

ЭВОЛЮЦИОННАЯ НЕЛИНЕЙНАЯ ХИМИЯ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ МЕЗОФАЗНЫХ (ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ) СТРУКТУР ДРЕВЕСИНЫ: ОТ МОРФОГЕНЕЗА ДО РЕГУЛЯЦИИ УГЛЕОБРАЗОВАНИЯ (ОБЗОР)

О.В. Градов

ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), Россия, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

o.v.gradov@gmail.com

Реконструирована последовательность превращений мезофазных (жидкокристаллических) компонентов древесины от нативного состояния до процессов образования торфа и угля. Рассмотрены отличные по клеточной локализации фитохимические источники мезофаз (от лигнина и таких полисахаридов, как целлюлоза, до липидов). Перечислены критерии, по которым можно обнаружить близость процессов формообразования мезофаз на основе растительного сырья в ходе углеобразования и самоорганизации в данных системах, в том числе с учетом тепловой накачки. Указано значение мембранных и мембраномиметических интерфейсов в регуляции исследуемого комплекса процессов. Рассмотрена применимость геохимических, биогеохимических редокс-критериев и соответствующих им факторов регуляции (аэробные, субаэральные, аэробные режимы) в анализе диагенеза мезофаз. Констатируется, что, в силу специфической регуляции (обратных связей), указанные факторы могут привести к пространственной гетерогенности при углеобразовании, «аутокаталитическим» эффектам и возникновению редокс-колебаний, сопровождающихся локализованной сменой свойств мезофаз — от поддерживающих возгорание до практически «антипиренных». Базируясь на наличии зависимостей свойств соответствующих продуктов от процессов их получения и формообразования, а также (гео)химического их окружения (что свойственно супрамолекулярной и коллоидной химии), можно аннотировать супрамолекулярный и коллоидно-химический подходы к интерпретации ряда феноменов и механизмов формирования ископаемых биогенных мезофаз, что требует рассмотрения в отдельном обзоре.

Ключевые слова: мезофазные (жидкокристаллические) компоненты древесины; коксообразование; углеобразование; фитохимические мезофазные прекурсоры; самоорганизация; мембраномиметики; биогенные мезофазные структуры; геохимические аспекты преобразования мезофаз

Ссылка для цитирования: Градов О.В. Эволюционная нелинейная химия самоорганизующихся мезофазных (жидкокристаллических) структур древесины: от морфогенеза до регуляции углеобразования (обзор) // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2023. Т. 27. № 3. С. 91–127. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-3-91-127

Образование и поведение мезофаз при карбонизации и коксовании как реакционно-диффузионный процесс с регулирующими обратными связями

Сначала 1970-х годов распространяются представления об определяющей роли мезофаз в морфогенезе (диссипативном структурогенезе) коксов и графитов [1, 2]. Задолго до образования графита с достаточно совершенной трехмерной кристаллической структурой органическое вещество в ходе карбонизации проходит через стадию жидкого вязкотекучего или жидкокристаллического мезофазного состояния [3], в силу чего реакционно-диффузионные процессы в термотроп-

ной среде при нагреве [4, 5] и горении оставляют отпечаток в итоговой микроструктуре карбонизата. Применение термина «морфогенез» к жидким кристаллам не является новым, поскольку ранее аналогичная терминология применялась к пространственной организации многокомпонентных смесей жидкокристаллических веществ [6], а также к фазовым переходам в них [7]. Поэтому реакционно-диффузионные (морфогенетические, по Тьюрингу) механизмы являются адекватной формой описания процессов структурной организации и в термотропных жидких кристаллах или мезофазах. Более того, в случае нагрева или горения необходимо рассматривать эти процессы как индуцированную самоорганизацию в температурном фронте, имеющую общие черты с фотоиндуцированной самоорганизацией [8, 9], также наблюдающейся в жидкокристаллических системах под воздействием светового пучка [10, 11].

Поскольку особенности формирования мезофаз зависят от карбонизируемой структуры (в случае смесей горючих веществ — от их пропорции и фазовых характеристик [12]), морфометрические характеристики мезофаз, как и гранулометрический состав итогового карбонизата, коррелируют с размерами микроструктур или дисперсностью карбонизируемой субстанции, с поправками на коалесценцию жидкокристаллических структур (текстур) [13, 14]. Если для порошковых форм веществ гетеродисперсность и морфометрическая анизотропия частиц характеристичны [15], то для жидкокристаллических (мезофазных) форм в контакте с окружающей средой эти параметры не трактуются столь однозначно, однако могут быть вычислены по энергетическим предпосылкам взаимодействия между подлежащей фазой и мезофазой [16]. В то же время для случая формирования мезофазы непосредственно в процессе карбонизации вещества, являющегося прекурсором как мезофазы, так и фазы подложки, с которой она контактирует, для каждого следующего этапа в ходе горения нужен специальный расчет энергетических соотношений, дающий на выходе вычислений (особенно — кинетических) качественно отличные формы мезофазы на подложке (что хорошо соответствует классическим представлениям Марша, сформулированным задолго до появления высокопроизводительных ЭВМ [17]).

Реакционно-диффузионные механизмы в процессах горения, включая механизм коалесценции, должны приводить к образованию фаз сферической геометрии [18], что и наблюдается при их электронно-микроскопическом исследовании [19]. Однако в действительности физико-химические характеристики поверхности фаз, с которыми происходит контакт мезофаз (в частности — гидрофобность/гидрофильность подложки, определяющая краевой угол смачивания/контактный угол [20, 21]), а также многие добавки и внешние поля возмущают поверхность «мезофазных сферул» в процессе коалесценции и затвердевания [22, 23], в результате чего строгой сферической геометрии не формируется. Это свидетельствует о том, что регуляция формообразования данных мезофаз не ограничивается свободной энергией, а сам процесс, действительно, обладает чертами «морфогенезиса», т. е., реакционно-диффузионного процесса. Этот процесс протекает, с участием карбонизируемого прекурсора и продукта его разложения, эмерджентно влияющего на ход процесса (регулирующего его, в терминах теории управления) коалесценции сфер мезофазы непосредственно *in situ* — в процессе ее формирования [24]. Вместе с тем, так как размещение сферул на поверхности гомогенной фазы удовлетворяет

критериям модели сферической упаковки [25, 26], очевидно, что формы пористости изначального вещества и мезофаз на различных этапах их формирования/коалесценции (вносящие существенный вклад в итоговую форму карбонизированных мезофаз), в принципе, не являются идентичными или коррелирующими [27], поскольку межсферные промежутки данных упаковок не идентичны, а сохранение фазового объема после горения не является приближением, адекватным реальности. Этот факт следует учитывать в вычислительных моделях, как минимум, ввиду потерь вещества в ходе газовой выделения, а также схлопывания (коллапса или обрушения стенок) пор в ходе нагрева или горения [28, 29]. Данный «эффект независимости» особенно проявляется в случае многокомпонентных горючих смесей или субстанций, в которых примеси определяющим образом влияют на мезофазные структуры, продуцирующиеся в ходе коксования (формирование коксоподобных, но не в полной мере идентифицируемых с ним, либо «полукоксовых» структур [30]). Поэтому, изучая механизмы формирования мезофаз и иных нестабильных жидкокристаллических образований в горючих системах, акцент следует делать не только на физике (диффузии, контакте и смачивании, коалесценции мезофаз, распространении фронтов), но и на химии горения, приводящей к фиксируемому в опытных изысканиях многообразию мезоморфных структур и их производных.

Рассмотрим механизмы формирования мезофаз в карбонизируемых средах в широком смысле, *sensu lato*, рассматривая комплекс феноменов и эффектов, удачно объединенных в зарубежной литературе формулировкой «development of the mesophase and coke-carbon forms» [31]. Концептуальная и прикладная целесообразность такого рассмотрения обусловлена активностью мезофаз при углекоксовой трансформации [32], определяющей комплекс функциональных свойств кокса как продукта реакционно-диффузионного процесса — от морфологии (см. выше) до реологии, не исключая локальных его термореологических характеристик и микромеханических свойств, в том числе прочность и горячую прочность (CSR) [33]. Любые воздействия, возмущающие эти переменные (фазовое пространство) в ходе подготовки, нагрева и горения, оказывают решающее влияние и на морфологию, а значит — на реакцию с диффузией в данной системе. Как положительный пример регуляции формообразования можно привести формирование игольчатых структур при деформации мезофазы [34]. Как отрицательный (но способный приводить системы к быстрой микроструктурной перестройке из метастабильного состояния мезофаз/мезоморфных фаз) пример можно привести разрушение дальнего порядка

как результат нарушения взаимодействия ароматических колец/стекинга [35] (на стадии предварительной обработки химическими агентами, что отсылает нас к теории действия антипиренов, или на стадии выжигания ряда органических структур до стадии пиролиза, что отсылает нас к химической физике горения и взрыва [36, 37]).

В известной степени, исходный карбонизируемый субстрат также является звеном в сетях регуляции и управления морфологией мезофазных продуктов горения, поскольку, если при карбонизации сохраняется остов и план строения (при частичном замещении) химической структуры, то формы карбонизированных продуктов будут обладать морфизмом (гомеоморфизмом или изоморфизмом) по отношению к исходному субстрату (так называемый эридитарный морфизм). Например, при карбонизации геликоидального полиацетилена мы неизбежно получаем геликоидальный графит, в силу морфостабилизирующей карбонизации продукта синтеза в хиральной нематической мезофазе [38]. Для менее организованных сред возможно сохранение ориентации/анизотропии, как правило, не предусматривавшееся в ранних представлениях [39] (и в настоящее время редокс-стабилизация мезофазы, строго говоря, не означает ее морфологическую стабильность при карбонизации [40]).

Карбонизация и развитие жидкокристаллических мезофаз

Карбонизация и развитие жидкокристаллических фаз/мезофаз в ходе нее являются предметом выраженного систематического интереса, начиная с 1970-х годов, а точнее, с 1972–1973 гг., когда была опубликована в журнале «Fuel» первая работа из серии статей Harry Marsh «Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development» [41]. Аргументируя актуальность исследования жидкокристаллических эффектов в карбонизации угля и угольных смесей, в разработке кокса, Г. Марш (впоследствии лауреат премии Генри Шторха, отметившей его вклад в признание функций мезофазы, а именно нематических нематических жидких кристаллов в превращении угля в кокс в резюме: «In the area of carbonization, Marsh has been responsible for recognizing the role of mesophase (nematic crystals) in the conversion of coal to coke»), автор первой поданной статьи, апеллирует к данным оптической/поляризационной микроскопии. Они демонстрируют наличие анизотропных структур, подобных растущим жидким кристаллам, которые ограничены химической неоднородностью в пластической фазе и зависят от наличия твердых поверхностей (инертных частиц) внутри карбонизирующей системы.

В соответствии со структурными представлениями, первыми были изучены карбонизация (ко-карбонизация = со-карбонизация) ароматических и гетероциклических соединений [42, 43], поскольку наибольшее количество веществ, существующих в жидкокристаллическом состоянии — ароматические соединения, содержащие бензольные кольца с заместителями (в пара-положениях), а производные ароматических соединений, содержащие чередующиеся линейные и циклические (бензольные кольца) группировки, а также заместители (как правило — также в пара-положении), также являются основой жидкокристаллических термотропных сред (которые, в свою очередь, требуют дифференциации от жидкокристаллических реактопластов терморектопластов, исследовавшихся и разрабатывавшихся позже [44–46]).

Исследовалось формирование мезофаз в каменноугольных смолах, а также в образцах, относящихся к различным стадиям физико-геохимической эволюции угля [47]. Известно, что теплотворная способность угля увеличивается по динамической шкале — от лигнита до битуминозного угля с увеличением количества фиксированного углерода и уменьшением влажности и содержания летучих веществ в угле. Поскольку международной системой кодификации углей высокого, среднего и низкого рангов установлена кодовая система показателей, которая использует средний показатель отражения витринита или рефлектограмму отражения витринита, очевидно, что одним из следующих предметов анализа в серии работ должны были стать витриниты, что и было реализовано [48]. Такой подход может быть легко соотнесен с результатами исследования мезофаз/жидкокристаллических веществ углей поляризационно-микроскопическими методами, поскольку, определяя ранг угля по витриниту, достаточно использовать поляризационный петрографический микроскоп (на тринокулярном звене которого установлена микроспектрофотометрическая или микрофотометрическая приставка). В отличие от других показателей — таких, как общий (органический) углерод, состав летучих веществ или теплотворная способность, он не зависит от общего состава угля (например, относительные пропорции различных веществ), а единственное требование для определения ранга — содержание в угле витринита.

Однако именно эта простота и является проблемой и источником артефактов. Во-первых, очевидно, что для многокомпонентных углей формирование мезофаз будет отличаться от точки к точке. Во-вторых, сами витриниты, представляя собой мацералы углей с «гелифицированными» остатками растительных тканей (иногда *sensu lato*

недостаточно доказательно относимыми к жидкокристаллическим образованиям, так как растительные клеточные стенки, исходно присутствовавшие в породе (мацерале), обладали элементами жидкокристаллического строения [49, 50]) без морфометрических признаков/дескрипторов фюзенизации, заведомо предопределяют наличие/отсутствие мезофаз в той или иной области углей, топически соотносимой с их мацеральным или тканевым составом. Таким образом, зависимость формы мезофаз от ранга угля в локальных областях, выявленная в первых работах Гарри Марша, может быть колокализирована с областями различной термической активности, а также с витринизацией (точнее, витринитизацией, ибо термин «витринизация» претерпел изменение значения в результате некорректного использования в гуманитарных и социально-экономических областях знания). Поэтому мезофаза как продукт комплекса стадий карбонизации не существует в отдельности от остального массива фаз образца — скорее, можно говорить об эвтектической смеси или дифференциальном фазообразовании. И действительно, в одной из работ из того же цикла, в изучении развития анизотропии в угле как результата роста немагических жидких кристаллов из пластической фазы при карбонизации на хорошо моделирующих реальные процессы углефикации образцах, Г. Маршем, Г. Хермоном и Г. Корнфордом была зафиксирована определяющая роль эвтектики в формировании и развитии немагических мезофаз в этих системах [51]. Если говорить о супераддитивном вкладе в теплофизическое поведение мацералов, то вполне очевидно, что смешанные немагические жидкие кристаллы в углях формируют эвтектические зоны, стабильные при более низких температурах, чем отдельные компоненты, а при совместной карбонизации двух (или более) ранговых градаций углей это приводит к качественно отличным реакционно-диффузионным и межфазовым явлениям, морфологически отличающимся такой случай от случаев карбонизации любого из этих углей в отдельности.

Этот доказанный, хотя, в целом, интуитивно-понятный вывод изменил направление исследований группы Марша. Работы по оптическим текстурам карбонизации модельных соединений (аценафтилена, декациклена и других) были разделены. Так, вышла отдельная статья по углям аценафтилена и декациклена [52] и отдельная статья по сокарбонизации этих соединений [53]. В дальнейшем, еще ряд статей имел ярко выраженный мультифазовый «сокарбонизационный» акцент, причем Г. Маршем исследовалась не только сокарбонизация составляющих угля как такового, но и сокарбонизация угля и жидких топлив/

каменноугольных смол [54–56]. Формирование мезофаз при сокарбонизации угля и некоторых доступных органических присадок исследовалось не только по результатам переработки, но и в динамике [57, 58].

Фазовая кинетика процессов в жидкокристаллических системах является чрезвычайно продуктивной областью физико-химических изысканий, объемлющей:

- кинетический анализ процессов полимеризации и деполимеризации в многокомпонентных смесях (особенно в композитных мезофазных структурах) жидких кристаллов;

- процессы фазовой сегрегации;

- воздействие растворителей на морфологию и физические свойства жидкокристаллических образований [59, 60];

- собственно фазовые переходы в жидких кристаллах [61, 62], как равновесные, так и неравновесные;

- мезоскопические физико-химические градиентные эффекты [63, 64], в том числе, неизбежно ведущие к диффузионным, а также сложным реологическим потокам в системе [65]; и т. д.

Поэтому можно считать, что данный комплекс подходов применим и для исследования формирования и реактивного реологического поведения многокомпонентных мезофазных систем, возникающих в карбонизируемых субстанциях, которые рассматриваются в цикле работ Марша и соавт., как и в настоящей статье. Предпосылки для этого можно дополнить кинетическими ограничениями для формирования ультрадисперсных фракций целлюлоз [66], в частности — в ходе диффузионно-лимитируемого разложения остатков растительности, которое, в отсутствие реакционно-диффузионного (кинетического) лимитирования, не позволило бы рассуждать о формировании высокоорганизованных углей, как минимум, в силу более раннего высокодисперсного распада древесины и иных остатков, что давало бы качественно иные мезофазы. О мезофазах с наноцеллюлозным композитным наполнением будет подробнее рассказано в разделе о жидких кристаллах целлюлозы и лигнина («От мезофазной химии горения к мезофазной и коллоидной химии композитных антипиренов»).

Торможение фундаментальных работ в области жидкокристаллической/мезофазной углехимии с 1980-х гг.

Цикл исследований коллектива Марша, посвященный развитию мезофаз при карбонизации, публикация которых продолжилась и в 1980-е годы, шел по двум направлениям:

1) исследование общих закономерностей формирования мезофаз;

2) прикладной скрининг улей и иных топлив.

Согласно мнению специалистов британской угольной науки, прекращение публикации цикла в начале 1980-х годов было связано не с исчерпанием тематики или методической базы, а с закрытием многих шахт и увольнением десятков тысяч специалистов. В эпоху экономии и «тэтчеризма» данная тематика стала невыгодной (частное сообщение д-ра Х. Франкфельда, 2018), в силу чего даже достаточно рентабельные прикладные результаты не могли реализоваться и спасти исследовательскую программу. Тем не менее, отдельные фрагменты ее публиковались до середины 1990-х годов — однако с акцентом не на угольном топливе.

В рамках данной программы исследований статьи длительное время сохраняли фазовый характер, учитывающий явления сокарбонизации [67–70], однако в последних работах акцент уже смещался на сокарбонизацию с топливными смолами. В качестве наиболее значимых примеров результатов и концептуальных обобщений, завершавших этот цикл публикаций, можно перечислить:

– концепцию вариаций в схемах сольватации и сольволиза добавок при ко-карбонизации;

– возможность использования методов анализа микроскопической оптической текстуры коксов в сравнении характеристик эффективности растворителей;

– демонстрацию эффективности взаимодействия донорно-водородных носителей с продуктами термической деполимеризации угля;

– общий мезофазный этап в механизмах сжигания угля и смесей угля для получения кокса;

– установление различий мезофазной динамики растворимых и нерастворимых фракций;

– установление фундаментальной зависимости между молекулярностью фракций топлива и размерами мезофазной текстуры (так, например, низкомолекулярные фракции экстракта углей производят кокс с оптическими текстурами большего размера, чем кокс из исходного экстракта, а фракции с более высокой молекулярной массой производят кокс с текстурами меньшего размера);

– установление влияния реологических параметров/текучести среды на поведение мезофаз и химическую стабильность;

– доказательство идеи, что «эффекты доминирующего партнера» влияют на размер оптической текстуры (то есть установление обратной связи, в которой второстепенный компонент — низкомолекулярный органический или неорганический агент или присадка контролирует развитие морфологии жидких кристаллов);

– идентификацию и анализ механизмов развития мозаичной анизотропии в ходе ко-карбонизации в коксе;

– установление положительной связи/корреляции между температурой обработки угля и выраженностью анизотропных мезофазных доменов в коксе (с выраженной структурой термоиндуцированных потоков) [71–74].

В наши дни почти невозможно представить почему, несмотря на такой солидный бэкграунд с очевидной прикладной ценностью, эти работы были приостановлены.

В 1981 году Марш и Гринт выпустили в свет последнюю публикацию данного цикла, в которой они попытались обратить внимание металлургов на возможность замены коксующихся углей угольным пеком (взаимодействие между углем и смолами на границе раздела частиц угля с образованием кокса с ярко выраженной дисперсной оптической текстурой — результатом ко-карбонизационного взаимодействия между углем и смолой, приводящего к повышению прочности кокса [75]). Однако несмотря на применение методов и инструментальных подходов, использовавшихся для анализа мезофаз, данная работа была наименее посвящена мезофазам и внесла наименьший вклад в понимание (псевдо)жидкокристаллических эффектов, наблюдаемых в углях и коксах при рациональной переработке.

Прекращение «мэтрами» направления работ в основанной ими области с отсутствием логического обоснования причин остановки цикла публикаций и интегрирующего обзора по физике мезоморфного состояния данных веществ привело последователей и других ученых, работавших в смежных направлениях, в состояние неопределенности вектора исследовательской активности. Поскольку «мэтры» в последних работах сделали отход в сторону мезофаз в смолах и пеках, многие рядовые специалисты реактивно переключились на анализ смол, битумов, ряда других жидких продуктов перегонки и жидких видов топлива. Поэтому впоследствии многие авторы неправомерно заключали, что формулировка мезофазных явлений в химии твердого топлива была лишь расширенной *sensu lato* трактовкой текучести и реологических свойств этих фракций и продуктов переработки (что говорит о слабом знакомстве утверждавших это специалистов с физикой, лежащей в основе жидкокристаллического состояния и ее отличиями от иных отраслей физики частично упорядоченных сред — *soft matter physics*).

В середине 1980-х годов появилось весьма небольшое количество работ в области мезофазных смол и их производных, нередко фрагментарно исследованных в ограниченных (по экспериментальным объемам) условиях малых

лабораторных установок. По ряду критериев это, несомненно, давало существенные преимущества по сравнению с масштабными реакторными экспериментами (bulk approach), в том числе возможность проведения работ в термических вакуумных и экспериментальных газовых средах [76]. Начиная с 1990-х годов, после десятилетнего перерыва, появились работы по мезофазам с участием продуктов сокарбонизации, особенно каменноугольных смол и основанных на них горючих композитов [77–83]. Скепсис к вязкостным проявлениям мезофазной активности (скорее всего, по интуитивным причинам, намного меньше, чем когда-то к твердофазной ее реализации в работах Марша с соавт.) перестал оказывать определяющее воздействие на прогресс в этой области исследований. Вероятно, также имел значение факт доказательного исторического приоритета в этой сфере, поскольку еще в конце 1960-х годов проводились работы, доказавшие с помощью методов рентгенодифракционного анализа существование мезофазы на ранних стадиях карбонизации смол [84].

Для периода с начала XXI века и по настоящее время характерен почти исключительный акцент на жидкокристаллических/мезофазных проявлениях в смолах/печах и вязких топливах [85–91]. Фактически не реализованы работы по исследованиям жидкокристаллического состояния в углях, в особенности (в программе-максимум) с привязкой к горизонтам и геохронологическим реперам, эволюционным стадиям, биогеохимическим, а также биоминерализационным дескрипторам соответствующих периодов, а тем более к барогеохимическим/термобарогеохимическим картам разрезов для соотнесения естественных условий углефикации и фюзенизации с какой-то из лабораторных моделей «мезофазной» (или хотя бы опосредованной формированием метастабильных мезофаз) карбонизации. Единственное, что внушает надежду на возможное исправление ситуации, это эквивалентная применимость методов, разработанных для углей Маршем и соавт., и к иным субстанциям топливно-энергетического комплекса, которые также можно проанализировать с учетом данных физико-химических подходов — в частности, представлений о функциях эвтектики и гетеро- или мультифазных потоков в морфогенезе продуктов карбонизации и сокарбонизации [92]. Однако данный подход не является столь продуктивным для (и без того) вязкотекучих систем, за исключением мезофазных композитов, составленных из указанных смол и фрагментов угля или иных твердофазных продуктов его переработки [93] (это является, скорее, новым взглядом на подход статей Марша,

отличающийся от них акцентом на связующей матрице: смоле, пеке). Поэтому для возвращения к исходной идее Марша необходимо вернуться не к идее эвтектики как таковой, а к физическим принципам микрогетерогенной организации сред — прекурсоров жидкокристаллических карбонизатов; или, иными словами, проследить эридарные цепи изменения свойств мезофаз от фитохимии и химии природных соединений до каустобиолитов и других дефинитивных форм геологического генеза.

Фитохимические целлюлозосодержащие прекурсоры жидкокристаллических структур в углях и нативные липидсодержащие ретарданты горения и биоантипирены на их «мезофазной» основе

Вполне очевидно, что основным источником фюзенизуемых угольных систем являются останки содержащих лигнин и целлюлозу тканей растений с сохраняющимся при карбонизации, гелефикации и метаморфизме деталями анатомического строения [94]. В связи с этим, основной анализируемой субстанцией в моделирующем исследовании мезофаз и иных горючих компонент нативного угля должны являться мезофазы, прекурсоры мезофаз в составе нативных биологических систем, содержащих целлюлозы и лигнины, а также продуктов их переработки.

Поскольку многие продукты переработки указанных древесных структур рассматриваются ныне как сырье для синтеза антипиренов, рассмотрим не только горение, но и ингибирование горения нативными мезофазными компонентами древесины и их жидкокристаллическими производными. Можно сказать, что в развитии угольных пластов, градиентных по своим горючим свойствам, «диалектически» сосуществуют, конкурируют и противоборствуют две тенденции:

- 1) на увеличение эффективности горения, в силу обуглероживания (при фюзенизации);
- 2) на понижение эффективности горения (в том числе — в результате заместительной минерализации), или антипиренную активность отдельных структур.

