

EDN: OWEJVD

УДК 662.213.212

Nitration of *Miscanthus* Var. *Soranovskii* Cellulose with a High Degree of Polymerization

Anna A. Korchagina^{*a}, Polina A. Gorbatova^{a, b},
Vera V. Budaeva^a and Vladimir N. Zolotukhin^a

^a*Institute for Problems of Chemical
and Energetic Technologies SB RAS (IPCET SB RAS)*

Biysk, Russian Federation

^b*Biysk Technological Institute*

Polzunov Altai State Technical University

Biysk, Russian Federation

Received 06.03.2024, received in revised form 24.04.2024, accepted 11.05.2024

Abstract. Due to the rapid pace of development of new areas of application of cellulose nitrates (CNs), as well as the search for and justification of alternative sources of cellulose for them, the research towards the synthesis of CNs from the national types of plant raw materials is extremely relevant. *Miscanthus sacchariflorus* var. *Soranovskii* is the most promising raw material in this direction. This work describes the preparation of an enlarged CN sample obtained from cellulose with a high degree of polymerization of 1550, isolated by the nitric-acid method. The nitration was carried out according to the sulfuric-acid method generally accepted in the world practice under the same conditions to obtain six CN samples with the following properties: 11.18–11.52 % nitrogen content, 106–129 mPa•s viscosity, and 76–80 % solubility in mixed alcohol/ester. The yield of CNs was within a narrow range of 140–143 %. By mixing the six samples, an enlarged CN sample weighing 120 g with the required characteristics was obtained: 11.19 % nitrogen content, 117 mPa•s viscosity, and 79 % solubility in mixed alcohol-ester, with 100 % solubility in acetone. The statistical processing of the obtained results by the Romanovsky criterion established that the obtained experimental data were acknowledged to be significant at 0.05. The morphological features of the structure of the CN fibers were revealed scanning electron microscopy. Combined TGA/DTA analys methods confirmed the high thermal stability and high-energy nature of CNs.

Keywords: *miscanthus* var. *Soranovskii*, nitric-acid method, cellulose, nitration, stabilization, cellulose nitrates, thermal stability, statistical processing.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: Yakusheva89_21.ru@mail.ru

Acknowledgements. This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under government assignment no. 124021200031–4.

Citation: Korchagina A. A., Gorbatova P. A., Budaeva V. V., Zolotukhin V. N. Nitration of Miscanthus var. Soranovskii cellulose with a high degree of polymerization. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2024, 17(2), 268–278. EDN: OWEJVD



Нитрование целлюлозы с высокой степенью полимеризации из мискантуса сорта Сорановский

**А. А. Корчагина^{а*}, П. А. Горбатова^{а, б},
В. В. Будаева^а, В. Н. Золотухин^а**

*^аИнститут проблем химико-энергетических
технологий СО РАН (ИПХЭТ СО РАН)*

Российская Федерация, Бийск

^бБийский технологический институт (филиал)

Алтайский государственный технический университет

им. И. И. Ползунова

Российская Федерация, Бийск

Аннотация. В связи с быстрыми темпами развития новых областей применения нитратов целлюлозы (НЦ), а также поиском и обоснованием альтернативных источников целлюлозы для них исследования, направленные на получение НЦ из отечественных видов растительного сырья, являются чрезвычайно актуальными. Мискантус сахароцветный сорта Сорановский является в этом направлении самым перспективным сырьем. В данной работе описано получение укрупненного образца НЦ из целлюлозы с высокой степенью полимеризации 1550, выделенной азотнокислым способом. Нитрование проведено по общепринятому в мировой практике серноокислотному способу в одинаковых условиях с получением шести образцов НЦ, со свойствами: м.д. азота – 11,18–11,52 %, вязкость – 106–129 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 76–80 %. Выход НЦ в узком диапазоне – 140–143 %. Смешением шести образцов получен укрупненный образец НЦ массой 120 г с требуемыми характеристиками: м.д. азота – 11,19 %, вязкость – 117 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 79 %. Растворимость в ацетоне 100 %. Статистической обработкой полученных результатов с использованием критерия Романовского установлено, что полученные в экспериментах данные признаны достоверными при уровне значимости 0,05. Методом растровой электронной микроскопии показаны морфологические особенности строения волокон НЦ. Методами совмещенного TGA/DTA анализа подтверждены высокая термическая стабильность и высокоэнергетическая природа НЦ.

