрования: соотношения серной и азотной кислот, массовой доли воды в кислотной смеси, температуры и продолжительности [11]. В результате были получены нитраты БЦ со степенью замещения 1,9–2,6. Информация о вязкостных характеристиках и растворимости в спиртоэфирной смеси в работе отсутствуют.

В лаборатории биоконверсии ИПХЭТ СО РАН освоена методика выращивания БЦ [31], и определены оптимальные условия синтеза, экспериментально показана возможность синтеза БЦ на ферментативных гидролизатах из мискантуса и ПОО [32, 33], а также получены укрупненные образцы БЦ в лабораторном реакторе объемом 20 л. Экспериментально показана возможность синтеза НЦ из БЦ [34] при использовании классической серно-азотной смеси.

Анализ литературных данных показал, что в настоящее время традиционные источники целлюлозы вследствие своей ограниченной доступности не рассматриваются в качестве основного сырья для получения НЦ. Большой научный интерес вызывают новые легко и быстро возобновляемые источники целлюлозы, которые благодаря своей распространенности и доступности позволяют сохранить требуемые объемы производства НЦ для различных отраслей промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «№ II.2. Комплексной программы СО РАН «Интеграция и развитие»».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Жегров, Е. Ф. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив: в 2-х т / Е. Ф. Жегров, Ю. М. Милехин, Е. В. Берковская. – Технология: монография. – М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. – Т.2. – С. 35–101.
- Лен в пороховой промышленности: научное издание / под ред. С. И. Григорова. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2012. – 248 с.
- Прусова, С. М. Льняное сырье для получения целлюлозы / С. М. Прусова, А. Н. Прусов, А. И. Рыжов // Боеприпасы и высокоэнергетические системы. – 2010. – № 1. – С. 63–69.
- Прусов, А. Н. Льняная целлюлоза в качестве сырья для изготовления нитратов целлюлозы / А. Н. Прусов, С. Н. Прусова, А. Г. Захаров // Боеприпасы. – 2010. – № 1. – С. 39–43.
- Михайлов, Ю. М. Спектральное исследование целлюлозы и нитратов целлюлозы / Ю. М. Михайлов, Н. А. Романько, Р. Ф. Гатина, О. В. Климович, Р. О. Альмашев // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2010. – № 1. – С. 52–62.
- Кряжев, В. Н. Состояние производства эфиров целлюлозы / В. Н. Кряжев, В. А. Широков // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 7–12.
- Торгун, И. Н. Ликвидация зависимости Российской Федерации от поставок хлопкового сырья для производства порохов / И. Н. Торгун, В. П. Никишов, И. И. Бучнев, А. М. Губкин // Боеприпасы. – 2010. – № 5–6. – С. 27–46.
- Шумный, В. К. Поиск возобновляемых источников целлюлозы для многоцелевого использования / В. К. Шумный, Н. А. Колчанов, Г. В. Сакович и др. // Вавиловский журнал генетики и селекции. – 2010. – № 3. – С. 569–578.
- Adekunle, I. M. Production of cellulose nitrate polymer from sawdust / I. M. Adekunle // Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 7(3). – P. 709–716.
- Trache, D. Synthesis and Characterization of Nitrocellulose Microcrystalline from Esparto Grass / D. Trache, K. Khimeche, A. Mouloud // 43rd Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 26–29, 2012. – P. 90.
- Sun, Dong-Ping. Novel nitrocellulose made from bacterial cellulose / Dong-Ping Sun, Bo Ma, Chun-Lin Zhu, Chang-Sheng Liu and Jia-Zhi // Yang Journal of Energetic Materials. – 2010. – Vol. 28. – P. 85–97.
- Schimansky, Wolfgang JF. The Origin and Type of Cellulose Utilized in the Manufacture of Nitrocellulose / Wolfgang JF Schimansky // Over the Last Thirty Years / Proc. of the 5th Int. Nitrocellulose Symposium, Spiez, Switzerland, April 17–18, 2012. – P. 38.
- Ефанов, М. В. Окислительное нитрование костры льна / М. В. Ефанов, О. А. Панченко, А. В. Забелина // Химия растительного сырья. – 2004. – № 3. – С. 95–97.
- Нугманов, О. К. Структурный анализ травяной целлюлозы / О. К. Нугманов, Н. П. Григорьева, Н. А. Лебедев // Химия растительного сырья. – 2013. – № 1. – С. 29–37.
- Косточко, А. В. Получение и исследование свойств целлюлозы из травянистых растений / А. В. Косточко, О. Т. Шипина, З. Т. Валишина, М. Р. Гараева, А. А. Александров // Вестник КГТУ. – 2010. – № 9. – С. 267–275.
- Shatalov, A. A. Производство целлюлозы из тростника / А. А. Shatalov, E. Pereira // Цитируется по РЖХ, 2002, № 1, реферат 02.18-19Ф17.
- Sch, Severin. Использование соломы для производства целлюлозы и бумаги / Severin Sch, Ch. Didier, M. Evelyte. Цитируется по РЖХ, 2002, № 14, реферат 02.14-19 ф25.
- Shumny, V. K. A new form of Miscanthus (Chinese silver grass, Miscanthus sinensis – Anderson) as a promising source of cellulosic biomass / V. K. Shumny [et al.] // Advances in Bioscience and Biotechnology. – 2010. – Vol. 1. – P. 167–170.
- Будаева, В. В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии / В. В. Будаева, Р. Ю. Митрофанов, В. Н. Золотухин и др. // Современные проблемы технической химии. Материалы докладов Всероссийской научно-технической и методической конференции. – Казань: 7–9 октября 2009 г. – С. 275–281.
- Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических

и неорганических веществ. Ч. II / под ред. В. А. Столяровой. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 916 с.

21. Budaeva, V. Obtaining technical cellulose from straw and cereals seed shells / V. Budaeva, V. Zolotuhin, R. Mitrofanov // Journal of Mountain Agriculture in the Balkans – Bulgaria. – Research Institute of Mountain Stockbreeding and Agriculture, Troyan. – 2009. – Vol. 12, № 5. – P. 1027–1039.

22. Будаева, В. В. Нетрадиционные целлюлозы для технической химии / В. В. Будаева, Г. В. Сакович // Фундаментальные и прикладные проблемы технической химии: сборник научных трудов. – Новосибирск: Наука, 2011. – С. 281–295.

23. Пат. 2456394 Россия, С 1. Способ переработки целлюлозосодержащего сырья / Будаева В. В., Денисова М. Н., Митрофанов Р. Ю., Золотухин В. Н., Сакович Г. В. – № 2010150360/05; заявл. 08.12.2010; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. – 12 с.

24. Патент РФ 2548149. Спецтема / Будаева В. В., Якушева А. А., Золотухин В. Н., Сакович Г. В., Жарков А. С. – № 2013400136; заявл. 16.12.2013; опубл. 18.03.2015.

25. Патент РФ 2556940. Способ получения нитратов целлюлозы / Будаева В. В., Якушева А. А., Гисматулина Ю. А., Золотухин В. Н., Сакович Г. В. – № 2014100776; заявл. 09.01.2014; опубл. 20.07.2015, Бюл. № 20. – 13 с.

26. Якушева, А. А. Оптимизация синтеза нитратов целлюлозы из плодовых оболочек овса со свойствами коллоксилина высоковязкого / А. А. Якушева, В. В. Будаева // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 164–168.

27. Якушева, А. А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса / А. А. Якушева // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8, Ч. 2. – С. 360–364.

28. Изгородин, А. К. Исследование возможности использования льна-межеумка в качестве сырья для получения целлюлозы / А. К. Изгородин // Химические волокна. – 2004. – № 5. – С. 30–33.

29. Гисматулина, Ю. А. Получение целлюлозы азотнокислым способом напрямую из соломы

льна-межеумка / Ю. А. Гисматулина // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 160–163.

30. Корчагина, А. А. Нитраты целлюлозы из соломы льна-межеумка / А. А. Корчагина, Ю. А. Гисматулина // Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов: материалы V Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых (11–12 сентября 2014 г., г. Бийск). – Бийск: изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2014. – С. 106–113.

31. Митрофанов, Р. Ю. Получение и свойства гелевой пленки бактериальной целлюлозы / Р. Ю. Митрофанов, В. В. Будаева, Г. В. Сакович // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – № 5. – С. 587–592.

32. Гладышева, Е. К. Изучение биосинтеза бактериальной целлюлозы культурой *Medusomyces gisevii* J. Lindau на средах с различной начальной концентрацией глюкозы / Е. К. Гладышева // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2-1. – С. 13–17.

33. Гладышева, Е. К. Исследование физико-химических свойств бактериальной целлюлозы, продуцируемой культурой *Medusomyces gisevii* / Е. К. Гладышева // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 5 (Вып. 1). – С. 53–57.

34. Гладышева, Е. К. Получение нитратов на основе бактериальной целлюлозы / Е. К. Гладышева, Ю. А. Гисматулина, М. Н. Денисова, В. В. Будаева // Материалы и технологии XXI века: доклады IV Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, 9–11 сентября 2015, г. Бийск Алтайского края. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2015. – С. 149–154.

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