Однако не следует забывать, что фюзениты или семифюзениты могут сами являться продуктами горения древесины, следствием лесных пожаров. Таким образом, имеет место противоборство мезофазных пироэффектов, реализуемых за счет разных типов мезофаз и их переходов, однако отнесение отдельных структур к той или иной стороне этого эмерджентно воз-

никающего комплекса физико-химических противоречий не является абсолютным, а может изменяться в зависимости от регулирующих или детерминирующих ход горения (и поведение отдельных метастабильных фаз/жидкокристаллических состояний) условий окружающей среды. Более того, эволюционные изменения состава прекурсоров отдельных мезофаз, возникавшие в целях адаптации растительности к разным палеоклиматическим и палеометеорологическим условиям среды [95–97] (пример — эволюционное изменение содержания липидов, обладающих характерными жидкокристаллическими/мезофазными свойствами [98, 99], а также их концентрационного либо объемного соотношения с другими жидкокристаллическими субстанциями в составе растительных клеток, включая целлюлозосодержащие матрицы ряда клеточных стенок [100–103]) неизбежно сдвигали как формообразование и мезофазную (и шире — фазовую) морфологию, так и эвтектики и компартиментализацию горючих участков. Эта эволюционная (био)геохимическая гипотеза легко подтверждается в ходе сопоставления ископаемых и современных представителей ряда таксонов, встречающихся в каменноугольных фитофоссилиях [104], а также путем анализа сукцессионных форм угленакопления в разные геологические периоды [105].

Итак, для подтверждения применимости теории жидкокристаллического состояния древесных или растительных горючих структур необходимо анализировать научную литературу, посвященную различным биохимическим компонентам и компартаментам этих структур как жидкокристаллическим образованиям или же веществам, способные к нахождению в таком состоянии. Как указано выше [100–103], клеточные стенки растений включают в себя ориентированные элементы (полисахаридные, особенно целлюлозные), демонстрирующие, *sensu lato*, «жидкокристаллические» оптические/физические свойства. Интенсивные исследования «жидкокристаллических» свойств целлюлозы, ее производных и композитов, как свидетельствует анализ литературных источников, начались в 1950-е годы, после выхода в свет статей Вудса и соавт. [106, 107] о структуре целлюлозы, на одну из которых ссылались Вальтер и соавт. в широко известной статье по жидкокристаллическим системам, основанной на волокнистых полисахаридах (на примере хитина) [108]. Это являлось качественно новым шагом в развитии представлений о структуре и надмолекулярной организации целлюлозы, поскольку, начиная с изысканий Фрей-Висслинга 1930-х гг., обширно цитировавшихся во множестве работ, в науке

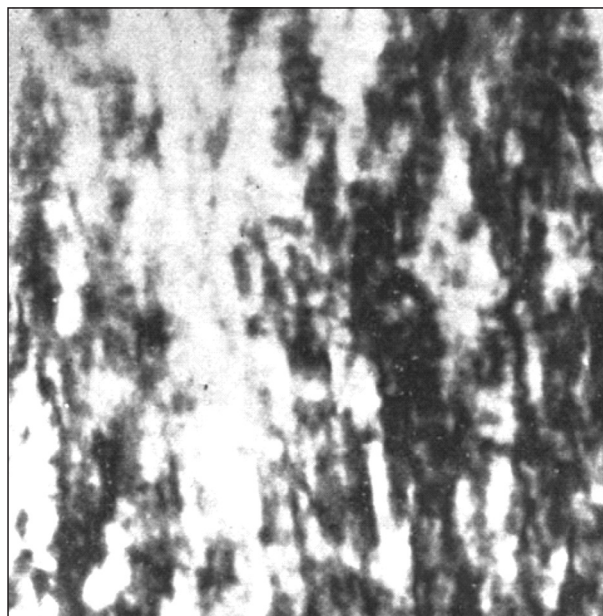


Рис. 1. Двухлучепреломляющий гель в скрещенных поляроидах (x750) (оригинальная иллюстрация из работы Marchessault и соавт. из журнала «Nature», 1959 г.) [108]

Fig. 1. Birefringent gel between crossed polaroids (x750) (original illustration from the work of Marchessault et al. from the journal «Nature», 1959) [108]

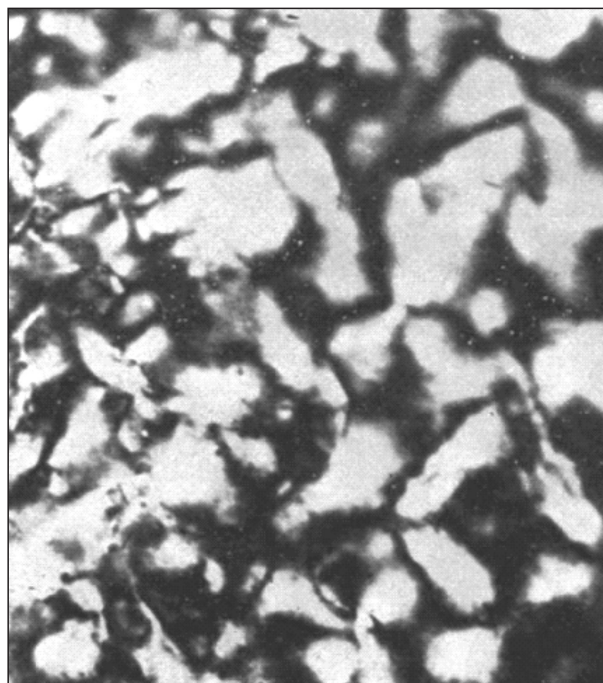


Рис. 2. Высохшая пленка «высоленного» двухлучепреломляющего геля между скрещенными поляроидами (x200) (оригинальная иллюстрация из работы Marchessault и соавт. из журнала «Nature», 1959 г. Очевидно, что ни о какой конкретной фазе речь в статье не идет) [108]

Fig. 2. Dried-down film of «salted out» birefringent gel between crossed polaroids (x200) (original illustration from the work of Marchessault et al. from the journal «Nature», 1959. Obviously, no specific phase is discussed in the article) [108]

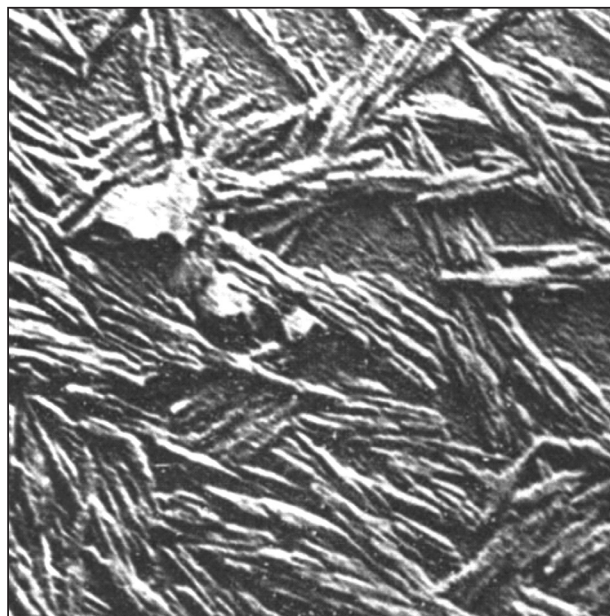


Рис. 3. Электронная микрофотография, полученная методом реплик кристаллитной пленки, сделанной посредством высушивания разбавленной суспензии на стекле (x75,000) (оригинальная иллюстрация из работы Marchessault и соавт. из журнала «Nature» 1959 г.) [108]

Fig. 3. Electron micrograph made by surface replica technique of crystallite film made by drying down dilute suspension on glass (x75,000) (original illustration from the work of Marchessault et al. from the journal «Nature», 1959) [108]

господствовала мицеллярная теория, известная как теория аморфно-кристаллического строения целлюлозы. Ее ни в коем случае нельзя путать с идеями жидкокристаллического строения целлюлозы, так как оригинальная теория Фрей-Вислинга рассматривала целлюлозу, *de facto*, как однофазную кристаллическую систему с наличием дефектов упорядоченности, принимая во внимание чередование кристаллических участков (кристаллитов, мицелл) и аморфных (менее упорядоченных) участков в микрофибриллах целлюлозы, в соответствии с моделью «бахромчатой фибриллы», разработанной для ряда полукристаллических полимеров, надмолекулярная структура которых имеет межмицеллярные участки, рассматриваемые как своеобразные дефекты решетки.

К сожалению, некоторые авторы некорректно цитируют этот эпизод истории науки. Так, в недавней статье [109] авторы из МГТУ им. Н.Э. Баумана, связывая с «неурегулированными структурами наноцеллюлозы» данное событие, пишут, что «Marchessault et al. опубликовали сообщение ..., что дисперсии НКЦ (нанокристаллической целлюлозы), полученные сернокислотным гидролизом, образуют лиотропные жидкокристаллические фазы», а затем «...установлена характерная для самоорганизации водных дисперсий НКЦ

(«наноцеллюлозы» или нанокристаллической целлюлозы) хиральная нематическая (холестерическая) фазовая структура». В действительности, этой конкретике в цитируемой статье нет — всего лишь указаны факты двулучепреломления и ориентации при наблюдении в скрещенных поляроидах (см. рис. 1, рис. 2), а также приведена микрофотография ультрадисперсных волокон целлюлозы (методом реплики, см. рис. 3). Термин «мезофаза» в статье не встречается, а «liquid crystal systems» никак не конкретизируются, встречаясь только в заголовке статьи. Это, действительно, одна из первых работ в данном направлении, однако более подробный анализ (после которого такая форма цитирования была бы правомочной) проводился в работах позднее, причем в них не использовались столь современные термины и подходы, которые в статье [109] приписываются авторами из МГТУ им. Н.Э. Баумана классической работе Marchessault и соавт. [108]. Для того, чтобы в этом убедиться, достаточно проанализировать оптические микрофотографии из оригинальной статьи Marchessault (см. рис. 1, рис. 2).

Подробное изучение мезофазных/жидкокристаллических структур на основе всех нативных полисахаридов не было завершено и к концу XX в. Исследование формирования полисахаридных композитов на различной основе, а также смесей полисахаридов проводилось до 1990-х годов [110], после чего стало очевидным, что прикладная ценность данных работ не окупает вложений (очередной случай, когда развитие исследований диктуют больше экономические, нежели предметные причины), в силу чего работы эти впоследствии не имели заметного фундаментального продолжения. Однако в странах, где на тот момент еще можно было вести работы без привязки их к доминирующему «мейнстриму» и spin-off-коммерциализации (в том числе, в постперестроечном СССР), эти изыскания продолжались.

В 2000-е годы продолжалась публикация статей по фазовым переходам в полисахаридных жидкокристаллических системах, а также в жидкокристаллических системах на основе производных полисахаридов [111]. Исследовались и более фундаментальные с физико-химических позиций вопросы проявления жидкокристаллического состояния в полисахаридных системах с разными мезофазогенными растворителями [112]. Поскольку в основе клеточной стенки растений лежат общеизвестные полисахариды [113–116] (их номенклатура отнюдь не ограничивается целлюлозой, ее производными, формируемыми в естественных физиологических условиях [117–119]), часть из которых не может

выполнять свою функцию вне контакта с целлюлозой (в частности, это касается функции механических тканей), любое исследование формирования жидкокристаллических систем на основе нативной целлюлозы является частным случаем исследования жидкокристаллических свойств не только целлюлозы, но и всех полисахаридов клеточной стенки (особенно, учитывая, что без предобработки не представляется возможным отделить некоторые из них от других).

Исходя из ультраструктурных механизмов, разделение исследований по «естественным жидким кристаллам» на основе целлюлозы и их лабораторным эквивалентам с точки зрения морфометрии и геометрии соответствующих структур (мезофаз, их прекурсоров и депо локализации) обусловлено наличием компартиментализации в биологических источниках целлюлозы (например, так называемые «целлюлосомы» — класс внеклеточных органелл/компартиментов, в которых происходит переработка и деградация полисахаридов, включая целлюлозу [120]) и их отсутствием в тех безмембранных условиях, в которых формируются жидкокристаллические и мезофазные полисахариды в лаборатории.

Как следует из изложенного выше, следует различать исследования в области жидкокристаллического состояния природной целлюлозы (из стенок растительных клеток) и жидкокристаллического состояния ее комплексов и производных. Если с первой частью проблемы все достаточно очевидно, так как формы нахождения целлюлозы в растении исследованы, начиная с работ А. Фрей-Вислинга 1930-х годов, то по состоянию конкретных ее производных до настоящего времени имеют основание вестись дополнительные исследования, дискуссии. Проблема жидкокристаллического состояния композитов, blends и производных целлюлозы, получаемых в лабораторных условиях, не может считаться решенной, вследствие многообразия условий их получения и форм, относимых к разным классам структур, получаемых в этих условиях.

Так, не позднее первой половины 1980-х годов в развитых странах и не позднее конца 1980-х годов в развивающихся странах, повторяющих их рубежные достижения, была актуализирована проблематика лиотропных жидких кристаллов из растворов производных целлюлозы [121, 122]. Отечественные работы, в которых сделаны выводы о реализации лиотропного жидкокристаллического состояния (при росте концентрации растворов) на основе экспериментальных данных, свидетельствующих о доменной структуре соответствующих производных, стали заметны в 2000-е годы [123].

Целлюлозосодержащие мезофазы как объект управления и продукт самоорганизации: условия получения и сопутствующие физические факторы как обратные связи данных нелинейных систем

Обращает на себя внимание тематическая преемственность тенденций в этой области с 1980-х по 2000-е годы [124, 125], свидетельствующая о неполноте знаний и о целесообразности продолжения работ в этой области. Достаточное знание об объекте исследования в релевантных к практике областях достигается лишь тогда, когда, основываясь на исследовании факторов физического/физико-химического воздействия на объект (предмет исследования), можно с достаточной точностью предсказать воспроизводимый отклик объекта на тот или иной сигнал, а следовательно, сделать предмет исследования объектом управления. В данной области исследований это состояние еще не вполне достигнуто, хотя очевидный прогресс имеется.

Известно, в частности, что на основе целлюлозы и ее производных возможно получение различных жидкокристаллических текстур холестериков [126, 127], дискотиков [128], нематиков [129, 130] (последние промышленно интересны как компоненты ультразвуковых излучателей и оптических сенсоров). Однако не существует исчерпывающего (построенного *ab initio*) учения о молекулярной или надмолекулярной инженерии жидких кристаллов, позволяющей заранее, например, на основе дескрипторного анализа QSPR/QSAR-подобных алгоритмов и обучающейся нейросети либо мультифизического моделирования предсказать и запрограммировать класс и морфологию/геометрию структур, мезофаз (то есть процесс их формообразования, в зависимости от условий получения).

Большинство публикуемых работ ограничены эмпирическим подобием и общими апостериорными представлениями, часто необходимыми, но, как правило, недостаточными для выводов с эвристической предсказательной экстраполяционной способностью. Это отличает морфологические подходы в исследованиях жидкокристаллических сред/мезофаз от фазовых подходов в твердотельной кристаллографии, где методиками, восходящими к CALPHAD Л. Кауффмана и «курнаковскому» фазовому анализу, достигнут весьма удовлетворительный уровень предсказательного описания простых структур, моделями типа «реакция с диффузией» достигнут уровень, достаточный для прогностики стационарных минеральных фаз [131, 132], а вычислительными

гидродинамическими методами, учитывающими массоперенос, достигнуто хорошее морфологическое подобие модели и минерального прототипа [133, 134].

Между тем характер приложений жидкокристаллических сред на основе целлюлозы, ее производных и композитов (оптические устройства — такие, как электро-/акустооптические затворы, дефлекторы и модуляторы [135–137], а также общеизвестные жидкокристаллические дисплеи [138–140]) требует на данном уровне развития техники уже не только достижения качественного лабораторного феноменологического подобия явлений (*proof-of-concept*, *proof-of-principles*), а количественного технологического уровня воспроизводимости управления свойствами готовящихся к изготовлению структур. Поэтому с точки зрения целевого программирования свойств материалов, целесообразными являются исследования и технологическая актуализация зависимостей свойств жидкокристаллической целлюлозы и фазово-аналогичных производных от условий среды и внешних полей, действующих на вещество *in situ* в процессе формирования системы с целевыми жидкокристаллическими свойствами. Отечественная школа (в силу сложившихся с советского периода тематических приоритетов), делает акцент на воздействии магнитных и механических внешних полей [141–144], в то время как за рубежом делается акцент на электрических, в том числе высокочастотных и сверхнизкочастотных полях, в которых можно наблюдать формирование ячеистых жидкокристаллических доменов/*cellular structures* [145], для которых поле является не только индуктором периодизма, но и источником накачки, подобно теплу для ячеек Рэлея — Бенара. Исследуются эффекты воздействия данных полей на фазовые и структурные переходы в жидкокристаллических полимерных системах, что эффектно выявляется на производных целлюлозы [141]. Вполне логично в связи с этим, что текстурообразование и формообразование в средах на основе целлюлозы и ее производных, часто интерпретируется как индуцированная самоорганизация. Однако важно различать механизмы, обеспечиваемые энергетической накачкой индуцирующего поля, и механизм, индуцируемый, но не поддерживаемый тем же полем, для того чтобы не ошибиться на стадии идентификации и трактовки характера самоорганизации. Самосборка («консервативная самоорганизация») и неконсервативная (диссипативная) самоорганизация, качественно отличны как по термодинамическим эффектам инициации и поддержания процессов формирования структур, так и по их непосредственным результатам (в первом случае — равновесные, во втором случае — диссипативные структуры).

В связи с этим кажется недоразумением отсутствие разделения разных типов формообразования и консервативной текстурной регуляризации в отдельных исследованиях химии частично упорядоченных сред («*soft matter chemistry*», по аналогии с «*soft matter physics*» [146]), в том числе мезофаз/жидкокристаллических систем. Самосборка макромолекул в растворе, входя в механизм реакционно-диффузионной самоорганизации мезофаз не только диссипативных структур, но и равновесных систем, сама по себе не является достаточной для идентификации путей диссипативной (неконсервативной) самоорганизации. Из анализа некоторых публикаций следует, что авторы понимают критерии термодинамики, однако не придают большого значения терминологическим особенностям, приводящим к их неполному пониманию читателем. Только через призму фазовых переходов в жидких кристаллах, в том числе так называемых индуцированных шумом переходов [147], можно рассматривать эту диалектику в приложении к конкретным соединениям (эфирам целлюлозы, в которых они наблюдались, в том числе [148, 149]) и целлюлозосодержащим композициям.

Управление системой с использованием некоторого фактора накачки и самоорганизация структур (обратимая, в силу бистабильности регулируемых состояний, но не в силу несоответствия неравновесной термодинамике как термодинамике необратимых процессов), индуцируемая и/или накачиваемая данным фактором, являются для частично упорядоченных сред не всегда разделимыми понятиями, поскольку найти точку, относительно которой можно вести траектории управления системой, бывает затруднительным. Однако «сигнальное» управление обеспечивает критерии подобного рода демаркации для кооперативно реагирующих структур (самоорганизация когерентных структур под унифицированной для синхронизируемых звеньев накачкой является распространенным фактом в нелинейной динамике [150]), в частности, для фотоуправляемых материалов на базе жидкокристаллических полимеров [151], локально реагирующих вследствие структурных предпосылок на поступающий сигнал (в отличие от гомогенных и монокристаллических сред, хорошо изученных в физике твердого тела). Как показывает практика, синергизм и антагонизм полей в процессах формирования жидкокристаллических структур и управления им также усложняет проблемы демаркации консервативной и неконсервативной самоорганизации в них. Например, хиральный электрохромизм некоторых полимеров, синтезируемых путем электрохимической полимеризации в жидкокристаллической матрице из производных целлюлозы — особенно

таких, как гидроксипропилцеллюлоза — можно рассматривать одновременно и как «электрически-индуцированную (по накачке) самоорганизацию», и как «темплатную ориентационную самосборку» (по управлению матрицей, в которой работают нековалентные взаимодействия, включая электростатику, потенциально регулируемую полем). Хороший пример системы, где такая демаркация сложно осуществима, приведен в работе [152], безотносительно с представленными выше рассуждениями.

Таким образом, логичным следствием из анализа физики управляемости жидкокристаллических сред на основе целлюлозы и ее производных является вывод о необходимости разделения физических и химических индукторов или факторов обеспечения процессов формирования жидкокристаллических сред и структур. Под «средой» здесь понимают объект исследования, для создания которого не требуется обеспечение накачки (то есть прекурсор либо продукт молекулярной самосборки, но не диссипативной самоорганизации), а среда при выводе из равновесия может быть субстратом для самоорганизации диссипативных надмолекулярных структур.

Знак вывода из равновесия, строго говоря, не имеет значения, поэтому можно говорить о выведении системы из равновесия, беря эффект «по скаляру». Доказано, что можно выводить систему из термодинамического равновесия в двух направлениях — в сторону увеличения (первый путь) либо уменьшения запаса энергии. Второй путь принято называть отрицательным возбуждением [153], для реализации которого достаточно заменить источник теплового излучения (или иной «накачки») на охладитель. Тогда частицы, находящиеся в соответствии с распределением Больцмана на высоких уровнях энергии, переходят не вверх по энергетической шкале, а вниз (хорошим примером этого перехода может считаться классическая отрицательная люминесценция [154]).

Не исключено, что множество явлений низкотемпературного формообразования в низкоразмерных системах и системах с размерными эффектами, а также крионанохимические механизмы, работающие при их получении [155], в том числе для целлюлозы и иных полисахаридов [156], используют инициацию (однако не накачку!) отрицательным выведением из равновесия или же «отрицательным возбуждением». Тем не менее, не следует путать случаи отрицательного выведения из состояния равновесия при самоорганизации и механизмы консервативной самоорганизации или самосборки, просто не требующие энергозатрат. В силу вышеизложенного, представляется возможным рассматривать управ-

ляющее действие условий среды на формирование жидкокристаллических и мезофазных сред интегрально, с термодинамических позиций, не прибегая к расшифровке химизма, но «сводя к термодинамике» как положительные, так и отрицательные стимулы к самоорганизации в среде. Для этого используется химический потенциал — термодинамическая функция, работающая с переменным числом частиц, из которой возможно вывести изменение энтальпии и энергии Гиббса (изменение которой в процессе химической реакции равно изменению внутренней энергии системы) при изменении числа частиц. С точки зрения анализа реакционно-диффузионных процессов, как правило, существенным ограничением этого подхода является отказ от рассмотрения влияния химических реакций на массы веществ в системе (так как химические превращения в ней уже учтены при подсчете числа компонентов), но наличие множества химических потенциалов для частиц множества конститuentов, как правило, позволяет избежать противоречий. В случае наличия управления самоорганизацией каким-либо внешним полем рассматривается электрохимический потенциал, а при пространственной неоднородности этого поля учитывается зависимость химического потенциала компонента от напряженности поля. Иначе говоря, очевидна неизбежность тензорного подхода к анализу процессов самоорганизации в анизотропной среде, которую представляет собой комплекс целлюлозных волокон, участвующих в формировании типов мезофазных структур, как в естественном фитохимическом состоянии, так и при карбонизации.

Для любой анизотропной структуры химический потенциал представляет собой тензор второго ранга, зависящий от тензора напряжений. Тензор химического потенциала определим одной скалярной величиной. В силу вышеизложенного, отличие эффектов действия электрохимических условий среды, начиная с pH, на формирование мезофаз можно исследовать с позиций геометрии реакционно-диффузионного процесса. Если исходная структура явно анизотропна (например, волокно или микрофибриллы, если речь идет о нативной целлюлозе), то это затрудняет диффузию к центру с отдаленных концов, а для частицы, деградирующей к сферической форме, скорость проникновения редокс-факторов с любой точки поверхности внутрь эквивалентна, что итеративно приближает ее к сферической форме, затем устремляя ее к нульмерной точке (идеально полная диссоциация). То есть, иначе говоря, доказательством от противного к диффузионно-ограниченной агрегации при самоорганизации ветвящихся структур фибрилл целлюлозы может являться детерминируемая итеративными

изменениями их геометрии и часто почти автокаталитическая по формальным кинетическим признакам деградация этих фибрилл до уровня отдельных единиц нуклеации (и ниже — вплоть до полной диссипации). При обращении направления процессов то, что было начальной точкой при развитии, становится конечной точкой инволюции, а то, что являлось морфологией продукта в ходе самосборки, становится, «автокатализатором» (совокупностью цепей обратной связи) его инволюции при диффузии агентов химической деградации (согласно расчетам химического потенциала).

Инволюция, равно как и эволюция, может быть представлена как алгоритм переходов между жидкокристаллическими структурами разных типов вплоть до совсем нежидкокристаллических форм, в зависимости от направленности процесса и локальных условий среды.

Реакционно-диффузионная динамика и мембраномиметические эффекты в формировании жидкокристаллических целлюлозосодержащих комплексов в природе и в эксперименте

С вышеизложенных позиций можно анализировать формирование жидких кристаллов на основе целлюлозы и ее производных в мезофазогенных растворителях. В качестве их примера можно привести уксусную и трифторуксусную кислоту (как правило, для эфиров целлюлозы), этанол и воду [157–162]. Акценты на эффектах растворителей могут быть связаны с тематической спецификой научных школ в СССР [163], так как проблематика жидкокристаллического состояния целлюлозы и ее производных впервые была поставлена в СССР в последней четверти XX в. — незадолго до перестройки, затормозившей развитие работ в этом направлении [164] (несмотря на это изыскания в области жидкокристаллического состояния целлюлозы/целлюлозных микрофибрилл публиковались и в 1990-е годы [165, 166]). Работы активно продвигал чл.-кор. АН СССР Г.А. Крестов в Институте химии неводных растворов АН СССР [167], где были установлены эффекты мезофазогенного растворителя в формировании данных структур [168–171].

