

Научная статья

УДК 663.18:661.728

DOI: 10.37482/0536-1036-2023-6-176-189

Влияние топологической структуры целлюлозы на процессы ацетилирования и нитрования

К.С. Вашукова¹✉, канд. техн. наук, доц.; ResearcherID: [G-1760-2019](https://orcid.org/0000-0002-7916-2410),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7916-2410>

К.Ю. Терентьев¹, канд. техн. наук, доц.; ResearcherID: [N-1755-2016](https://orcid.org/0000-0002-4042-7864),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4042-7864>

Д.Г. Чухчин¹, канд. техн. наук, проф.; ResearcherID: [O-9487-2015](https://orcid.org/0000-0003-3250-8469),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3250-8469>

А.Д. Ивахнов¹, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.; ResearcherID: [U-4822-2019](https://orcid.org/0000-0003-2822-9192),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2822-9192>

Д.Н. Пошина², канд. техн. наук, науч. сотр.; ResearcherID: [E-8413-2017](https://orcid.org/0000-0001-5342-0605),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5342-0605>

¹Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; k.bolotova@narfu.ru✉, k.terentev@narfu.ru, dimatsch@mail.ru, a.ivahnov@narfu.ru

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой просп. Васильевского острова, д. 31, Санкт-Петербург, Россия, 199004; poschin@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.11.22 / Одобрена после рецензирования 18.02.23 / Принята к печати 23.02.23

Аннотация. Эфиры целлюлозы активно используются при изготовлении новых полуфабрикатов, препаратов и материалов. Растительное сырье является основным источником для получения производных целлюлозы. Перспективным становится также производство целлюлозы путем микробиологического синтеза. Несмотря на одинаковые пути биосинтеза микрофибрилл, образцы целлюлозы растительного и бактериального происхождения отличаются по ряду структурных особенностей. Цель работы – оценка влияния топологической структуры целлюлозы растительного и бактериального происхождения на процессы ацетилирования и нитрования. В качестве образцов растительной целлюлозы использовали хлопковую и сульфатную целлюлозу. Бактериальную целлюлозу получали в лаборатории с применением смешанного сообщества микроорганизмов в статических условиях на синтетических глюкозных средах. Нитрование целлюлозы проводили смесью концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 . Содержание азота в полученных образцах определяли ферросульфатным методом. ИК-спектры нитратов целлюлозы регистрировали на инфракрасном фурье-спектрометре Vertex-70 в диапазоне волновых чисел $4000 \dots 400 \text{ см}^{-1}$. Ацетилирование целлюлозы осуществляли в среде сверхкритического диоксида углерода в системе сверхкритической флюидной экстракции SFE-5000, Thar Process. В ацетате целлюлозы титриметрически определяли содержание связанной уксусной кислоты, после чего рассчитывали степень замещения. Посредством электронной и атомно-силовой микроскопии визуализированы волокна растительной целлюлозы и фибриллы бактериальной целлюлозы. Выход нитрата из чистой хлопковой целлюлозы составил 160 %, т. е. степень замещения – 2,20. Нитрат целлюлозы, полученный из бактериальной целлюлозы в аналогичных условиях, имел степень замещения 1,96. Предложен новый метод прямого ацетилирования лиофильно

© Вашукова К.С., Терентьев К.Ю., Чухчин Д.Г., Ивахнов А.Д., Пошина Д.Н., 2023

 Статья опубликована в открытом доступе и распространяется на условиях лицензии CC BY 4.0

высушенных препаратов бактериальной целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода, что позволяет осуществлять процесс без кислотного катализатора и при пониженном расходе ацетилирующего агента. Ацетилирование растительной сульфатной целлюлозы показало степень замещения 2,40, для бактериальной целлюлозы – выход диацетилцеллюлозы с содержанием ацетильных групп 50 %, что соответствует степени замещения 2,10. Получение эфиров обусловлено как топохимическими особенностями микрофибрилл, так и кристалличностью материала.

Ключевые слова: волокна целлюлозы, ацетат целлюлозы, нитрат целлюлозы, бактериальная целлюлоза, растительная целлюлоза, эфиры целлюлозы

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-04-00457 с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» САФУ им. М.В. Ломоносова, сверхкритические обработки выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSRU-2021-0009).

Для цитирования: Вашукова К.С., Терентьев К.Ю., Чухчин Д.Г., Ивахнов А.Д., Пошина Д.Н. Влияние топологической структуры целлюлозы на процессы ацетилирования и нитрования // Изв. вузов. Лесн. журн. 2023. № 6. С. 176–189. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2023-6-176-189>

Original article

Effect of Topological Structure of Cellulose on the Processes of Acetylation and Nitration

Ksenia S. Vashukova¹✉, Candidate of Engineering, Assoc. Prof.;

ResearcherID: [G-1760-2019](https://orcid.org/0000-0002-7916-2410), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7916-2410>

Konstantin Y. Terentyev¹, Candidate of Engineering, Assoc. Prof.;

ResearcherID: [N-1755-2016](https://orcid.org/0000-0002-4042-7864), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4042-7864>

Dmitry G. Chukhchin¹, Candidate of Engineering, Prof.; ResearcherID: [O-9487-2015](https://orcid.org/0000-0003-3250-8469),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3250-8469>

Artem D. Ivakhnov¹, Candidate of Chemistry, Senior Research Scientist;

ResearcherID: [U-4822-2019](https://orcid.org/0000-0003-2822-9192), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2822-9192>

Daria N. Poshina², Candidate of Engineering, Research Scientist;

ResearcherID: [E-8413-2017](https://orcid.org/0000-0001-5342-0605), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5342-0605>

¹Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; k.bolotova@narfu.ru✉, k.terentev@narfu.ru, dimatsch@mail.ru, a.ivakhnov@narfu.ru

²Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Bolshoy pr., 31, Saint-Petersburg, 199004, Russian Federation; poschin@yandex.ru

Received on November 22, 2022 / Approved after reviewing on February 18, 2023 / Accepted on February 23, 2023

Abstract. Cellulose esters are actively used in the production of new by-products, drugs, and materials. Plant raw materials are the main source for the production of cellulose derivatives. The production of cellulose by microbial synthesis is also becoming promising. Despite similar pathways of microfibril biosynthesis, cellulose samples of plant and bacterial origin differ in a number of structural features. The aim of this work is to evaluate the influence of the topological structure of cellulose of plant and bacterial origin on the acetylation and nitration processes.

