

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES

Обзорная статья / Review

УДК 547.458.81:62-971

DOI:10.21285/2227-2925-2017-7-1-19-30

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДОМЕНАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© М.Я. Иоелович

Биохимико-технологическая компания Designer Energy,
Израиль, 7670504, г. Реховот, ул. Бергман, 2.

При нагревании образцов различных полимеров наблюдается монотонное изменение их физико-химических свойств. При достижении определенных температур переходов происходит резкое изменение некоторых свойств полимеров. Целлюлоза, как известно, является линейным стереорегулярным полукристаллическим полисахаридом, состоящим из ангидроглюкозных звеньев, соединенных 1,4-β-гликозидными связями. Этот полисахарид имеет сложную надмолекулярную структуру, состоящую из упорядоченных и менее упорядоченных некристаллических доменов. В данной статье описаны и проанализированы температурные переходы в некристаллических доменах целлюлозы. Показано, что вследствие структурной неоднородности некристаллические домены имеют три температурных перехода релаксационного типа, причем α₁-переход при 490–500 К и α₂-переход при 380–410 К вызваны возникновением сегментарной подвижности в мезоморфных кластерах с повышенной плотностью и в аморфных кластерах с пониженной плотностью соответственно, тогда как β-переход при 280–300 К связан с подвижностью отдельных звеньев или небольших сегментов в наиболее рыхло упакованных аморфных кластерах, расположенных, вероятно, на внешней поверхности фибрилл целлюлозы. Под действием воды и других пластификаторов все три изофазовых перехода смещаются в область более низких температур. Наряду с α- и β-переходами наблюдается также более низкотемпературный γ-переход в области 180–200 К, вызванный подвижностью гидроксиметиленовых групп звеньев в некристаллических доменах целлюлозы.

Ключевые слова: целлюлоза, некристаллические домены, температурные переходы, механизм.

Формат цитирования: Иоелович М.Я. Температурные переходы в некристаллических доменах целлюлозы // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7, N 1. С. 19–30. DOI:10.21285/2227-2925-2017-7-1-19-30.

TEMPERATURE TRANSITIONS IN NON-CRYSTALLINE DOMAINS OF CELLULOSE

© M.Ya. Ioelovich

Biochemical and technological company Designer Energy,
2, Bergman St., Rehovot 7670504, Israel.

When samples of various polymers are heated, there is a monotonic change of various physico-chemical, physical and chemical properties until achieving of certain transition temperatures at which an abrupt change in properties of the polymers is observed. Cellulose is known to be a linear stereoregular semi-crystalline polysaccharide composed of anhydroglucose units joined by 1,4-β-glycosidic bonds. This polysaccharide has a complex supramolecular structure consisting of ordered crystallites and less ordered noncrystalline domains. This review article contains the description and discussion of temperature transitions in non-crystalline domains of cellulose. It has been shown that due to structural heterogeneity the non-crystalline domains have three temperature transitions of relaxation type, where the α₁ transition at 490-500 K and α₂ transition at 380-410 K are caused by the occurrence of segmental mobility in dense mesomorphous and less packed amorphous clusters, respectively; whereas the β transition at 260-300 K is related to the mobility of small segments in loose packed amorphous clusters, which probably are located on the outer surface of cellulose fibrils. Under the action of water and other plasticizers all three isophase transitions are shifted to

lower temperatures. Along with α and β transitions, also low-temperature γ transition at 180-200 K is observed due to mobility of hydroxy-methylene groups in noncrystalline domains of cellulose.

Keywords: cellulose, non-crystalline domains, temperature transitions, mechanism

For citation: Ioelovich M.J. Temperature transitions in noncrystalline domains of cellulose. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2017, vol. 7, no. 1, pp. 19–30. DOI:10.21285/2227-2925-2017-7-1-19-30 (in Russian)

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, свойства полимерных материалов при нагревании изменяются постепенно до достижения некоторой критической температуры, при которой наблюдается резкое изменение различных характеристик материалов без изменения фазового состояния. Этот феномен свидетельствует о так называемом изофазовом температурном переходе, вызванном структурной реорганизацией полимера в пределах одной и той же фазы, например, аморфной [1]. Типичным примером такого перехода является расстекловывание аморфной фазы или α релаксационный переход, вызванный развитием сегментарной подвижности. Известны также β и γ релаксационные переходы, обусловленные изменением подвижности небольших сегментов и отдельных звеньев, а также некоторых групп в аморфной фазе полимера [2, 3]. Температурные переходы появляются в виде точек перегиба на температурной зависимости объема, деформации, модуля упругости и других механических характеристик; скачков коэффициента теплового расширения и теплоемкости; экстремумов динамических свойств [1, 4].

Линейные аморфные полимеры с простой структурой, как правило, имеют одну температуру стеклования (T_g). Например, натуральный каучук переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние при 200 К. Однако полимеры со сложной структурой могут иметь несколько температурных переходов. Даже такой известный полимер как полиэтилен имеет три α -перехода типа расстекловывания при 153 К – для полностью аморфных областей, 240 К – для мезоморфных доменов на поверхности кристаллов и при 200 К для промежуточных аморфных доменов, а также два β -перехода [5, 6].

Как известно, самым распространенным полимером на Земле является целлюлоза [7]. Будучи возобновляемым природным полимером, этот полисахарид является неисчерпаемым сырьем для производства бумаги, волокон, пленок, наполнителей, связующих, адгезивов, взрывчатых веществ, лекарств и других практически ценных материалов и веществ. Поскольку обработка и использование целлюлозы может осуществляться в широком диапазоне температур, важно знать области изофа-

зовых температурных переходов этого полимера.

Целлюлоза представляет собой линейный, стереорегулярный, полукристаллический полисахарид, состоящий из ангидроглюкозных звеньев, соединенных β -1,4-глюкозидными связями по типу «голова-хвост» [8]. Линейные макромолекулы целлюлозы, соединенные меж- и внутримолекулярными водородными связями, образуют длинные и тонкие нанофибриллы, которые построены из статистически чередующихся кристаллитов с выпрямленными цепями и некристаллических (аморфных) доменов, содержащих скрученные и изогнутые сегменты цепей [9]. Было также установлено, что некристаллические домены целлюлозы включают кластеры с различной плотностью упаковки [10].

Кроме природной, известны и другие типы целлюлозы с модифицированной структурой, такие как мерсеризованная, регенерированная, термообработанная, обработанная аммиаком или аминами, микрокристаллическая, нанокристаллическая, аморфизованная и некоторые другие целлюлозы, отличающиеся морфологией, степенью полимеризации, степенью кристалличности и типом кристаллической структуры кристаллитов: CI, CII, CIII, CIV [9, 11]. Кристаллиты целлюлоз с различной модификацией являются стабильными структурными элементами и не претерпевают изофазовых переходов вплоть до температуры химического разложения. Вследствие этого температурные переходы могут осуществляться лишь в некристаллических доменах (НКД) различных целлюлоз. Учитывая сложную надмолекулярную структуру различных типов целлюлозы и неоднородную упаковку их некристаллических доменов, не вызывает удивления наличие множественных температурных переходов в НКД, которые и рассматриваются в данном обзоре.