Строго говоря, реологические и «гидродинамические» (терминологически корректно относимые к механике континуума) свойства растворов производных целлюлозы, включая нанофлюидику и реологию жидкокристаллического состояния [172], являются столь плотным коррелятом их надмолекулярной химии [173] (однако

не супрамолекулярной химии, *sensu stricto* [174]), реализуемой в растворах с конкретными фазовыми равновесиями [175], что вывод структурной эволюции жидкокристаллических (композитных, в том числе [176]) образований на основе целлюлозы из физической химии ее растворов представляется достаточно логичным и привлекательным. Поскольку первые работы в этом направлении велись еще при чл.-кор. АН СССР Г.А. Крестове [177], данный подход представляется развитием научной традиции. Необходимо отметить, что в современных исследованиях за рубежом подтверждается не только роль единичного растворителя в формировании жидких кристаллов целлюлозы и ее производных, но и роль фазовых характеристик растворителя (или растворителей) в образовании жидких кристаллов определенной формы, отдельных жидкокристаллических текстур. Показано, в частности, что в водосодержащих системах могут формироваться не менее оригинальные микроструктуры, чем в экзотических растворителях [178], а ионная сила среды-раствора и остаточные электролиты регулируют или определяют морфометрический класс структур, соотносимый с физическим типом жидкокристаллической текстуры [179].

В связи с этим, можно интегрировать реологию и химию растворов в реконструкциях реакционно-диффузионных процессов формирования целлюлозосодержащих жидкокристаллических структур и текстур, формируемых путем квазирегулярного «пертайлинга» [180] на основе подобных структурных блоков. В соответствии с представлениями Тьюринга о морфогенезе, специфицированными для жидких кристаллов, реологическая и «гидродинамическая» составляющие адекватны диффузионной компоненте в моделях морфогенеза, а химия растворов задает реакционную компоненту в тех же моделях. Представления об «искусственном морфогенезе» в текстурах жидкокристаллических эластомеров (к числу которых относятся и структуры на основе производных целлюлозы [181–183]) кажутся недостаточно строго обоснованными без полного систематического анализа реакционных и диффузионных аспектов динамики данного процесса. Диффузионную часть данных представлений можно разделить на два класса явлений:

1) явления, связанные с мезоскопическим тепломассопереносом и реологическими параметрами, включая набухание матрицы и капиллярность (например, для производных целлюлозы [184, 185]);

2) явления, связанные с переносом молекулярных масштабов — такие, например, как перенос воды или протонов, который может быть зафиксиро-

рован методами ядерного магнитного резонанса.

Однако в реальности четкой границы между ними не существует, в силу структурной гетерогенности целлюлозы и образующихся на ее основе жидкокристаллических систем. Так, например, водный перенос может быть зафиксирован посредством методов и инструментов «рео-ЯМР» [186, 187], при этом в зону получения аналитического сигнала будут попадать мезопоры, через которые осуществляется транспорт, относимый к первому, более крупномасштабному, структурному уровню [188].

Как и в «тьюринговском» биологическом реакционно-диффузионном морфогенезе [189], в котором перенос активатора и ингибитора опосредуется или лимитируется за счет мембран, в формообразовании жидкокристаллических текстур на основе целлюлозы и ее производных и blends, смесей активно проявляют себя мембраномиметически действующие диффузионно-активные пористые поверхности фибрилл целлюлозы, на геометрических особенностях которых формируются интересные процессы, определяющие дальнейшее развитие структур. Можно утверждать, что процессы такого рода имеют эмерджентный характер, так как формирование структуры с использованием механизмов «трансмембранной» диффузии (имитируемой целлюлозным или (лигно)целлюлозосодержащим матриксом) происходит в результате использования поверхности, сформированной или химически функционализированной в реакционно-диффузионном процессе, использующем такой интерфейсный механизм диффузии, и обеспечивает протекание трансмембранной диффузии на вновь формирующихся поверхностях мембраномиметического материала по Фендлеру [190].

Когда помимо целлюлозы или ее производных в систему вводятся дополнительные компоненты, превращающие ее в композит (или же формирующие пространственно разделенные blends с различной «степенью жидкокристаллическости состава среды»), реакционно-диффузионный ход процесса обогащается деталями, обуславливаемыми многофазностью среды, в которой целлюлоза не является единственным компонентом. Такие «мембраны» (*sensu lato*) часто обозначаются в англоязычной литературе терминами «polymer/cellulose liquid crystal composite membrane» [191] (например, polyurethane/cellulose based liquid crystal composite membrane [192] или poly(4-vinyl pyridine)/cellulose based liquid crystal composite membrane [193]), «cellulose/liquid crystal composite membrane» [194], «liquid crystal-embedded cellulose membrane» [195, 196] либо «liquid-crystal cellulose composite membrane» [197].

Очевидно, что эта трактовка вносит «интригующую неопределенность» в поиски соответствующих публикаций, вследствие чего авторы обзоров иногда относят к «жидкокристаллическим мембранам на базе целлюлозы» даже те мембраны, в которых в качестве матрицы используют альтернативный (предварительно синтезированный) жидкий кристалл, а целлюлоза в формируемом композите является не более чем армирующей или же заполняющей фазой, не принимающей участия в формировании жидкокристаллических свойств. Очевидно, что «cellulose/liquid crystal composite membrane», должно быть, композитная пленка, содержащая целлюлозу и жидкокристаллический слой, «liquid crystal-embedded cellulose membrane» есть целлюлозная мембрана под жидкокристаллическим слоем или в жидкокристаллическом слое, а «liquid-crystal cellulose composite membrane» есть жидкокристаллическая мембрана на основе целлюлозосодержащего композита. Однако из цепочки терминов невозможно понять, какой компонент в данной системе обеспечивает жидкокристаллические свойства. Это приводит к путанице, когда постулируется «жидкокристаллический» характер целлюлозных или целлюлозосодержащих мембран, выводимый из свойств целлюлозы и методов структурообразования в содержащих ее системах (или механизмов такого структурообразования). В действительности оказывается, что жидкий кристалл вводился заранее для обеспечения этих свойств или формировался исключительно за счет второго компонента, отличного от целлюлозы. Эмерджентный самоорганизующийся характер таких жидкокристаллических мембраномиметических материалов с точки зрения дискурса «перехода от существующего к возникающему» [198] находится под большим вопросом. Несмотря на формирование динамических паттернов «искусственного морфогенеза» и в этих структурах [199], реакционная часть в таких процессах не подразумевает формирования новых компонент, мезофаз, в силу чего процесс идет как диффузионный — характерный для композитов, обладающих в дальнейшем статической (стационарной) структурой, и blend, диффузионное использование которых ограничено малыми молекулами либо ионами (например, в биомедицинских системах для оксигенации [200]).

К тому же существуют типичные специализированные жидкокристаллические структуры на основе целлюлозы, функционализированные для стабилизации гемостаза и антикоагулянтного действия [201]. При выполнении ими этих целевых функций на них также происходят реакционно-диффузионные процессы, в ко-

торых реакционная часть процесса топически ассоциирована с биохимическим источником массопереноса вещества, не являющегося интактным — в отличие от инертной целлюлозной матрицы, на поверхности которой происходит координационная фиксация. Другими словами, реакционно-интактные жидкокристаллические мембраномиметики, формируемые на основе (или с использованием) целлюлозы, хороши тогда и только тогда, когда дальнейшего использования их реакционной динамики не требуется; в иных случаях, опосредованное диффузией и массопереносом формообразование и реакционная динамика, обуславливающая жидкокристаллические свойства подобных структур, не могут быть разделенными.

Развитие исследований в области жидкокристаллических текстур различных целлюлозосодержащих blends [202] и целлюлозосодержащих жидкокристаллических подложек-матриц (в частности, в экспериментах по сорбции белков на blends-пленках [203]) свидетельствует о необходимости фазового/мезофазного анализа образующихся при обычном смешении и реакционном/реакционно-диффузионном процессе (морфогенезе) структур — аналогично компаративному анализу между формами консервативной и диссипативной или неконсервативной самоорганизации. Описанный эмерджентный подход показывает, что возникновение жидкокристаллических свойств у композитов (или же blends) на основе целлюлозы и некоторых других высокомолекулярных присадок есть следствие структурного взаимодействия между ними [204], то есть:

– во-первых, налицо реакционно-диффузионный характер этого процесса;

– во-вторых, форма и свойство оказываются связанными причинно-следственными связями, проявляемыми в точке возникновения жидкокристаллического свойства и текстурной морфологии.

С нашей точки зрения связь между реологическими свойствами и жидкокристаллическими фазовыми переходами в жидких кристаллах на основе эфиров целлюлозы [205] также указывает на эмерджентный характер данных структур, поскольку фазовые переходы становятся коррелятом изменения реологических и локальных микромеханических свойств. Зависимость от условий получения в конкретной среде (примером чего может являться жидкокристаллическое состояние производных целлюлозы, сопровождающееся обособлением фаз, в нитрометане [206]) является свойством эмерджентных структур, таких, как супрамолекулярные координационные системы и коллоиды.

Различия консервативной и диссипативной самоорганизации жидкокристаллических структур на базе целлюлозы: кооперативность, селективность, конкурентность активатора и ингибитора

Различие жидкокристаллических фаз целлюлозы, ее производных и субпиролитических blends, легко переключаемое изменением микросреды (конформационными факторами, кинетическими ограничениями [207–209]), можно рассмотреть как мультистабильность нелинейной динамической системы. Фрактальная геометрия полимерных жидкокристаллических систем на базе производных целлюлозы [210, 211] также является аргументом в пользу синергетического характера соответствующих структур и текстур мезофаз. Феномены микрофазной сепарации в жидкокристаллических целлюлозосодержащих или содержащих ее производные средах, включая композитные системы [212], также могут быть рассмотрены как явления неравновесной стратификации, а сопутствующие им явления кооперативного дрейфа частиц целлюлозы в градиентных средах и друг к другу при образовании и обособлении фаз могут быть отнесены к явлениям самосборки и самоорганизации, сосуществующим и часто неразделимым в опыте, в силу сонаправленного структурообразующего действия в подобных средах как естественного (из клеточной стенки [213]), так и искусственного характера [214–217].

Особый интерес представляет объединение малых частиц целлюлозы как наномеханизм реализации более сложных феноменов формообразования. Многие размерные эффекты упрощают самоорганизацию, понижая ее энергетические барьеры (включая туннельные механизмы). Переход от феноменов ближнего порядка к дальнему порядку осуществляется, по критериям физики частично упорядоченных сред, при изменении масштабов действия сил (нековалентных взаимодействий) и отдалением от точки/области консервативного порядка и присущей ему самосборки в область хаоса, где порядок не сохраняется. Если характеризовать дисперсность целлюлозы в аспекте самоорганизации морфологий, свойственных жидким кристаллам, то вполне очевидно, что рассуждать следует не о порядке внутри одного кристалла целлюлозы, а о порядке высших масштабов. В настоящее время известно, что как раз такие масштабы сил определяют типы текстур и классы морфологии в жидкокристаллических целлюлозосодержащих системах, даже когда мо-

дифицированная по гидрофобности целлюлоза составляет минорный по содержанию компонент, а вклад ее в процессы жидкокристаллического формообразования не является строго определяющим в отсутствие поверхностно-активных веществ, не будь которых «компартаментализация» мезофаз с диффузионными границами была бы невозможна [218].

В жидкокристаллических пленках либо мембранах на основе целлюлозы и жидкокристаллического состава, иммобилизованного на ней, достижимы высокие параметры структурного порядка, обеспечиваемые снижением степеней свободы в системах пониженной размерности и управляемые полем или составом среды (в том числе в парообразном состоянии) [219–222]. Однако очевидно также то, что жидкокристаллическое упорядочение целлюлозосодержащих наносуспензий с образованием коллоидных фаз может достигать анизотропии параметров не только под действием статических факторов, но и под действием динамики, в том числе микрогидродинамики гетерогенной структурированной среды, которая может описать течение реологически сложных составов, коллоидных дисперсных систем (хорошо визуализирующихся методами PIV-имэджинга скоростей частиц [223, 224]), что свойственно нанокристаллической целлюлозе с типичным коллоидным поведением в ходе жидкокристаллического упорядочения [225, 226]. Подобные течения среды вносят гидродинамический вклад в формирование жидкокристаллических структур на основе целлюлозы (аналогично тому, как вклад в массоперенос вносят и гидродинамические потоки в биоморфогенезе [227, 228], визуализируемые с использованием векторных полей точек переноса, подобных используемым в PIV [229, 230]), обеспечивая векторный перенос и анизотропные деформации в жидкокристаллических пленках с дисперсными, *sensu lato*, нанодисперсными частицами целлюлозы [231].

Несмотря на то что для иницирования формирования целлюлозосодержащих жидких кристаллов не требуется специальных физических либо химических индукторов нуклеации, нуклеация эффективнее происходит на поверхностях, обеспечивающих пониженную размерность продукта и увеличение вероятности адгезии и аутогезии в силу уменьшения степени размерности замощения («текстурного пертайлинга») с кубической до квадратичной. Эффекты облегченного формирования текстур на подложке, лежащие в основе технологий темплатного синтеза, можно отнести к консервативной самоорганизации [232]. Несмотря на равновесный по энергообеспечению (в аспекте отсутствия накачки активной среды и иного вывода среды из равновесного состояния)

характер темплатной нуклеации на поверхности, позволяющий относить ее к консервативной самосборке, а не к самоорганизации, этот механизм свойственен и для термотропных мезофазных целлюлозосодержащих сред и сред на базе производных целлюлозы [233], по определению, податливых к действию вывода из термического равновесия, то есть, легко переводимых в неравновесное состояние. Таким образом, в этих средах также возможна и диссипативная неравновесная самоорганизация, однако ее феномены относятся к более высоким масштабам пространственного порядка и размерам, превосходящим характерный масштаб регулярной текстуры. Для консервативной самосборки свойственен меньший пространственный масштаб, чем для неконсервативной самоорганизации. Иными словами, консервативно можно «самоорганизовать» жидкокристаллический материал, а диссипативно — пространственно упорядоченную структуру. Это свойственно как для сред, темплатных по отношению к (нано) целлюлозе, так и для сред, темплатом для которых являются целлюлоза и жидкокристаллические структуры на ее основе, что обеспечивает «гетероэпитаксиальную» градиентную самосборку, интегрально перерастающую в диссипативную самоорганизацию форм.

Внедрение нанокристаллической целлюлозы (которая используется в процессах формообразования жидкокристаллических текстур) как супрамолекулярного темплата в процессах самосборки в присутствии подходящих прекурсоров — ныне общепринятый технологический процесс. Давно изучены процессы формирования функциональных материалов, полимерных полупроводниковых сред на таких жидкокристаллических носителях с управляющими свойствами материала поверхностью [234, 235]. Откликом среды, определяемым чувствительностью к агенту накачки, можно управлять, таким образом, изменяя характеристики поверхностных слоев, доступных для агентов накачки разного типа/диапазона, что и происходит в «гетероэпитаксиальных» сборках, в которых функционализацию обеспечивает один из компонентов, тогда как другой при этом испытывает подпороговое возбуждение.

В содержащих ультрадисперсную целлюлозу допированных термотропных средах и термопластах, обладающих жидкокристаллическими свойствами, термическое поведение и восприимчивость не могут сводиться к восприимчивости одного управляющего/лимитирующего компонента [236]. Так, вязкость и текучесть в них могут лимитироваться свойствами жидкокристаллических матриц, а суспензии целлюлозы — выполнять функции сорбционно-реакционных центров и «горячих точек» — абсорберов тепло-

вого излучения накачки. Таким образом, распределение функций компонентов гетерогенной среды в реакционно-диффузионных процессах в подобных системах не может быть однородным и инвариантным, независимо от их химического и дисперсного/гранулометрического состава. Более того, при наличии слоев и чередующихся поверхностей с разными параметрами, морфогенез, по очевидным причинам, может иметь большее количество модальностей; или же, при различии свойств компонент, в разных точках будут дифференцировано идти и «катализ», и «ингибирование» процессов формообразования, что наводит на аналогию с распределениями активатора и ингибитора по Тьюрингу. Это, в свою очередь, можно рассматривать в рамках термодинамического подхода и анализа химических потенциалов, как это и делается в рамках настоящего обзора.

Соотношение функций химического носителя (целлюлозы) и физики инициации самоорганизации (тепловой накачки) в искусственных и естественных углекислотных условиях карбонизации

В данной точке настоящего обзора мы подходим к концептуальному обобщению: из рассмотрения тепловой радиации как индуктора отклика и источника накачки в структурной перестройке термотропных жидких кристаллов, рассматриваемых в качестве активных сред, логично делать выводы о функции подобных нативных целлюлозосодержащих сред в структурной перестройке древесины при медленном окислении, горении и иных высокотемпературных процессах, вплоть до формирования и ранних стадий эволюции торфа и угля, считая возможной интеграцию базовых жидкокристаллических представлений в дискурс геохимической тафономии карбонизации древесины (в палеоботанике) и метаморфизма углей.

В настоящее время, к сожалению, изучены преимущественно лишь термотропные свойства жидких кристаллов на основе таких простых производных целлюлозы, как гидроксипропилцеллюлоза [237, 238], этилцеллюлоза [239], ароматические эфиры целлюлозы [240] и пр., причем изучение было проведено в условиях, изначально весьма далеких от условий проявления этих свойств в нативной целлюлозе. Весьма активно исследовались вышеописанные искусственные жидкокристаллические среды с целлюлозными мембранами, целлюлозосодержащие композиты или бленды (например, «liquid crystal/cellulose derivative composite» [241] или «liquid crystal-embedded

cellulose {nitrate} membrane» [242, 243]). К тому же, в ряде случаев использовали матрицы, не обладающие ни малейшим подобием к дендрофитологическому прототипу или продуктам его первичной геохимической переработки (например, изучалась теплопроводность жидкокристаллических эпоксидных резин в композиции с наноцеллюлозой и иными компонентами деревопереработки [244]). В других случаях речь шла о термотропном и лиотропном жидкокристаллическом поведении разветвленных производных целлюлозы, без привязки к возможности реализации подобных структур в ходе угле-/торфообразования [245]. Впрочем, как следует из изложенного выше, отсутствие систематических работ в этой области связано с тем, что задачи сопоставления лабораторных процессов с естественными аналогами-прототипами попросту не ставились, а высшую прикладную ценность имеют продукты переработки целлюлозы (эфиры и пр.), функционализированные для выполнения конкретных промышленных задач, что противоречит или не соотносится с идеей сопоставления результатов с нативными аналогами. Строго говоря, даже методиками «зеленой химии» при подобном уровне концептуальной противоречивости исправить положение нельзя, поскольку в дискурсе анализа поведения естественных мезофаз в условиях углеобразования речь идет не только о простом биомиметическом воспроизведении поведения нативных жидкокристаллических сред, входящих в состав древесного сырья, но также и о воспроизведении его «посмертной истории» в условиях геологического залегания конкретных тафоценозов-карбонизатов, а методы «тафомиметики» и «биогеомиметики» с собственной термобарогеохимической шкалой для таких задач еще не существуют.

Поэтому, как всегда в случаях неполноты знаний, приходится переходить от дедукции к индукции и, абстрагируясь от конкретного химизма носителя, изыскивать формальные физико-химические модели тех или иных процессов. Хороший набор моделей систем с накачкой нам дают неравновесная термодинамика и нелинейная физика, *sensu lato*. С точки зрения нелинейной динамики, модели поведения термотропных систем под действием нагрева могут быть, безотносительно к компонентному химизму, экстраполированы на мезофазные структуры древесных карбонизатов и ископаемых горючих углей. Однако с точки зрения термодинамики изменения в компонентном составе карбонизата следует рассматривать как реакцию компоненту реакционно-диффузионного формообразования в нагреваемых целлюлозосодержащих древесных средах, чему соответствует локальное комплексное изменение

химических потенциалов, зависящее от параметров среды в каждой точке. Тем не менее, подходы, исходящие из первых принципов (*ab initio*), в настоящее время не могут быть использованы для анализа подобных процессов, в особенности, в многокомпонентных средах (не только в силу недостаточности вычислительных мощностей, но и в силу принципиальных ограничений теории и соответствующих моделей).

Например, специальных или адаптированных моделей для самосборки компонент жидкокристаллических носителей и целлюлозных суспензий при нагреве не существует (в настоящей обзорной статье впервые акцентируется потребность в таких моделях), хотя существует целый ряд моделей синтеза наноструктур углеродистых соединений при горении [246–248]. Несмотря на то что в последних работах позиционируется только самосборка структур, энергоемкость фактора инициации данных процессов более соответствует (особенно — при пространственном распространении, нередко подобном по макрокинетике самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу) неконсервативной самоорганизации под тепловой накачкой (несмотря на то, что графены и фуллерены, как таковые, могут рассматриваться как продукты самосборки). В альтернативной трактовке вкладываемую в систему энергию накачки рассматривают как аккумуляруемый ресурс для обеспечения в дальнейшей истории системы диссипативных процессов, не требующих внешней накачки. В пользу этого свидетельствуют работы по самоорганизации энергоемких, в том числе «нанозергетических», материалов при горении [249], а также элементарные оценки энергоэффективности каменных углей, в зависимости от их эволюционного и геологического возраста, фюзенизации, гелификации и битуминизации.

С позиций реакционно-диффузионной теории формообразования в частично-упорядоченных средах в химическом (реакционном) преобразовании растительного материала в уголь можно выделить стадии, соответствующие отличным феноменам коллоидной химии и физики частично упорядоченных сред. При этом их упорядоченность в системе изменяется по мере тафономического разложения древесины, поэтому переход от «soft matter physics» (физики частично упорядоченных сред), включая физику жидкокристаллического состояния, к своеобразной «solid state physics» (физике твердого тела) в геологической эволюции от растительных остатков к углю представляет собой также качественный сдвиг локального порядка этой распределенной системы, воздействующий на дальность порядка в реакционно-диффузионной системе.

Эволюционный и неравновесно-термодинамический подход к реакционно-диффузионной динамике мезофаз карбонизации и их прекурсорных структур в нативном процессе метаморфизма

Согласно общепринятым представлениям, процессы торфообразования и углефикации можно свести к последовательности физико-биогеохимических превращений [250]. Гелификация (превращение лигнино-целлюлозных тканей растений в анаэробных условиях в коллоидные системы, выражающееся в разбухании растительных тканей и превращении их в блестящую аморфную бесструктурную массу), фигурировавшая в старой литературе под названиями «остуднение» и «остуднение», представляет собой переход целлюлозосодержащих структур наряду с их нативным лигниновым матриксом из состояния диссипативных структур — продуктов тюринговского биоморфогенеза — в состояние хаоса. На этой стадии идут обусловленные физико-геохимическими условиями (в конкретных условиях залегания) процессы: ультраструктурное диспергирование тканей и их гумификация, переводящая их в гели разжижения, а при обезвоживании и затвердевании последних — в ксерогели и основную бесструктурную массу. В таких системах целесообразно регистрировать производные наноцеллюлозы и «дисперсного детрита лигносодержащего матрикса». Их наличие, так же как и переход всей системы к хаосу, свидетельствует о перестройке системы с ее «отрицательным выводом из равновесия», в ходе которого из продуктов самоорганизации, морфогенеза образуются в предельной точке твердые геохимические образования — угли — продукты бесструктурной гелевой или хаотической дисперсной самосборки. Как следует из проведенного выше анализа состояний дисперсных целлюлоз, их производных (часть из которых возникает как интермедиаты в процессе гелификации), для реального биоматериала, подвергающегося деградации, не все обстоит так просто. Гель, регистрируемый методами поляризационной микроскопии, на поверку оказывается обладающими хиральностью жидкими кристаллами, в том числе — продуктами пост-мортальной биоконверсии наноцеллюлозы [251]. Переход к хаосу оказывается не полным, а затрагивающим лишь отдельные уровни масштаба диффузии и структурного порядка: «гелифицированные» (*de facto*, совершившие ряд качественно отличных фазовых переходов, в зависимости от топографо-анатомической привязки структур-прекурсоров в растительной ткани) компоненты,

подвергаясь набуханию без перехода в золь, сохраняют в различной степени первоначальную фитоанатомическую структуру, включая претерпевающие лишь небольшое остуднение и набухание (swelling effect) ксилены. Речь идет не о детерминированном процессе, как считали, *ad hoc*, на ранних стадиях развития аналитической углехимии, а о бистабильном или мультистабильном (если учитывать вариации бистабильных механизмов развития) комплексе процессов.

Мультистабильность процессов/химических механизмов гелификации регулируется химическими реакционными факторами среды и процессами переноса, что вводит ее в компетенцию анализа реакционно-диффузионных моделей формообразования. Бифуркационный их переход детерминируется редокс-статусом среды. В отличие от гелификации, протекающей обычно в анаэробных условиях при высокой гидратации (обводнении), при переходе к аэробным (содержащим кислород) сухим условиям сред залегания и «химической тафономии», происходит переход к фюзенизации — обугливанию, сохраняющему видимое строение тканей (габитус). Процессы элювиации (выноса коллоидных компонентов, обеспечивающие обогащение системы устойчивыми к разложению липоидными компонентами) и илловиации (приноса растворенных гуминовых кислот и их производных) совокупно обеспечивают такую мультистабильность пластического обмена, при которой, в зависимости от условий среды, превалирует либо миграция частично упорядоченных сред с весьма высоким содержанием стабильного жидкокристаллического/мембранного мезофазного липоидного компонента, либо миграция в форме продуктов химической конверсии низкой стойкости. Эмерджентный характер этой системы очевиден уже на стадии торфообразования и вплоть до образования бурых углей, но оказывается недоступным опознанию на коллекционном материале высших каменных углей и антрацитов, высших по отношению к последним.

Таким образом, как это следует из представлений о стреле времени в термодинамике необратимых процессов, выведение точки высшего уровня организации прямо из точки низшего уровня организации не представляется возможным. Выведение механизмов самоорганизации форм с известной геометрией или топологией компонентов из форм финальных продуктов их деградации невозможно по тем же причинам. Для богатых жиром продуктов битуминизации и собственно сапропелитов/сапрогумолитов характерны продукты преобразования жидкокристаллических липогенных фаз (мезофаз), поэтому вопрос о значении жидкокристаллических структур в образовании и поддержании морфологической стабиль-

ности не стоит. Тем не менее, в общем случае, можно высказать положение о том, что в рамках «диалектики фюзенизации — гелификации», жидкие кристаллы в формирующихся угольных месторождениях участвуют в реализации процессов, сопряженных с сохранением формы фюзенизуемых растительных остатков/мацералов, лимитированием форм набухания [184, 185] и тафономической деградации структуры растительных прекурсоров углеобразования. Данная концепция подтверждается микроанатомическими корреляциями в метаморфизме угля [252, 253], точно определяющимися не только методами просвечивающей электронной микроскопии [254] и распределением изотопов в образцах [253], но и конформационными данными, полученными методами FTIR-спектроскопии (инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье), рамановской спектроскопии и спектроскопии ЯМР (ядерного магнитного резонанса). В метаморфизме угля, как и при иных фазовых переходах в жидких кристаллах, происходят деформации макромолекулярной структуры [255], сказывающиеся также на анизотропии или ориентированности ее по углам в пространстве. Анизотропия спектральных диаграмм направленности (либо, что функционально эквивалентно, индикатрис отражения и рассеяния), выражение которой в рефлектометрии витринитов известно по ранним работам [256, 257], будучи перенесенной на жидкокристаллические системы, говорит об изменении хиральности и, следовательно, характера фаз.

Явления метаморфизма затрагивают не только производные целлюлозы, но и производные лигнина, входящего в состав тонкой структуры ископаемой древесины (и производных ее химико-тафономического разложения в раннем торфообразовании [258]), а их меньшая исследованность в «жидкокристаллическом аспекте» тафономии, с нашей точки зрения, связана с меньшим количеством работ-прототипов, так как промышленное значение лигнина меньше, чем целлюлозы, а публикаций по его жидкокристаллическому состоянию меньше, чем для промышленного сырья целлюлозы. С другой стороны, это связано с тем, что лигнин способен в естественных условиях участвовать в становлении жидкокристаллических, мезофазных свойств растительного сырья только в комплексе (т. е. композите) с другими компартиментализуемыми компонентами (например, с целлюлозой, в нативном состоянии [259] или же с ее производными [260, 261], влияющими на форму и жидкокристаллическую текстурность blends). Тем не менее в его отсутствие ряд процессов углеобразования просто не мог бы реализоваться, поскольку в ранней (обычно сравнительно низ-

котемпературной и, как правило, не приводящей к спонтанному самовозгоранию в силу низкого калорического эффекта нативной среды [262]) термозависимой стадии надмолекулярного метаморфизма прекурсоров угле-/торфообразования уже необходим отклик термотропных фаз среды, что подразумевает и отклик соформирующего жидкокристаллические структуры лигнина и его аналогов [263] (например, в работе [264], указаны «thermotropic liquid-crystal-forming ...lignin-like model compounds», представленные множеством лигномиметиков для модельных процессов карбонизации). Коротко говоря, полиазеотропные или мультифазные системы, являющиеся локальными продуктами карбонизации, в число которых входят угольные смолы [265], неизбежно содержат лигнин и его производные (в только что цитированной работе [265]: «recent concepts of the growth processes of liquid-crystal structures, also called mesophase systems, during the carbonization of pitch substances is extended to coal carbonization. A basic model is formulated to explain the coal and coal-blend carbonization»).

Этот аспект термотропной реактивности раннего метаморфизма и карбонизации, в том числе — участия в нем разных по реологическим свойствам фракций с ограниченным набуханием и сохранением тканевого габитуса, обусловленным разными биохимическими компонентами прекурсорной древесины (включая лигнин), с нашей точки зрения, хорошо коррелирует с геохимической обстановкой на разных стадиях углеобразования (в особенности при фюзенизации и гелификации). Так, известно, что фюзенизация может быть связана с лесными пожарами на площадях торфообразования, при которых термотропные свойства структуры обуславливают вероятность сохранности или тафономической модификации ее фитогистологического габитуса. В то же время эти процессы окисления и самоокисления можно связать с редокс-статусом среды, так как фюзенизация определяется как тафономический режим преобразования лигнино-целлюлозных тканей (и продуктов их неполной первичной гелификации) в субаэральных условиях с участием аэробных бактерий в твердый необратимый коллоидный субстрат (не соотносимый с нативной коллоидной или мезофазной структурой) с высокой энергоэффективностью.

Дальнейшее рассмотрение эволюции углей должно проводиться с учетом наличия жидкокристаллических структур и их поведения в различных атмосферных и редокс-электрохимических условиях. Известно, что явления самоокисления в эволюции углей низкого ранга [266] сосуществуют с температурной эволюцией метаморфизма углей и торфа, в зависимости от геологического

времени экспозиции и региональной специфики залегания [267, 268], обусловливаемой гетерохронизмом палеофлоры и биогеостратиграфии, в свою очередь, предопределяемой материковыми палеоклиматическими условиями. Как и в случае жидкокристаллических целлюлоз, установлен механизм поведения и формирования соответствующих структур в отличных атмосферных условиях, в том числе, обусловленных собственной эмиссией пластов, в зависимости от «мембраномиметической» газовой проницаемости и пористости среды. Например, исследовано содержание метана в зависимости от градации метаморфизма угля и роль пористости среды и градации метаморфизма в обратимой сорбции-десорбции пропана [269, 270] (т. е. сделан акцент, что рационально, на эмиссии собственных алканов пласта и их эмерджентной, по сути, роли в изменении физико-химических характеристик угля в пласте). Жидким алканам уделяется внимание только в аспекте генезиса петролейных фракций из угля, получение которых возможно при своеобразном межфазовом «метаморфизме» [271, 272]. По критериям атмосферной химии, соответствовавшей геологическим эпохам, можно прямо указать, в рамках принципа актуализма, редокс-корреляты углеобразования, связанные не только с данными атмосферными и десорбируемыми газохимическими компонентами (общеизвестно, например, что метан входит в число основных газов-восстановителей, обуславливающих парниковый эффект), но и с конкретной пористостью, возникающей в ходе интумесцентных процессов самоингибирования мезофазной карбонизации в пласте (отличающейся от пористости исходной углефицирующейся древесины, обусловленной наличием пустотелых клеточных стенок механических тканей). Таким образом, перикарбонизационную/посткарбонизационную пористость (рабочие термины ряда европейских углехимиков) на определенных этапах можно соотносить с геометрией фаз/мезофаз (отчасти «отжигаемых» при карбонизации), а до этого — с собственной содержащей липиды геометрией клеточных стенок (о значении целлюлозы в жидкокристаллическом «поведении» которых изложено выше) и подлежащих мембранно-жидкокристаллических слоев. Переход от стадии к стадии происходит в результате геохимической «метаморфизации» фазовых границ, по которым идет диффузия и на которых сосредоточиваются редокс-процессы: будь-то взаимодействие с атмосферой при газообмене растений или «газовая электрохимия» внутри пласта, с учетом проскока, или контактный перенос редокс-агентов между твердыми фазами и (и/или) мезофазами при обезгаживании и компактизирующей фоссилизации.

Принципы физико-геохимического актуализма применительно к процессам мезофазного диагенеза: анализ с позиций углегеохимии и палеотаксономии

Как следует из изложенного выше, общий профиль процессов углеобразования и жидкокристаллического метаморфизма угольных пластов определялся противоборствующими, но в аспекте конечного результата несомненно, взаимодополняющими редокс-условиями. Торфы формируются в болотах, где обедненная кислородом стоячая вода затрудняет инволюцию, а образующаяся при разложении растительного материала *щелочная* среда вообще прекращает жизнедеятельность аэробных бактерий, уничтоживших его. Фюзенизация идет при субаэральных условиях с участием аэробных бактерий и имеет *окислительный* характер. Структуры и фазовые образования, являющиеся продуктами столь различных процессов и условий, обладают различной горючестью, относятся к разным градациям углей (coal ranks). Термогигрометрические условия среды (т. е. «диалектика» температуры и влажности, обеспечившая соответствие поясов углеобразования и областей манифестации гумидного климата в отдельные геологические эпохи), в свою очередь, привели к сосуществованию в этих поясах углей, различающихся по горючести и воспламеняемости, вследствие отличной гелификации, гумификации и фюзенизации конкретных фитоанатомических компартментов, замещение/метаморфизм которых происходил по-разному в силу исходного различия в биохимическом и фазовом составе. Для отдельных полых клеточных стенок — молекулярных мишеней фюзенизации, сохраняющей габитус, — метаморфизм и воспламеняемость характеризуются микронеоднородностью (так, известно, что в отличие от обычного «аддитивного» поджига исследования методами лазерно-искровой спектроскопии указывают на неодинаковый эффект искры, зависящий от локальных свойств поверхности образца [273]). Различающееся в соответствии с характером фаз метаморфизма изменение элементного состава (в частности, различный уровень снижения концентраций органических элементов — водорода, кислорода, азота) на разных стадиях метаморфизма, витринизации, зависит от исходного локального содержания элементов, различного для разных цитохимических и гистохимических областей палеофитоморфологического исследования одной и той же фитоценологической принадлежности, одного тафоценоза и единого генетического ряда углей.

Принцип геологического актуализма может распространяться также и сверху вниз (top down), т. е. с уровня геологической обусловленности параметров ископаемых на макромасштабах, зависящих от климатических поясов данной геологической эпохи, на уровень биологической обусловленности химизма и локальных параметров ископаемого угля в рамках одного генетического ряда и даже в пределах одного fossilized растения в матрице гумолитов. Процессы диагенеза торфа свидетельствуют о том, что изменения фазового состава (что подразумевает, в том числе, диагенез жидкокристаллических структур клеточных стенок — естественных мезофазосодержащих бленд с лигнином и целлюлозой) могут быть рассмотрены объективно лишь при соблюдении не только субструктурного геолого-палеонтологического актуализма на микромасштабе, сопоставимом с размерами целевых мезофаз, но и гидрогеохимического актуализма, связанного с учетом химии гуматов и локальных эдафологических условий торфяных болот, в которых проходит диагенез мезофаз. В номенклатуру данных условий среды могут входить, в частности:

- динамика водной среды и ее окислительный потенциал;
- положение относительно грунтовых вод и соответствующий ему тип торфа — от низинного до верхового;
- состав и содержание в воде минеральных примесей;
- питательность грунтов;
- характер растительности;
- различия в сочетании и протекании процессов гумификации.

С точки зрения изучения процессов воспламенения угля, зависящих от указанных редокс-условий, целесообразно рассматривать также термо(гео)химический [274, 275] актуализм: «то, что горит в одних редокс-условиях, не обязательно будет гореть в других». То, что еще не сгорело из-за восстановительных условий пласта, воспламеняется в среде, обладающей лучшими окислительными свойствами — в атмосфере. На этом, собственно, и основана вся угольная и торфяная теплотехника.

Процессы, сопутствовавшие образованию угольных поясов, актуальны исключительно в условиях господствовавших там и тогда локальных палеотемператур, или же более глобально — палеоклиматических условий (с учетом переноса различных «редокс-факторов» в атмосфере и гидросфере). Рассмотрение этих процессов без калькирования современных условий на отличающиеся палеохимические условия, как это ни парадоксально, приводит к выводу о сосуществовании возгорающихся и препятству-

ющих возгоранию веществ в угольном пласте (рассматриваемом не с позиций массы выдаваемого на поверхность горючего энергетического сырья, а с позиций реальных условий образования, с варьировавшимся, в зависимости от геологического времени и пространства редокс-статусом). Восстановительная среда чаще порождала условные «антипирены», а окислительная — легкогорючие субстанции, нередко самовозгоравшиеся в ходе их окисления. Лесные пожары, сопутствовавшие диагенезу торфа, могли достигать или не достигать отдельные пласты, а также инициировать или не инициировать горение в них в силу наличия естественных антипиренов и ретардантов воспламенения в них. В связи с этим мы должны осуществить дифференциальный анализ явлений горения и ингибирования, сообразно моделям реакции с диффузией, в которых движущей силой процесса является противодействие активатора и ингибитора. Для этого нужно выделить способствующие и препятствующие горению факторы естественного происхождения, исходя из природы горючих сред и естественных «ретардантов», с точностью до участков компартиментализации, на которых и концентрации указанных веществ, и их фазовое состояние эквивалентны по всему участку.

В отличие от упрощенных (часто самоподобных) моделей самоорганизации, ориентированных на унифицированный по лесу видовой/фитохимический состав древесины [276], современные комплексные модели макроскопической самоорганизации горения для смешанных по видовому (и фитохимическому) составу насаждений предусматривают изменение «горючего базиса» в пространстве и во времени горения, зависящее от режимов горения [277]. Однако уточнения, позволяющего качественно выполнить такое моделирование на уровне ультраструктурно-компартиментализационной организации горючих веществ в тканях деревьев, увы, не было сделано. Специфические ретарданты внутриклеточного генеза в системе выделены не были. Диффузионные характеристики антипиренов для пропитки или адгезионные характеристики ретардантов до сих пор являются предметом эксперимента и предметом «ноу-хау», равно как и многие другие физико-химические дескрипторы соответствующих компонентов древесины и углей, так как QSPR/QSAR-подобные алгоритмы (процедуры построения моделей, позволяющих по структуре химических соединений предсказывать их свойства и производить поиск количественных соотношений «структура-свойство» или «структура-активность», называемые Quantitative Structure-Property Relationship — QSPR или Quantitative Structure-Activity Relationship — QSAR) в эту область еще не дошли.

При этом основная масса работ выполняется на распространенных и стандартных по критериям лесной таксации современных видах хвойных. Исходя из анализа литературы, можно заключить, что модельным объектом тестирования органических и органоминеральных ретардантов и антипиренов являются преимущественно сосны и ели [278–283], что приводит к перекосу интерпретации процессов локального воспламенения в сторону голосеменных, тогда как у покрытосеменных многие структуры и процессы устроены кардинально иначе. Различия процессов горения и эффективностей антипиренов с привязкой к таксономии древесной растительности не изучены до сих пор.

Поскольку подавляющее большинство антипиренов и ретардантов углей можно интерпретировать как минеральные и органические пропитки луба, говорить об использовании собственных защитных сил растения в борьбе с обугливанием, как правило, не приходится, хотя случаи, в которых растение соками и транспирационным обменом нейтрализует горение, локализуя его на уровне коры и смолистых истечений, нередки в лесотехнической практике. Однако в таких случаях, как правило, имеет место интумесценция и вспучивание карбонизируемой фитоанатомической структуры поверхности растения (покоробленность его ствола). Активную функцию процессе вспучивания, по современным представлениям, также выполняют термотропные целлюлозосодержащие жидкокристаллические структуры растения, обладающие свойствами реактивного актуатора (примером чего может считаться явление конформационно-обусловленного и связываемого с пьезоэлектрическими свойствами «автоподзавода» спиралей в растительных усиках или целлюлозных жидкокристаллических волокнах, а также наномасштабная ультраструктурная биомеханика теплового движения целлюлозосодержащих жидкокристаллических моторов [284, 285]). Такие нановолокнистые системы могут быть интерпретированы как дальнейшее развитие принципа нанокompозитных антипиренов [286], если их структура содержит не только механически активные волокна целлюлозы, но и инертную матрицу, участвующую в механизме интумесценции.

От мезофазной химии горения к мезофазной и коллоидной химии композитных антипиренов

С точки зрения ультраструктурной анатомии и механики древесины, вышеозначенный комплекс сведений говорит о том, что термомеханику не только самой целлюлозы, но и матрицы лигнина

следует рассматривать на предмет огнезащитного действия, а значит, следует учитывать в анализе не только эффекты армирующей механики, но также и роль интумесцирующего впоследствии слоя растительной матрицы. Так как процессы воспламенения, горения и пиролиза целлюлозы хорошо изучены и табулированы уже около полувека [287, 288], начнем рассмотрение с целлюлозы. Оказывается, что существует обширная номенклатура основанных на целлюлозе и ее производных (например, хлориды целлюлозы [289] и фосфорилированные волокна целлюлозы [290]) ретардантов пламени и «сред защиты от внутреннего перегрева» [291–294]. Нередко эти среды базируются также на минеральных матрицах, таких, как глины и цеолиты/цеолитоподобные аэрогели, нанокремнезем (в том числе, в форме нанокомпозитов) [295–299]. Это обеспечивает определенное подобие геологическим условиям генезиса углей. Дисперсность подобных систем, по очевидным реомеханическим причинам, способна придавать им нестандартные по отношению к bulk matter динамические свойства, в силу чего некоторые из них работают как неньютоновские или бингамовские жидкости, а некоторые и как типичные жидкие кристаллы (жидкокристаллическое поведение естественных глин в этом фазовом и дисперсном состоянии известно с пионерских работ Чухрова по минеральным мезофазам [300, 301]). Из этого, в частности, следует, что и прилегающая к корням растений почва может срабатывать как компонент огне-/теплозащиты, в особенности глубинных корневых слоев, вмещающая в себя пески, суглинки, коллоиды коры выветривания. Сравнение минеральных огнезащитных сред и защитных материалов на базе целлюлозы свидетельствует о действии пыли и газохимической обстановки на эффективность их фильтрующего эффекта, но это же свидетельствует и о возможности сорбционного усиления их эффективности при взаимодействии с дисперсной средой при блокировании микропор, как это имеет место при интумесценции антипиренов [302]. Значение дисперсности целлюлозы в процессах огнезащиты нельзя переоценить — наноцеллюлоза, участвующая как ориентируемый компонент в формировании анизотропных мезофаз и систем, прекурсорных относительно целлюлозо-производных жидких кристаллов, в то же время является наиболее оптимальной для создания нанокомпозитов и мембраномиметиков огнезащитного характера на ее основе [303, 304]. Для данного класса защитных материалов характерны функционализирующие их золь-гель переходы и сохраняются золевые и гелевые компоненты — потенциальные активаторы и инги-

биторы в реакции с диффузией (или переносом в мезофазном формообразовании), в том числе под действием огня и внешнего перегрева [305], включая субкритический пиролиз, характеризующийся интумесценцией [306]. Установлено, в частности, что коэффициент полимеризации целлюлоз или гемицеллюлоз влияет на утерю их механических свойств при огнезащите [307], в связи с чем использование наноструктурных форм целлюлоз является отклонением от этой проблемы. Однако не имеет смысла говорить о выгорании материала, преобразуемого воспламенением в аэрозольно распространяемую систему [308]. Поэтому логично говорить о фазовом и жидкокристаллическом характере процесса выгорания тогда и только тогда, когда мезофаза формируется кооперативно — как композит, бленда, когерентная текстура [309]. Это значит, что в случае исследования нативных антипиренных свойств древесины необходим анализ возможности сонаправленного действия лигнина и целлюлозы в средах огнезащиты.

Оказывается, что лигнин используют в полимерных системах с огнезащитными свойствами [310] (причем уже более 30 лет [311]), но, как правило, лишь в виде производных [312], в составе бленд [313, 314], композитов и пен [315–317] (в том числе — биоразлагаемых [318]), однако это не меняет постановку проблемы, так как в реальной древесине подобных сопутствующих соединений обычно не встречается). Иными словами как минимум в половине случаев речь идет о средах, которые либо в атмосфере при нормальных условиях, либо при нагреве, плавлении, интумесценции и термопластическом поведении демонстрируют свойства мезофаз или жидких кристаллов с термотропными свойствами.

Это заставляет нас взглянуть в область пирохимии и термохимии жидких кристаллов и сырья прекурсорных по отношению к ним систем, включая вторичное сырье типа LCD-панелей [319]. Известно, что многие жидкокристаллические (и становящиеся таковыми при изменении условий) среды используются в качестве термопаст и термопокрытий [320, 321], огнезащитных добавок (fire-retardant additives) [322], а также собственно как ретарданты воспламенения, как в составе бленд, так и самостоятельно [323–326]. Соответственно, расширим интерпретацию жидкокристаллических (и прекурсорных им) ретардантов и антипиренов на более широкий класс систем, введя в него аналогичные биологические лигноцеллюлозосодержащие среды, их почвенные и естественные детритные (дебрисные) присадки. Формирование и реакционно-диффузионную функционализацию структуры при переходе к антипирену или

ретарданту от прекурсоров в таком случае можно отнести к самосборке или самоорганизации (в зависимости от условий процесса, как указано выше).

Такой подход, в свою очередь, дает возможность отнести соответствующие структуры ретарданта к гибридным самоорганизующимся или/и самособирающимся огнезащитным материалам, к которым до сего времени чаще относили только неорганические материалы, включая углеродные структуры, а также неуглеродные низкоразмерные наноматериалы [327–330], реже вводя в этот пул понятие супрамолекулярной самосборки [331], полимерные и композитные структуры [332], включая пены и иные частично упорядоченные среды [333]. Из номенклатуры целлюлозосодержащих сред и древесного сырья в списке самоорганизующихся и самособирающихся сред с огнезащитными и газобарьерными свойствами использовалась гемицеллюлозная геокомпозитная бумага с бентонитовой глиной [334, 335]; остальная номенклатура сырья не была изучена с точки зрения протекания в ней процессов самоорганизации в ходе выполнения огнезащитных функций. Для естественных форм существования целлюлозы или же лигноцеллюлозы такой подход не применялся, а подобающего анализа антиогневых свойств самоорганизующегося материала в системной корреляции с естественным старением древесины (которые, как было показано недавно, известным образом изменяются [336]) не проводилось.

Зависимость самосборки и самоорганизации от дисперсности целлюлозы, т. е., в конечном итоге абстрагирования, от фитохимического и таксономического источника (так как известно, что «нанокристаллиты природной целлюлозы древесного происхождения имеют фиксированный размер для данного сырьевого источника целлюлозы», а «различное сырье дает нанокристаллиты различного размера даже в сопоставимых экспериментальных условиях» [337]), должна быть изучена с привязкой к хемотаксономии и биохимии жидкокристаллического состояния конкретных пород, а, следовательно, и от условий их обработки, приводящих к формированию той или иной дисперсности. Исследования влияния условий кристаллизации и мягкости гидролиза на этот дескриптор также не проводились, хотя известно, что получение целлюлозы в форме «нанокристаллитов требует достаточно мягких условий гидролиза», а «размер образующихся частиц оказывается достаточно неоднородным», так как «на свойства нанокристаллитов целлюлозы, полученных из древесины и других растений, будут влиять» условия протекания реакции, «степень кислот-

ного гидролиза, тип применяемой кислоты и другие условия синтеза» [337]. Принятие коллоидно-химического подхода к дефинированию мезофазных свойств целлюлозосодержащих систем, в частности антипиренов, ставит коллоидно-химическую проблему зависимости состава противоионов от условий получения, что особо важно, поскольку в некоторых условиях внедряют не кислотный, а щелочной каталитический гидролиз для синтеза ретардантов либо антипиренов (хотя в классических работах жидкие кристаллы производных целлюлозы получали в жестких условиях в среде концентрированной серной кислоты).

Коллоидно-химические механизмы представляют собой управляющий фактор не только для размеров или дисперсности, но и для размерности образующихся структур, в силу чего нельзя не согласиться с авторами статьи [109] в точном тезисе, что «фазовое разделение стержнеобразных полиэлектролитов, каковыми являются водные суспензии ... целлюлозы, регулируются четырьмя основными параметрами:

- 1) размером частиц;
- 2) их полидисперсностью;
- 3) поверхностным зарядом;
- 4) ионной силой системы».

Иначе говоря, согласно [109], «необходим тщательный контроль над условиями получения частиц» целлюлозы для обеспечения их «воспроизводимого фазового разделения», в том числе преимущественно «в чистых полиэлектролитных системах», поскольку даже в наиболее «чистой» воде ионная сила ... будет определяться также концентрацией и поверхностным зарядом стержнеобразных частиц», что будет являться критерием «эмерджентности» данной системы (ибо, с одной стороны, условия получения действуют на продукты синтеза, а, с другой стороны, сами продукты синтеза дисперсной системы влияют на условия получения). По мнению авторов статьи [109], все такие параметры «зависят от свойств частиц и, следовательно, от условий их получения».

Исходя из наличия известных зависимостей свойств соответствующих биологических/биогеохимических продуктов, рассмотренных в данном обзоре, от процессов их получения и формообразования, а также гео-химического их окружения (что свойственно супрамолекулярной и коллоидной химии), можно аннотировать супрамолекулярный и коллоидно-химический подходы к интерпретации ряда феноменов и механизмов формирования ископаемых биогенных мезофаз, что, несомненно, не вписывается в тематику настоящей статьи и требует рассмотрения в отдельном обзоре.