Ключевые слова: мискантус сорта Сорановский, азотнокислый способ, целлюлоза, нитрование, стабилизация, нитраты целлюлозы, термическая стабильность, статистическая обработка.

Благодарности. Исследование выполнено при поддержке проекта государственного задания Минобрнауки (госрегистрация 124021200031–4).

Цитирование: Корчагина А. А., Горбатова П. А., Будаева В. В., Золотухин В. Н. Нитрование целлюлозы с высокой степенью полимеризации из мискантуса сорта Сорановский. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(2). С. 268–278. EDN: OWEJVD

Введение

Нитраты целлюлозы (НЦ) являются одними из древнейших высокоэнергетических биополимеров, которые в настоящее время находят широкое применение в мировой индустрии [1]. Благодаря легкости воспламенения, возможности модификации различными типами пластификаторов и их смесями, а также превосходным эксплуатационным и энергетическим характеристикам, НЦ являются лидерами при изготовлении боеприпасов и ракетной техники [2, 3]. Анализ мировой литературы показал, что в связи с быстрыми темпами развития новых наукоемких областей НЦ с массовой долей (м.д.) азота в диапазоне от 10,5 до 12,2 %, становятся наиболее востребованной основой для флексографических красок, биосенсоров для аналитической медицины [4], антиковидных масок, фильтровальных мембран для концентрации и определения ионов металлов в пробах воды и пищи [5]. Одним из последних достижений в области применения НЦ является их использование в разработке современных трибоэлектрических материалов, при создании белковых микрочипов и применении в иммуноанализах [3].

Вследствие ограниченности традиционных источников высококачественной целлюлозы (хлопка, древесины, льна-долгунца) во всем мире активизировались поиски альтернативных источников для прекурсоров НЦ. Проведенные в ряде стран исследования подтвердили возможность получения НЦ с широким диапазоном м.д. азота из легковозобновляемых источников растительного сырья (эспарто [6], бурых водорослей [7], соломы льна-межеумка [8], пеньки, пуха растения *Ceiba pentadra* L. [9], акации [10], мискантуса (М) [11, 12], стеблей табака [13], стеблей горького бамбука [14], кенафа, ризофоры, гроздьев масличной пальмы [3, 15], гигантского тростника [16], плодовых оболочек овса [17]), а также из синтетического [17] и микробного [9, 18] происхождения. К сожалению, исследователи не приводят данных по вязкости и растворимости нетрадиционных НЦ. Ежегодно перечень мировых альтернативных источников сырья для НЦ пополняется, что подчеркивает высокую потребность в этом уникальном продукте этерификации: получены НЦ на основе целлюлозы из М гигантского сорта КАМИС с м.д. азота 11,18 % [19] и микрокристаллической целлюлозы из скорлупы фисташек с м.д. азота 10,81 % [20]. Важно отметить, что во всех процессах нитрования используются малые количества исходной целлюлозы, в том числе и микроколичества [3]. Кроме того, однократные эксперименты по нитрованию затрудняют адекватную оценку воспроизводимости полученных результатов.

М сахароцветный сорта Сорановский является самым перспективным целлюлозосодержащим сырьем [21]. Растение не требовательно к условиям выращивания, способно эффективно

культивироваться в жестких климатических и почвенных условиях Западной Сибири, образуя длинные корневища, быстро колонизирующие свободное пространство. Кроме того, М характеризуется высоким приростом биомассы: со второго года высадки плантации способен продуцировать урожай сухой биомассы около 10–15 т/га/год ежегодно на протяжении 15–20 лет. В мировой литературе отсутствуют сведения о НЦ из М за исключением наших собственных исследований [11, 19]. Вышеизложенное обуславливает необходимость проведения такого рода исследований и подчеркивает несомненную актуальность данной работы.

Целью настоящей работы являлось многократное нитрование целлюлозы из М сахароцвётного сорта Сорановский; определение основных функциональных свойств, выхода и данных термического анализа образцов НЦ, а также морфологических особенностей НЦ; получение укрупненного образца НЦ.