Cotton and kraft cellulose were used as samples of plant cellulose. Bacterial cellulose was obtained in the laboratory using a mixed community of microorganisms under static conditions on synthetic glucose media. Nitration of cellulose samples was carried out with a mixture of concentrated sulfuric and nitric acids; and the degree of substitution was calculated from the nitrogen content determined by the ferrosulfate method. The IR spectra of samples of the original cotton cellulose, as well as nitrates of bacterial and cotton cellulose, were recorded on a Vertex-70 infrared Fourier spectrometer in the range of wave numbers 4000...400 cm^{-1} . Cellulose acetylation was carried out in supercritical carbon dioxide by direct acetylation in an SFE-5000 supercritical fluid extraction system, Thar Process. The content of bound acetic acid in cellulose acetate was determined titrimetrically and then the degree of substitution was calculated. Fibers of plant cellulose and fibrils of bacterial cellulose were visualized by electron and atomic force microscopy. The yield of nitrate from pure cotton cellulose was 160 %, i.e., the degree of substitution was 2.20. Cellulose nitrate obtained from bacterial cellulose under similar conditions had a degree of substitution of 1.96. A new method of direct acetylation of lyophilically dried preparations of bacterial cellulose in supercritical carbon dioxide was proposed, which allows the process to be carried out without acid catalyst and at reduced consumption of acetylating agent. Acetylation of plant kraft cellulose showed a degree of substitution of 2.40, for bacterial cellulose – yield of diacetyl cellulose with the content of acetyl groups 50 %, this corresponds to the degree of substitution of 2.10. The obtaining of esters is due to both topochemical features of microfibrils and crystallinity of the material.

Keywords: cellulose fibers, cellulose acetate, cellulose nitrate, bacterial cellulose, plant cellulose, cellulose esters

Acknowledgements: The reported study was funded by RFBR within the scientific project No. 20-04-00457, with the use of the equipment of the Core Facility Center «Arktika» of the Northern (Arctic) Federal University, supercritical treatments were carried out with the financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FSRU-2021-0009).

For citation: Vashukova K.S., Terentyev K.Y., Chukhchin D.G., Ivakhnov A.D., Poshina D.N. Effect of Topological Structure of Cellulose on the Processes of Acetylation and Nitration. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2023, no. 6, pp. 176–189. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2023-6-176-189>

Введение

Клеточные стенки растений большей частью состоят из плотно уложенных микрофибрилл целлюлозы. Химические процессы лимитируются скоростью диффузии веществ к внутренним микрофибриллам и наличием пор в клеточной стенке. В бактериальной целлюлозе такое лимитирование исключено, т. к. микрофибриллы изначально имеют свободный доступ к жидкой фазе. В то же время перемещение химикатов внутрь самих микрофибрилл ограничено кристалличностью материала. Кристалличность бактериальной целлюлозы выше, чем целлюлозы растительного происхождения, у которой микрофибрилла через каждые 200 нм имеет аморфные участки [11]. Таким образом, предсказать интегральное воздействие этих факторов на процесс химической модификации целлюлозы затруднительно.

Результаты исследования свойств производных целлюлозы растительного и бактериального происхождения активно используют в производстве новых целлюлозных полуфабрикатов, препаратов и материалов. Растительное сырье является ключевым источником для изготовления целлюлозы и ее востребованных производных.

Для получения нитратов целлюлозы помимо традиционного хлопкового волокна предложено применять древесную целлюлозу, целлюлозу бамбука, отходы переработки сахарного тростника и других травянистых растений [21, 22, 25]. В качестве сырья для производства ацетатов целлюлозы могут выступать древесина [30], бамбук [15], отходы газетной бумаги [28] и использованных полотенец [39], сельскохозяйственные отходы от промышленной переработки биомассы пальм, орехов, хлопка, сахарного тростника и прочих тропических растений [10, 14, 19, 29].

Бактериальная целлюлоза наравне с растительной может быть применима для производства различных видов производных, включая эфиры [2, 17, 23, 26, 27, 35, 36, 38]. В литературе представлены экспериментальные данные по получению нитро- и ацетилпроизводных бактериальной целлюлозы, синтезированной в чистой культуре бактерий [16–18, 23, 33, 35, 38]. Развиваются исследовательские подходы, где сырьем для выделения бактериальной целлюлозы являются пищевые продукты, в т. ч. ферментированные микробными консорциумами [12, 20]. Гетерогенную и гомогенную этерификацию, например карбоксиметилирование, силилирование и ацетилирование, можно проводить на влажном или высушенном биополимере [16]. Чистую культуру клеток-продуцентов целлюлозы достаточно сложно поддерживать и предохранять от заражения посторонней микрофлорой, особенно при реализации нестерильных производств, поэтому перспективно использование для культивирования более стабильных смешанных симбиозов бактерий, синтезирующих целлюлозу, и дрожжей.

Достоинства целлюлозы как биоматериала – биосовместимость, низкая стоимость, химическая и физическая однородность [31]. Бактериальная целлюлоза отличается от растительной более высокой чистотой. Гидрогели на основе целлюлозы и ее производных (преимущественно карбоксиметилцеллюлозы и нитроцеллюлозы) и нановолокна из ацетатов целлюлозы пригодны для биомедицинских целей: тканевой инженерии, трехмерного культивирования клеток, доставки лекарственных препаратов в организм, заживления ран [13].