Благодарности

Автор благодарит ст. науч. сотр. М.А. Климовича (ИБХФ РАН) за поддержку дискуссии по эволюционным и биогеохимическим аспектам физики жидкокристаллических и мезофазных структур. Автор благодарит инженера Е.Л. Бурьянскую (НИТУ МИСИС, ОДХБП ФИЦ ХФ РАН) за помощь в оформлении списка литературы. Автор благодарит ст. науч. сотр. М.А. Градову (ФИЦ ХФ РАН) за литературную обработку текста.

Работа выполнена в рамках инициативного проекта «Биогеохимическая физика».

Список литературы / References

- [1] White J.L. Role of carbonaceous mesophase in determining morphologies of coke and graphite // American Ceramic Society Bulletin, 1970, v. 49, iss. 4, p. 488.
- [2] White J.L. Mesophase mechanisms in the formation of the microstructure of petroleum coke // ACS Symposium Series, 1976, v. 21, pp. 282–314. DOI: 10.1021/bk-1976-0021.ch021
- [3] Лебедев А.Ю., Собкалов А.В., Ивахнюк Г.К. Склонность горючих материалов к самовозгоранию. Эколого-криминалистический аспект // Пожаровзрывобезопасность, 2011. Т. 20. № 10. С. 11–18. Lebedev A.Yu., Sobkalov A.V., Ivakhnyuk G.K. *Sklonnost' goryuchikh materialov k samovozgoraniyu. Ekologo-kriminalisticheskiiy aspekt* [The tendency of combustible materials to ignite spontaneously. Ecological and forensic aspect]. *Pozharovzryvobezopasnost'* [Fire and explosion safety], 2011, v. 20, no. 10, pp. 11–18.
- [4] Krüger G.J. Diffusion in thermotropic liquid crystals // Physics Reports, 1982, v. 82, iss. 4, pp. 229–269. DOI: 10.1016/0370-1573(82)90025-4
- [5] Ide Y., Ophir Z. Orientation development in thermotropic liquid crystal polymers // Polymer Engineering & Science, 1983, v. 23, iss. 5, pp. 261–265. DOI: 10.1002/pen.760230505
- [6] Langer S.A., Glotzer S.C. Morphogenesis in nematic liquid crystal/polymer materials // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 1997, v. 239, iss. 1-3, pp. 358–362. DOI: 10.1016/S0378-4371(97)00030-7
- [7] Gim M.J., Beller D.A., Yoon D.K. Morphogenesis of liquid crystal topological defects during the nematic-smectic A phase transition // Nature Communications, 2017, v. 8, iss. 1, pp. 1–9. DOI: 10.1038/ncomms15453
- [8] Blackman L.D., Doncom K.E., Gibson M.I., O'Reilly R.K. Comparison of photo- and thermally initiated polymerization-induced self-assembly: a lack of end group fidelity drives the formation of higher order morphologies // Polymer Chemistry, 2017, v. 8, iss. 18, pp. 2860–2871. DOI: 10.1039/C7PY00407A
- [9] Rosenhauer R., Fischer T., Stumpe J. Light-induced anisotropy of stilbene containing LC polymers and its thermal development by self-organization // Proc. SPIE, 2004, v. 5213, pp. 169–182. DOI: 10.1117/12.506809
- [10] Lee H.K., Kanazawa A., Shiono T., Ikeda T., Fujisawa T., Aizawa M., Lee B. Reversible optical control of transmittance in polymer/liquid crystal composite films by photoinduced phase transition // J. of Applied Physics, 1999, v. 86, iss. 11, pp. 5927–5934. DOI: 10.1063/1.371717
- [11] Gvozдовskyy I., Yaroshchuk O., Serbina M., Yamaguchi R. Photoinduced helical inversion in cholesteric liquid crystal cells with homeotropic anchoring // Optics express, 2012, v. 20, iss. 4, pp. 3499–3508. DOI: 10.1364/OE.20.003499
- [12] Grint A., Marsh H. Carbonization of coal blends: mesophase formation and coke properties // Fuel, 1981, v. 60, iss. 12, pp. 1115–1120. DOI: 10.1016/0016-2361(81)90063-6
- [13] Kapustin S.M., Stolonogov I.I., Syunyaev Z.I., Zaitseva N.P. Coalescence of particles of liquid crystal phase in coking residual petroleum stocks // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 1983, v. 19, iss. 4, DOI: 10.1007/BF00731007
- [14] Cheng S.X., Chung T.S. Phase separation and coalescence, annihilation of liquid crystal textures during polymerization of main-chain liquid crystalline polyesters // The J. of Physical Chemistry B, 1999, v. 103, iss. 23, pp. 4923–4932. DOI: 10.1021/jp984332q
- [15] El Horr N., Bourgerette C., Oberlin A. Mesophase powders (carbonization and graphitization) // Carbon, 1994, v. 32, iss. 6, pp. 1035–1044. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90212-7
- [16] Smith G.W., White J.L., Buechler M. Mesophase/isotropic phase interfacial energy: Determination from coalescence kinetics of mesophase pitch // Carbon, 1985, v. 23, iss. 1, pp. 117–121. DOI: 10.1007/BF00731007
- [17] Marsh H. A Review of the Growth and Coalescence of Mesophase (Nematic Liquid Crystals) to Form Anisotropic Carbon, and Its Relevance to Coking and Graphitization // Proceedings of the 4th Int. Conf. on Carbon and Graphite, London, 1974, pp. 2–38.
- [18] Moriyama R., Hayashi J.I., Suzuki K., Hiroshima T., Chiba T. Analysis and modeling of mesophase sphere generation, growth and coalescence upon heating of a coal tar pitch // Carbon, 2002, v. 40, iss. 1, pp. 53–64. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00070-7
- [19] Chen L., Fei Y., Fan X., Jiang Z. Coalescence of mesophase spheres and microstructure of graphitic carbon revealed by scanning electron microscopy // J. of Materials Science, 2017, v. 52, iss. 21, pp. 12663–12676. DOI: 10.1007/s10853-017-1364-3
- [20] Zheng W.J. The effect of mechanical rubbing on the surface free energy of poly (vinyl) alcohol thin films and the contact angle of a liquid crystal on the rubbed polymer surfaces // Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2007, v. 479, iss. 1, pp. 1041–1049. DOI: 10.1080/15421400701758816
- [21] Marshall K.L., Didovets O., Saulnier D. Contact-angle measurements as a means of probing the surface alignment characteristics of liquid crystal materials on photoalignment layers // Proc. SPIE, 2014, v. 9182, pp. 91820J-2–91820J-1. DOI: 10.1117/12.2062074
- [22] Forrest M., Harry M. Growth and coalescence of mesophase in pitches with carbon black additives and in coal // Fuel, 1983, v. 62, iss. 5, pp. 612–615. DOI: 10.1016/0016-2361(83)90237-5
- [23] Torii T. Effect of magnetic field on the coalescence and growth of carbonaceous mesophase spherules // Current Advances in Materials and Processes, 2000, v. 13, iss. 4, pp. 919–919.
- [24] Choi Y.J., Kim J.H., Lee S.E., Lee Y.S., Lim J.S. Investigation of the coalescence phase between mesophase spheres during mesophase formation // Research Papers of the Korean Institute of Industrial Chemistry, 2019, v. 2019, iss. 1, pp. 437–437.
- [25] Hales T.C. The sphere packing problem // J. of Computational and Applied Mathematics, 1992, v. 44, iss. 1, pp. 41–76. DOI: 10.1016/0377-0427(92)90052-Y
- [26] Valembois A., Fossorier M.P. C. Sphere-packing bounds revisited for moderate block lengths // IEEE Transactions on Information Theory, 2004, v. 50, iss. 12, pp. 2998–3014. DOI: 10.1109/TIT.2004.838090

- [27] Weishauptova Z., Medek J., Vaverkova Z. Study of the porosity of mesophase and its carbonization products // *Carbon*, 1994, v. 32, iss. 2, pp. 311–321. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90194-5
- [28] Carroll M.M., Kim K.T., Nesterenko V.F. The effect of temperature on viscoplastic pore collapse // *J. of Applied Physics*, 1986, v. 59, iss. 6, pp. 1962–1967. DOI: 10.1063/1.336426
- [29] Duan Z.P., Wen L.J., Liu Y., Ou Z. C., Huang F.L., Zhang Z.Y. A pore collapse model for hot-spot ignition in shocked multi-component explosives // *International J. of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, 2010, v. 11, pp. 19–24. DOI: 10.1515/IJNSNS.2010.11.S1.19
- [30] Kumar S., Srivastava M. Influence of presence/addition of asphaltene on semi-coke textures and mesophase development in petroleum feed stocks // *Fuel*, 2016, v. 173, pp. 69–78. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.01.026
- [31] Mehta S., Mitchell G.D., Karpinski J.M. Development of the mesophase and coke-carbon forms during coal carbonization // *Biennial Conf. on Carbon*. Philadelphia, USA, 1981, pp. 198–199.
- [32] Friel J.J. Role of the mesophase during the coal to coke transformation // *Proceedings of the 39th Ironmaking Conference*. Washington, USA, 1980, v. 39, iss. 23, pp. 274–278.
- [33] Moreland A., Patrick J., Walker A. The role of mesophase formation during carbonization in determining coke strength // *Coal Science and Technology*, 1987, v. 11, pp. 729–732.
- [34] Buechler M., Ng C.B., White J.L. Needlelike coke prepared by deformation of carbonaceous mesophase // *Biennial Conf. on Carbon*. University Park PA, USA, 1980, pp. 433–434.
- [35] Ebert L.B., Kastrop R.V., Scanlon J.C. The disruption of aromatic stacking order in mesophase petroleum coke via reductive alkylation // *Materials Research Bulletin*, 1988, v. 23, iss. 12, pp. 1757–1763. DOI: 10.1016/0025-5408(88)90186-9
- [36] Liberman M.A. Introduction to physics and chemistry of combustion: explosion, flame, detonation // *Berlin-Heidelberg, Springer*, 2008, p. 349. DOI: 10.1007/978-3-540-78759-4
- [37] Azatyan V.V. Scientific foundations and effective chemical methods of combustion, explosion, and gas detonation control // *Russian J. of Physical Chemistry A*, 2011, v. 85, iss. 8, pp. 1293–1306. DOI: 10.1134/S0036024411080036
- [38] Goh M., Matsushit S., Akagi K. From helical polyacetylene to helical graphite: synthesis in the chiral nematic liquid crystal field and morphology-retaining carbonisation // *Chemical Society Reviews*, 2010, v. 39, iss. 7, pp. 2466–2476. DOI: 10.1039/b907990b
- [39] Sanada Y., Furuta T., Kimura H., Honda H. Formation of anisotropic mesophase from various carbonaceous materials in early stages of carbonization // *Fuel*, 1973, v. 52, iss. 2, pp. 143–148. DOI: 10.1016/0016-2361(73)90039-2
- [40] Fanjul F., Granda M., Santamaría R., Menéndez R. On the chemistry of the oxidative stabilization and carbonization of carbonaceous mesophase // *Fuel*, 2002, v. 81, iss. 16, pp. 2061–2070. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00189-8
- [41] Marsh H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development: Part 1. The significance of the mesophase during carbonization of coking coals // *Fuel*, 1973, v. 52, iss. 3, pp. 205–212. DOI: 10.1016/0016-2361(73)90080-X
- [42] Marsh H., Foster J. M., Hermon G., Iley M. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. Part 2. Co-carbonization of aromatic and organic dye compounds, and influence of inerts // *Fuel*, 1973, v. 52, iss. 4, pp. 234–242. DOI: 10.1016/0016-2361(73)90051-3
- [43] Marsh H., Foster J.M., Hermon G., Iley M., Melvin J.N. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. Part 3. Co-carbonization of aromatic and heterocyclic compounds containing oxygen, nitrogen and sulphur // *Fuel*, 1973, v. 52, iss. 4, pp. 243–252. DOI: 10.1016/0016-2361(73)90052-5
- [44] Dingemans T., Knijnenberg A., Iqbal M., Weiser E., Stclair T. All-aromatic liquid crystal thermosets: New high-performance materials for structural applications // *Liquid Crystals Today*, 2006, v. 15, iss. 4, pp. 19–24. DOI: 10.1080/14645180701470371
- [45] Iqbal M., Dingemans T.J. Synthesis, characterization and properties of branched all-aromatic liquid crystal thermosets // *High Performance Polymers*, 2010, v. 22, iss. 8, pp. 891–904. DOI: 10.1177/0954008310376677
- [46] Iqbal M., Dingemans T.J. High-performance composites based on all-aromatic liquid crystal thermosets // *Composites Science and Technology*, 2011, v. 71, iss. 6, pp. 863–867. DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.01.030
- [47] Marsh H., Dacheille F., Iley M., Walker P.L., Whang P.W. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. Part 4. Carbonization of coal-tar pitches and coals of increasing rank // *Fuel*, 1973, v. 52, iss. 4, pp. 253–261. DOI: 10.1016/0016-2361(73)90053-7
- [48] Goodarzi F., Hermon G., Iley M., Marsh H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 6. Effect of pre-oxidation of vitrinites upon coking properties // *Fuel*, 1975, v. 54, iss. 2, pp. 105–112. DOI: 10.1016/0016-2361(75)90065-4
- [49] Reis D., Vian B., Chanzy H., Roland J. C. Liquid crystal-type assembly of native cellulose-glucuronoxylans extracted from plant cell wall // *Biology of the Cell*, 1991, v. 73, iss. 2–3, pp. 173–178. DOI: 10.1016/0248-4900(91)90100-2
- [50] Roland J. C., Reis D., Vian B. Liquid crystal order and turbulence in the planar twist of the growing plant cell walls // *Tissue and Cell*, 1992, v. 24, iss. 3, pp. 335–345. DOI: 10.1016/0040-8166(92)90050-H
- [51] Marsh H., Hermon G., Cornford C. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 5. Importance of eutectic zones formed from nematic liquid crystals // *Fuel*, 1974, v. 53, iss. 3, pp. 168–171. DOI: 10.1016/0016-2361(74)90004-0
- [52] Mochida I., Marsh H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 7. Optical textures of cokes from acenaphthylene and decacyclene // *Fuel*, 1979, v. 58, iss. 9, pp. 626–632. DOI: 10.1016/0016-2361(79)90215-1
- [53] Mochida I., Marsh H., Grint A. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 8. The co-carbonization of coals with acenaphthylene and decacyclene // *Fuel*, 1979, v. 58, iss. 9, pp. 633–641. DOI: 10.1016/0016-2361(79)90216-3
- [54] Grint A., Swietlik U., Marsh H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 9. The co-carbonization of vitrains with Ashland A200 petroleum pitch // *Fuel*, 1979, v. 58, iss. 9, pp. 642–650. DOI: 10.1016/0016-2361(79)90217-5
- [55] Mochida I., Marsh H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 10. The co-carbonization of coals with solvent-refined coals and coal extracts // *Fuel*, 1979, v. 58, iss. 11, pp. 790–796. DOI: 10.1016/0016-2361(79)90184-4
- [56] Mochida I., Marsh H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 11. The co-carbonization of low-rank coals with modified petroleum pitches // *Fuel*, 1979, v. 58, iss. 11, pp. 797–802. DOI: 10.1016/0016-2361(79)90185-6

- [57] Mochida I., Marsh H., Grint A. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 12. Mechanisms of the co-carbonization of coals with organic additives // *Fuel*, 1979, v. 58, iss. 11, pp. 803–808. DOI: 10.1016/0016-2361(79)90186-8
- [58] Mochida I., Marsh H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 13. Kinetic considerations of the co-carbonizations of coals with organic additives // *Fuel*, 1979, v. 58, iss. 11, pp. 809–814. DOI: 10.1016/0016-2361(79)90187-X
- [59] Guymon C.A., Bowman C.N. Kinetic analysis of polymerization rate acceleration during the formation of polymer/smectic liquid crystal composites // *Macromolecules*, 1997, v. 30, iss. 18, pp. 5271–5278. DOI: 10.1021/ma9703970
- [60] Jeong H.K., Kikuchi H., Kajiyama T. Kinetic control of the phase-separated structure and electro-optical switching properties of (polymer/liquid crystal) composite films prepared by a solvent cast method // *New Polymeric Materials*, 1998, v. 5, iss. 2, pp. 103–117.
- [61] Wysocki J.J., Adams J.E., Olechna D.J. Kinetic Study of the Electric Field-Induced Cholesteric-Nematic Transition in Liquid Crystal Films: 1. Relaxation to the Cholesteric State // *Liquid Crystals and Ordered Fluids*. Springer, Boston, MA, 1970, pp. 419–445. DOI: 10.1007/978-1-4684-8214-0
- [62] Wysocki J.J. Continued Kinetic Study of the Cholesteric-Nematic Transition in a Liquid Crystal Film // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1971, v. 14, iss. 1–2, t. 71–84. DOI: 10.1080/15421407108083558
- [63] Calderer M.C., Forest M.G., Wang Q. Kinetic theories and mesoscopic models for solutions of nonhomogeneous liquid crystal polymers // *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2004, v. 120, iss. 1–3, pp. 69–78. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2004.01.015
- [64] Yu H., Ji G., Zhang P. A nonhomogeneous kinetic model of liquid crystal polymers and its thermodynamic closure approximation // *Communications in Computational Physics*, 2010, v. 7, iss. 2, pp. 383. DOI: 10.4208/cicp.2009.09.202
- [65] Yu H., Zhang P. A kinetic hydrodynamic simulation of microstructure of liquid crystal polymers in plane shear flow // *J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2007, v. 141, iss. 2–3, pp. 116–127. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2006.09.005
- [66] Honorato-Rios C., Kuhnhold A., Bruckner J.R., Dannert R., Schilling T., Lagerwall J.P. Equilibrium liquid crystal phase diagrams and detection of kinetic arrest in cellulose nanocrystal suspensions // *Frontiers in Materials*, 2016, v. 3, p. 21. DOI: 10.3389/fmats.2016.00021
- [67] Marsh H., Mochida I., Scott E., Sherlock J. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 17. Co-carbonization of a solvent-refined coal with petroleum pitches and hydrogenated coal-extract solution // *Fuel*, 1980, v. 59, iss. 7, pp. 517–519. DOI: 10.1016/0016-2361(80)90181-7
- [68] Yokono T., Marsh H., Yokono M. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 19. Co-carbonization of oxidized coals with model organic compounds // *Fuel*, 1981, v. 60, iss. 6, pp. 507–512. DOI: 10.1016/0016-2361(81)90113-7
- [69] Grint A., Marsh H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 20. Co-carbonization of a high-volatile caking coal with several petroleum pitches // *Fuel*, 1981, v. 60, iss. 6, pp. 513–518. DOI: 10.1016/0016-2361(81)90114-9
- [70] Ragan S., Marsh H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 22. Micro-strength and optical textures of cokes from coal-pitch co-carbonizations // *Fuel*, 1981, v. 60, iss. 6, pp. 522–528. DOI: 10.1016/0016-2361(81)90116-2
- [71] Marsh H., Neavel R.C. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 15. A common stage in mechanisms of coal liquefaction and of coal blends for coke making // *Fuel*, 1980, v. 59, iss. 7, pp. 511–513. DOI: 10.1016/0016-2361(80)90179-9
- [72] Marsh H., Mochida I., Macefield I., Scott E. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 16. Carbonizations of soluble and insoluble fractions of coal-extract solution // *Fuel*, 1980, v. 59, iss. 7, pp. 514–516. DOI: 10.1016/0016-2361(80)90180-5
- [73] Marsh H., Gerus-Piasecka I., Grint A. Carbonization and liquid crystal (mesophase) development. 14. Co-carbonization of coals with A240 Ashland petroleum pitch: effects of conditions of carbonization upon optical textures of resultant cokes // *Fuel*, 1980, v. 59, iss. 5, pp. 343–348. DOI: 10.1016/0016-2361(80)90221-5
- [74] Marsh H., Kimber G. M., Rantell T., Scott E. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 18. carbonization of coal-extract solutions (non-hydrogenated): influence of digestion conditions upon optical texture of cokes // *Fuel*, 1980, v. 59, iss. 7, pp. 520–522. DOI: 10.1016/0016-2361(80)90182-9
- [75] Grint A., Marsh H. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 21. Replacement of low-volatile caking coal by petroleum pitch in coal blends for metallurgical coke // *Fuel*, 1981, v. 60, iss. 6, pp. 519–521. DOI: 10.1016/0016-2361(81)90115-0
- [76] Park Y.D., Korai Y., Mochida I. Preparation of anisotropic mesophase pitch by carbonization under vacuum // *J. of Materials Science*, 1986, v. 21, iss. 2, pp. 424–428. DOI: 10.1007/BF01145504
- [77] Preiss H., Kretzschmar U., Rossberg M., Ulbricht K. The carbonization of halogenated mesophase pitches // *Fuel*, 1991, v. 70, iss. 9, pp. 1045–1051. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90258-C
- [78] Yanagisawa K., Suzuki T. Carbonization of oxidized mesophase pitches originating from petroleum and coal tar // *Fuel*, 1993, v. 72, iss. 1, pp. 25–30. DOI: 10.1016/0016-2361(93)90371-8
- [79] Miyake M., Ida T., Yoshida H., Wakisaka S., Nomura M., Hamaguchi M., Nishizawa T. Effects of reductively introduced alkyl groups and hydrogen to mesophase pitch on carbonization properties // *Carbon*, 1993, v. 31, iss. 5, pp. 705–714. DOI: 10.1016/0008-6223(93)90007-W
- [80] Drbohlav J., Stevenson W.T.K. The oxidative stabilization and carbonization of a synthetic mesophase pitch, part I: The oxidative stabilization process // *Carbon*, 1995, v. 33, iss. 5, pp. 693–711. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00011-2
- [81] Drbohlav J., Stevenson W.T.K. The oxidative stabilization and carbonization of a synthetic mesophase pitch, part II: The carbonization process // *Carbon*, 1995, v. 33, iss. 5, pp. 713–731. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00012-3
- [82] Liedtke V., Hüttinger K.J. Mesophase pitches as matrix precursor of carbon fiber reinforced carbon: III. Mechanical properties of composites after carbonization and graphitization treatment // *Carbon*, 1996, v. 34, iss. 9, pp. 1081–1086. DOI: 10.1016/0008-6223(96)00057-7
- [83] Kanno K., Fernandez J.J., Fortin F., Korai Y., Mochida I. Modifications to carbonization of mesophase pitch by addition of carbon blacks // *Carbon*, 1997, v. 35, iss. 10–11, pp. 1627–1637. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00123-1
- [84] Honda H., Kimura H., Sanada Y., Sugawara S., Furuta T. Optical mesophase texture and X-ray diffraction pattern of the early-stage carbonization of pitches // *Carbon*, 1970, v. 8, iss. 2, pp. 181–189. DOI: 10.1016/0008-6223(70)90112-0
- [85] Oshida K., Bonnamy S. Primary carbonization of an anisotropic ‘mesophase’ pitch compared to conventional isotropic pitch // *Carbon*, 2002, v. 40, iss. 14, pp. 2699–2711. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00184-7