Материалы и методы

В качестве объекта использовалась целлюлоза с высокой степенью полимеризации (СП) 1550, полученная азотнокислым способом [11] из М. Физико-химические свойства целлюлозы: м.д. α -целлюлозы – 94,54 %, м.д. золы – 0,49 %, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 1,36 %, м.д. пентозанов – 4,18 %, СП – 1550 были определены в соответствии [8, 17].

Эксперимент заключался в пробном нитровании (масса исходной навески целлюлозы 5 г), а затем в шестиповторном нитровании с увеличением массы навески 14 г в каждом из опытов.

Нитрование проводили с использованием промышленно доступной серно-азотной кислотной смеси с начальной м.д. воды – 14 % при модуле 1:40. Навеску целлюлозы, предварительно высушенную до влажности не более 5 %, небольшими порциями при перемешивании добавляли в реакционную смесь [8, 17–19]. Нитрование вели в фарфоровом стакане объемом 500 мл при непрерывном перемешивании вертикальным перемешивающим устройством HS-50A-Set (Witeg, Южная Корея) при 25 ± 2 °С в течение 40 мин. Затем НЦ были подвергнуты трёхступенчатой стабилизации при температуре около 90 °С: в дистиллированной H_2O (1 ч); в 0,03 %-м растворе $NaHCO_3$ (3 ч); в дистиллированной H_2O (1 ч), а после чего были промыты дистиллированной H_2O до нейтральной реакции промывных вод по лакмусовой пробе [8, 17–19] и высушены при температуре (100 ± 5) °С в течение 1 ч в шкафу сушильном «Binder-23» (Binder, Германия). Анализ основных функциональных свойств НЦ (растворимость в ацетоне, м.д. азота, вязкость, растворимость в спиртоэфирной смеси) проводили по общепринятым методикам [1, 8, 17, 22, 23]. Выход образцов НЦ рассчитывался по формуле (1):

$$W = \frac{(m_{\text{пр}} \times 100)}{m_{\text{исх}}}, \quad (1)$$

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

Обработка экспериментальных данных по полученным выходу и свойствам НЦ проводилась на основе статистического анализа с использованием программы Microsoft Excel. Дополнительная проверка наибольших и наименьших значений выхода и свойств НЦ на наличие промахов (грубых погрешностей), приведенных в табл. 1, была проведена с использованием критерия Романовского – β . Проверка всех наименьших и наибольших значений выхода и свойств НЦ на наличие промахов осуществлялась также при принятии уровня зна-

чимости 0,05. Вычисление критерия Романовского (при уровне значимости 0,05) осуществляли по формуле (2):

$$\beta = \frac{x^{\text{сом}} + x^{\text{ср}}}{\sigma}, \quad (2)$$

где $x^{\text{сом}}$ – сомнительное значение выхода и свойства образца НЦ, $x^{\text{ср}}$ – среднее значение выхода и свойства образца НЦ без учета сомнительного, σ – среднее квадратичное отклонение выхода и свойства образца НЦ без учета сомнительного значения.

Таблица 1. Основные функциональные свойства, выход, а также данные термического анализа образцов НЦ из целлюлозы М сорта Сорановский

Table 1. Basic functional properties, yield, as well as thermal analysis data of cellulose nitrate samples from Miscanthus var. Soranovskii cellulose

Наименование образца	Свойства				Выход*, %	Т _{начала} /Т _{пик} , °С
	растворимость в ацетоне, %	м.д. азота, %	вязкость 2 %-ного раствора в ацетоне, мПа·с	растворимость в спиртоэфирной смеси, %		
НЦ0	100	11,79	99	80	141	198/210
НЦ1	100	11,18	122	79	143	199/211
НЦ2	100	11,22	129	77	143	200/210
НЦ3	100	11,24	117	79	140	199/208
НЦ4	100	11,52	106	80	140	198/208
НЦ5	100	11,49	108	76	142	198/207
НЦ6	100	11,35	125	76	141	199/210
НЦ7	100	11,19	117	79	140	–

Примечание: * – выход посчитан после сушки НЦ на открытом воздухе; НЦ7 – укрупненный образец НЦ; Т_{начала} – температура начала разложения; Т_{пик} – максимальная пиковая температура разложения.