Особенностью биополимеров на основе целлюлозосодержащих материалов является лимитирование химических реакций, в т. ч. этерификации, топочимическими факторами: химический реагент долго диффундирует в глубь образца, и продукты взаимодействия медленно удаляются из зоны реакции. Исследования в области морфологии волокон, фибрилл бактериальной и растительной целлюлозы, физиологии растений и механизма порообразования определяют практическую возможность использования особенностей анатомических элементов сырья для изучения химических реакций и эффективного получения производных целлюлозы, в т. ч. таких как сложные эфиры.

Цель – оценка влияния топологической структуры целлюлозы растительного и бактериального происхождения на процессы ацетилирования и нитрования.

Объекты и методы исследования

Образцы и материалы. В качестве растительной целлюлозы использовали коммерческий препарат хлопковой целлюлозы с содержанием альфа-цел-

люлозы 96 % и полуфабрикат – высокооблагороженную сульфатную целлюлозу (содержание альфа-целлюлозы – 95 %, пентозанов – 6,1 %). Бактериальную целлюлозу получали в лаборатории кафедры биологии, экологии и биотехнологии Северного (Арктического) федерального университета. Образец представлял собой лиофильно высушенную пленку целлюлозы с остаточным содержанием общего азота 0,24–0,96 % и альфа-целлюлозы – 87 %. Материалы имели следующие показатели кристалличности: хлопок – 37,8 % [24], сульфатная целлюлоза – 47 % [32], бактериальная целлюлоза – 54,8 % [37]. Данные по кристалличности являются собственными данными.

Получение бактериальной целлюлозы. Бактериальную целлюлозу получали при культивировании микроорганизмов *Medusomyces gisevii*, смешанной культуры бактерий и дрожжей. Культивирование клеток проводили в термостате с функцией шейкера Environmental Shaker-Incubator ES-20 BioSan (Латвия) при 25 °С в течение 5...10 сут. в статических условиях на среде с рН 6,8 следующего состава: глюкоза – 20 г/л, гидрофосфат натрия – 2,7 г/л, пептон – 1 г/л и дрожжевой экстракт – 1 г/л. Стерильность микробиологических анализов и пересевы культуры обеспечивали использованием ламинарного шкафа с УФ-системой Lamsystems (Россия). Бактериальную целлюлозу отделяли от культуральной среды и промывали дистиллированной водой. Целлюлозу очищали от примесей по схеме, описанной в работе [23], с модификациями. Для этого измельченный материал кипятили в 0,1 н. NaOH в течение 1 ч, промывали дистиллированной водой до рН 7, обезвоживали центрифугированием при 4200 об./мин. Затем повторяли процедуру кипячения, отмывки и обезвоживания, после чего бактериальную целлюлозу замораживали и лиофильно высушивали с использованием оборудования Labconco (FreeZone 2.5 L).

Нитрование целлюлозы. Образцы обрабатывали смесью концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 [35]. Условия нитрования: H_2SO_4 и HNO_3 в массовом соотношении 3:1, содержание воды в нитрующей смеси – 18 %, температура – 20 °С, продолжительность нитрования – 60 мин, модуль нитрования – 100. После нитрования нитроцеллюлозу отделяли от нитрующей смеси, отмывали дистиллированной водой, стабилизировали 1%-м раствором $NaHCO_3$ и промывали горячей водой. Нитраты целлюлозы высушивали до постоянной массы, определяли выход и рассчитывали степень замещения. Данные о содержании азота в образцах получали при помощи ферро-сульфатного метода, а затем рассчитывали степень замещения [6]. Выход нитратов целлюлозы устанавливали гравиметрически.

ИК-спектры образцов исходной бактериальной целлюлозы, а также нитратов бактериальной и хлопковой целлюлозы регистрировали на инфракрасном фурье-спектрометре Vertex-70 (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 4000...400 cm^{-1} .

Ацетилирование целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода. Проводили прямое ацетилирование в системе сверхкритической флюидной экстракции SFE-5000 (Thar Process, США) по методике, описанной в работе [7], при следующих условиях: давление – 200 атм, температура – 80 °С, продолжительность – 1 ч, расход углекислого ангидрида – 300 % от массы абсо-

лютно сухой целлюлозы. В ацетате целлюлозы титриметрически определяли содержание связанной уксусной кислоты и рассчитывали степень замещения. Выход ацетатов целлюлозы устанавливали гравиметрически.

Исследование морфологии образцов целлюлозы. Анализ выполняли методом электронной микроскопии на сканирующем микроскопе высокого разрешения Sigma VP Zeiss, Германия (ускоряющее напряжение – 10 кВ, детектор – InLens). Для определения рельефа поверхности использовали атомно-силовой микроскоп MultiMod 8 Bruker (Германия).

Результаты исследования и их обсуждение

Основным источником целлюлозы для получения ее сложных эфиров является растительное сырье. За период многолетних исследований проанализировано получение производных целлюлозы на основе растительного сырья различного происхождения: хлопковой, древесной сульфитной и сульфатной, микрокристаллической и других типов целлюлозы. Результаты изучения структуры исходного целлюлозосодержащего сырья методом рентгенодифрактометрии и ИК-спектроскопии показывают, что оно определяет особенности надмолекулярной структуры целлюлозы, а следовательно, влияет на ее свойства, реакционную способность и качество продуктов модификации [9].

Образование целлюлозы в растительных и бактериальных клетках идет на поверхности мембраны клетки при участии терминального ферментного комплекса. Образующиеся макромолекулы целлюлозы вследствие высокой удельной поверхности агрегируют с формированием микрофибрилл, которые укрупняются и укладываются в фибриллярную структуру [34].

Исследование морфологии волокон и микрофибрилл растительной и бактериальной целлюлозы. Примером чистой природной целлюлозы является хлопковое волокно. Оно представляет собой растительную вытянутую клетку, которая в процессе развития растения наращивает клеточную оболочку и формирует волокно (рис. 1, а). Длина волокна может достигать нескольких сантиметров, а диаметр варьирует от 2 до 60 мкм. Хлопковая целлюлоза имеет очень плотную кристаллическую укладку, стабилизированную межмолекулярными водородными связями. Поверхность волокна однородна (рис. 1, б) и почти полностью сформирована из целлюлозы с незначительными включениями липидов, экстрактивных, пектиновых и минеральных веществ.