- [86] Mianowski A., Blazewicz S., Robak Z. Analysis of the carbonization and formation of coal tar pitch mesophase under dynamic conditions // *Carbon*, 2003, v. 41, iss. 12, pp. 2413–2424. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00301-4
- [87] Zhang X., Khor S., Gao D., Sum E. Carbonization chemistry of heating carbon composites containing novolac/furfuryl alcohol resins and carbon black or mesophase pitch as additives // *Materials Chemistry and Physics*, 2012, v. 131, iss. 3, pp. 735–742. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.10.044
- [88] Zhang B., Song H., Chen X., Yang W., Li Z., Ma Z. Transformation of Lewis acid during the carbonization and graphitization of mesophase pitches // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, v. 104, pp. 433–440. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.06.001
- [89] Cheng Y., Fang C., Su J., Yu R., Li T. Carbonization behavior and mesophase conversion kinetics of coal tar pitch using a low temperature molten salt method // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, v. 109, pp. 90–97. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.07.009
- [90] Cheng Y., Yang L., Luo T., Fang C., Su J., Hui J. Preparation and characterization of mesophase pitch via co-carbonization of waste polyethylene/petroleum pitch // *J. of Materials Science & Technology*, 2015, v. 31, iss. 8, pp. 857–863. DOI: 10.1016/j.jmst.2015.07.010
- [91] Pan G., Liang W., Liang P., Chen Q. Effect of vacuum-carbonization treatment of soft carbon anodes derived from coal-based mesophase pitch for lithium-ion batteries // *Clean Energy*, 2019, v. 3, iss. 3, pp. 211–216. DOI: 10.1093/ce/cz011
- [92] Cheng X., Song S. Eutectic effect during mesophase formation in co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene // *International J. of Mining Science and Technology*, 2012, v. 22, iss. 2, pp. 183–186. DOI: 10.1016/j.ijmst.2011.08.008
- [93] Zubkova V., Prezhdo V. The formation of mesophase composites under influence of the coal-tar pitch during coal carbonization // *Composite Interfaces*, 2005, v. 12, iss. 6, pp. 523–544. DOI: 10.1163/1568554054915174
- [94] Baxter R.W. A study of the vegetative anatomy of the genus *Sphenophyllum* from American coal balls // *Annals of the Missouri Botanical Garden*, 1948, v. 35, iss. 3, pp. 209–231.
- [95] Brea M., Zucol A.F., Iglesias A. Fossil plant studies from late Early Miocene of the Santa Cruz Formation: paleoecology and paleoclimatology at the passive margin of Patagonia, Argentina // *Early Miocene Paleobiology in Patagonia: High-Latitude Paleocommunities of the Santa Cruz Formation*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2012, pp. 104–128. DOI: 10.1017/CBO9780511667381.008
- [96] Liu Y.A., Kung C.C. Plant fossils of late Eocene from Wucheng, Honan and their significance in botany and paleoclimatology // *Chih Wu Hsueh Pao*, 1978, v. 1, pp. 59–65.
- [97] Poynter J.G., Farrimond P., Robinson N., Eglinton G. Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: links with paleoclimate, paleoclimatology and paleometeorology: modern and past patterns of global atmospheric transport // *NATO ASI Series. Series C: Mathematical and Physical Sciences*, 1989, v. 282, pp. 435–462. DOI: 10.1007/978-94-009-0995-3
- [98] Luzzati V., Husson F. The structure of the liquid-crystalline phases of lipid-water systems // *The J. of Cell Biology*, 1962, v. 12, iss. 2, pp. 207–219. DOI: 10.1083/jcb.12.2.207
- [99] Kirk G.L., Gruner S.M. Lyotropic effects of alkanes and headgroup composition on the $L\alpha$ -HII lipid liquid crystal phase transition: hydrocarbon packing versus intrinsic curvature // *J. de Physique*, 1985, v. 46, iss. 5, pp. 761–769. DOI: 10.1051/jphys:01985004605076100
- [100] Willison J.H.M., Abeyssekera R.M. A liquid crystal containing cellulose in living plant tissue // *J. of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 1988, v. 26, iss. 2, pp. 71–75. DOI: 10.1002/pol.1988.140260202
- [101] Reis D., Vian B., Chanzy H., Roland J.C. Liquid crystal-type assembly of native cellulose-glucuronoxylans extracted from plant cell wall // *Biology of the Cell*, 1991, v. 73, iss. 2–3, pp. 173–178. DOI: 10.1016/0248-4900(91)90100-2
- [102] Roland J.C., Reis D., Vian B. Liquid crystal order and turbulence in the planar twist of the growing plant cell walls // *Tissue and Cell*, 1992, v. 24, iss. 3, pp. 335–345. DOI: 10.1016/0040-8166(92)90050-h
- [103] Godinho M.H., Canejo J.P., Feio G., Terentjev E.M. Self-winding of helices in plant tendrils and cellulose liquid crystal fibers // *Soft Matter*, 2010, v. 6, iss. 23, pp. 5965–5970. DOI: 10.1039/C0SM00427H
- [104] van der Heijden E., Bouman F., Boon J.J. Anatomy of recent and peatified *Calluna vulgaris* stems: implications for coal maceral formation // *International J. of Coal Geology*, 1994, v. 25, iss. 1, pp. 1–25. DOI: 10.1016/0166-5162(94)90002-7
- [105] Ielpi A. Anatomy of major coal successions: Facies analysis and sequence architecture of a brown coal-bearing valley fill to lacustrine tract (Upper Valdarno Basin, Northern Apennines, Italy) // *Sedimentary Geology*, 2012, v. 265, pp. 163–181. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2012.04.006
- [106] Mukherjee S.M., Sikorski J., Woods H.J. Micellar structure of native cellulose // *Nature*, 1951, v. 167, iss. 4255, pp. 821–822. DOI: 10.1038/167821b0
- [107] Mukherjee S.M., Woods H.J. X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid // *Biochimica et Biophysica Acta*, 1953, v. 10, pp. 499–511. DOI: 10.1016/0006-3002(53)90295-9
- [108] Marchessault R.H., Morehead F.F., Walter N.M. Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides // *Nature*, 1959, v. 184, iss. 4686, pp. 632–633. DOI: 10.1038/184632a0
- [109] Зарубина А.Н., Иванкин А.Н., Кулезнев А.С., Кочетков В.А. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор // *Лесной вестник/Forestry bulletin*, 2019. Т. 23. № 5. С. 116–125. Zarubina A.N., Ivankin A.N. Kuleznev A.S., Kochetkov V.A. *Tsellyuloza i nanotsellyuloza. Obzor* [Cellulose and nano cellulose. Review] // *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2019, vol. 23, no. 5, pp. 116–125. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125
- [110] Spontak R.J., El-Nokaly M.A., Bartolo R.G., Burns J.L. Characterization of Lyotropic Polysaccharide Liquid Crystal Blends // *Studies in Polymer Science*. Elsevier, 1992, v. 11, pp. 273–298. DOI: 10.1016/B978-0-444-89397-0.50019-1
- [111] Loshadkin D.V., Khanchich O.A. Study of phase transitions in liquid crystal systems of polysaccharides and their derivatives // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2001, v. 367, iss. 1, pp. 597–604. DOI: 10.1080/10587250108028680
- [112] Shipovskaya A.B., Timofeev G.N. Liquid-crystal state in the system polysaccharide-mesophasogenic solvent // *J. of Engineering Physics and Thermophysics*, 2006, v. 79, iss. 1, pp. 143–151. DOI: 10.1007/s10891-006-0078-1
- [113] Gibeaut D.M., Carpita N.G. Biosynthesis of plant cell wall polysaccharides // *The FASEB J.*, 1994, v. 8, iss. 12, pp. 904–915. DOI: 10.1096/fasebj.8.12.8088456

- [114] Gorshkova T.A., Wyatt S.E., Salnikov V.V., Gibeau D.M., Ibragimov M.R., Lozovaya V.V., Carpita N.C. Cell-wall polysaccharides of developing flax plants // *Plant Physiology*, 1996, v. 110, iss. 3, pp. 721–729. DOI: 10.1104/pp.110.3.721
- [115] Lerouxel O., Cavalier D.M., Liepman A.H., Keegstra K. Biosynthesis of plant cell wall polysaccharides: a complex process // *Current opinion in plant biology*, 2006, v. 9, iss. 6, pp. 621–630. DOI: 10.1016/j.pbi.2006.09.009
- [116] Gorshkova T.A., Kozlova L.V., Mikshina P.V. Spatial structure of plant cell wall polysaccharides and its functional significance // *Biochemistry*, 2013, v. 78, iss. 7, pp. 836–853. DOI: 10.1134/S0006297913070146
- [117] Keilich G., Bailey P., Liese W. Enzymatic degradation of cellulose, cellulose derivatives and hemicelluloses in relation to the fungal decay of wood // *Wood Science and Technology*, 1970, v. 4, iss. 4, pp. 273–283. DOI: 10.1007/BF00386403
- [118] Haigler C.H., White A.R., Brown R.M., Cooper K.M. Alteration of in vivo cellulose ribbon assembly by carboxymethylcellulose and other cellulose derivatives // *J. of Cell Biology*, 1982, v. 94, iss. 1, pp. 64–69. DOI: 10.1083/jcb.94.1.64
- [119] Coffey D.G., Bell D.A., Henderson A. Cellulose and cellulose derivatives // *Food Polysaccharides and their applications*. Ed. Stephen A.M. New York, Marcel Dekker, 1995, pp. 123–153. DOI: 10.1201/9781420015164.ch5
- [120] Bayer E.A., Shoham Y., Lamed R. The cellulosome: an exocellular organelle for degrading plant cell wall polysaccharides // *Glycomicrobiology*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000, pp. 387–439. DOI: 10.1007/0-306-46821-2_14
- [121] Fried F., Gilli J., Seurin M., Sixou P. Experimental results in lyotropic liquid-crystal solutions of cellulose derivatives // *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v. 186, p. 49.
- [122] Yong H., Li-Sheng C.M., Li L.S. Study on lyotropic liquid-crystal of ethyl cyanoethyl cellulose // *Acta Chimica Sinica*, 1988, v. 46, iss. 4, pp. 367–371.
- [123] Novikov D.V., Krasovskii A.N., Mnatsakanov S.S. Domain structure of cellulose triacetate // *Physics of the Solid State*, 2012, v. 54, iss. 2, pp. 409–413.
- [124] Gilbert R.D., Patton P.A. Liquid crystal formation in cellulose and cellulose derivatives // *Progress in Polymer Science*, 1983, v. 9, iss. 2–3, pp. 115–131. DOI: 10.1016/0079-6700(83)90001-1
- [125] Khanchich O.A., Loshadkin D.V. Liquid crystal systems of cellulose and its derivatives // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2001, v. 365, iss. 1, pp. 313–321. DOI: 10.1080/10587250108025309
- [126] Geng Y., Seč D., Almeida P.L., Lavrentovich O.D., Žumer S., Godinho M.H. Liquid crystal necklaces: cholesteric drops threaded by thin cellulose fibres // *Soft Matter*, 2013, v. 9, iss. 33, pp. 7928–7933. DOI: 10.1039/C3SM50900A
- [127] Lan X., Jie X., Peng Y., Bin G. A Study of Cellulose Cholesteric Liquid Crystal Texture from Paper Pulp // *J. of East China Jiaotong University*, 2011, v. 5, pp. 71–76 <https://caod.oriprobe.com/order.htm?id=28907858>
- [128] Li C., Evans J., Wang N., Guo T., He S. Preparation and liquid crystal phase properties of discotic cellulose nanoparticles // *Cellulose*, 2019, v. 26, iss. 18, pp. 9543–9552. DOI: 10.1007/s10570-019-02773-7
- [129] Si-tong L.I.U., Da-wei Z., Guang-zhe P. Ultrasonic effect on lyotropic chiral nematic liquid crystal of cellulose nanocrystal // *Chinese J. of Liquid Crystal & Displays*, 2015, v. 30, iss. 2. DOI: 10.3788/YJYXS20153002.0229
- [130] Santos M.V., Tercjak A., Gutierrez J., Barud H.S., Napoli M., Nalin M., Ribeiro S.J. Optical sensor platform based on cellulose nanocrystals (CNC)-4'-(hexyloxy)-4-biphenylcarbonitrile (HOBC) bi-phase nematic liquid crystal composite films // *Carbohydrate polymers*, 2017, v. 168, pp. 346–355. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.03.078
- [131] Campbell C.E., Kattner U.R., Liu Z.K. The development of phase-based property data using the CALPHAD method and infrastructure needs // *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, 2014, v. 3, iss. 1, pp. 158–180. DOI: 10.1186/2193-9772-3-12
- [132] Kattner U.R. The CALPHAD method and its role in material and process development // *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineracao*, 2016, v. 13, iss. 1, p. 3. DOI: 10.4322/2176-1523.1059
- [133] Al-Ghoul M. Generalized hydrodynamics of reaction-diffusion systems and dissipative structures // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2004, v. 362, iss. 1821, pp. 1567–1581. DOI: 10.1098/rsta.2004.1396
- [134] Chi G., Xue C. An overview of hydrodynamic studies of mineralization Author links open overlay panel // *Geoscience Frontiers*, 2011, v. 2, iss. 3, pp. 423–438. DOI: 10.1016/j.gsf.2011.05.001
- [135] Rosu C., Manaila-Maximean D., Godinho M.H., Almeida P.L. Thermally stimulated depolarization currents and optical transmission on liquid crystal/cellulose derivative composite devices // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2003, v. 391, iss. 1, pp. 1–11. DOI: 10.1080/10587250216170
- [136] Maximean D.M., Bărar A., Ganea C.P., Almeida P.L., Dănilă O. Impedance spectroscopy and electro-optic switching times of a liquid crystal hydroxypropyl cellulose network composite // *Proc. SPIE*, 2018, v. 10977, p. 109770P. DOI: 10.1117/12.2326224
- [137] McMaster M., Liu F., Christopherson W., Gross R.A., Singer K. Switchable Liquid Crystal Composite Windows Using Bacterial Cellulose (BC) Mat Substrates // *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, v. 1, iss. 4, pp. 636–640. DOI: 10.1021/acsapm.9b00007
- [138] Shao Z., Li Y., Wang, W. Study on Synthesis and Properties of Cellulose Triacetate for Liquid Crystal Display // *Polymer Materials Science and Engineering*, 2007, v. 23, iss. 4, pp. 71–73, 77.
- [139] Maximean D.M., Rosu C., Almeida P., Kunduc S. Developments of cellulose based polymer dispersed liquid crystal devices // *Proc. ECLC*, 2009, p. 015.
- [140] Shimamura S., Hisakado Y., Nishikawa N. Glucose compound, cellulose composition, cellulose film, polarizing plate and liquid crystal display device: U.S. Patent, 8497003, 2013.
- [141] Vshivkov S.A., Rusinova B.V., Kudrevatyh N.V., Galjas A.G., Alekseeva M.S., Kuznecov D.K. Phase transitions of hydroxypropylcellulose liquid-crystalline solutions in magnetic field // *Polymer Science Series A*, 2006, v. 48, iss. 10, pp. 1115–1119. DOI: 10.1134/S0965545X06100142
- [142] Vshivkov S.A., Rusinova E.V. Phase and Structural Transformations of Liquid Crystal Polymer Systems in Mechanical Field // *Polymer Science Series A*, 2008, v. 50, iss. 2, pp. 135–141. DOI: 10.1134/S0965545X08020065
- [143] Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые и структурные превращения жидкокристаллических полимерных систем в механическом поле // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 2008. Т. 50. № 2. С. 237–244.

- Vshivkov S.A., Rusinova E.V. *Fazovye i strukturnye prevrashcheniya zhidkokristallicheskih polimernykh sistem v mekhanicheskom pole* [Phase and structural transformations of liquid-crystal polymer systems in a mechanical field]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [High-molecular compounds. Series A], 2008, v. 50, no. 2, pp. 237–244.
- [144] Вшивков С. А., Галяс А. Г. Фазовые жидкокристаллические переходы полимерных систем в магнитном поле // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология, 2008. Т. 51. № 5. С. 78–80.
Vshivkov S.A., Galyas A.G. *Fazovye zhidkokristallicheskie perekhody polimernykh sistem v magnitnom pole* [Phase liquid-crystal transitions of polymer systems in a magnetic field]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology], 2008, v. 51, no. 5, pp. 78–80.
- [145] Ribotta R., Joets A. Defects and interactions with the structures in ehd convection in nematic liquid crystals // *Cellular Structures in Instabilities*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1984, pp. 249–262. DOI: 10.1007/3-540-13879-X
- [146] Kleman M., Lavrentovich O.D., Friedel J. *Soft Matter Physics. An Introduction*. New York, NY: Springer, 2004, pp. 658. DOI: 10.1007/b97416
- [147] Horsthemke W., Lefever R. *Noise-Induced Transitions: Theory and Applications in Physics, Chemistry, and Biology*. Berlin: Springer-Verlag, 2002, p. 322. DOI: 10.1007/3-540-36852-3
- [148] Вшивков С.А., Галяс А.Г., Куценко Л.И., Тюкова И.С., Терзиян Т.В., Шепетун А.В. Самоорганизация макромолекул и фазовые жидкокристаллические переходы в растворах эфиров целлюлозы // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 2011. Т. 53. № 1. С. 3–8.
Vshivkov S.A., Galyas A.G., Kutsenko L.I., Tyukova I.S., Terziyan T.V., Shepetun A.V. *Samoorganizatsiya makromolekul i fazovye zhidkokristallicheskie perekhody v rastvorakh efirov tsellyulozy* [Self-organization of macromolecules and phase liquid-crystal transitions in solutions of cellulose ethers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [High-molecular compounds. Series A], 2011, v. 53, no. 1, pp. 3–8.
- [149] Vshivkov S.A., Galyas A.G. Mechanism of self-assembly of rigid-chain macromolecules of cellulose ethers in solutions // *Polymer Science Series A*, 2011, v. 53, iss. 11, pp. 1032–1039.
- [150] Gradov O.V., Gradova M.A. Synchronization of photochemical processes and photoinduced self-organization in dispersed semiconductors under optical pumping // *Proc. 3rd International Symposium «Molecular Photonics», 24–29 June 2012, Repino, Russia. St. Petersburg, 2012, p. 156.* DOI: 10.13140/RG.2.1.3935.9521.
- [151] Shibaev V.P., Bobrovsky A.Y. Liquid crystalline polymers: development trends and photocontrollable materials // *Russian Chemical Reviews*, 2017, v. 86, iss. 11, pp. 1024–1072.
- [152] Goto H., Akagi K. Optically active electrochromism of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) synthesized by electrochemical polymerization in lyotropic liquid crystal of hydroxypropyl cellulose/water: active control of optical activity // *Chemistry of Materials*, 2006, v. 18, iss. 2, pp. 255–262. DOI: 10.1021/cm050755a
- [153] Степанов Б.И. Основы спектроскопии отрицательных световых потоков. Минск: Изд-во Белорус. гос. ун-та им. В.И. Ленина, 1961. 123 с.
- Stepanov B.I. *Osnovy spektroskopii otritsatel'nykh svetovykh potokov* [Fundamentals of spectroscopy of negative light fluxes]. Minsk: Publishing House of the Belarusian State University, 1961, 123 p.
- [154] Ivanov-Omskii V.I., Matveev B.A. Negative luminescence and devices based on this phenomenon // *Semiconductors*, 2007, v. 41, iss. 3, pp. 247–258.
- [155] Klabunde K., Sergeev G. *Nanochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2013, p. 372. DOI: 10.1016/B978-0-444-51956-6.X5000-7
- [156] Khoshkava V., Kamal M.R. Effect of drying conditions on cellulose nanocrystal (CNC) agglomerate porosity and dispersibility in polymer nanocomposites // *Powder Technology*, 2014, v. 261, pp. 288–298. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.04.016
- [157] Shipovskaja A.B., Timofeeva G.N. Liquid crystalline state in the polysaccharide-mesophasogenic solvent system // *Engineering Physics J.*, 2006, v. 79, iss. 1, pp. 139–147.
- [158] Вшивков С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В., Сафронов А.П., Древалъ В.Е., Галяс А.Г. Термодинамика жидкокристаллических растворов гидроксипропилцеллюлозы в воде и этаноле // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 2007. Т. 49. № 5. С. 867–873.
Vshivkov S.A., Adamova L.V., Rusinova E.V., Safronov A.P., Dreval' V.E., Galyas A.G. *Termodinamika zhidkokristallicheskih rastvorov gidroksipropiltsellyulozy v vode i etanole* [Thermodynamics of liquid-crystalline solutions of hydroxypropyl cellulose in water and ethanol]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [High-molecular compounds. Series A], 2007, v. 49, no. 5, pp. 867–873.
- [159] Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые жидкокристаллические переходы в деформируемых системах гидроксипропилцеллюлоза этанол и гидроксипропилцеллюлоза уксусная кислота // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, 2007. Т. 49. № 9. С. 1741–1744
Vshivkov S.A., Rusinova E.V. *Fazovye zhidkokristallicheskie perekhody v deformiruemyykh sistemakh gidroksipropiltsellyuloza etanol i gidroksipropiltsellyuloza uksusnaya kislota* [Phase liquid crystal transitions in deformable systems hydroxypropyl cellulose ethanol and hydroxypropyl cellulose acetic acid]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B* [High Molecular Compounds. Series B], 2007, v. 49, no. 9, pp. 1741–1744
- [160] Кондрашина О.В., Артюхов В.Г., Сливкин А.И. Некоторые физико-химические свойства холестерической жидкокристаллической дисперсии, влияющие на ее способность к образованию металлорганических наночастиц // *Вестник Воронежского государственного университета. Сер.: Химия. Биология. Фармация*, 2012. № 1. С. 146–148.
Kondrashina O.V., Artyukhov V.G., Slivkin A.I. *Nekotorye fiziko-khimicheskie svoystva kholstericheskoy zhidkokristallicheskoj dispersii, vliyayushchie na ee sposobnost' k obrazovaniyu metallorganicheskikh nanochastits* [Some physical and chemical properties of cholesteric liquid crystal dispersion affecting its ability to form organometallic nanoparticles]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya* [Bulletin of the Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy], 2012, no. 1, pp. 146–148.
- [161] Ханчич О.А., Кузнецова С.А. Температурно-концентрационные условия образования жидкокристаллической фазы в простых и сложных эфирах

- целлюлозы в трифторуксусной кислоте // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2011. Т. 53. № 4. С. 547–552.
- Khanchich O.A., Kuznetsova S.A. *Temperaturno-kontsentratsionnye usloviya obrazovaniya zhidkokristallicheskoj fazy v prostykh i slozhnykh efrakh tsellyulozy v trifloruksusnoj kislyote* [Temperature-concentration conditions for the formation of a liquid-crystalline phase in cellulose ethers and esters in trifluoroacetic acid]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [High Molecular Compounds. Series A, 2011], v. 53, no. 4, pp. 547–552.
- [162] Вшивков С.А., Русина Е.В. Влияние природы компонентов на жидкокристаллические переходы в растворах эфиров целлюлозы // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2018. Т. 60. № 1. С. 66–75.
- Vshivkov S.A., Rusina E.V. *Vliyanie prirody komponentov na zhidkokristallicheskie perekhody v rastvorakh efirov tsellyulozy* [Influence of the nature of components on liquid-crystal transitions in solutions of cellulose ethers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [High Molecular Compounds. Series A], 2018, v. 60, no. 1, pp. 66–75.
- [163] Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. Жидкокристаллическое состояние ацетатов целлюлозы: от прошлого к настоящему. Опыт саратовской школы // Химические волокна, 2006. № 1. С. 13–17.
- Shipovskaya A.B., Timofeeva G.N. *Zhidkokristallichesкое sostoyanie atsetatov tsellyulozy: ot proshlogo k nastoyashchemu. Opyt saratovskoy shkoly* [Liquid-crystal state of cellulose acetates: from the past to the present. The experience of the Saratov school]. *Khimicheskie volokna* [Chemical fibers], 2006, no. 1, pp. 13–17.
- [164] Куличихин В.Г., Голова Л.К. Жидкокристаллическое состояние целлюлозы и ее производных // Химия древесины, 1985. № 3. С. 9–27.
- Kulichikhin V.G., Golova L.K. *Zhidkokristallichesкое sostoyanie tsellyulozy i ee proizvodnykh* [Liquid crystal state of cellulose and its derivatives]. *Khimiya drevesiny* [Chemistry of wood], 1985, no. 3, pp. 9–27.
- [165] Kalashnik A.T., Papkov S.P., Rudinskaya G.V., Milkova L.P. Liquid crystal state of cellulose // *Polymer Science USSR*, 1991, v. 33, iss. 1, pp. 107–112. DOI: 10.1016/0032-3950(91)90277-W
- [166] Konovalova L.Y., Negodyaeva G.S., Kalashnik A.T., Rudinskaya G.V., Mil'kova L.P., Pozhalkin N.S., Iovleva M. Sorption studies of hydrated cellulose fibre having a liquid-crystal structure // *Fibre Chemistry*, 1994, v. 26, iss. 3, pp. 170–173. DOI: 10.1007/BF00545628
- [167] Крестов Г.А., Мясоедова В.В., Алексеева О.В., Белов С.Ю. Жидкокристаллическое состояние целлюлозы и ее производных в неводных растворах // Докл. Академии наук СССР, 1987. Т. 293. № 1. С. 174–176.
- Krestov G.A., Myasoedova V.V., Alekseeva O.V., Belov S.Yu. *Zhidkokristallichesкое sostoyanie tsellyulozy i ee proizvodnykh v nevodnykh rastvorakh* [Liquid-crystal state of cellulose and its derivatives in non-aqueous solutions]. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1987, v. 293, no. 1, pp. 174–176.
- [168] Шиповская А.Б., Казмичева О.Ф., Тимофеева Г.Н. Оптическая активность системы ацетат целлюлозы-мезофазогенный растворитель при формировании лиотропной жидкокристаллической фазы // Биофизика, 2006. Т. 51. № 2. С. 256–266.
- Shipovskaya A.B., Kazmicheva O.F., Timofeeva G.N. *Opticheskaya aktivnost' sistemy atsetat tsellyulozy-mezofazogennyi rastvoritel' pri formirovani liotropnoy zhidkokristallicheskoj fazy* [Optical activity of the cellulose acetate-mesophaseogenic solvent system during the formation of a lyotropic liquid crystal phase]. *Biofizika* [Biophysics], 2006, v. 51, no. 2, pp. 256–266.
- [169] Гриншпан Д.Д., Третьякова С.М., Цыганкова Н.Г., Макаревич С.Е., Савицкая Т.А. Фазовые равновесия в системах Na-соль сульфата ацетата целлюлозы-вода-спирт и критерий реализации жидкокристаллического состояния // Журнал физической химии, 2005. Т. 79. № 11. С. 1948–1954.
- Grinshpan D.D., Tretyakova S.M., Tsygankova N.G., Makarevich S.E., Savitskaya T.A. *Fazovye равновесия в системах Na-соль сульфата ацетата целлюлозы-вода-спирт и критерий реализации жидкокристаллического состояния* // *Журнал физической химии*, 2005, T. 79, № 11, C. 1948–1954.
- [170] Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н., Гегель Н.О., Щеголев С.Ю. Фазовое разделение и жидкокристаллическое состояние триацетата целлюлозы в нитрометане // Инженерно-физический журнал, 2008. Т. 81. № 6. С. 1178–1187.
- Shipovskaya A.B., Timofeeva G.N., Gegel' N.O., Shchegolev S.Yu. *Fazovoe razdelenie i zhidkokristallichesкое sostoyanie triatsetata tsellyulozy v nitrometane* [Phase separation and liquid crystal state of cellulose triacetate in nitromethane]. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal* [Engineering Physics Journal], 2008, v. 6, pp. 1178–1187.
- [171] Садовой А.В., Шиповская А.Б., Названов В.Ф. Самоорганизация и электрооптические характеристики композита нематический жидкий кристалл-диацетат целлюлозы // Письма в Журнал технической физики, 2008. Т. 34. № 23. С. 15–20.
- Sadovoy A.V., Shipovskaya A.B., Nazvanov V.F. *Samoorganizatsiya i elektroopticheskie kharakteristiki kompozita nematicheskij zhidkiy kristall-diatsetat tsellyulozy* [Self-organization and electro-optical characteristics of the composite nematic liquid crystal-cellulose diacetate]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Letters to the Journal of Technical Physics], 2008, v. 34, no. 23, pp. 15–20.
- [172] Mewis J., Moldenaers P. Rheology of polymeric liquid crystals // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1996, v. 1, iss. 4, pp. 466–471.
- [173] Semsilar M., Tom J., Ladmiral V., Perrier S. Supramolecular hybrids of cellulose and synthetic polymers // *Polymer Chemistry*, 2012, v. 3, iss. 12, pp. 3266–3275. DOI: 10.1039/C2PY20385E
- [174] Lehn J.M. *Chemistry: Concepts and Perspectives* // Weinheim, Wiley WCH, 1995, pp. 281. DOI: 10.1002/3527607439
- [175] Куличихин В.Г., Макарова В.В., Толстых М.Ю., Васильев Г.Б. Фазовые равновесия в растворах производных целлюлозы и реологические свойства растворов в разных фазовых состояниях // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2010. Т. 52. № 11. С. 2001–2013.
- Kulichikhin V.G., Makarova V.V., Tolstykh M.Yu., Vasil'ev G.B. *Fazovye равновесия в растворах производных целлюлозы и реологические свойства растворов в разных фазовых состояниях* // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 2010, T. 52, № 11, C. 2001–2013.