Вычисление $\beta_{\text{кр}}$ осуществлялось с использованием аппроксимации по формуле (3):

$$\beta_{\text{кр}} = 3,1 \cdot \exp\left(-\frac{2,4}{n}\right), \quad (3)$$

где n – количество опытов без учета сомнительного значения.

Подобная статистическая обработка значений м.д. азота в НЦ была проведена при нитровании альтернативной целлюлозы, выделенной из картонных контейнеров [24].

Морфологию поверхности волокон образцов НЦ изучали методом растровой электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа GSM-840 (Jeol, Токуо, Япония) после напыления Pt толщиной слоя 1–5 нм.

Термическое поведение образцов НЦ исследовали методом совместного термогравиметрического (TGA) и дифференциально-сканирующего (DTA) анализа с использованием термo-анализатора TGA/DTG-60 (Shimadzu, Киото, Япония): масса навески 0,5 мг, скорость нагрева 10 °С/мин, максимальная температура 350 °С, среда инертная – азот.

Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Обсуждение результатов

В результате сравнения показателей качества целлюлозы, выделенной азотнокислым способом из М сахароцветного сорта Сорановский (м.д. α -целлюлозы 94,54 %), со свойствами ранее полученных из М в аналогичных условиях целлюлоз было установлено их близкое соответствие по содержанию α -целлюлозы (91–95 %) [11]. Близким содержанием α -целлюлозы характеризуются целлюлозы, выделенные из волокон кенафа (91,6 %), ризофоры (91,3 %), гроздьев масличной пальмы (98,9 %) [15], акации (более 80 %) [10], стеблей горького бамбука (около 94 %) [14], которые были успешно модифицированы в НЦ. Столь высококачественная целлюлоза (м.д. α -целлюлозы 94,54 % и высокое значение СП 1550) была получена из М впервые, качество прекурсора является одним из ключевых моментов синтеза стабильных НЦ [3, 24]. Целлюлоза из М является морфологически неоднородной, поскольку ее выделяют из стеблей и листьев.

В табл. 1 представлены основные функциональные свойства, выход, а также данные термического анализа пробного и всех прочих образцов НЦ из целлюлозы М. Согласно результатам, представленным в табл. 1, пробный образец НЦ0 характеризуется следующими свойствами: растворимость в ацетоне 100 %, м.д. азота – 11,79 %, вязкость – 99 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 80 %. Растворимость в ацетоне 100 % подтверждает получение именно азотнокислого эфира целлюлозы [1] и способность целлюлозы с высоким значением СП к химической функционализации. Образец НЦ получен с высоким выходом 141 %, что подтверждает степень замещения 2,2 при замене атома водорода в гидроксильной группе (–Н-ОН) целлюлозы на нитрогруппу (–NO₂) [1, 3].

Синтезированные образцы НЦ1-НЦ6 (полученные из 14 г, табл. 1) характеризуются растворимостью в ацетоне 100 %, м.д. азота в диапазоне от 11,18 % до 11,52 %, вязкостью в пределах 106–129 мПа·с, растворимостью в спиртоэфирной смеси от 76 % до 80 %. Все синтезированные образцы получены с узким диапазоном выхода – 140–143 %. Образцы НЦ1-НЦ3 характеризуются близкими значениями м.д. азота 11,18–11,24 % и растворимости в спиртоэфирной смеси 77–79 %. Образец НЦ3 отличается от образцов НЦ1 и НЦ2 пониженным значением вязкости – 117 мПа·с в сравнении с 122–129 мПа·с. Аналогично первой тройке образцов НЦ1-НЦ3, образцы НЦ4-НЦ6 (табл. 1) близки между собой по м.д. азота – 11,35–11,52 % и растворимости в спиртоэфирной смеси – 76–80 %. Образцы НЦ4 и НЦ5 имеют практически одинаковые значения вязкости – 106 и 108 мПа·с, а вязкость образца НЦ6 в 1,15 раза превышает их значения вязкости (125 мПа·с). Отличие синтезированных образцов НЦ1-НЦ6 от пробного образца НЦ0, а также отличие образцов НЦ1-НЦ6 между собой по свойствам может быть обусловлено гетерогенным характером и многостадийностью процесса нитрования, деструкцией целлюлозы параллельно с нитрованием, а также структурно-морфологическими особенностями целлюлозы [1]. Основным отличием полученных результатов является высокая вязкость синтезированных образцов НЦ (99–129 мПа·с), по сравнению с НЦ из мискантуса сорта Сорановский – 18 мПа·с при м.д. азота 11,85 % и растворимости в спиртоэфирной смеси 97 % [11], и НЦ из мискантуса гигантского сорта КАМИС – 48 мПа·с при м.д. азота 11,18 % и растворимости в спиртоэфирной смеси 94 % [19], что обусловлено высокой СП целлюлозы М – 1550.