Структурные отличия хлопковой и древесной целлюлозы заключаются в упаковке элементарных фибрилл внутри микрофибриллы. В древесных растениях фибриллы целлюлозы «вплетены» в аморфный матрикс, состоящий из гемицеллюлоз и лигнина; образуется сложная лигноуглеводная матрица, которая обеспечивает последовательную укладку целлюлозных молекул в слоях клеточной стенки. Такая структура клеточной стенки обуславливает высокую механическую прочность древесных волокон. Сообщение между клетками растения при формировании клеточной стенки обеспечивается порами разных типов (рис. 1, в, г).

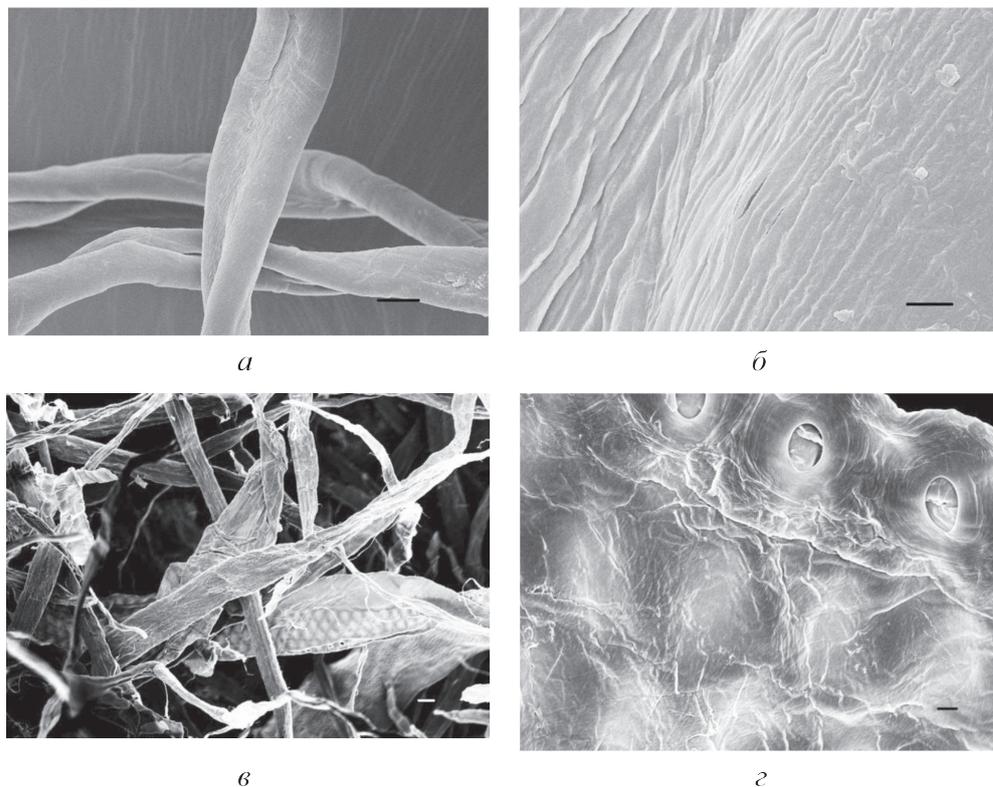


Рис. 1. Волокна хлопковой целлюлозы (*а*) и их поверхность (*б*), волокна сульфатной лиственной целлюлозы (*в*) и поры в структуре волокна сульфатной лиственной целлюлозы (*г*). Изображения получены при помощи сканирующего электронного микроскопа. Масштабная линейка, мкм: *а* – 10; *б* – 1; *в* – 10; *г* – 1

Fig. 1. SEM-images of cotton cellulose fibers (*a*) and their surface (*b*), kraft pulp fibers (*в*) and pores in the fiber structure of kraft pulp (*г*) Scale bar, μm : *a* – 10; *b* – 1; *в* – 10; *г* – 1

Современные исследования производных целлюлозы связаны с поиском новых источников целлюлозосодержащего сырья. Например, бактериальная целлюлоза применяется в ряде производств, включая биофармацевтику.

Микроскопирование целлюлозных биопленок, синтезированных сообществом бактерий, показало присутствие микрофибрилл целлюлозы с разной толщиной и клеток микроорганизмов в целлюлозной матрице (рис. 2, *а*, *в*). Проведенное ранее исследование установило среднюю ширину микрофибрилл целлюлозы – $34 \pm 0,8$ нм [3]. Визуализирована поверхность целлюлозной матрицы с бактериальными клетками (рис. 2, *а*). При высушивании на воздухе возникающие силы поверхностного натяжения стягивают микрофибриллы и бактерии в плотную массу, чего не происходит при лиофильном высушивании. На рис 2, *а* видны вытянутые (палочковидные) бактериальные клетки продуцентов целлюлозы. Биосинтез микрофибрилл бактериальной целлюлозы, как и у растений, происходит при участии мембранного фермента. Микрофибриллы целлюлозы образуются на поверхности клетки бактерии и, не имея пространственных ограничений, случайно формируют рыхлую целлюлозную матрицу, удерживающую бактериальную массу в виде слоистой биопленки.