Важно отметить, что в отличие от эластомеров, целлюлозные материалы, даже при высоких температурах, близких к температуре термодеструкции, сохраняют высокий модуль и низкую деформацию, и характеризуются небольшими изменениями некоторых других свойств. Поэтому, чтобы обнаружить изофазовые температурные переходы целлюлозы, необходимо использовать специальные высокоточные методы исследования и инертные

газовые или жидкие среды, или вакуумирование, чтобы предотвратить контакт сухих образцов с влагой.

Температурные переходы в сухих образцах целлюлозы

Прямое измерение основной температуры стеклования (T_{g1}) в НКД сухой целлюлозы различными методами затруднено вследствие начала процесса термического разложения [12, 13], поэтому для оценки значения T_{g1} были использованы косвенные методы. Одним из таких методов было определение температур стеклования для пластифицированных образцов целлюлозы при температуре ниже температуры термического разложения, а для нахождения T_{g1} в НКД сухой целлюлозы полученные температуры стеклования пластифицированных образцов были экстраполированы до значения, соответствующего нулевому содержанию пластификатора [13–15].

Другой косвенный метод заключался в определении температур стеклования олигосахаридов ($T_{g,os}$) с различной степенью полимеризации (DP) с последующей экстраполяцией линейной зависимости $T_{g,os} = f(DP^{-1})$ до нулевого значения DP^{-1} [16] как это изображено на рис. 1. Третий косвенный метод основан на соотношении между температурой стеклования (T_g) и температурой плавления (T_m): $T_g/T_m = 0,66$ [17] с учетом того, что температура плавления кристаллитов целлюлозы находится в пределах от 720 до 770 К [18].

Все указанные косвенные методы дают сходное оценочное значение основной темпе-

ратуры стеклования, T_{g1} , в НКД сухой целлюлозы, составляющее 490–500 К (табл. 1). Кажущаяся энергия активации процесса расстекловывания частично-упорядоченных кластеров в НКД целлюлозы при T_{g1} составляла около 200 кДж/моль [19].

Ниже T_{g1} , в области 390–410 К, различными экспериментальными методами исследования был обнаружен второй температурный переход (табл. 1). При этом переходе наблюдалось резкое снижение динамического модуля [12], возрастание механических потерь [19], повышение деформации [13, 15], скачек теплоемкости [20] и коэффициента теплового расширения [13, 15, 21–23] (см. например, рис. 2). Кажущаяся энергия активации этого перехода превышала 100 кДж/моль, т.е. была выше, чем для β -перехода. Поэтому большинство исследователей относят температурный переход в области 390–410 К к α релаксации и связывают его с расстеклованием разупорядоченных кластеров в НКД сухой целлюлозы [22].

Третий температурный переход был установлен в области 280–300 К методами термомеханики [24], дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [25], электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [26], диэлектрических потерь [27], линейной и объемной дилатометрии [13, 15, 21–24, 28, 29] (см., например, рис. 2). Однако изменения различных свойств при температуре перехода были сравнительно небольшими. Кажущаяся энергия активации этого перехода составляла около 80 кДж/моль [30], что характерно для β -перехода.

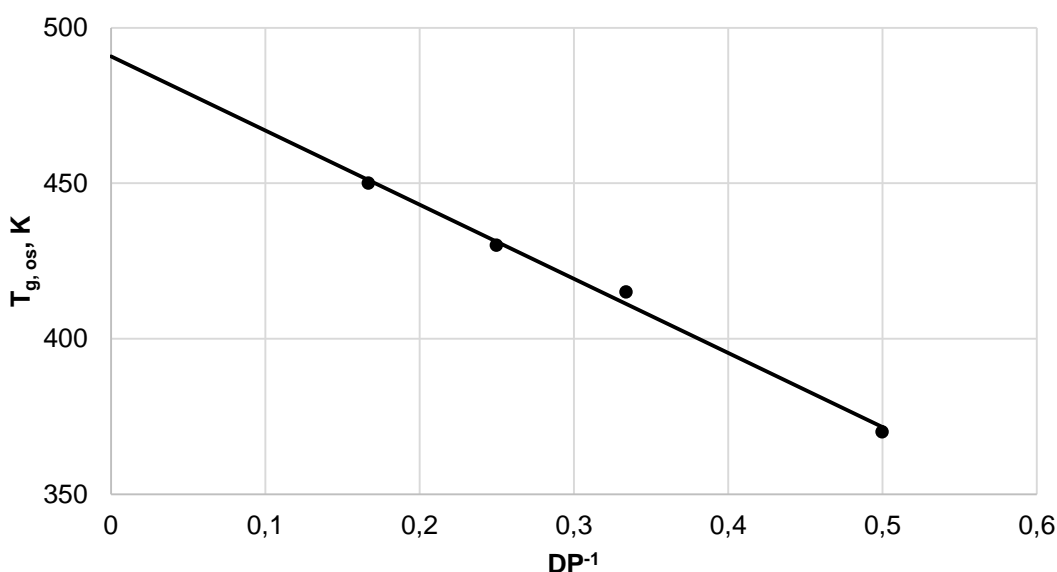


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования олигосахаридов от степени полимеризации [22]

Таблица 1

Температурные переходы в НКД сухой целлюлозы

*T _t , К	Интерпретация	Метод	Ссылки
490–500	α ₁ -переход: развитие сегментальной подвижности в частично-упорядоченных мезоморфных кластерах	Косвенные методы	[13–18]
380–410	α ₂ -переход: развитие сегментальной подвижности в разупорядоченных аморфных кластерах	Механические потери, дилатометрия, термомеханика, калориметрия	[12, 13, 15, 19–23]
280–300	β-переход: развитие подвижности отдельных звеньев и небольших сегментов в рыхло-упакованных аморфных областях на поверхности фибрилл	Дилатометрия, термомеханика, диэлектрические потери, ДСК, ЭПР	[13, 15, 21–29]
180–200	γ-переход: развитие подвижности гидроксиметиленовых групп звеньев	Диэлектрические и механические потери, ЯМР	[23, 27, 30–31]

* T_t – температура перехода.

Четвертый температурный переход был установлен в области 180–200 К методами механических потерь и ЯМР [23], а также методом диэлектрических потерь [27, 30, 31]. Было

показано, что этот переход с энергией активации 40–50 кДж/моль относится к γ релаксации гидроксиметиленовых групп звеньев целлюлозы.