К сожалению, в связи с отсутствием данных аналогичных исследований многократного нитрования альтернативных источников целлюлозы авторы не имеют возможности сравнить

полученные результаты с литературными данными. Но в целом значения м.д. азота НЦ из М с диапазоном 11,18–11,79 % соответствуют данным для НЦ из целлюлозы кенафа (11,30 %) и ризофоры (11,40 %) [15], стеблей табака (11,00–11,50 %) [13], плодовых оболочек овса (11,61 %) [17], М сорта КАМИС (11,18 %) [19].

Для получения укрупненного образца все образцы, за исключением пробного, были смешаны между собой. Общая масса укрупненного образца составила 120 г (в пересчете на сухой образец НЦ). В табл. 1 приведены основные функциональные свойства и выход укрупненного образца НЦ7 из целлюлозы М: м.д. азота 11,19 %, вязкость 117 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси до 79 %.

Для оценки достоверности полученных результатов была проведена их статистическая обработка, результаты расчета статистических характеристик выхода и свойств НЦ представлены в табл. S2. Сравнение данных в табл. 1 и S2 позволяет утверждать, что все расчетные значения выхода, а также полученные значения м.д. азота, вязкости и растворимости в спиртоэфирной смеси образцов НЦ1–НЦ6 и укрупненного образца НЦ7 не превышают пределов допустимых значений для: выхода 138,72–144,28 %, м.д. азота 11,04–11,62 %, вязкости 99,13–136,54 мПа·с и растворимости в спиртоэфирной смеси 74,36–81,30 %.

Сравнение расчетных и критических значений критериев Романовского приведено в табл. S3, из которой следует, что величины β для выхода и основных свойств не превышают допустимых значений $\beta_{кр}$. Следовательно, полученные значения основных функциональных свойств НЦ следует признать достоверными при уровне значимости 0,05.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что все образцы НЦ (рис. S1) представляют собой смесь, преимущественно состоящую из трубчатых волокон диаметром от 20 до 30 мкм, а также отдельных плоских коротких волокон и агломератов с неправильной формой. Поверхность отдельных нитратцеллюлозных волокон в основном гладкая. Но некоторые волокна имеют шероховатую поверхность, образующуюся в результате набухания и раскручивания целлюлозных волокон в процессе нитрования, что также наблюдается и у других исследователей при получении НЦ из целлюлозы эспарто [6], бурых водорослей [7], стеблей горького бамбука [14], гигантского тростника [16].

Термическая стабильность энергетических материалов, в том числе и НЦ, является одним из основных параметров при оценке их физико-химических характеристик и определения дальнейших областей применения [1, 6–10]. На рис. 2а представлены термограммы TGA образцов НЦ1–НЦ6. Из рис. 2а следует, что термическое разложение образцов НЦ происходит в два этапа [1]. Первая стадия начинается при температуре разложения около 130 °С и соответствует реакции элиминирования нитрогрупп NO_2 в макромолекуле НЦ. Вторая стадия, с температурой начала разложения ($T_{\text{начала}}$) около 190 °С и резким уменьшением массы образцов НЦ в диапазоне 85,32–90,77 %, соответствует конденсированной фазе малых молекул, образующихся из С-О-С связей в результате разрыва цепей в макромолекуле НЦ. Этот процесс вызван высвобождением нитрогрупп NO_2 , приводящих к автокаталитической реакции и ускорению разложения НЦ [1, 16].