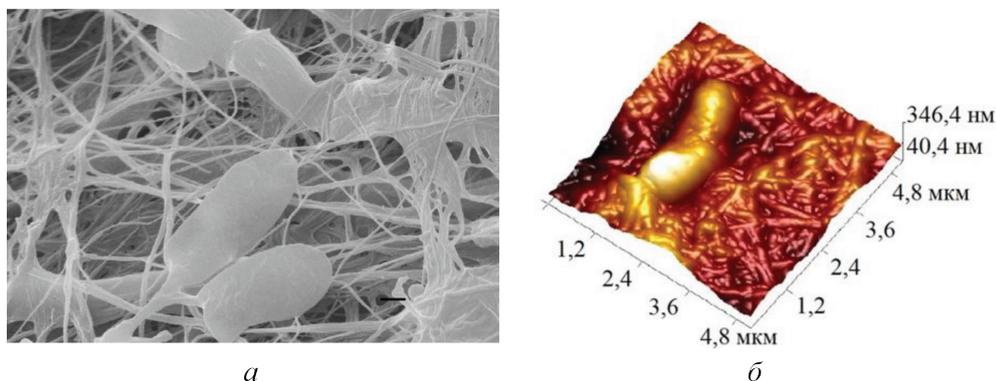


Рис. 2. Снимки микрофибрилл бактериальной целлюлозы, визуализированных на электронном (а) и атомно-силовом (б) микроскопах [4]. Масштабная линейка: а – 200 нм
 Fig. 2. Bacterial cellulose microfibrils images obtained with electron (a) and atomic force (б) microscopes [4]. Scale bar: a – 200 nm

Происхождение и структура исходного целлюлозного материала влияют на качество получаемых производных. В частности, методом рентгенофазового анализа показано [8], что при нитровании хлопковой и древесной целлюлозы в одной и той же нитрующей смеси наиболее однородные нитраты целлюлозы дает использование хлопковой целлюлозы. Происхождение целлюлозы может влиять на процессы деструкции, полноту химических реакций, скорость и глубину гидролиза и этерификации. Образование эфиров целлюлозы обеспечивается доступностью гидроксильных групп для этерифицирующего агента, которую характеризуют понятием реакционной способности. Это интегральный показатель, зависящий от многих факторов, в т. ч. от наличия нецеллюлозных примесей и от удельной поверхности волокон целлюлозы [4, 5].

Для оценки реакционной способности растительной и бактериальной целлюлозы проводили нитрование и ацетилирование. Бактериальную целлюлозу предварительно лиофильно высушивали. Лиофильное высушивание предотвращает эффекты ороговения целлюлозного материала, возникающие при высушивании на воздухе, при этом в большей степени сохраняется реакционная способность целлюлозы.

Получение и анализ нитратов целлюлозы. Выход нитратов из хлопковой целлюлозы – 160 %, т. е. степень замещения – 2,20 (массовая доля азота – 11,80 %). При нитровании бактериальной целлюлозы массовая доля азота в продукте составила в среднем 10,96 %, что соответствует степени замещения 1,96. Выход нитратов целлюлозы при этом – 155 %. Подбор оптимальных условий нитрования бактериальной целлюлозы, полученной в чистой культуре продуцента, таких как температура, модуль нитрования, соотношение серной и азотной кислот, продолжительность этерификации, позволяет достичь более высокой степени замещения (до 2,85 [35]).

Подобранные нами условия нитрования: соотношение кислот, модуль нитрования, температура и продолжительность процесса – позволяют получать продукт со степенью замещения не менее 2,50. На снижение степени замещения оказала влияние высокая кристалличность по сравнению с рас-

тительной целлюлозой. В производственных условиях неизбежно возникнет необходимость установить баланс между затратами на обезвоживание и остаточной влажностью материала, обеспечивающей сохранение хорошей реакционной способности. Полное термическое высушивание целлюлозы приводит к уменьшению реакционной способности ее гидроксильных групп в условиях гетерогенного процесса из-за образования большого количества водородных связей между молекулами и сокращению межфибрилярного пространства, определяющего топочимическое лимитирование процесса. С учетом этого обстоятельства, было выбрано среднее содержание воды в нитрующей смеси – 18 %. При этом содержании воды степень замещения находится на уровне примерно 2,20, что соответствует значению, полученному нами для хлопковой целлюлозы, которую использовали в качестве эталонного образца, практически полностью лишенного примесей.

В ИК-спектрах (рис. 3) нитратов целлюлозы растительного и бактериального происхождения при нитровании снижается интенсивность широкой полосы сложного контура валентных колебаний ОН-групп около 3300 см^{-1} ; увеличивается интенсивность полос 1660 см^{-1} и 1280 см^{-1} , что соответствует валентным асимметричным и валентным симметричным колебаниям NO_2 -группы [1].

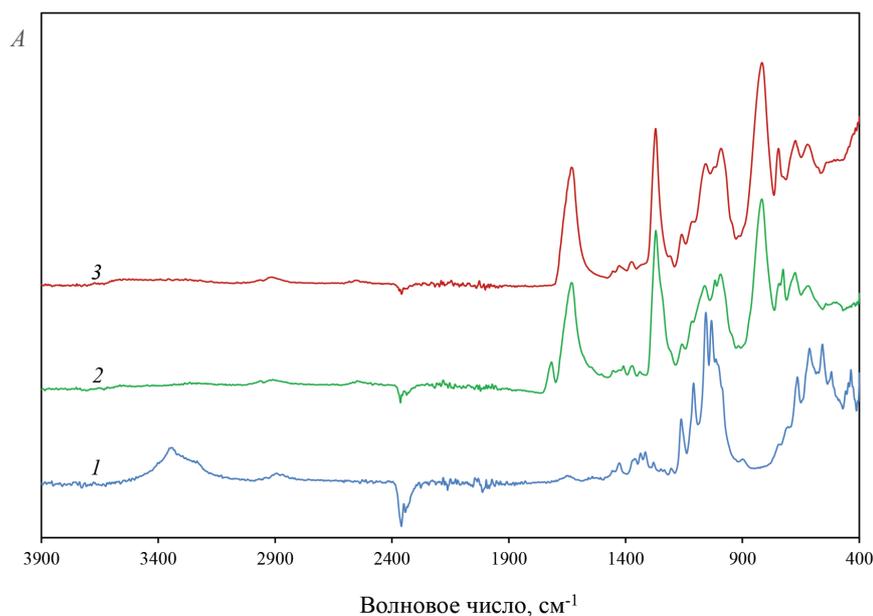


Рис. 3. ИК-спектры исходной бактериальной (1), нитрованной хлопковой (2) и нитрованной бактериальной (3) целлюлозы (*A* – оптическая плотность)

Fig. 3. IR spectra of initial bacterial cellulose (1), nitrated cotton (2) and nitrated bacterial (3) cellulose (*A* – optical density)

Аморфные участки микрофибрилл бактериальной целлюлозы расположены преимущественно на поверхности [2], тогда как для растительной целлюлозы характерна аморфно-кристаллическая структура. Высокая кристалличность исходной бактериальной целлюлозы (54,8 %) по сравнению с растительной (сульфатная целлюлоза – 47,0 %; хлопковая – 37,8 %) может проявляться как

фактор, лимитирующий перемещение химикатов внутрь микрофибрилл, и приводит к пониженной степени замещения.