- [176] Куличихин В.Г., Макарова В.В., Толстых М.Ю., Picken S.J., Mendes E. Эволюция структуры при течении жидкокристаллических растворов гидрокси-пропилцеллюлозы и нанокмозитов на их основе // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2011. Т. 53. № 9. С. 1494–1512.
Kulichikhin V.G., Makarova V.V., Tolstykh M.Yu., Picken S.J., Mendes E. *Evolutsiya struktury pri techenii zhidkokristallicheskih rastvorov gidroksipropilsellyulozy i nanokompozitov na ikh osnove* [Structural evolution during the flow of liquid-crystalline solutions of hydroxypropylcellulose and nanocomposites based on them]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [High-molecular compounds. Series A], 2011, v. 53, no. 9, pp. 1494–1512.
- [177] Алексеева О.В., Мясоедова В.В., Крестов Г.А. Реологические свойства системы целлюлоза-трифторуксусная кислота-хлороформ в жидкокристаллическом состоянии // Журнал физической химии, 1986. Т. 60. № 10. С. 2441–2445.
Aleksееva O.V., Myasoedova V.V., Krestov G.A. *Reologicheskie svoystva sistemy tsellyuloza-trifloroksusnaya kislota-khloroform v zhidkokristallicheskom sostoyanii* [Rheological properties of the cellulose-trifluoroacetic acid-chloroform system in the liquid crystal state]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1986, v. 60, no. 10, pp. 2441–2445.
- [178] Laszkiewicz B. Liquid crystal phenomena in cellulose-NMMO-H₂O system // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2000, v. 353, iss. 1, pp. 127–131. DOI: 10.1080/10587250008025653
- [179] Araki J., Kuga S. Effect of trace electrolyte on liquid crystal type of cellulose microcrystals // *Langmuir*, 2001, v. 17, iss. 15, pp. 4493–4496. DOI: 10.1021/la0102455
- [180] Schroeder M. *Fractals, Chaos, Power Laws: Minutes from an Infinite Paradise*. New York: W.H. Freeman, 1992, 429 p
- [181] Mitchell G.R., Guo W., Davis F.J. Liquid crystal elastomers based upon cellulose derivatives // *Polymer*, 1992, v. 33, iss. 1, pp. 68–74. DOI: 10.1016/0032-3861(92)90561-A
- [182] Bae J.W., Sohn E. H., Kang H. Liquid Crystal Alignment Behavior on Rubbed Films of Cellulose Acetate // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2016, v. 626, iss. 1, pp. 215–221. DOI: 10.1080/15421406.2015.1106886
- [183] Lavrentovich O.D. Prepatterned liquid crystal elastomers as a step toward artificial morphogenesis // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, v. 115, iss. 28, pp. 7171–7173. DOI: 10.1073/pnas.1809083115
- [184] Suto S., Ito R., Karasawa M. Die swell of lyotropic liquid crystal: hydroxypropyl cellulose/water system // *Polymer communications (Guildford)*, 1985, v. 26, iss. 11, pp. 335–336. DOI: 10.1002/app.1989.070370312
- [185] Suto S., Yoshida S. Die swell of liquid crystal-forming solutions of hydroxypropyl cellulose through a long capillary die // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 1995, v. 226, iss. 1, pp. 89–99. DOI: 10.1002/apmc.1995.052260109
- [186] Geng Y., Almeida P.L., Feio G.M., Figueirinhas J.L., Godinho M.H. Water-based cellulose liquid crystal system investigated by rheo-NMR // *Macromolecules*, 2013, v. 46, iss. 11, pp. 4296–4302. DOI: 10.1021/ma400601b
- [187] Echeverria C., Almeida P.L., Feio G., Figueirinhas J.L., Rey A.D., Godinho M.H. Rheo-NMR study of water-based cellulose liquid crystal system at high shear rates // *Polymer*, 2015, v. 65, pp. 18–25. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.03.050
- [188] Dong R.Y. NMR of cellulose nanocrystals, mesoporous media, and liquid crystal assemblies // *Liquid Crystals*, 2020, v. 47, iss. 13, pp. 1911–1925. DOI: 10.1080/02678292.2019.1613686
- [189] Rauch E.M., Millonas M.M. The role of trans-membrane signal transduction in Turing-type cellular pattern formation // *J. of theoretical biology*, 2004, v. 226, iss. 4, pp. 401–407. DOI: 10.1016/j.jtbi.2003.09.018
- [190] Fendler J.H. (ed.). *Membrane-mimetic approach to advanced materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. DOI: 10.1007/BFb0020989
- [191] Tu M., Han W., Zeng R., Best S.M., Cameron R.E. A study of surface morphology and phase separation of polymer/cellulose liquid crystal composite membranes // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, v. 407, pp. 126–132. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.05.019
- [192] Han W., Tu M., Zeng R., Zhao J., Zhou C. Preparation, characterization and cytocompatibility of polyurethane/cellulose based liquid crystal composite membranes // *Carbohydrate polymers*, 2012, v. 90, iss. 3, pp. 1353–1361. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.07.004
- [193] Hong Y.K., Cho B.H. Membrane from Liquid Crystal Composite of Cellulose Acetate and Poly (4-vinyl pyridine) // *Textile Coloration and Finishing*, 1991, v. 3, iss. 2, pp. 43–48.
- [194] Chen L., Li X.G., Wang N.C. Structure and oxygen permselectivity of ethyl cellulose/liquid crystal composite membranes // *Polymeric Materials Science & Engineering, (Chinese)*, 1993, v. 9, pp. 103.
- [195] Dinarvand R., Khodaverdi E., Atyabi F., Erfan M. Thermoresponsive drug delivery using liquid crystal-embedded cellulose nitrate membranes // *Drug Delivery*, 2006, v. 13, iss. 5, pp. 345–350. DOI: 10.1080/10717540500394729
- [196] Atyabi F., Khodaverdi E., Dinarvand R. Temperature modulated drug permeation through liquid crystal embedded cellulose membranes // *International J. of Pharmaceutics*, 2007, v. 339, iss. 1–2, pp. 213–221. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2007.03.004
- [197] Sakaguchi H., Iida T., Saito S., Fukui Y. Color responses of cholesteric liquid-crystal ethyl cellulose composite membranes exposed to fatty-acids and amines // *Chemical Senses*, 1984, v. 9, iss. 1, pp. 82–82.
- [198] Prigogine I. *From being to becoming: time and complexity in the physical sciences*. San Francisco, Freeman and Company, 1981, p. 272.
- [199] Zhang Y., Wan X., Mo M., Li D. Preparation of cellulose nanocrystal film and cholesteric liquid crystal pattern // *J. of Forestry Engineering*, 2017, v. 2, iss. 4, pp. 103–108.
- [200] Li X.G., Huang M.R., Hu L., Lin G., Yang P.C. Cellulose derivative and liquid crystal blend membranes for oxygen enrichment // *European Polymer J.*, 1999, v. 35, iss. 1, pp. 157–166. DOI: 10.1016/S0014-3057(98)00088-3
- [201] Zhao J.P., Zeng R., Zhao J.H., Tu M., Wu H., Zha Z., Zhang J. Study on the blood anticoagulation of heparin-functionalized hydroxypropyl cellulose liquid crystal // *Gongneng Cailiao (J. of Functional Materials)*, 2014, v. 45, iss. 8, pp. 08092–08096. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2014.08.020
- [202] Huang Y., Luo X., Ma D. Effect of the Molecular Weight of Polycaprolactone on the Lyotropic Liquid Crystal Textures of Polycaprolactone / Ethyl Cellulose Blends // *J. of Functional Polymers*, 2001, v. 14, iss. 1, pp. 49–52.

- [203] Gong L., Zeng R., Ye J.Y., Tu M., Zhao J.H., Zhou C.R. Synthesis and characterization of hydroxypropyl cellulose propionate (PPC) liquid crystal and protein adsorption of PPC/PVC blend films // *Gongneng Cailiao* (J. of Functional Materials), 2010, v. 8, pp. 1398–1401.
- [204] Eguchi N., Kawabata K., Goto H. Synthesis of electro-optically active polymer composite of poly [2, 2'-bis (3, 4-ethylenedioxythiophene)-alt-fluorene]/hydroxypropyl cellulose showing liquid crystal structure // *Express Polymer Letters*, 2017, v. 11, iss. 10, pp. 846–851 DOI: 10.3144/expresspolymlett.2017.80
- [205] Vshivkov S.A., Rusinova E.V. Liquid crystal phase transitions and rheological properties of cellulose ethers // *Russian J. of Applied Chemistry*, 2011, v. 84, iss. 10, pp. 1830–1835. DOI: 10.1134/S1070427211100260
- [206] Shipovskaya A.B., Timofeeva G.N., Gegel N.O., Shchegolev S.Y. Phase separation and liquid-crystal state of cellulose triacetate in nitromethane // *J. of Engineering Physics and Thermophysics*, 2008, v. 81, iss. 6, pp. 1222–1231. DOI: 10.1007/s10891-009-0141-9
- [207] Yim C.T., Gilson D.F.R., Kondo T., Gray D.G. Order parameters and side-chain conformation in ethyl cellulose/chloroform liquid crystal phases // *Macromolecules*, 1992, v. 25, iss. 13, pp. 3377–3380. DOI: 10.1021/ma00039a010
- [208] Lirova B.I., Lyutikova E.A. Formation of the liquid crystal state of cellulose diacetate in nitromethane vapor: A fourier IR study // *Russian J. of Applied Chemistry*, 2012, v. 85, iss. 10, pp. 1617–1621. DOI: 10.1134/S1070427212100242
- [209] Honorato-Rios C., Kuhnhold A., Bruckner J.R., Dannert R., Schilling T., Lagerwall J.P. Equilibrium liquid crystal phase diagrams and detection of kinetic arrest in cellulose nanocrystal suspensions // *Frontiers in Materials*, 2016, pp. 21. DOI: 10.3389/fmats.2016.00021
- [210] Rosantsev E.G., Khanchich O.A., Loshadkin D.V. Fractal Geometry of Polymeric Liquid-Crystal System Formation in Cellulose Derivatives // *Russian Polymer News*, 2001, v. 6, pp. 33–37.
- [211] Khanchich O.A., Loshadkin D.V. Liquid-Crystal Phase Formation in Concentrated Cellulose Solutions // *Russian Polymer News*, 2001, v. 6, pp. 8–12.
- [212] Liu D., Li J., Sun F., Xiao R., Guo Y., Song J. Liquid crystal microphase separation of cellulose nanocrystals in wet-spun PVA composite fibers // *RSC Advances*, 2014, v. 4, iss. 58, pp. 30784–30789. DOI: 10.1039/C4RA04063E
- [213] Reis D., Vian B., Chanzy H., Roland J.C. Liquid crystal-type assembly of native cellulose-glucuronoxylans extracted from plant cell wall // *Biology of the Cell*, 1991, v. 73, iss. 2–3, pp. 173–178. DOI: 10.1016/0248-4900(91)90100-2
- [214] Sadovoy A.V., Shipovskaya A.B., Nazvanov V.F. Self-organization and electrooptical characteristics of a nematic liquid crystal-cellulose diacetate composite // *Technical Physics Letters*, 2008, v. 34, iss. 12, pp. 1002–1004. DOI: 10.1134/S1063785008120031
- [215] Sadovoy A.V., Shipovskaya A.B. Transmission and small-angle scattering of light by nematic liquid crystal-cellulose diacetate composite with self-organized structure // *Technical Physics Letters*, 2010, v. 36, iss. 12, pp. 1150–1153. DOI: 10.1134/S1063785010120254
- [216] Lagerwall J.P., Schütz C., Salajkova M., Noh J., Hyun Park J., Scalia G., Bergström L. Cellulose nanocrystal-based materials: from liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films // *NPG Asia Materials*, 2014, v. 6, iss. 1, p. 80. DOI: 10.1038/am.2013.69
- [217] Han Y., Bizmark N., Abukhdeir N.M., Ioannidis M.A. Dynamics of ethyl cellulose nanoparticle self-assembly at the interface of a nematic liquid crystal droplet // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, v. 19, iss. 36, pp. 24955–24960. DOI: 10.1039/C7CP04421F
- [218] Lochhead R.Y., Welch C.F. Effect of hydrophobically-modified hydroxy ethyl cellulose on the phase morphology and rheology of a model surfactant mesophase system in the liquid crystal regime // *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2001, v. 222, pp. U377
- [219] Matsumori M., Takahashi A., Tomioka Y., Hikima T., Takata M., Kajitani T., Fukushima T. Photoalignment of an azobenzene-based chromonic liquid crystal dispersed in triacetyl cellulose: single-layer alignment films with an exceptionally high order parameter // *ACS applied materials & interfaces*, 2015, v. 7, iss. 21, pp. 11074–11078. DOI: 10.1021/acsami.5b02577
- [220] Song W., Liu D., Prempeh N., Song R. Fiber alignment and liquid crystal orientation of cellulose nanocrystals in the electrospun nanofibrous mats // *Biomacromolecules*, 2017, v. 18, iss. 10, pp. 3273–3279. DOI: 10.1021/acs.biomac.7b00927
- [221] Shipovskaya A.B., Gegel N.O., Timofeeva G.N. Orientation processes in cellulose acetate under the action of dimethyl sulfoxide vapor // *Russian J. of Applied Chemistry*, 2008, v. 81, iss. 6, pp. 1052–1056. DOI: 10.1134/S1070427208060256
- [222] Gradov O.V., Gradova M.A. Microwave-Induced Self-Organization of Liophilic Colloids During Enhanced Hydrolytic Polymerization // *2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)*. IEEE, 2020, pp. 932–936. DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9242115
- [223] Praisner T.J., Sabatino D.R., Smith C.R. Simultaneously combined liquid crystal surface heat transfer and PIV flow-field measurements // *Experiments in Fluids*, 2001, v. 30, iss. 1, pp. 1–10. DOI: 10.1007/s003480000136
- [224] Efstratiou M., Christy J., Sefiane K. Crystallization-driven flows within evaporating aqueous saline droplets // *Langmuir*, 2020, v. 36, iss. 18, pp. 4995–5002. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00576
- [225] Facchine E., Jin S., Spontak R., Rojas O., Khan S., Team S. K. Liquid crystal ordering transition and colloidal interactions of cellulose nanocrystals (CNCs) // *APS March Meeting Abstracts*, 2018, v. 2018, pp. E57.006.
- [226] Xu Y., Atrens A., Stokes J.R. A review of nanocrystalline cellulose suspensions: Rheology, liquid crystal ordering and colloidal phase behaviour // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, v. 275, p. 102076. DOI: 10.1016/j.cis.2019.102076
- [227] Wissler J.H. Bioreactors with laminar and defined gradient hydrodynamics: hydraulic culture of cells for assessment of effectors controlling regenerative tissue morphogenesis in wound healing // *Protides of the Biological Fluids*. Elsevier, 1985, v. 33, pp. 643–650. DOI: 10.1016/B978-0-08-033215-4.50158-8
- [228] Bolkhovitinov A.S. Hydrodynamic Engineering Approaches for Modeling of the Surface Cell Morphogenesis as Applications of Rosen's Optimality Theory // *J. of Medical and Bioengineering*, 2013, v. 2, iss. 4, pp. 279–289. DOI: 10.12720/jomb.2.4.279-289
- [229] Diewald U., Preusser T., Rumpf M. Anisotropic diffusion in vector field visualization on euclidean domains and surfaces // *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics*, 2000, v. 6, iss. 2, pp. 139–149. DOI: 10.1109/2945.856995

- [230] Gradov O.V., Orehov T.K. Computer-assisted SPIM-like methods (SPIM, mSPIM, MuViSPIM & PIV/LDV/LDA/LDF based on SPIM-like setups) as novel tools for dynamic analysis of supercritical fluid fluxes and oriented complex fluids with soft matter structures // *Computational Nanotechnology*, 2018, iss. 4, pp. 17–24.
- [231] Filip D., Costa I., Figueirinhas J.L., Godinho M.H. Strain-induced matrix and droplets anisotropic deformation in liquid crystalline cellulose dispersed liquid crystal films // *Composite Interfaces*, 2006, v. 13, iss. 4–6, pp. 477–486. DOI: 10.1163/156855406777408539
- [232] Lista M., Orentas E., Areephong J., Charbonnaz P., Wilson A., Zhao Y., Matile S. Self-organizing surface-initiated polymerization, templated self-sorting and templated stack exchange: synthetic methods to build complex systems // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2013, v. 11, iss. 11, pp. 1754–1765. DOI: 10.1039/C3OB27303B
- [233] Perekrestov V.I., Davydenko T.O. Role of interdependence dissipative and conservative self-organization in obtaining low-dimensional 3D-systems // 22nd International Crimean Conf. «Microwave & Telecommunication Technology», 10–14 Sept. 2012. IEEE, 2012, pp. 667–668.
- [234] Giese M., Blusch L.K., Khan M.K., MacLachlan M.J. Functional materials from cellulose-derived liquid-crystal templates // *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, v. 54, iss. 10, pp. 2888–2910. DOI: 10.1002/anie.201407141
- [235] Risteen B.E., Blake A., McBride M.A., Rosu C., Park J.O., Srinivasarao M., Reichmanis E. Enhanced alignment of water-soluble polythiophene using cellulose nanocrystals as a liquid crystal template // *Biomacromolecules*, 2017, v. 18, iss. 5, pp. 1556–1562. DOI: 10.1021/acs.biomac.7b00121
- [236] Kashyap S., Saxena S.K., Gupta S.J., Mahajan J. Thermal behavior of nano cellulose doped polymer dispersed liquid crystal (PDLC) // *AIP Conference Proceedings*, 2016, v. 1728, iss. 1, p. 020632. DOI: 10.1063/1.4946683
- [237] Ishizaki T., Uenuma S., Furumi S. Thermotropic properties of cholesteric liquid crystal from hydroxypropyl cellulose mixed esters // *Kobunshi Ronbunshu*, 2015, v. 72, iss. 12, pp. 737–745. DOI: 10.1295/koron.2015-0029
- [238] Qin W., Li Z., Li J., Zhang L., Liu R., Liu H. Synthesis and characterization of azobenzene hydroxypropyl cellulose with photochromic and thermotropic liquid crystal properties // *Cellulose*, 2015, v. 22, iss. 1, pp. 203–214. DOI: 10.1007/s10570-014-0479-9
- [239] Huang X., Wang N., Wang W., Zhang H., Mo Z. Studies on the Blends of Thermotropic Liquid Crystal Polymer Ethyl Cellulose and Nylon-1010 // *Acta Polymerica Sinica*, 1995, pp. 709–712.
- [240] Ruan W.H., Shen J.W., Li B.Q. Studies on nucleation of cellulose aromatic ester thermotropic liquid crystal on polyethylene terephthalate // *Chemical J. of Chinese Universities – Chinese*, 1998, v. 19, iss. 3, pp. 469–471.
- [241] Roşu C., Mănăilă-Maximean D., Godinho H.M., Almeida L.P. Thermally stimulated depolarization currents and optical transmission measurements on liquid crystal/cellulose derivative composite devices // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002, v. 391, pp. 1–11. DOI: 10.1080/10587250216170
- [242] Lin S.Y., Chen K.S., Lin Y.Y. Thermo-responsive function of liquid crystal-embedded cellulose nitrate membrane influenced by the pore size of membrane // *Pharmaceutical and Pharmacological Letters*, 1995, v. 5, iss. 4, pp. 159–161.
- [243] Yousefi A., Khodaverdi E., Atyabi F., Dinarvand R. Thermosensitive drug permeation through liquid crystal-embedded cellulose nitrate membranes // *PDA J. of Pharmaceutical Science and Technology*, 2010, v. 64, iss. 1, pp. 54–62.
- [244] Wang F., Han L., Wang H., Ma C., Liu L., Wang J., Li J., Huang Z. Study on preparation and thermal conductivity of liquid crystal epoxy resin filled with nano-cellulose / BNNSs // *Proc. 2nd International Conf. on Electrical Materials and Power Equipment (ICEMPE)*. Guangzhou, China, 2019, pp. 321–324. DOI: 10.1109/ICEMPE.2019.8727321
- [245] Dong Y.M., Zhao Y.Q., Zeng E.M., Yang L.L., Ge Q., Hu X.L. A Dendronized Cellulose Derivative and Its Thermotropic Liquid Crystal and Lyotropic Cholesteric Liquid Crystal Behaviors // *Advanced Materials Research*, 2011, v. 239, pp. 2620–2623. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.239-242.2620
- [246] Violi A., Izvekov S., Voth G.A. Carbonaceous nanoparticle self-assembly in combustion // *Proc. 4th Joint Meeting of the US Sections of the Combustion Institute*. Pittsburg, USA, 2005. URL: <https://cutt.us/ECfOD>
- [247] Saha B., Shindo S., Irle S., Morokuma K. Quantum chemical molecular dynamics simulations of dynamic fullerene self-assembly in benzene combustion // *ACS Nano*, 2009, v. 3, iss. 8, pp. 2241–2257. DOI: 10.1021/nn900494s
- [248] Thiruvengadathan R., Staley C., Geeson J.M., Chung S., Raymond K.E., Gangopadhyay K., Gangopadhyay S. Enhanced Combustion Characteristics of Bismuth Trioxide-Aluminum Nanocomposites Prepared through Graphene Oxide Directed Self-Assembly // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, v. 40, iss. 5, pp. 729–734. DOI: 10.1002/prep.201400238
- [249] Malchi J.Y. Combustion and self-assembly of nanoenergetic materials. PhD Thesis. The Pennsylvania State University, 2008.
- [250] Francis W. Coal, its formation and composition. New York: St. Martin's Press, 1954, p. 567.
- [251] Linlin D., Wei L., Jun C., Ban L., Shouxin L. Formation, tuning and application of chiral nematic liquid crystal phase based on nanocrystalline cellulose // *Progress in Chemistry*, 2015, v. 27, iss. 7, pp. 861–869. DOI: 10.7536/PC141239
- [252] Rimmer S.M., Yoksoulian L.E., Hower J.C. Anatomy of an intruded coal, I: Effect of contact metamorphism on whole-coal geochemistry, Springfield (No. 5) (Pennsylvanian) coal, Illinois Basin // *International J. of Coal Geology*, 2009, v. 79, iss. 3, pp. 74–82. DOI: 10.1016/j.coal.2009.06.002
- [253] Yoksoulian L.E., Rimmer S.M., Rowe H.D. Anatomy of an intruded coal, II: effect of contact metamorphism on organic $\delta^{13}C$ and implications for the release of thermogenic methane, Springfield (No. 5) Coal, Illinois Basin // *International J. of Coal Geology*, 2016, v. 158, pp. 129–136. DOI: 10.1016/j.coal.2016.03.009
- [254] Xiaoming L.I., Daiyong C.A.O., Demin L.I.U. Structure of different types of coal metamorphism by HTEM // *Mining Science and Technology (China)*, 2010, v. 20, iss. 6, pp. 835–838. DOI: 10.1016/S1674-5264(09)60291-X
- [255] Pan J., Lv M., Bai H., Hou Q., Li M., Wang Z. Effects of metamorphism and deformation on the coal macromolecular structure by laser Raman spectroscopy // *Energy & Fuels*, 2017, v. 31, iss. 2, pp. 1136–1146. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02176
- [256] Hower J.C., Davis A. Application of vitrinite reflectance anisotropy in the evaluation of coal metamorphism // *Geological Society of America Bulletin*, 1981, v. 92, iss. 6, pp. 350–366. DOI: 10.1130/SPE153-p95