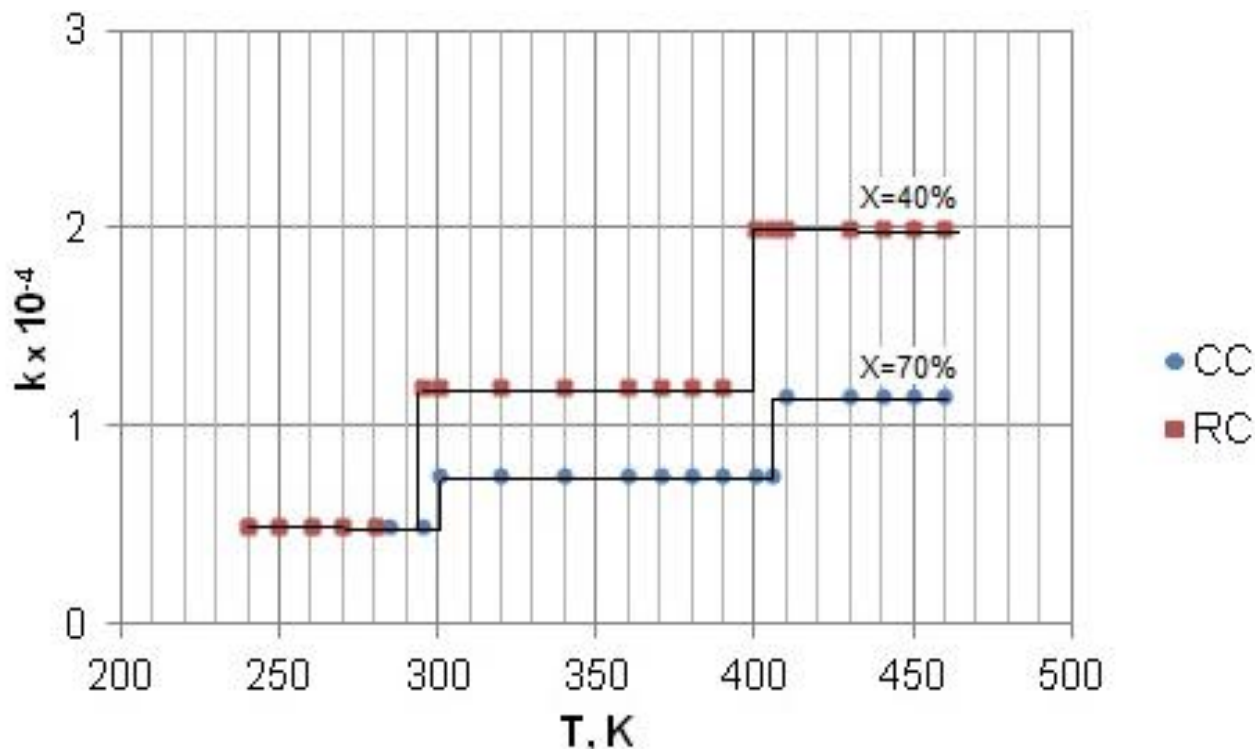


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения для сухих образцов хлопковой (CC) и регенерированной (RC) целлюлозы с различной кристаллическостью (X) [15]

С уменьшением степени кристалличности целлюлозы, интенсивность всех четырех температурных переходов возрастает. Следовательно, эти переходы осуществляются в НКД. Учитывая это, следует рассмотреть более подробно структурную организацию некристаллических доменов целлюлозы.

Структура НКД целлюлозы и температурные переходы

Детальное изучение структурной организации некристаллических доменов представляет сложную задачу, которая затрудняется наличием в образцах целлюлозы высокоупорядоченных кристаллитов, а также отсутствием надежных методов исследования некристаллической (аморфной) структуры. Различные варианты метода ЯМР оказались для этой цели мало информативными. В частности, метод ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе показал наличие в НКД целлюлозы двух аморфных составляющих, локализованных на поверхности и внутри фибрилл без детализации структуры этих аморфных составляющих [32].

Для изучения структуры НКД методом дифракции рентгеновских лучей требуются образцы аморфизованной целлюлозы, которые могут служить в качестве подходящих модельных препаратов. Такие образцы получают путем сухого размола в шаровой мельнице, омыления ацетата целлюлозы в неводных растворах и некоторыми другими способами [33, 34]. Типичная дифрактограмма аморфизованной целлюлозы характеризуется широким диффузным рассеянием рентгеновских лучей с максимумом при угле $2\theta \approx 20^\circ$ (рис. 3).

Наличие максимума рассеяния на дифрактограмме аморфизованного образца свидетельствует о присутствии частично-упорядо-

ченных мезоморфных кластеров [35]. После удаления некогерентного фонового рассеяния и исправления формы дифрактограммы с помощью стандартной процедуры были проведены расчеты структурных характеристик таких кластеров, используя для этого модифицированные уравнения Брэгга и Шеррера, а также функцию радиального распределения электронной плотности [10]. Из расчетов следует, что среднее расстояние между слоями, образованными ангидроглюкозными звеньями в мезоморфном кластере, составляет около 0,45 нм, а средний размер такого кластера в аморфизованном образце или некристаллических доменах целлюлозы составляет 1,8-1,9 нм.

Функции радиального распределения имеет пять основных максимумов электронной плотности на расстояниях 0,1; 0,45; 0,9; 1,4 и 1,8 нм [10]. Первый максимум при 0,1 нм является внутримолекулярным и относится к суперпозиции длин связей между атомами в звеньях. Остальные максимумы электронной плотности являются межмолекулярными. Второй максимум при 0,45 нм относится к среднему расстоянию между слоями в мезоморфном кластере, а третий, четвертый и пятый максимумы – к удвоенному, утроенному и учетверенному межслоевому расстоянию. Причем максимум электронной плотности при 1,8 нм коррелирует со средним размером мезоморфного кластера, рассчитанным с помощью модифицированного уравнения Шеррера.

В результате исследований была предложена модель моноклинной элементарной ячейки частично-упорядоченного мезоморфного кластера в НКД целлюлозы [10]. Расчеты показали, что такая ячейка имеет параметры **a** и **b** около 0,9 нм, параметр **c**=1,034 нм и моноклинный угол $\gamma = 120^\circ$.

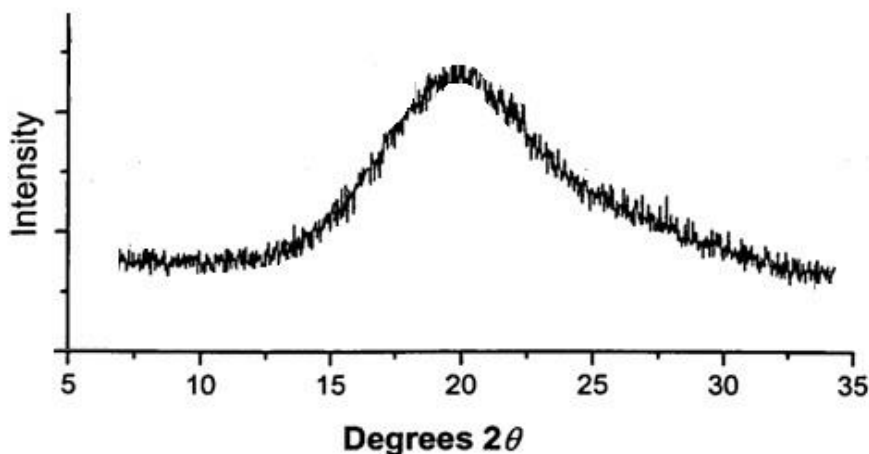


Рис. 3. Типичная рентгено-дифрактограмма аморфизованной целлюлозы [9]

Удельная масса мезоморфного кластера согласно расчетам составляет 1,48-1,50 г/см³, в то время как средняя удельная масса аморфизованного образца или НКД целлюлозы ниже и составляет 1,44-1,45 г/см³ [9, 36]. Это позволяет оценить удельную массу неупорядоченных аморфных кластеров НКД целлюлозы (табл. 2).

Информация об энергии водородных связей в некристаллических доменах целлюлозы была получена с помощью метода FTIR в сочетании с дейтерированием. Было установлено, что после дейтерирования целлюлозы, в спектре появляется область валентных колебаний OD-групп лишь в некристаллических доменах, в диапазоне 2300-2680 см⁻¹ с максимумом при 2500 см⁻¹. Расчеты показали, что энергия Н-связей (E_н) в НКД распределена в интервале от 8 до 25 кДж/моль, а средняя энергия Н-связей составляет около 20 кДж/моль [22] (табл. 2).

Таким образом, детальные исследования показали, что некристаллические домены (НКД) целлюлозы имеют неоднородную упаковку и состоят из частично-упорядоченных мезоморфных кластеров с повышенной плотностью (МКПП), разупорядоченных аморфных кластеров с пониженной плотностью (АКНП) и наиболее рыхло-упакованных неупорядоченных аморфных кластеров (АКРУ). Следствием структурной неоднородности НКД является наличие трех температурных переходов: α₁, α₂ and β, причем α₁ и α₂ переходы обусловлены возникновением сегментальной подвижности в наиболее плотных мезоморфных кластерах и аморфных кластеров с более низкой плотностью, соответственно, тогда как β переход связан с подвижностью отдельных звеньев или небольших сегментов в наиболее рыхло-упакованных аморфных кластерах, которые, вероятно, локализованы на внешней поверхности фибрилл целлюлозы.

Влияние пластификации на температурные переходы нкд целлюлозы

Пластификация целлюлозы приводит к снижению температур α₁, α₂ и β переходов [13–15, 25, 37, 38]. Наиболее распространенным и активным пластификатором целлюлозы является вода. К сожалению, вода испаряется из образца при нагревании, поэтому ее пластифицирующий эффект можно изучать только при умеренных температурах. В результате было обнаружено, что в присутствии влаги происходит понижение температуры β перехода [13, 15, 24, 39, 40]. Энергия активации β релаксации включает энтропийную составляющую, вклад которой повышается с увеличением

ем содержания воды в целлюлозе [40].

Вследствие усиленного испарения воды из образцов при нагревании влияние этого пластификатора на температуры α₁ и α₂ переходов может быть установлено только при высоком влагосодержании, близком к точке насыщения, когда температуры переходов понижаются почти до комнатной температуры. Было установлено, что при высокой относительной влажности воздуха от 80 до 100% температура стеклования для влажной целлюлозы находится ниже комнатной температуры [13, 41]. При использовании образцов аморфизованной целлюлозы наблюдается их рекристаллизация в присутствии воды [34, 42], что затрудняет получение экспериментальной зависимости температур переходов от влагосодержания.

В связи с отмеченными экспериментальными ограничениями, были предложены несколько расчетных методов для нахождения теоретических значений температур стеклования (T_g) для системы аморфная целлюлоза - вода в широком диапазоне водосодержания. С этой целью Салмен с соавторами [43] использовали уравнение Кёлбе [44]:

$$T_g = [T_{g,p} M_p + (h_w/h_p)T_{g,w} M_w] [M_p + (h_w/h_p)M_w]^{-1} \quad (1)$$

где T_{g,w} и T_{g,p} – температуры стеклования воды и аморфного полимера, соответственно; M_w и M_p – мольные доли воды и полимера, соответственно; h_w и h_p – константы воды и полимера, соответственно.

Паес с соавторами [34] рассчитали зависимость T_g от содержания воды в аморфизной целлюлозе с помощью уравнением Коучмана [45]:

$$T_g = (W_w \Delta C_w T_{g,w} + W_p \Delta C_p T_{g,p}) (W_w \Delta C_w + W_p \Delta C_p)^{-1} \quad (2)$$

где T_{g,w} и T_{g,p} – температуры стеклования воды и аморфного полимера (целлюлозы) соответственно; W_w и W_p – массовые доли воды и аморфного полимера, соответственно; ΔC_w и ΔC_p – изменение теплоемкости воды при T_{g,w} и изменение теплоемкости аморфного полимера при T_{g,p} соответственно.

Для расчета температур стеклования влажных образцов аморфной целлюлозы было использовано также уравнение Фокса [46]:

$$T_g^{-1} = W_w T_{g,w}^{-1} + W_p T_{g,p}^{-1} \quad (3)$$

где T_{g,w} и T_{g,p} – температуры стеклования воды. Теоретические расчеты, проведенные с помощью всех трех указанных уравнений, дали близкие значения температур стеклования для влажных образцов аморфной целлюлозы

Таблица 2

Структурные характеристики некристаллических доменов целлюлозы*

Кластер	Доля	d , г/см ³	V , см ³ /моль	E_n , кДж/моль	Тип перехода
МКПП	0.6	1.48-1.50	108-110	23-25	α_1
АКНП	0.3	1.41-1.43	113-115	16-18	α_2
АКРУ	0.1	1.29-1.31	124-126	8-10	β
НКД в целом	1	1.45	112	20	α_1, α_2 and β

*Обозначения: d – удельная масса кластера; V – молярный объем целлюлозы в кластере и аморфного полимера (целлюлозы) соответственно; W_w и W_p – массовые доли воды и аморфного полимера соответственно.

с различным влагосодержанием, принимая, что основная температура стеклования сухого полимера $T_{g,p} = 493$ К, а температура стеклования воды $T_{g,w} = 136$ К (рис. 4). В некоторых работах удалось экспериментально установить зависимость температуры перехода (T_i) от влагосодержания образцов целлюлозы с различной степенью кристалличности от 35 до 80% [41, 43, 47, 48]. После пересчета влагосодержания образцов на содержание воды в некристаллических доменах, выраженном в массовых долях, для различных образцов была получена общая зависимость (рис. 5). Эта экспериментальная зависимость показывает влияние водосодержания в НКД на температуру α_2 -перехода и коррелирует с расчетной зависимостью, полученной с помощью уравнения типа Фокса. В некоторых работах [15] было предложено проводить исследование образ-

цов целлюлозы в герметичных ампулах, заполненных водными растворами высококипящей инертной (непластифицирующей) жидкости, что позволяет предотвратить испарение воды из образца и изучить все три релаксационных перехода: α_1 , α_2 и β , в системе некристаллические домены целлюлозы – сорбированная в них вода. Исследования показали, что с увеличением содержания воды в НКД, температуры всех трех переходов уменьшаются (рис. 6). Кроме воды, этиленгликоль, глицерин, амины и некоторые другие полярные жидкости являются пластификаторами целлюлозы и вызывают снижение температуры α_1 -, α_2 - и β -переходов [13-15]. В отличие от температур α - и β -переходов, температура γ перехода целлюлозы возрастает в результате пластификации [27].

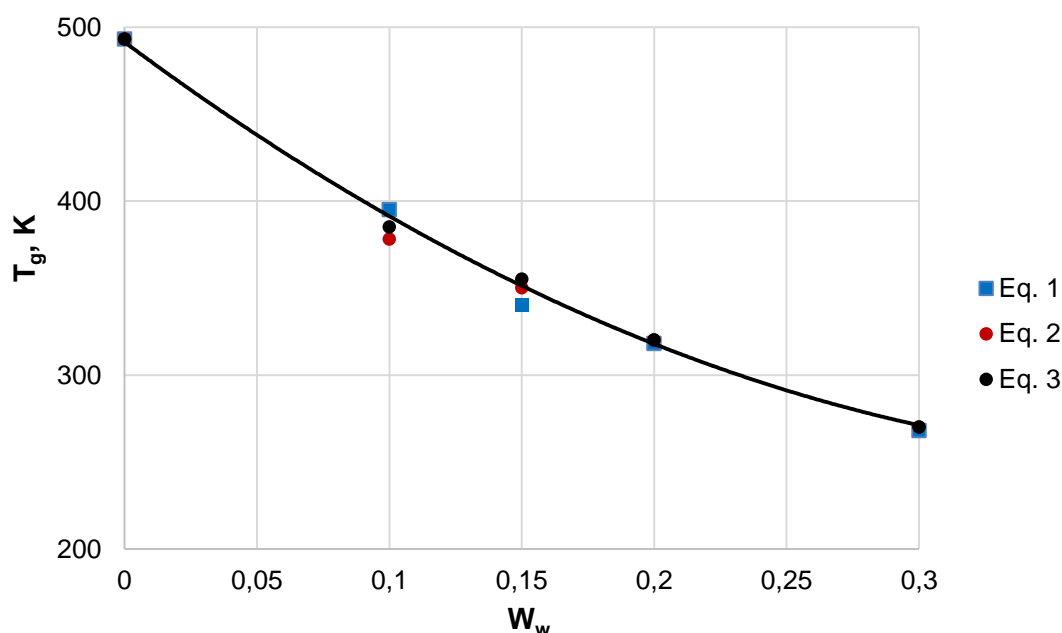


Рис. 4. Теоретическая зависимость основной температуры стеклования аморфной целлюлозы от влагосодержания [22]

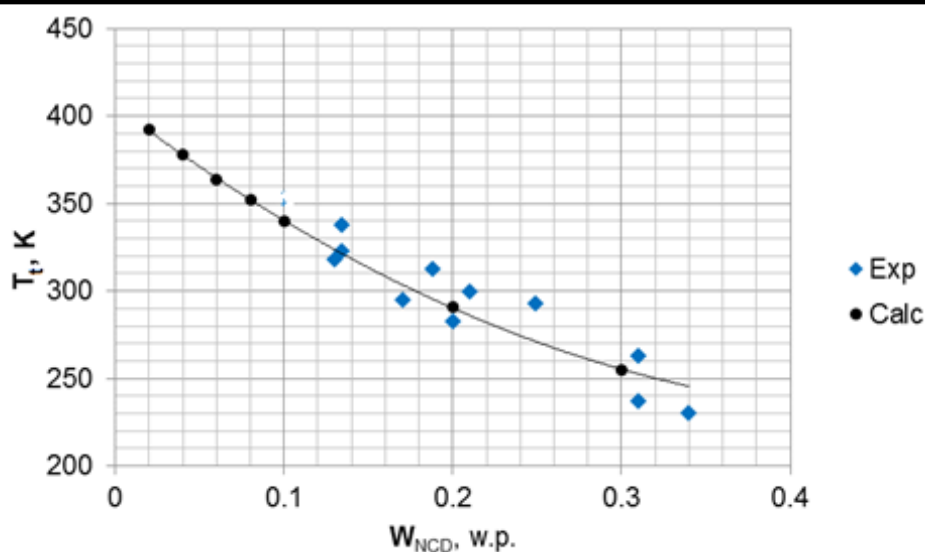


Рис. 5. Зависимость температуры α_2 перехода от массовой доли воды в НКД [22]

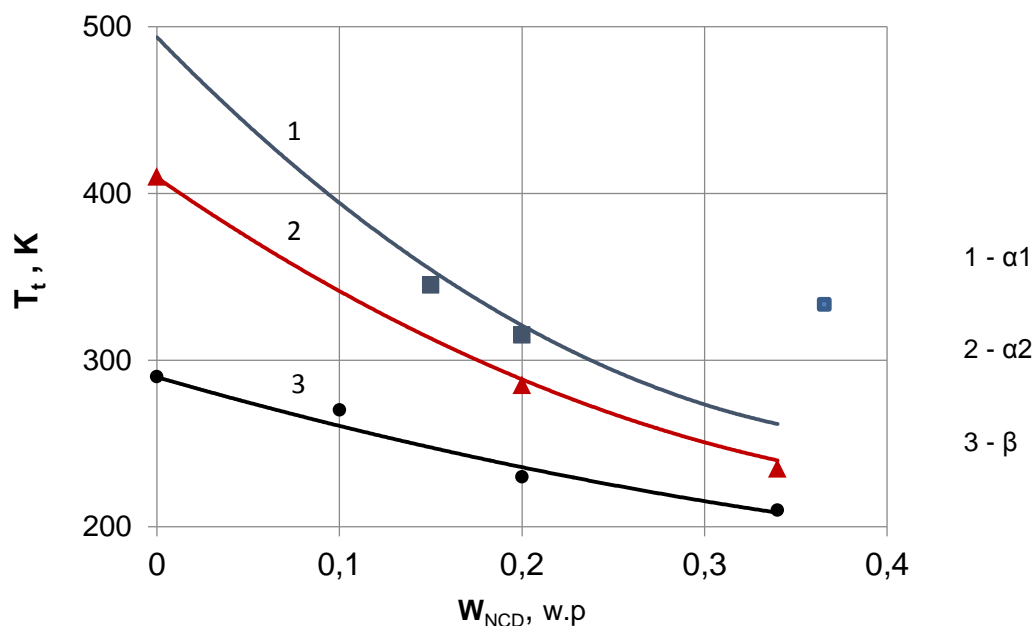


Рис. 6. Зависимость температур α и β релаксационных переходов от массовой доли воды в НКД [13]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой обзорной статье показано, что некристаллические домены целлюлозы являются структурно-неоднородными, вследствие чего они имеют три температурных перехода релаксационного типа, причем α_1 -переход при 490–500 К и α_2 -переход при 380–410 К вызваны возникновением сегментарной подвижности в мезоморфных кластерах с повышенной плотностью и в аморфных кластерах с пониженной плотностью, соответственно; а β -переход при 280–300 К связан с подвижностью отдельных звеньев или небольших сегментов в

наиболее рыхло-упакованных аморфных кластерах, расположенных, вероятно, на внешней поверхности фибрилл целлюлозы. Под действием воды и других пластификаторов все три изофазовых перехода смещаются в область более низких температур. Наряду с α - и β -переходами, наблюдается также более низкотемпературный γ переход в области 180–200 К, вызванный подвижностью гидроксиметиленовых групп звеньев в некристаллических доменах целлюлозы; причем, температура γ -перехода возрастает при пластификации целлюлозы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
2. Boyer R.F. Transition and relaxation in polymers. New York: Wiley and Sons, 1977. 745 p.
3. Shen M., Eisenberg A. Glass transitions in polymers // Rubber Chem. Technol. 1970. V. 43. P. 95–100.
4. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 216 с.
5. Бартенев Г.М., Алигулиев Р.М., Хитеева Д.М. Релаксационные переходы в полиэтилене // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. 1981. Т. 23, N 9. С. 2003–2011.
6. Fakirov S., Krasteva B. On the glass transition temperature of polyethylene as revealed by micro-hardness measurements // J. Macromol. Sci. 2000. V. 39. Part B. N 2. P. 297–301.
7. Klemm D., Heublein B., Fink H-P., Bohn A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material // Anew. Chem. 2005. V. 44. P. 2–37.
8. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.–Л.: АН СССР, 1962. 711 с.
9. Ioelovich M. 2014. Cellulose nanostructured natural polymer. Saarbrücken: LAP, 2014. 88 p.
10. Ioelovich M., Laka M. Structural analysis of disordered cellulose // SITA. 2002. N 4. P. 90–93.
11. O'Sullivan A. Cellulose: the structure slowly unravels // Cellulose. 1997. V. 4. P. 173–207.
12. Back E., Didriksson E. Four secondary and glass transition temperature of cellulose evaluated by sonic pulse technique // Svensk Papperstidn. 1969. V. 72, N 21. P. 687–694.
13. Кайминь И.Ф., Карливан В.П., Иоелович М.Я. Температурные переходы целлюлозы и их изменение в присутствии низкомолекулярных веществ // Известия АН Латв. ССР. 1979. N 8. С. 112–123.
14. Каргин В.А., Козлов П.В., Най-Чан В. О температуре стеклования целлюлозы // Докл. АН СССР. 1960. Т. 130, N 2. С. 356–358.
15. Иоелович М.Я., Кайминь И.Ф. Изучение температурных переходов целлюлозы в жидких средах // Высокомолекулярное соединение. Сер. Б. 1979. Т. 21, N 8. С. 621–625.
16. Alftha E., Deruvo A., Brown W. Glass transition temperature of oligosaccharides // Polymer. 1973. V. 14. P. 329–330.
17. Van Krevelen D.W. Properties of polymers. Correlation with chemical structure. Amsterdam–London–New York: Elsevier Publ., 1972. 427 p.
18. Nordin S., Nyren J., Back E. Note on molten cellulose produced in a laser beam // Svensk Papperstidn. 1973. V. 76, N 16. P. 609–610.
19. Manabe S. Iwata M., Kamide K. Dynamic mechanical absorptions observed for regenerated cellulose solids in the temperature range from 280 to 600 K // Polymer J. 1986. V.18, N 1. P. 1–14.
20. Файнберг Э.З., Михайлов Н.В. Исследование температурной зависимости теплоемкости целлюлозных волокон // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. 1967. Т. 9, N 4. С. 920–926.
21. Klason C., Kubat J. Thermal transition in cellulose // Svensk Papperstidn. 1976. V. 79, N 15. P. 494–500.
22. Ioelovich M. Isophase and phase transitions of cellulose - a short review // SITA. 2016. V. 18, N 2. P. 14–34.
23. Зеленов Ю.В., Глазков В.И. Релаксационные процессы в целлюлозе и ее производных // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. 1972. Т. 14, N 1. С. 16–22.
24. Кайминь И.Ф., Иоелович М.Я. Влияние влагосодержания на температурные переходы в целлюлозе // Высокомолекулярное соединение. Сер. Б. 1973. Т. 15, N 10. С. 764–767.
25. Мочалов А.Н., Хлюстова Т.Б., Иоелович М.Я., Кайминь И.Ф. Влияние степени кристалличности целлюлозы на ее теплоемкость // Химия древесины. 1982. N 4. С. 66–68.
26. Плотников О.В., Михайлов А.И., Раявээ Э.Л. Изучение сверхмедленных молекулярных движений в целлюлозе методом ЭПР // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. 1977. Т. 19, N 11. С. 2528–2537.
27. Roig F., Dantras E., Dandurand J., Lacabanne C. Influence of hydrogen bonds on glass transition and dielectric relaxations of cellulose // J. Applied Physics. 2011. V. 44. N 4. P. 1–9.
28. Aziz K., Shinouda, H.G. Acid hydrolysis of cotton cellulose and its thermal transition // Cell. Chem. Technol. 1973. V. 7, N 4. P. 465–478.
29. Ramiah M., Goring, D. A. The thermal expansion of cellulose, hemicellulose and lignin // J. Polym. Sci. Part. C. 1965. V. 11. P. 27–48.
30. Борисова Т.И., Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. Исследование температурных переходов в целлюлозе различной надмолекулярной структуры диэлектрическим методом // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. 1979. Т. 21, N 9. С. 2031–2037.
31. Михайлов Г.П., Артюхов А.И., Борисова Т.И. Об особенностях релаксации гидроксильных групп целлюлозы при низких температурах // Высокомолекулярное соединение. Сер. Б. 1967. Т. 9, N 2. С.138–141.
32. Wickholm K., Hult E.L., Larsson P.T., Iversen T., Lennholm H. Quantification of cellulose forms in complex cellulose materials: a chemometric model // Cellulose. 2001. V. 8. P. 139–148.
33. Togawa E., Kondo, T. Unique structural characteristics of nematic ordered cellulose - stability in water and its facile transformation // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 2007. V. 45. P. 2850–2859.
34. Paes S.S., Sun S., Mac Naughtan W., Ib-

bett R., Ganster J., Foster T.J., Mitchell J.R. The glass transition and crystallization of ball milled cellulose // *Cellulose*. 2010. V. 17. P. 693–709.

35. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 296 с.

36. Ioelovich M., Leykin A., Figovsky O. Study of cellulose paracrystallinity // *Bioresources*. 2010. V. 5, N 3. P. 1393–1407.

37. Аким Э.Л., Наймарк Н.И., Васильев Б.В., Фоменко Б.А., Игнатъева Э.В., Жегалова Н.Н. Воздействие пластифицирующих жидких сред на температуру стеклования целлюлозных материалов // *Высокомолекулярное соединение. Сер. А*. 1971. Т. 13, N 10. С. 2244–2250.

38. Наймарк Н.И., Фоменко Б.А., Игнатъева Э.В. Температура стеклования целлюлозы, предельно пластифицированной водой в условиях равновесной сорбции из жидкой фазы // *Высокомолекулярное соединение. Сер. Б*. 1975. Т. 17, N 5. С. 355–358.

39. Montes H., Mazeau K., Cavaille J.Y. Secondary mechanical relaxations in amorphous cellulose // *Macromolecules*. 1977. V. 30. P. 6977–6984.

40. Stratton, R. A. Dependence of the viscoelastic properties of cellulose on water content // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1973. V. 11. P. 535–544.

41. Szczesniak L., Rachocki A., Tritt-Goc J.

Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder // *Cellulose*. 2008. V. 15. P. 445–451.

42. Иоелович М.Я., Кайминь И.Ф., Веверис Г.П. Процесс кристаллизация аморфизованной целлюлозы // *Высокомолекулярное соединение. Сер. А*. 1982. Т. 24, N 6. С. 1224–1228.

43. Salmen N. L., Back E. L. The influence of water on the glass transition temperature of cellulose // *TAPPI*. 1977. V. 60, N 12. P. 137–140.

44. Kaelbe K. Physical chemistry of adhesion. New York: Wiley, 1971. 153 p.

45. Couchman P.R., Karasz F.E. A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures // *Macromolecules*. 1978. V. 11. P. 117–119.

46. Fox T.G. 1956. Influence of diluent and copolymer composition on the glass temperature of a polymer system // *Bull. Am. Phys. Soc.* V. 1. P. 123–125.

47. Ogiwara Y., Kubota H., Hayashi S., Mitomo N. Temperature dependency of bound water of cellulose studied by a high-resolution NMR spectrometer // *J. Appl. Polym. Sci.* 1970. V. 14, N 2. P. 303–309.

48. Batzer H., Kreibich U.T. Influence of water on thermal transitions in natural polymers and synthetic polyamides // *Polym. Bulletin*. 1981. V. 5, N 11. P. 585–590.

REFERENCES

1. Tager A.A. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physical chemistry of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1978, 544 p.

2. Boyer R.F. *Transition and relaxation in polymers*. New York, Wiley and Sons Publ., 1977, 745 p.

3. Shen M., Eisenberg A. Glass transitions in polymers. *Rubber Chem. Technol.* 1970, vol. 43, pp. 95–100.

4. Godovskii Yu.K. *Teplofizicheskie metody issledovaniya polimerov* [Thermo-physical methods of investigation of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1976, 216 p.

5. Bartenev G.M., Aliguliev R.M., Khiteeva D.M. Relaxation transitions in polyethylene. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [J. Polymer Sci. Part A]. 1981, vol. 23, no. 9, pp. 2003–2011. (in Russian).

6. Fakirov S., Krasteva B. On the glass transition temperature of polyethylene as revealed by micro-hardness measurements. *J. Macromol. Sci.* 2000, vol. 39 B, no. 2, pp. 297–301.

7. Klemm D., Heublein B., Fink H-P., Bohn A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Anew. Chem.* 2005, vol. 44, pp. 2–37.

8. Nikitin N.I. *Khimiya drevesiny i tselulozy* [Chemistry of wood and cellulose]. Moscow, Leningrad, AN SSSR Publ., 1962, 711 p.

9. Ioelovich M. *Cellulose nanostructured natural polymer*. Saarbrücken, LAP, 2014, 88 p.

10. Ioelovich M., Laka M. Structural analysis of disordered cellulose. *SITA*. 2002, no. 4, pp. 90–93.

11. O'Sullivan A. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*. 1997, vol. 4, pp. 173–207.

12. Back E., Didriksson E. Four secondary and glass transition temperature of cellulose evaluated by sonic pulse technique. *Svensk Papperstidn.* 1969, vol. 72, no. 21, pp. 687–694.

13. Kaimin I.F., Karlivan V.P., Ioelovich M.Ya. Temperature transitions of cellulose and their changes in the presence of low-molecular substances. *Izvestiya AN Latv. SSR* [Proc. Acad. Sci. of Latv. SSR]. 1979, no. 8, pp. 112–123. (in Russian)

14. Kargin V.A., Kozlov P.V., Nai-Chan V. On glass transition temperature of cellulose. *Doklady AN SSSR* [Reports of Acad. Sci. SSSR]. 1960, vol. 130, no. 2, pp. 356–358. (in Russian)

15. Ioelovich M.Ya., Kaimin I.F. Study of temperature transitions of cellulose in liquid media. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [J. Polym. Sci. Part. B]. 1979, vol. 21, no. 8, pp. 621–625. (in Russian)

16. Alftha E., Deruvo A., Brown W. Glass

transition temperature of oligosaccharides. *Polymer*. 1973, vol. 14, pp. 329–330.

17. Van Krevelen D.W. *Properties of polymers. Correlation with chemical structure*. Amsterdam-London-New York, Elsevier Publ., 1972, 427 p.

18. Nordin S., Nyren J., Back E. Note on molten cellulose produced in a laser beam. *Svensk Papperstidn.* 1973, vol. 76, no. 16, pp. 609–610.

19. Manabe S., Iwata M., Kamide K. Dynamic mechanical absorptions observed for regenerated cellulose solids in the temperature range from 280 to 600 K. *Polymer J.* 1986, vol. 18, no. 1, pp. 1–14.

20. Fainberg E.Z., Mikhailov N.V. Study of temperature dependence of heat capacity of cellulose fibers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [J. Polym. Sci. Part. A]. 1967, vol. 9, no. 4, pp. 920–926.