Получение и анализ ацетатов целлюлозы. Другими производными целлюлозы, имеющими широкий спектр применения, являются ацетаты. Для ацетилования применяют очищенную хлопковую и высокооблагороженную сульфатную целлюлозу. Кроме высокой химической чистоты, она должна обладать большой и равномерной реакционной способностью. Ранее была показана возможность синтеза ацетатов из бактериальной целлюлозы, полученной в чистой культуре продуцента, путем гетерогенного [16] и гомогенного [33] ацетилования. В работе [7] предложен новый метод прямого ацетилования целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода, что позволяет осуществлять процесс без кислотного катализатора и при пониженном расходе ацетилирующего агента.

Преимуществом использованного нами метода ацетилования является уменьшенный расход уксусного ангидрида, а также возможность получения диацетата, минуя этапы получения триацетата целлюлозы и его частичного гидролиза. Поскольку ацетилование реализуется без предварительного растворения образца, это повышает требования к его реакционной способности в рамках гетерогенного процесса. В нашей работе ацетилование бактериальной целлюлозы обеспечило получение полностью растворимого в ацетоне ацетата с содержанием ацетильных групп 50 %, что соответствует степени замещения 2,10. Для сравнения в аналогичных условиях из высокооблагороженной сульфатной целлюлозы был получен продукт ацетилования со степенью замещения 2,40, выходом – 225 % с содержанием ацетильных групп 54,4 %.

Таким образом, при ацетиловании растительной и бактериальной целлюлозы наблюдаются различия. Микрофибриллы бактериальной целлюлозы более доступны для диффузии этерифицирующих реагентов. Исходный образец бактериальной целлюлозы представляет собой неупорядоченные и пространственно разделенные микрофибриллы (при лиофильном высушивании) в отличие от растительных образцов, микрофибриллы которых структурированно уложены в клеточной стенке. Исследование показало, что лимитирующим фактором этерификации является кристалличность целлюлозы. Это подтверждается ранее полученными результатами по размерам и форме кристаллитов микрофибрилл растительной и бактериальной целлюлоз: для растительной целлюлозы размеры примерно $21,2 \times 200 \dots 300$ нм, для бактериальной – 16,6 нм в ширину при длине, соответствующей длине микрофибриллы [2].

Заключение

В работе представлены результаты получения нитратов и ацетатов из растительной и бактериальной целлюлозы. Степень замещения нитратов хлопковой целлюлозы – 2,20, тогда как для бактериальной целлюлозы – в среднем 1,96. Выход нитратов хлопковой целлюлозы при этом – 160 %, бактериальной – 155 %. Степень замещения растительной сульфатной целлюлозы при ацетиловании предложенным методом – 2,40 (с содержанием ацетатов 54 %). При ацетиловании бактериальной целлюлозы в аналогичных условиях получен

высокий выход диацетилцеллюлозы с содержанием ацетатов 50 %, что соответствует степени замещения 2,10.

Процесс этерификации обусловлен как топологическими особенностями пространственного расположения микрофибрилл в материале, так и кристалличностью образцов целлюлозы. Если микрофибриллы целлюлозы плотно упакованы в клеточной стенке, что характерно для растительных целлюлоз, то топологические особенности затрудняют доступ химических агентов к микрофибриллам и влияют на степень замещения при этерификации. В случае лиофильно высушенной бактериальной целлюлозы топологические особенности воздействуют несущественно и больший вклад вносит кристалличность целлюлозы.

Высокая кристалличность исходной бактериальной целлюлозы по сравнению с растительной, наряду с различиями в размерах кристаллитов, является фактором, обуславливающим пониженную степень замещения в продуктах этерификации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / пер. с англ. В.М. Акимова и др.; под ред. и с предисл. Ю.А. Пентина. М.: Иностран. лит., 1963. 590 с.
Bellami L. *Infrared Spectra of Complex Molecules*. Moscow, Foreign literature Publ., 1963. 590 p. (In Russ.).
2. Болотова К.С., Буюклинская О.В., Чистякова А.С., Травина О.В., Чухчин Д.Г. Получение и оценка токсичности *in vivo* микрокристаллической целлюлозы бактериального происхождения // Экология человека. 2018. № 2. С. 21–25.
Bolotova K.S., Buyuklinskaya O.V., Chistyakova A.S., Travina O.V., Chukhchin D.G. Production and *in vivo* Toxicity Testing of Microcrystalline Cellulose Derived from Bacterial Cellulose. *Ekologiya cheloveka* = Human ecology, 2018, no. 2, pp. 21–25. (In Russ.). <https://doi.org/10.33396/1728-0869-2018-2-21-25>
3. Болотова К.С., Чухчин Д.Г., Майер Л.В., Гурьянова А.А. Морфологические особенности фибриллярной структуры растительной и бактериальной целлюлозы // Изв. вузов. Лесн. журн. 2016. № 6. С. 153–165.
Bolotova K.S., Chukhchin D.G., Majer L.V., Guryanova A.A. Morphological Features of the Fibrillar Structure of Plant and Bacterial Cellulose. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2016, no. 6, pp. 153–165. (In Russ.). <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2016.6.153>
4. Болотова К.С., Выдрина И.В., Чухчин Д.Г., Новожилов Е.В., Синельников И.Г., Рудакова В.А., Терентьев К.Ю., Канарский А.В. Состав сообщества *Medusomyces gisevii* и свойства синтезируемой им бактериальной целлюлозы // Вестн. техн. ун-та. 2019. Т. 22, № 10. С. 39–43.
Bolotova K.S., Vydrina I.V., Chukhchin D.G., Novozhilov E.V., Sinelnikov I.G., Rudakova V.A., Terentyev K.Y., Kanarskiy A.V. Composition of the *Medusomyces gisevii* Community and the Properties of Bacterial Cellulose Synthesized by Them. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* = Bulletin of the Technological University, 2019, vol. 22, no. 10, pp. 39–43. (In Russ.).
5. Виноградова В.Р., Болотова К.С. Влияние химической и ферментативной обработки на компонентный состав и структуру материала на основе бактериальной целлюлозы // Биотехнологии в химико-лесном комплексе: материалы Междунар. науч. конф., Архангельск, 11–12 сент. 2014 г. Архангельск: САФУ, 2014. С. 118–122.