- [257] Thompson R.R., Benedict L.G. Vitrinite reflectance as an indicator of coal metamorphism for cokemaking // *Geol. Soc. Am., Spec. Pap.*, 1974, v. 153, pp. 95–108.
- [258] Sen J. Fine structure in degraded, ancient and buried wood, and other fossilized plant derivatives // *The Botanical Review*, 1956, v. 22, iss. 6, pp. 343–374. DOI: 10.1007/BF02860822
- [259] Rials T.G., Glasser W.G. Multiphase materials with lignin: 5. Effect of lignin structure on hydroxypropyl cellulose blend morphology // *Polymer*, 1990, v. 31, iss. 7, pp. 1333–1338. DOI: 10.1016/0032-3861(90)90226-O
- [260] Rials T.G., Glasser W.G. Multiphase materials with lignin. IV. Blends of hydroxypropyl cellulose with lignin // *J. of Applied Polymer science*, 1989, v. 37, iss. 8, pp. 2399–2415. DOI: 10.1002/APP.1989.070370827
- [261] Rials T.G., Glasser W.G. Multiphase materials with lignin. VI. Effect of cellulose derivative structure on blend morphology with lignin // *Wood and fiber science*, 1989, v. 21, iss. 1, pp. 80–90.
- [262] Antoshchenko M., Tarasov V., Zakharova O., Zolotarova O., Petrov A. Analysis of metamorphism and tendency of black coals to spontaneous combustion // *Technology Audit and Production Reserves*, 2019, v. 6, iss. 1, pp. 18–25. DOI: 10.15587/2312-8372.2019.191902
- [263] Kaneko T., Kaneko D., Wang S. High-performance lignin-mimetic polyesters // *Plant Biotechnology*, 2010, v. 27, iss. 3, pp. 243–250. DOI: 10.5511/plantbiotechnology.27.243
- [264] Davé V., Prasad A., Marand H., Glasser W.G. Molecular organization of lignin during carbonization // *Polymer*, 1993, v. 34, iss. 15, pp. 3144–3154. DOI: 10.1016/0032-3861(93)90382-K
- [265] Belousova O.A., Pavlovich O.N. Study of separation of the absorptive fraction of coal tar as polyazeotropic mixture // *Coke and Chemistry*, 2011, v. 54, iss. 8, pp. 297–298. DOI: 10.3103/S1068364X11080035
- [266] Markova K., Vladimirov V., Vuchev V. Autoxidation processes during the genesis of low rank coal lithotypes // *Oxidation Communications*, 2006, v. 29, iss. 2, p. 454.
- [267] Zhu C., Xu F., Chen C. Study on thermal evolution and coal metamorphism of the Longfan coal series in Nanton mining area // *Zhongguo Kuangye Daxue Xuebao (J. of China University of Mining and Technology)*, 1996, v. 25, iss. 4, pp. 38–44.
- [268] Kanana Y.F., Matveyev A.K. Temperature and geologic time in the regional metamorphism of coal // *International Geology Review*, 1989, v. 31, iss. 3, pp. 258–261. DOI: 10.1080/00206818909465878
- [269] Yang Q., Tang D.Z. Effect of coal metamorphism on methane content and permeability of coal in North China // *Earth Science – J. of China University of Geoscience*, 2000, v. 25, iss. 3, pp. 273–278.
- [270] Dudzińska A., Żyła M., Cygankiewicz J. Influence of The Metamorphism Grade and Porosity of Hard Coal on Sorption and Desorption of Propane (Wpływ Stopnia Metamorfizmu I Porowatości Węgla Kamiennych Na Sorpcję I Desorpcję Propanu) // *Archives of Mining Sciences*, 2013, v. 58, iss. 3, pp. 867–879. DOI: 10.2478/amsc-2013-0060
- [271] Castano J.R. Application of coal petrographic methods in relating level of organic metamorphism to generation of petroleum // *AAPG Bulletin*, 1973, v. 57, iss. 4, pp. 772–773. DOI: 10.1306/819A435E-16C5-11D7-8645000102C1865D
- [272] Hood A., Gutjahr C.C.M., Heacock R.L. Organic metamorphism and the generation of petroleum // *AAPG bulletin*, 1975, v. 59, iss. 6, pp. 986–996. DOI: 10.1306/83D91F06-16C7-11D7-8645000102C1865D
- [273] Sheta S., Afgan M.S., Hou Z., Yao S. C., Zhang L., Li Z., Wang Z. Coal analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a tutorial review // *J. of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, v. 34, iss. 6, pp. 1047–1082. DOI: 10.1039/C9JA00016J
- [274] John R.C. Slag, gas, and deposit thermochemistry in a coal gasifier // *J. of the Electrochemical Society*, 1986, v. 133, iss. 1, p. 205. DOI: 10.1149/1.2108525
- [275] Teng T., Wang J.G., Gao F., Ju Y. Complex thermal coal-gas interactions in heat injection enhanced CBM recovery // *J. of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, v. 34, pp. 1174–1190. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.07.074
- [276] Drossel B., Schwabl F. Self organization in a forest-fire model // *Fractals*, 1993, v. 1, iss. 4, pp. 1022–1029. DOI: 10.1142/S0218348X93001118
- [277] Scholl A.E., Taylor A.H. Fire regimes, forest change, and self-organization in an old-growth mixed-conifer forest, Yosemite National Park, USA // *Ecological Applications*, 2010, v. 20, iss. 2, pp. 362–380. DOI: 10.1890/08-2324.1
- [278] Tzamtzis N., Pappa A., Statheropoulos M., Fasseas C. Effects of fire retardants on the pyrolysis of *Pinus halepensis* needles using microscopic techniques // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002, v. 63, iss. 1, pp. 147–156. DOI: 10.1016/S0165-2370(01)00147-4
- [279] Liodakis S., Vorisis D., Agiovlasis I.P. Testing the retardancy effect of various inorganic chemicals on smoldering combustion of *Pinus halepensis* needles // *Thermochimica Acta*, 2006, v. 444, iss. 2, pp. 157–165. DOI: 10.1016/j.tca.2006.03.010
- [280] Pappa A., Mikedi K., Tzamtzis N., Statheropoulos M. TG-MS analysis for studying the effects of fire retardants on the pyrolysis of pine-needles and their components // *J. of thermal analysis and calorimetry*, 2006, v. 84, iss. 3, pp. 655–661. DOI: 10.1007/s10973-005-7201-y
- [281] Liodakis S., Katsigiannis G., Lymperopoulou T. Ash properties of *Pinus halepensis* needles treated with diammonium phosphate // *Thermochimica Acta*, 2007, v. 453, iss. 2, pp. 136–146. DOI: 10.1016/j.tca.2006.11.022
- [282] Agueda A., Liodakis S., Pastor E., Planas E. Characterization of the thermal degradation and heat of combustion of *Pinus halepensis* needles treated with ammonium-polyphosphate-based retardants // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, v. 98, iss. 1, pp. 235–243. DOI: 10.1007/s10973-009-0134-0
- [283] Liodakis S., Tsapara V., Agiovlasis I. P., Vorisis D. Thermal analysis of *Pinus sylvestris* L. wood samples treated with a new gel-mineral mixture of short- and long-term fire retardants // *Thermochimica Acta*, 2013, v. 568, pp. 156–160. DOI: 10.1016/j.tca.2013.06.011
- [284] Godinho M.H., Canejo J.P., Feio G., Terentjev E.M. Self-winding of helices in plant tendrils and cellulose liquid crystal fibers // *Soft Matter*, 2010, v. 6, iss. 23, pp. 5965–5970. DOI: 10.1039/C0SM00427H
- [285] Geng Y., Almeida P.L., Fernandes S.N., Cheng C., Palfy-Muhoray P., Godinho M.H. A cellulose liquid crystal motor: a steam engine of the second kind // *Scientific Reports*, 2013, v. 3, iss. 1, pp. 1–5. DOI: 10.1038/srep01028
- [286] Gilman J.W., Kashiwagi T., Lichtenhan J.D. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach // *SAMPE Journ.*, 1997, v. 33, pp. 40–46.
- [287] Lipska A.E. Isothermal degradation of untreated and fire retardant treated cellulose AT 350C. Naval Radiological Defense Lab San Francisco Calif, 1967, URL: <https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD0658717>
- [288] Garba B., Eboatu A.N., Atta-Elmannan M.A. Note: Effect of flame retardant treatment on energy of

- pyrolysis/combustion of wood cellulose // *Fire and Materials*, 1994, v. 18, iss. 6, pp. 381–383.
DOI: 10.1002/fam.810180605
- [289] Dollimore D., Hoath J. The fire retardant behavior of various chlorides on cellulose // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1997, v. 49, iss. 2, pp. 649–656.
DOI: 10.1007/BF01996747
- [290] Rol F., Belgacem N., Meyer V., Petit-Conil M., Bras J. Production of fire-retardant phosphorylated cellulose fibrils by twin-screw extrusion with low energy consumption // *Cellulose*, 2019, v. 26, iss. 9, pp. 5635–5651. DOI: 10.1007/s10570-019-02447-4
- [291] Ghanadpour M. Cellulose-based fire retardant material // *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2014, v. 247, p. 247.
- [292] Cheng B.W. Study on properties and mechanism of eco-friendly fire-retardant cellulose // *Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology*, 2005, v. 25, iss. 1, pp. 1–3.
- [293] Zheng C., Li D., Ek M. Bio-based fire retardant and its application in cellulose-based thermal insulation materials // *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. American Chemical Society (ACS), 2018, v. 255, URL: <https://cutt.us/yJXYk>
- [294] Gao M., Yan Y. Q. Fire Retardant Cellulose Characterized by Thermal Degradation Behavior // *Advanced Materials Research*, 2011, v. 197, pp. 631–634.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.197-198.631
- [295] Liu A., Berglund L.A. Fire-retardant and ductile clay nanopaper biocomposites based on montmorillonite in matrix of cellulose nanofibers and carboxymethyl cellulose // *European Polymer J.*, 2013, v. 49, iss. 4, pp. 940–949.
- [296] Medina L., Carosio F., Berglund L. Mechanically strong and fire-retardant nanocomposite aerogels based on cellulose nanofibers and montmorillonite clay // *Abstract of Papers of the American Chemical Society*, 2016, v. 252, URL: <https://cutt.us/6WDHN>
- [297] Sahoo P.K., Jena D.K. Synthesis and study of mechanical and fire retardant properties of (carboxymethyl cellulose-g-polyacrylonitrile) / Montmorillonite biodegradable nanocomposite // *J. of Polymer Research*, 2018, v. 25, iss. 12, pp. 1–10. DOI: 10.1007/s10965-018-1659-3
- [298] Castro D.O., Karim Z., Medina L., Häggström J.O., Carosio F., Svedberg A., Berglund L.A. The use of a pilot-scale continuous paper process for fire retardant cellulose-kaolinite nanocomposites // *Composites Science and Technology*, 2018, v. 162, pp. 215–224.
DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.04.032
- [299] Liu P., Dai J., Jia H., Wang S. A Study on the Properties of Nano-SiO₂ / Cellulose Fire-retardant Membranes // *Advanced Textile Technology*, 2010, v. 3, URL: <https://cutt.us/TRdF1>
- [300] Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. АН СССР, 1955. С. 671.
Chukhrov F.V. *Kolloidy v zemnoy kore* [Colloids in the earth's crust]. AN SSSR, 1955, p. 671.
- [301] Perel'man A.I. *Geochemistry of Epigenesis*. New York: Plenum Press, 1967, p. 266.
DOI: 10.1007/978-1-4684-7520-3
- [302] Rasmussen T.V. Insulation materials of cellulose versus mineral wool, fiberglass or Perlite. Exposures to fibers, dust, endotoxin and fire retardant additives during installation // *Ikke angivet — Institutet för Arbetshygien*, 2003, v. 49, pp. 187–188.
- [303] Xu R., Wang H. Y., Sun R., Lei S. Outline of preparation and fire-retardant properties detection of nanocrystalline cellulose fire-retardant membranes // *Guangzhou Chemical Industry*, 2012, v. 22, pp. 8, 9, 28. URL(1). https://caod.oriprobe.com/articles/31453141/Outline_of_Preparation_and_Fire_retardant_Propert.htm; URL(2): <https://caod.oriprobe.com/order.htm?id=31453141>
- [304] Bajwa D.S., Rehovsky C., Shojaeiarani J., Stark N., Bajwa S., Diertenberger M.A. Functionalized cellulose nanocrystals: A potential fire retardant for polymer composites // *Polymers*, 2019, v. 11, iss. 8, pp. 1361. DOI: 10.3390/polym11081361
- [305] Takey E., Taussarova B., Burkitbay A. Fire retardant of cellulose textile materials based on sol-gel composition // *Chemical J. of Kazakhstan*, 2018, v. 63, iss. 3, pp. 163–168.
- [306] Bertelli G., Camino G., Marchetti E., Costa L., Locatelli R. Structural studies on chars from fire retardant intumescent systems // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 1989, v. 169, iss. 1, pp. 137–142. DOI: 10.1002/apmc.1989.051690112
- [307] Sweet M.S., Winandy J.E. Influence of degree of polymerization of cellulose and hemicellulose on strength loss in fire-retardant-treated southern pine, 1999, v. 53, iss. 3, pp. 311–317. DOI: 10.1515/HF.1999.051
- [308] Liodakis S., Tsoukala M. Ash leaching of forest species treated with phosphate fire retardants // *Water, Air, and Soil Pollution*, 2009, v. 199, iss. 1–4, pp. 171–182. DOI: 10.1007/s11270-008-9869-7
- [309] Onofrei M.D., Dobos A.M., Stoica I., Olaru N., Olaru L., Ioan S. Lyotropic liquid crystal phases in cellulose acetate phthalate/hydroxypropyl cellulose blends // *J. of Polymers and the Environment*, 2014, v. 22, iss. 1, pp. 99–111. DOI: 10.1007/s10924-013-0618-7
- [310] Mandekar N., Cayla A., Rault F., Giraud S., Salaün F., Malucelli G., Guan J. P An overview on the use of lignin and its derivatives in fire retardant polymer systems // *Lignin – Trends and Applications*, 2018, v. 9, pp. 207–231. DOI: 10.5772/intechopen.72963
- [311] Saxena N.K., Mathur A., Gupta D.R. Fire Retardant Lignin Based Adhesives for Wood Based Materials // *The Fire Engineer*, 1989, v. 1, pp. 23–26.
- [312] Shukla A., Sharma V., Basak S., Ali S.W. Sodium lignin sulfonate: a bio-macromolecule for making fire retardant cotton fabric // *Cellulose*, 2019, v. 26, iss. 13, pp. 8191–8208. DOI: 10.1007/s10570-019-02668-7
- [313] Mandekar N., Cayla A., Rault F., Giraud S., Salaün F., Guan J. Valorization of industrial lignin as biobased carbon source in fire retardant system for Polyamide 11 blends // *Polymers*, 2019, v. 11, iss. 1, p. 180. DOI: 10.3390/polym11010180
- [314] Mandekar N., Malucelli G., Cayla A., Rault F., Giraud S., Salaün F., Guan J. Fire retardant action of zinc phosphinate and polyamide 11 blend containing lignin as a carbon source // *Polymer Degradation and Stability*, 2018, v. 153, pp. 63–74. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.019
- [315] Xing W., Yuan H., Yang H., Song L., Hu Y. Functionalized lignin for halogen-free flame retardant rigid polyurethane foam: preparation, thermal stability, fire performance and mechanical properties // *J. of Polymer Research*, 2013, v. 20, iss. 9, pp. 1–12. DOI: 10.1007/s10965-013-0234-1
- [316] Verdolotti L., Oliviero M., Lavorgna M., Iannace S., Camino G., Vollaro P., Frache A. On revealing the effect of alkaline lignin and ammonium polyphosphate additives on fire retardant properties of sustainable zein-based composites // *Polymer Degradation and Stability*, 2016, v. 134, pp. 115–125. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.10.001

- [317] Zhou S., Tao R., Dai P., Luo Z., He M. Two-step fabrication of lignin-based flame retardant for enhancing the thermal and fire retardancy properties of epoxy resin composites // *Polymer Composites*, 2020, v. 41, iss. 5, pp. 2025–2035. DOI: 10.1002/pc.25517
- [318] Chen S., Lin S., Hu Y., Ma M., Shi Y., Liu J., Wang X. A lignin-based flame retardant for improving fire behavior and biodegradation performance of polybutylene succinate // *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, v. 29, iss. 12, pp. 3142–3150. DOI: 10.1002/pat.4436
- [319] Wang R., Xu Z. Pyrolysis characteristics and pyrolysis products separation for recycling organic materials from waste liquid crystal display panels // *J. of Hazardous Materials*, 2016, v. 302, pp. 45–56. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.038
- [320] Sudhakara P., Kannan P. Diglycidylphenylphosphate based fire retardant liquid crystalline thermosets // *Polymer Degradation and Stability*, 2009, v. 94, iss. 4, pp. 610–616. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.005
- [321] Guittard F., de Givenchy E.T., Geribaldi S., Cambon A. Highly fluorinated thermotropic liquid crystals: an update // *J. of Fluorine Chemistry*, 1999, v. 100, iss. 1–2, pp. 85–96. DOI: 10.1016/S0022-1139(99)00205-5
- [322] Jackson Jr.W.J., Kuhfuss H.F. Liquid crystal polymers. I. Preparation and properties of p-hydroxybenzoic acid copolyesters // *J. of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1996, v. 34, iss. 15, pp. 3031–3046. DOI: 10.1002/pola.1996.863
- [323] Du X. H., Zhao C. S., Wang Y. Z., Zhou Q., Deng Y., Qu M. H., Yang B. Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant thermotropic liquid crystal copolyester/PET blends // *Materials Chemistry and Physics*, 2006, v. 98, iss. 1, pp. 172–177. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.09.013
- [324] Deng Y., Zhao C.S., Wang Y.Z. Effects of phosphorus-containing thermotropic liquid crystal copolyester on pyrolysis of PET and its flame retardant mechanism // *Polymer Degradation and Stability*, 2008, v. 93, iss. 11, pp. 2066–2070. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.022
- [325] Okamoto M., Ichikawa Y., Inoue T., Yamanaka T. Flame-retardant liquid crystal polyester composition, process for preparation thereof and injection-molded article composed thereof. U.S. Patent, no. 5,085,807, 1992.
- [326] Yabuhara T., Tada U., Kameshima T., Nakano S., Nishioka Y., Takase H. Flame-retardant resin compositions comprising thermoplastic resin, thermotropic liquid crystal polymer, and halogen-free phosphazene compound. U.S. Patent, no. 6,518,336, 2003.
- [327] Jing J., Zhang Y., Fang Z.P., Wang D.Y. Core-shell flame retardant/graphene oxide hybrid: a self-assembly strategy towards reducing fire hazard and improving toughness of polylactic acid // *Composites Science and Technology*, 2018, v. 165, pp. 161–167. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.06.024
- [328] Wang X., Zhou S., Xing W., Yu B., Feng X., Song L., Hu Y. Self-assembly of Ni–Fe layered double hydroxide/graphene hybrids for reducing fire hazard in epoxy composites // *J. of Materials Chemistry A*, 2013, v. 1, iss. 13, pp. 4383–4390. DOI: 10.1039/C3TA00035D
- [329] Zhou K., Gao R., Qian X. Self-assembly of exfoliated molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets and layered double hydroxide (LDH): towards reducing fire hazards of epoxy // *J. of Hazardous Materials*, 2017, v. 338, pp. 343–355. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.05.046
- [330] Wang W., Wang X., Pan Y., Liew K. M., Mohamed O. A., Song L., Hu Y. Synthesis of phosphorylated graphene oxide based multilayer coating: Self-assembly method and application for improving the fire safety of cotton fabrics // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, v. 56, iss. 23, pp. 6664–6670. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01293
- [331] Shang S., Ma X., Yuan B., Chen G., Sun Y., Huang C., Chen X. Modification of halloysite nanotubes with supramolecular self-assembly aggregates for reducing smoke release and fire hazard of polypropylene // *Composites Part B: Engineering*, 2019, v. 177, p. 107371. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107371
- [332] Wang W., Kan Y., Liu J., Liew K. M., Liu L., Hu Y. Self-assembly of zinc hydroxystannate on amorphous hydrous TiO₂ solid sphere for enhancing fire safety of epoxy resin // *J. of Hazardous Materials*, 2017, v. 340, pp. 263–271.
- [333] Zhao S., Yin L., Zhou Q., Liu C., Zhou K. In situ self-assembly of zeolitic imidazolate frameworks on the surface of flexible polyurethane foam: towards for highly efficient oil spill cleanup and fire safety // *Applied Surface Science*, 2020, v. 506, p. 144700. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144700
- [334] Huang C., Fang G., Tao Y., Meng X., Lin Y., Bhagia S., Ragauskas A. J. Nacre-inspired hemicelluloses paper with fire retardant and gas barrier properties by self-assembly with bentonite nanosheets // *Carbohydrate Polymers*, 2019, v. 225, p. 115219. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115219
- [335] Xie H., Lai X., Wang Y., Li H., Zeng X. A green approach to fabricating nacre-inspired nanocoating for super-efficiently fire-safe polymers via one-step self-assembly // *J. of Hazardous Materials*, 2019, v. 365, pp. 125–136. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.10.099
- [336] Aseeva R., Serkov B., Sivenkov A. The Change in Fire Behavior of Different Timber Species After Accelerated Artificial Aging // *Fire Behavior and Fire Protection in Timber Buildings*. Springer, Dordrecht, 2014, pp. 259–279.
- [337] Воронова М.И., Суров О.В., Рублева Н.В., Кочкина Н.Е., Прусова С.М., Гисматулина Ю.А., Будаева В.В., Захаров А.Г. Свойства нанокристаллической целлюлозы, полученной из целлюлоз однолетних растений // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, 2017. Т. 17. № 4. С. 97–105. Voronova M.I., Surov O.V., Rubleva N.V., Kochkina N.E., Prusova S.M., Gismatulina Yu.A., Budaeva V.V., Zakharov A.G. *Svoystva nanokristallicheskoj tsellyulozy, poluchennoy iz tsellyuloz odnoletnikh rasteniy* [Properties nanocrystalline cellulose obtained from the celluloses of annual plants]. *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie* [Liquid crystals and their practical use], 2017, v. 17, no. 4, pp. 97–105.

Сведения об авторе

Градов Олег Валерьевич — ст. науч. сотр., ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), o.v.gradov@gmail.com

Поступила в редакцию 15.08.2022.

Одобрено после рецензирования 03.03.2023.

Принята к публикации 27.03.2023.

EVOLUTIONARY NONLINEAR CHEMISTRY OF SELF-ORGANIZING MESOPHASE (LIQUID CRYSTAL) STRUCTURES OF WOOD: FROM MORPHOGENESIS TO REGULATION OF CARBON FORMATION (REVIEW)

O.V. Gradov

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics (FRC CP) of the Russian Academy of Sciences, CHEMBIO Department, 4, Kosygina st. 119991, Moscow, Russia

o.v.gradov@gmail.com

This work reconstructs the transformation stages of the mesophase (liquid crystal) wood components from their native state to the processes of coke and coal formation. The phytochemical precursors of mesophases (from lignin and polysaccharides, such as cellulose, to lipids) differing in their cell localization are considered separately. Several criteria are listed by which the similarity between the processes of mesophase formation based on the plant raw materials during carbon formation and self-organization in such systems (including the processes proceeding under the thermal pumping) is observed. The role of membrane and membrane-mimetic interfaces in regulation of the above processes is indicated. The applicability of biogeochemical redox criteria (anaerobic, subaerial, aerobic modes) in the analysis of mesophase diagenesis is considered. It is postulated that, due to the specific regulation/feedback, the above factors can lead to the spatial heterogeneity during coal formation, «autocatalytic» effects and the emergence of redox oscillations, accompanied by the localized changes in the properties of mesophases - from those supporting combustion to practically fire retardant. Based on the dependence of the main properties of the corresponding products on the processes of their production and / or formation, as well as their (geo) chemical environment (which is characteristic of supramolecular and colloidal chemistry), it is possible to formulate supramolecular and colloidal chemical approaches to the interpretation of a number of phenomena and mechanisms of the biogenic fossil mesophase formation, which requires consideration in a separate review paper.

Keywords: mesophase (liquid crystal) wood components; coke formation; coke formation; phytochemical precursors of mesophases; self-organization; membrane-mimetic interfaces; biogenic mesophase structure; geochemical role of mesophases

Suggested citation: Gradov O.V. *Evolutsionnaya nelineynaya khimiya samoorganizuyushchikhsya mezofaznykh (zhidkokristallicheskih) struktur drevesiny: ot morfogeneza do regulyatsii ugleobrazovaniya (obzor)* [Evolutionary nonlinear chemistry of self-organizing mesophase (liquid crystal) structures of wood: from morphogenesis to regulation of carbon formation (review)]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2023, vol. 27, no. 3, pp. 91–127. DOI: 10.18698/2542-1468-2023-3-91-127

Acknowledgments

The author thanks senior researcher M.A. Klimovich (IBCP RAS) for support of the discussion on evolutionary and biogeochemical aspects of physics of liquid crystal and mesophase structures. The author thanks engineer E.L. Buryanskaya (NRTU MISA, FRC CP RAS) for her help in preparation of the references. The author is grateful to senior researcher M.A. Gradova (FRC CP RAS) for literary processing of the text.

This work was carried out within the initiative project «Biogeochemical physics».

Author's information

Gradov Oleg Valer'evich — Senior Researcher of the Department of Dynamics of Chemical and Biological Processes of FRC CP RAS, o.v.gradov@gmail.com

Received 15.08.2022.

Approved after review 03.03.2023.

Accepted for publication 27.03.2023.