Термограммы ДТА (рис. 2б) всех синтезированных образцов иллюстрируют один заметный экзотермический пик с максимальной пиковой температурой ($T_{\text{пик}}$) около 207–211 °С. Полученные значения максимальной пиковой температуры подтверждают, что синтезированные

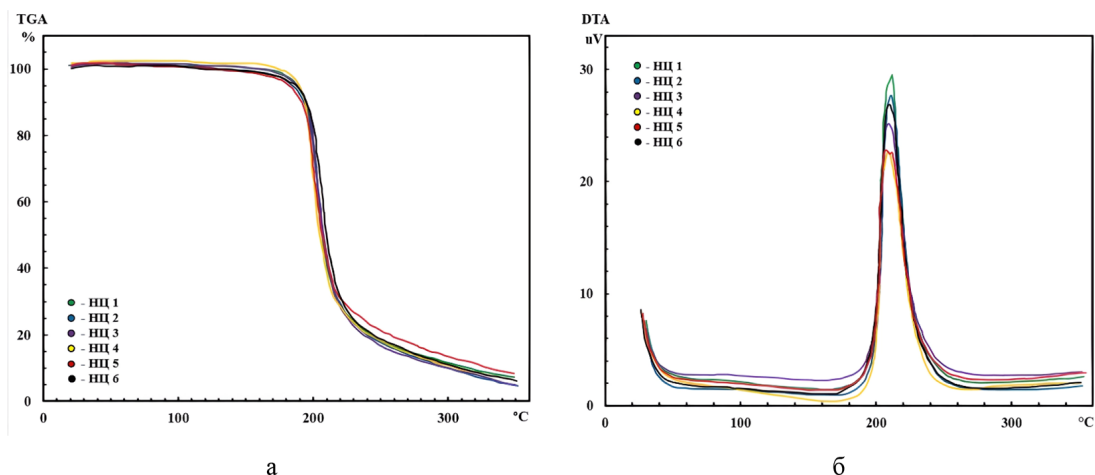


Рис. 2. Термограммы TGA (а) и DTA (б) образцов НЦ1-НЦ6

Fig. 2. TGA (a) and DTA (b) of samples NC 1-NC 6

образцы НЦ1-НЦ6 являются термически стабильными высокоэнергетическими биополимерами. Сравнение полученных данных TGA/DTA для образцов НЦ1-НЦ6 из М с данными для НЦ на основе целлюлозы из альтернативных источников сырья в условиях одинаковой скорости нагрева 10 °С/мин демонстрируют аналогичные результаты: эспарто ($T_{\text{начала}}$ 197 °С, $T_{\text{пик}}$ 206 °С) [6], бурых водорослей ($T_{\text{начала}}$ 195–197 °С, $T_{\text{пик}}$ 206–208 °С) [7], стеблей горького бамбука ($T_{\text{начала}}$ 195 °С, $T_{\text{пик}}$ 212 °С) [14], гигантского тростника ($T_{\text{начала}}$ 198 °С, $T_{\text{пик}}$ 210 °С) [16]. Высокие удельные теплоты разложения полученных образцов НЦ – 6,92–8,12 кДж/г указывают на высокоэнергетическую природу синтезированных полимеров.

Выводы

Высококачественная целлюлоза (с м.д. α -целлюлозы – 94,54 % и высоким значением СП – 1550) получена азотнокислым способом из мискантуса. При нитровании с использованием промышленно-доступной серно-азотной кислотной смеси в одинаковых условиях получено шесть образцов НЦ со свойствами: растворимость в ацетоне 100 %, м.д. азота – 11,18–11,52 %, вязкость – 106–129 мПа·с, растворимость в спиртоэфирной смеси – 76–80 %, и высоким выходом – 140–143 %. Затем образцы были смешаны для укрупненного образца НЦ массой 120 г. Анализ укрупнённого образца характеризуется м.д. азота – 11,19 %, вязкостью – 117 мПа·с, растворимостью в спиртоэфирной смеси – 79 %. В результате статистической обработки полученных экспериментальных данных установлено, что полученные результаты достоверны при уровне значимости 0,05. Методом растровой электронной микроскопии установлено, что НЦ преимущественно состоят из трубчатых волокон диаметром 20–30 мкм с гладкой поверхностью. Методами совмещенного TGA/DTA анализа подтверждены высокая термическая стабильность (температура начала разложения 198–200 °С, максимальная пиковая температура 207–211 °С) и высокоэнергетическая природа НЦ.

Полученные основные функциональные свойства НЦ с учетом их варибельности обосновывают перспективность их использования при получении флексографических красок,

биосенсоров для аналитической медицины, фильтровальных мембран для концентрирования и определения ионов металлов в пробах воды и пищи, а также при разработке современных трибоэлектрических материалов, создании белковых микрочипов и в иммуноанализах.

Supplementary Materials: Вспомогательную информацию можно скачать по адресу: <https://www...>, Табл. S2. Статистические характеристики выхода и свойств образцов НЦ из целлюлозы М сорта Сорановский; Табл. S3. Расчетные и критические значения критериев Романовского для выхода и свойств образцов НЦ из целлюлозы М сорта Сорановский; Рис. S1. Микрофотографии образцов: а) НЦ1; б) НЦ2; в) НЦ3; г) НЦ4; д) НЦ5; е) НЦ6.

Дополнительные материалы



Список литературы / References

- [1] Liu J. Nitrate Esters Chemistry and Technology 2019. 469–580. <http://dx.doi.org/10.1007/978-981-13-6647-5>.
- [2] Roslan N.J., Jamal S.H., Rashid J.I.A., Norrrahim M.N.F., Khim O.K., Yunus W.M.Z.W. Response surface methodology for optimization of nitrocellulose preparation from nata de coco bacterial cellulose for propellant formulation. *Heliyon* 2024. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25993>.
- [3] Rahim A.K.S., Samsuri A., Jamal S.H., Nor S.A.M., Rusly S.N.A., Ariff H, Latif N.S.A. Redefining biofuels: Investigating oil palm biomass as a promising cellulose feedstock for nitrocellulose-based propellant production. *Defence Technology* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2023.09.014>.
- [4] Tang R., Xie M.Y., Li M., Cao L., Feng S., Li Z., Xu F. Nitrocellulose membrane for paper-based biosensor. *Appl. Mater. Today* 2022. 26. 101305. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101305>.
- [5] Gouda A. A., El Sheikh R., Youssef A. O., Gouda N., Gamil W., Khadrajy H. A. Preconcentration and separation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) in environmental samples on cellulose nitrate membrane filter prior to their flame atomic absorption spectroscopy determinations. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2020. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1858070>.
- [6] Trache D., Khimeche K., Mezroua A., Benziane M. Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from Alfa grass fibres and its thermal stability. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2016. 124(3), 1485–1496. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5293-1>.
- [7] Tarchoun A.F., Trache D., Klapötke T.M., Chelouche S., Derradji M., Bessa W., Mezroua A. A Promising energetic polymer from Posidonia oceanica Brown Algae: synthesis, characterization, and kinetic modeling. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2019. 1900358. <https://doi.org/10.1002/macp.201900358>.
- [8] Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Sakovich G.V. Cellulose nitrates from flax-mezheumka straw. *Izvestia of the Academy of Sciences. Chemical series* 2016. 12, 2920–2924. DOI: 10.1007/s11172-016-1678-3.

- [9] Jamal S. H., Roslan N. J., Ahmad Shah N. A., Mohd Noor S. A., Khim O. K., Yunus W. M. Z. W. Conversion of bacterial cellulose to cellulose nitrate with high nitrogen content as propellant ingredient. *Solid State Phenomena. Trans Tech Publications Ltd.* 2021. 317, 305–311. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.317.305>.
- [10] Jesuet MSG, Musa NM, Idris NM, Musa DNS, Bakansing SM. Properties of nitrocellulose from *Acacia mangium*. In: *J Phys conf ser, Institute of Physics Publishing* 2019. 1358. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1358/1/012035>.
- [11] Gismatulina Yu. A., Budaeva V. V., Sakovich G. V. Nitrocellulose synthesis from miscanthus cellulose. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 2018. 43, 96–100. <https://doi.org/10.1002/prep.201700210>.
- [12] Pruskii A. I., Aleshina L. A., Lyukhanova I. V., Sidorova O. V., Budaeva V. V., Sakovich G. V. Model of the atomic and molecular structure of cellulose nitrates from *Miscanthus sacchariflorus*. *Polymer Science, Series A* 2022. 64, 733–743. <https://doi.org/10.1134/S0965545X22700481>.
- [13] Muvhiwa R., Mawere E., Moyo L. B., Tshuma L. Utilization of cellulose in tobacco (*Nicotiana tabacum*) stalks for nitrocellulose production. *Heliyon* 2021. 7(7). e07598. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07598>.
- [14] Duan X., Li Z., Shi X., Pe C. Giant panda feces: potential raw material in preparation of nitrocellulose for propellants. *Cellulose* 2023. 30, 3127–3140. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05054-6>.
- [15] Yolhamid M. N. A. G., Ibrahim F., Zarim M. A. U. A. A., Ibrahim R., Adnan S., Yahya M. Z. A. The processing of nitrocellulose from rhizophora, palm oil bunches (EFB) and kenaf fibres as a propellant grade. *International Journal of Engineering & Technology* 2018. 7(4.29), 59–65. <https://www.researchgate.net/publication/332138933>.
- [16] Tarchoun A. F., Trache D., Klapötke T. M., Selmani A., Saada M., Chelouche S., Abdelaziz A. New insensitive high-energy dense biopolymers from giant reed cellulosic fibers: their synthesis, characterization, and non-isothermal decomposition kinetics. *New Journal of Chemistry* 2021. 45(11), 5099–5113. <https://doi.org/10.1039/d0nj05484d>.
- [17] Korchagina A. A., Budaeva V. V., Aleshina L. A., Lyukhanova I. V., Bychin N. V., Sakovich G. V. Modification of plant cellulose and its synthetic analogue into low-substituted esterification products. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2022. 65(6), 64–74. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226506.6598>.
- [18] Gismatulina Y. A. Promising Energetic Polymers from Nanostructured Bacterial Cellulose. *Polymers* 2023. 15, 2213. <https://doi.org/10.3390/polym15092213>.
- [19] Korchagina A. A. Synthesis of cellulose nitrates from cellulose of *Miscanthus × giganteus* var. KAMIS obtained under pilot production conditions. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology* 2023. 13(3), 393–402. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-3-393-402>.
- [20] Khorasani A. C., Bajestani S. Z., Bajestani A. S. Comparative techno-economic assessment of production of microcrystalline cellulose, microcrystalline nitrocellulose, and solid biofuel for biorefinery of pistachio shell. *Bioresource Technology Reports* 2023. 24. 101673. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101673>.
- [21] Капустянчик С. Ю., Данилова А. А., Лихенко И. Е. *Miscanthus Sacchariflorus* в Сибири: параметры производственного процесса, динамика биофильных элементов. *Сельскохозяйствен-*

ная биология 2021. 56(1), 121–134. [Kapustyanchik S. Yu., Danilova A. A., Likhenko I. E. Miscanthus Saccariflorus in Siberia: parameters of the production process, dynamics of biophilic elements. *Agricultural Biology* 2021. 56(1), 121–134. (In Rus.)]. <https://doi.org/10.15389/agrobiology.2021.1>.

[22] Liu Y., Shao Z., Wang W., Li L., Lv Y., Sun J. System and method for simultaneous measurement of nitrogen content and uniformity of nitration of nitrocellulose. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2018. 15, 554–571. <https://doi.org/10.22211/cejem/93601>.

[23] Andok A., Lee S.H., Gilbert Jesuet M. S., Palle I. Utilization of Recycled Egg Carton Pulp for Nitrocellulose as an Accelerant in Briquette Production. *Polymers* 2023. 15, 2866. <https://doi.org/10.3390/polym15132866>.

[24] Santos LF, Siqueira AF, Silva Devr da, Paiva TCB, Silva FT da. Intensification of the leachate treatment process of nitrocellulose production. *International Journal of Advanced Engineering Research and Science* 2020. 7, 372–3799. <https://doi.org/10.22161/ijaers.73.53>.