Vinogradova V.R., Bolotova K.S. Influence of Chemical and Enzymatic Treatment on the Component Composition and Structure of Material Based on Bacterial Cellulose. *Biotechnologies in the Chemical-Forestry Complex: Proceedings of the Scientific Conf.* Arkhangelsk, 2014, pp. 118–122. (In Russ.).

6. Генши К.В., Колосов П.В., Базарнова Н.Г. Количественный анализ нитратов целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии // Химия раст. сырья. 2010. № 1. С. 63–66.

Gensh K.V., Kolosov P.V., Bazarnova N.G. Quantitative Analysis of Cellulose Nitrates by FT-IR Spectroscopy. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* = Chemistry of plant raw material, 2010, no. 1, pp. 63–66. (In Russ.).

7. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. Получение вторичного ацетата целлюлозы прямым ацелированием в среде сверхкритического диоксида углерода // Изв. вузов. Лесн. журн. 2010. № 3. С. 114–119.

Ivahnov A.D., Bogolicyn K.G., Skrebets T.E. Preparation of Secondary Cellulose Acetate by Direct Acetylation in Supercritical Carbon Dioxide. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2010, no. 3, pp. 114–119. (In Russ.).

8. Коваленко В.И. Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 8. С. 803–817.

Kovalenko V.I. Molecular Structural Heterogeneity of Cellulose Nitrates. *Uspekhi himii* = Russian Chemical Reviews, 1995, vol. 64, no. 8, pp. 803–817. (In Russ.).

9. Панченко О.А., Титова О.И. Проблемы и достижения при получении нитратов целлюлозы // Химия раст. сырья. 2005. № 3. С. 85–88.

Panchenko O.A., Titova O.I. Problems and Achievements in the Production of Cellulose Nitrates. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* = Chemistry of plant raw material, 2005, no. 3, pp. 85–88. (In Russ.).

10. Bahmid N.A., Syamsu K., Maddu A. Production of Cellulose Acetate from Oil Palm Empty Fruit Bunches Cellulose. *Chemical and Process Engineering Research*, 2013, vol. 17, iss. 21, pp. 12–20.

11. Bolotova K., Travina O., Chukhchin D., Novozhilov E. The Morphological Structure of Microcrystallites Derived from Plant and Bacterial Cellulose. *Nano, Bio and Green-Technologies for a Sustainable Future: 17th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2017*. Sofia, STEF92 Technology Ltd., 2017, vol. 17, pp. 407–412. <https://doi.org/10.5593/sgem2017/61/S24.053>

12. Budaeva V.V., Gismatulina Y.A., Mironova G.F., Skiba E.A., Gladysheva E.K., Kashcheyeva E.I., Baibakova O.V., Korchagina A.A., Shavyrkina N.A., Golubev D.S., Bychin N.V., Pavlov I.N., Sakovich G.V. Bacterial Nanocellulose Nitrates. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, iss. 12, art. 1694. <https://doi.org/10.3390/nano9121694>

13. Chang C., Zhang L. Cellulose-based Hydrogels: Present Status and Application Prospects. *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 84, iss. 1, pp. 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.023>

14. Cheng H.N., Dowd M.K., Selling G.W., Biswas A. Synthesis of Cellulose Acetate from Cotton Byproducts. *Carbohydrate polymers*, 2010, vol. 80, iss. 2, pp. 449–452. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.11.048>

15. Feng T., Deng C., Xue Q., Wang Y., Huang J., Xiang Q. *Bamboo Pulp Fiber Suitable for Nitrocellulose, Cellulose Acetate and Cellulose Fiber and its Production Method*. Patent China, no. CN1995495B, 2006.

16. Geyer U., Heinze T., Stein A., Klemm D., Marsch S., Schumann D., Schmauder H.P. Formation, Derivatization and Applications of Bacterial Cellulose. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1994, vol. 16, iss. 6, pp. 343–347. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(94\)90067-1](https://doi.org/10.1016/0141-8130(94)90067-1)

17. Huang Y., Zhu C., Yang J., Nie Y., Chen C., Sun D. Recent Advances in Bacterial Cellulose. *Cellulose*, 2014, vol. 21, iss. 1, pp. 1–30. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0088-z>