21. Klason C., Kubat J. Thermal transition in cellulose. *Svensk Papperstidn.* 1976, vol. 79, no. 15, pp. 494–500.

22. Ioelovich M. Isophase and phase transitions of cellulose - a short review. *SITA*. 2016, vol. 18, no. 2, pp. 14–34.

23. Zelenev Yu.V., Glazkov B.I. Relaxation processes in cellulose and its derivatives. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [J. Polym. Sci. Part. A]. 1972, vol. 14, no. 1, pp. 16–22. (in Russian)

24. Kaimin I.F., Ioelovich M.Ya. Influence of moisture content on temperature transition in cellulose. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [J. Polym. Sci. Part. B]. 1973, vol. 15, no. 10, pp. 764–767. (in Russian)

25. Mochalov A.N., Khlustova T.B., Ioelovich M.Ya., Kaimin I.F. Effect of crystallinity degree of cellulose on its heat capacity. *Khimiya drevesiny* [Wood Chemistry]. 1982, no. 4, pp. 66–68. (in Russian)

26. Plotnikov O.V., Mikhailov A.I., Rayavee E.L. Study of very slow molecular motions in cellulose by EPR method. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [J. Polym. Sci. Part. A]. 1977, vol. 19, no. 11, pp. 2528–2537. (in Russian)

27. Roig F., Dantras E., Dandurand J., Lacabanne C. Influence of hydrogen bonds on glass transition and dielectric relaxations of cellulose. *J. Applied Physics*. 2011, vol. 44, no. 4, pp. 1–9.

28. Aziz K., Shinouda, H.G. Acid hydrolysis of cotton cellulose and its thermal transition. *Cell. Chem. Technol.* 1973, vol. 7, no. 4, pp. 465–478.

29. Ramiah M., Goring, D. A. The thermal expansion of cellulose, hemicellulose and lignin. *J. Polym. Sci. Part. C*. 1965, vol. 11, pp. 27–48.

30. Borisova T.I., Petropavlovskii G.A., Kotelnikova N.E. Study of temperature transitions in cellulose with various supramolecular structure by dielectric methods. *Vysokomolekulyarnye soedi-*

neniya. [J. Polym. Sci. Part. A]. 1979, vol. 21, no. 9, pp. 2031–2037. (in Russian)

31. Mikhailov G.P., Artyukhov A.I., Borisova T.I. On peculiarities of relaxation of hydroxyl groups in cellulose at low temperatures. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [J. Polym. Sci. Part. B]. 1967, vol. 9, no. 2, pp. 138–141. (in Russian)

32. Wickholm K., Hult E.L., Larsson P.T., Iversen T., Lennholm H. Quantification of cellulose forms in complex cellulose materials: a chemometric model. *Cellulose*. 2001, vol. 8, pp. 139–148.

33. Togawa E., Kondo, T. Unique structural characteristics of nematic ordered cellulose - stability in water and its facile transformation. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 2007, vol. 45, pp. 2850–2859.

34. Paes S.S., Sun S., Mac Naughtan W., Ibbett R., Ganster J., Foster T.J., Mitchell, J.R. The glass transition and crystallization of ball milled cellulose. *Cellulose*. 2010, vol. 17, pp. 693–709.

35. Lipatov Yu.S., Shilov V.V., Gomza Yu.P., Kruglyak N.E. *Rentgenograficheskie metody izucheniya polimernykh sistem* [Roentgenographic methods of investigation of polymer systems]. Kiev, Nauka Publ., 1982, 296 p.

36. Ioelovich M., Leykin A., Figovsky O. Study of cellulose paracrystallinity. *Bioresources*. 2010, vol. 5, no. 3, pp. 1393–1407.

37. Akim E.L., Naimark N.I., Vasil'ev B.V., Fomenko B.A., Ignat'eva E.V., Zhegalova N.N. Impact of plasticizing liquid media on glass transition temperature of cellulose materials. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [J. Polym. Sci. Part. A]. 1971, vol. 13, no. 10, pp. 2244–2250. (in Russian)

38. Naimark N.I., Fomenko B.A., Ignat'eva E.V. Glass transition temperature of cellulose completely plasticized with water at equilibrium sorption conditions from liquid phase. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [J. Polym. Sci. Part. B]. 1975, vol. 17, no. 5, pp. 355–358. (in Russian)

39. Montes H., Mazeau K., Cavaille J.Y. Secondary mechanical relaxations in amorphous cellulose. *Macromolecules*. 1977, vol. 30, pp. 6977–6984.

40. Stratton R.A. Dependence of the viscoelastic properties of cellulose on water content. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1973, vol. 11, pp. 535–544.

41. Szczesniak L., Rachocki A., Tritt-Goc J. Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder. *Cellulose*. 2008, vol. 15, pp. 445–451.

42. Ioelovich M.Ya., Kaimin I.F., Veveris G.P. Crystallization process of amorphized cellulose. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [J. Polym. Sci. Part. A]. 1982, vol. 24, no. 6, pp. 1224–1228.

(in Russian)

43. Salmen N.L., Back E.L. The influence of water on the glass transition temperature of cellulose. *TAPPI*. 1977, vol. 60, no. 12, pp. 137–140.

44. Kaelbe K. *Physical chemistry of adhesion*. New York, Wiley Publ., 1971, 153 p.

45. Couchman P.R., Karasz F.E. A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures. *Macromolecules*. 1978, vol. 11, pp. 117–119.

46. Fox T.G. Influence of diluent and copolymer composition on the glass temperature of a

polymer system. *Bull. Am. Phys. Soc.* 1956, vol. 1, pp. 123–125.

47. Ogiwara Y., Kubota H., Hayashi S., Mitomo N. Temperature dependency of bound water of cellulose studied by a high-resolution NMR spectrometer. *J. Appl. Polym. Sci.* 1970, vol. 14, no. 2, pp. 303–309.

48. Batzer H., Kreibich U.T. Influence of water on thermal transitions in natural polymers and synthetic polyamides. *Polym. Bulletin*. 1981, vol. 5, no. 11, pp. 585–590.

Критерии авторства

Иоелович М.Я. осуществил поиск и анализ литературы, провел обобщение информации и написал рукопись. Иоелович М.Я. имеет на статью авторские права и несет ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Принадлежность к организации

Михаил Я. Иоелович

Биохимико-технологическая компания
Designer Energy
Израиль, 7670504, г. Реховот,
ул. Бергман, 2
Д.х.н., профессор, зав. отделом
Bd895892@zahav.net.il

Поступила 11.07.2016

Contribution

Ioelovich M.Ya. carried out the literature search, analyzed the information, summarized the material and wrote the manuscript. Ioelovich M.Ya. has exclusive author's rights and bears responsibility for plagiarism.

Conflict of interest

The author declares no conflict of interests regarding the publication of this article.

AUTHORS' INDEX

Affiliations

Mikhail Ya. Ioelovich

Biochemical and technological company
Designer Energy
2, Bergman St., Rehovot 7670504, Israel
Doctor of Chemistry, Professor, Head of
Department
Bd895892@zahav.net.il

Received 11.07.2017