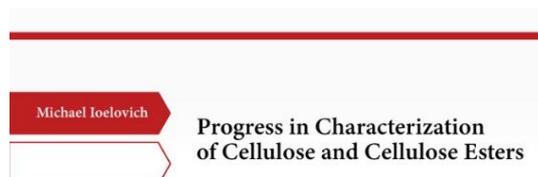


A NEW BOOK: Ioelovich M. *PROGRESS IN THE CHARACTERIZATION OF CELLULOSE AND CELLULOSE ESTERS*. ELIVA PRESS, 2023.

В издательстве Eliva Press (<https://www.elivapress.com/>) вышла новая книга: *Ioelovich M. Progress in the characterization of cellulose and cellulose esters*. Eliva Press, 2023. (Иоелович М. *Прогресс в характеристике целлюлозы и ее сложных эфиров*. Eliva Press, 2023.)

Abstract

Cellulose is a linear, stereoregular, and semi-crystalline polysaccharide. Linear chains of cellulose connected by hydrogen bonds form the supramolecular structure of this biopolymer, consisting of elementary nanofibrils and their bundles, called microfibrils. Each nanofibril contains ordered nanocrystallites and poorly ordered nanosized non-crystalline domains. After chemical modification, various cellulose derivatives can be obtained among which the cellulose esters are important. To describe the supramolecular structure of cellulose a new structural model was proposed, which includes amorphous-mesomorphous non-crystalline domains and imperfect crystallites with paracrystalline layers on their surface. In this model, the crystallites and non-crystalline domains are located along the fibril and their alternation has a random character. Crystallites of natural cellulose have the allomorph of CI alpha or beta, which can be converted to other allomorphs, CII, CIII, or CIV. Crystallites of various allomorphs at normal conditions are stable and inaccessible to most reagents, typical organic solvents, water, and diluted solutions of acids and bases. Vice versa, non-crystalline domains represent weak and accessible places of cellulose fibrils. As a result, these domains can absorb water vapor, swell in polar liquids, and react; they are easily esterified and etherified, oxidized, and split during thermolysis, hydrolysis, alcoholysis, acetolysis, etc. To characterize the supramolecular structure of cellulose, it is necessary to know the sizes of crystallites, the type of crystalline allomorph, the degree of crystallinity, interplanar distances, parameters of the crystalline unit cell, and degree of lattice distortion, as well as the content, size, and packing density of paracrystalline and non-crystalline domains. Along with the supramolecular structure of cellulose, it is also important to know the structural characteristics of various esters of cellulose and aliphatic acids with different degrees of substitution such as parameters of crystallites, molar, Van-der-Waals, and free volumes of non-crystalline domains, index of hydrophobicity, etc. Despite a large number of studies, many details of the structural organization of cellulose and its esters are still not sufficiently clear. This paper discusses models of supramolecular structure and improved methods of structural studies that provide new reliable results on the structural organization of cellulose and its esters. It is also shown that the obtained structural characteristics can be used to predict many important properties of these biopolymers.



ELIVA

CONTENTS

ABSTRACT

1. INTRODUCTION

2. MODELS OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF CELLULOSE

3. STUDY OF THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF CELLULOSE BY DIFFERENT METHODS

3.1. FTIR and FT Raman spectroscopy

3.2. Solid State ^{13}C NMR

3.3. Wide-angle X-ray scattering (WAXS)

3.3.1. Basics of WAXS method

3.3.2. Structural characteristics of various crystalline allomorphs of cellulose

3.3.3. Sizes of cellulose crystallites

3.3.4. Crystalline lattice distortion and paracrystallinity

3.3.5. Crystallinity of cellulose

3.3.6. Structural state of noncrystalline cellulose

3.4. Physicochemical methods

3.4.1. Wetting enthalpy

3.4.2. Sorption of water vapor

3.4.3. Sorption vapors of various alcohols

4. STUDY OF THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF CELLULOSE ESTERS

4.1. Foreword

4.2. Structural characteristics of cellulose triesters

4.3. Structural characteristics of cellulose esters with various substitution degrees

4.4. Hydrophobicity of cellulose esters

5. CLOSING REMARKS

LITERATURE

Аннотация

Целлюлоза представляет собой линейный, стереорегулярный и полукристаллический полисахарид. Линейные цепи целлюлозы, соединенные водородными связями, образуют надмолекулярную структуру этого биополимера, состоящую из элементарных нанофибрилл и их пучков, называемых микрофибриллами. Каждая нанофибрилла содержит упорядоченные нанокристаллиты и плохо упорядоченные нано-размерные некристаллические домены. После химической модификации могут быть получены различные производные целлюлозы, среди которых важное место занимают сложные эфиры целлюлозы. Для описания надмолекулярной структуры целлюлозы предложена новая структурная модель, включающая аморфно-мезоморфные некристаллические домены и несовершенные кристаллиты с паракристаллическими слоями на их поверхности. В этой модели кристаллиты и некристаллические домены располагаются вдоль фибриллы, а их чередование носит случайный характер. Кристаллиты природной целлюлозы имеют кристаллическую модификацию СI альфа или бета, которые могут быть преобразованы в другие модификации, СII, СIII или CIV. Кристаллиты различных кристаллических модификаций в нормальных условиях устойчивы и недоступны для большинства реагентов, типичных органических растворителей, воды, разбавленных растворов кислот и оснований. Наоборот, некристаллические домены представляют собой слабые и доступные места фибрилл целлюлозы. В результате эти домены могут поглощать водяной пар, набухать в полярных жидкостях и реагировать; они легко этерифицируются и эстерифицируются, окисляются, расщепляются при термолитизе, гидролизе, алкоголизе, ацетолитизе и других обработках. Для характеристики надмолекулярной структуры целлюлозы необходимо знать размеры кристаллитов, тип кристаллической модификации, степень кристалличности, межплоскостные расстояния, параметры элементарной кристаллической ячейки, степень искажения решетки, а также содержание, размер и плотность упаковки паракристаллических и некристаллических доменов. Наряду с надмолекулярной структурой целлюлозы важно также знать структурные характеристики различных сложных эфиров целлюлозы и алифатических кислот с разной степенью замещения, а именно: параметры кристаллитов, мо-

лярные, ван-дер-ваальсовы и свободные объемы некристаллических доменов, индекс гидрофобности и другие характеристики. Несмотря на большое количество исследований, многие детали структурной организации целлюлозы и ее сложных эфиров до сих пор недостаточно ясны. В данном сообщении обсуждаются модели надмолекулярной структуры и усовершенствованные методы структурных исследований, дающие новые более достоверные результаты о структурной организации целлюлозы и ее сложных эфиров. Кроме того, было показано, что полученные структурные характеристики могут быть использованы для предсказания многих важных свойств этих биополимеров.

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ

1. ВВЕДЕНИЕ

2. МОДЕЛИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

3. ИЗУЧЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

3.1. ИК и Раман спектроскопия

3.2. ^{13}C ЯМР в твердой фазе

3.3. Широко-угловое рассеяние рентгеновских лучей

3.3.1. Основы метода

3.3.2. Структурные характеристики различных кристаллических модификаций целлюлозы

3.3.3. Размеры кристаллитов целлюлозы

3.3.4. Искажение кристаллической решетки и паракристалличность

3.3.5. Кристалличность целлюлозы

3.3.6. Структура некристаллических областей целлюлозы

3.4. Физико-химические методы

3.4.1. Энтальпия смачивания

3.4.2. Сорбция паров воды

3.4.3. Сорбция паров различных спиртов

4. ИЗУЧЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

4.1. Предисловие

4.2. Структурные характеристики сложных триэфиров целлюлозы

4.3. Структурные характеристики сложных эфиров целлюлозы с различной степенью замещения

4.4. Гидрофобность сложных эфиров целлюлозы

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

6. ЛИТЕРАТУРА

Author: Michael Ioelovich

Michael Ioelovich graduated Ph.D. in 1984 from the Latvian State University and a D.Sc. in 1991 from the Latvian Academy of Sciences. He received a Habilitus D.Sc. degree in 1992 from the Latvian Academy of Sciences and was elected Leading Scientist and Professor. His research areas were chemistry & technology of plant biomasses, cellulose, pulp & paper, cellulose derivatives, polymer chemistry & technology, and polymer composites. From 1993 to 2015, Prof. M. Ioelovich worked at the Israel Institute of Fibers and at various Nanotech, Biotech, and Chemical companies in Israel. Since 2015, he has been a consultant and manager of projects in the field of biomass, its modification, and application; bioenergy & bio-fuels; nanotechnology & nanocomposites.



Prof. M. Ioelovich published 14 monographs and book chapters, and more than 400 scientific publications in the field of structure, chemistry, physics, technology, and nanotechnology of biomass, cellulose, and synthetic polymers, as well as biochemicals and bioenergy. He is also the author of 14 patents.

Автор: Михаил Иоелович

Михаил Иоелович защитил кандидатскую диссертацию в 1984 году в Латвийском государственном университете и докторскую диссертацию в 1991 году в Латвийской академии наук. В 1992 году он получил степень хабилитированного доктора наук в Латвийской академии наук, был избран ведущим ученым и профессором. Его областями исследования были химия и технология растительной биомассы, целлюлоза, бумага, производные целлюлозы, химия и технология полимеров, а также полимерные композиты. С 1993 по 2015 г. профессор М. Иоелович работал в Израильском институте волокон и различных нанотехнологических, биотехнологических и химических компаниях Израиля. С 2015 года он является консультантом и руководителем проектов в области биомассы, ее модификации и применения; биоэнергетики и биотоплива, нанотехнологии и нанокompозитов.

Профессор М. Иоелович опубликовал 14 монографий и глав книг, а также более 400 научных публикаций в области структуры, химии, физики, технологии и нанотехнологии биомассы, целлюлозы и синтетических полимеров, а также биохимии и биоэнергетики. Он является также автором 14 патентов.

Эту книгу можно приобрести через компанию Amazon:

Amazon США <https://www.amazon.com/dp/9994987429>

Amazon Германия <https://www.amazon.de/dp/9994987429>

Amazon Франция <https://www.amazon.fr/dp/9994987429>