18. Ifuku S., Nogi M., Abe K., Handa K., Nakatsubo F., Yano H. Surface Modification of Bacterial Cellulose Nanofibers for Property Enhancement of Optically Transparent Composites: Dependence on Acetyl-Group DS. *Biomacromolecules*, 2007, vol. 8, iss. 6, pp. 1973–1978. <https://doi.org/10.1021/bm070113b>
19. Israel A.U., Obot I.B., Umoren S.A., Mkpennie V., Asuquo J.E. Production of Cellulosic Polymers from Agricultural Wastes. *E-Journal of Chemistry*, 2008, vol. 5, iss. 1, pp. 81–85. <https://doi.org/10.1155/2008/436356>
20. Jamal S.H., Roslan N.J., Shah N.A.A., Noor S.A.M., Ong K.K., Yunus W.M.Z.W. Preparation and Characterization of Nitrocellulose from Bacterial Cellulose for Propellant Uses. *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 29, pp. 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.540>
21. Liu J. *Nitrate Esters Chemistry and Technology*. Singapore, Springer, 2019. 684 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-6647-5>
22. Liu J.P. *Method of Making Nitrocellulose from Eulaliopsis Binata as Raw Material*. Patent China, no. CN1011970, 1991.
23. Luo Q., Zhu J., Li Z., Duan X., Pei C., Mao C. The Solution Characteristics of Nitrated Bacterial Cellulose in Acetone. *New Journal of Chemistry*, 2018, vol. 42, iss. 22, pp. 18252–18258. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02018C>
24. Malkov A., Tyshkunova I., Vidrina I., Novozhilov E. Diffractometric Method for Determining the Crystallinity Degree of Cellulose. *18th International Multidisciplinary Scientific Geoconference, SGEM 2018*. Vienna, Austria, 2018, vol. 18, iss. 6.4, pp. 119–126. <https://doi.org/10.5593/sgem2018V/6.4/S08.016>
25. Mattar H., Baz Z., Saleh A., Shalaby A.S., Azzazy A.E., Salah H., Ismail I. Nitrocellulose: Structure, Synthesis, Characterization, and Applications. *Water, Energy, Food and Environment Journal*, 2020, no. 3, pp. 1–15.
26. Qiu K., Netravali A.N. A Review of Fabrication and Applications of Bacterial Cellulose Based Nanocomposites. *Polymer Reviews*, 2014, vol. 54, iss. 4, pp. 598–626. <https://doi.org/10.1080/15583724.2014.896018>
27. Reiniati I., Hrymak A.N., Margaritis A. Recent Developments in the Production and Applications of Bacterial Cellulose Fibers and Nanocrystals. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2017, vol. 37, iss. 4, pp. 510–524. <https://doi.org/10.1080/07388551.2016.1189871>
28. Rodrigues Filho G., Monteiro D.S., da Silva Meireles C., de Assunção R.M.N., Cerqueira D.A., Barud H.S., Ribeiro S.J.L., Messadeq Y. Synthesis and Characterization of Cellulose Acetate Produced from Recycled Newspaper. *Carbohydrate Polymers*, 2008, vol. 73, iss. 1, pp. 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.11.010>
29. Rodrigues Filho G., da Cruz S.F., Pasquini D., Cerqueira D.A., de Souza Prado V., de Assunção R.M.N. Water Flux Through Cellulose Triacetate Films Produced from Heterogeneous Acetylation of Sugar Cane Bagasse. *Journal of Membrane Science*, 2000, vol. 177, iss. 1–2, pp. 225–231. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00469-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00469-5)
30. Sato H., Uraki Y., Kishimoto T., Sano Y. New Process for Producing Cellulose Acetate from Wood in Concentrated Acetic Acid. *Cellulose*, 2003, vol. 10, pp. 397–404. <https://doi.org/10.1023/A:1027359708581>
31. Samadian H., Maleki H., Allahyari Z., Jaymand M. Natural Polymers-based Light-Induced Hydrogels: Promising Biomaterials for Biomedical Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, vol. 420, art. 213432. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213432>
32. Shevchenko A.R., Tyshkunova I.V., Chukhchin D.G., Malkov A.V., Toptunov E.A., Telitsin V.D., Rozhkova A.M., Sinitsyna O.A., Gofman I.V., Aksenov A.S. Production of Biomodified Bleached Kraft Pulp by Catalytic Conversion Using *Penicillium verruculosum* Enzymes: Composition, Properties, Structure and Application. *Catalysts*, 2023, vol. 13, iss. 1, art. 103. <https://doi.org/10.3390/catal13010103>

33. Schluffer K., Schmauder H.P., Dorn S., Heinze T. Efficient Homogeneous Chemical Modification of Bacterial Cellulose in the Ionic Liquid 1-N-butyl-3-Methylimidazolium Chloride. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, vol. 27, iss. 19, pp. 1670–1676. <https://doi.org/10.1002/marc.200600463>
34. Speicher N.L., Li P.Z., Wallace I.S. Phosphoregulation of the Plant Cellulose Synthase Complex and Cellulose Synthase-Like Proteins. *Plants*, 2018, vol. 7, iss. 3. 52 p. <https://doi.org/10.3390/plants7030052>
35. 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, iss. 2, pp. 85–97. <https://doi.org/10.1080/07370650903222551>
36. Sunasee R., Hemraz U.D., Ckless K. Cellulose Nanocrystals: a Versatile Nanoplatfom for Emerging Biomedical Applications. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2016, vol. 13, iss. 9, pp. 1243–1256. <https://doi.org/10.1080/17425247.2016.1182491>
37. Vydrina I., Malkov A., Vashukova K., Tyshkunova I., Mayer L., Faleva A., Shestakov S., Novozhilov E., Chukhchin D. A New Method for Determination of Lignocellulose Crystallinity from XRD Data using NMR Calibration. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2023, vol. 5, art. 100305. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100305>
38. Yamamoto H., Horii F., Hirai A. Structural Studies of Bacterial Cellulose through the Solid-Phase Nitration and Acetylation by CP/MAS 13 C NMR Spectroscopy. *Cellulose*, 2006, vol. 13, pp. 327–342. <https://doi.org/10.1007/s10570-005-9034-z>
39. Yıldız Ş., Morcali M.H., Ziba C.A., Copcu B., Dolaz M. Synthesis and Characterization of Cellulose Derivatives from Industrial Towel Waste. *ChemistrySelect*, 2019, vol. 4, iss. 28, pp. 8358–8364. <https://doi.org/10.1002/slct.201900398>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest