

Содержание

Введение	3
Глава 1. Строение целлюлозы.....	4
1.1. строение макромолекулы целлюлозы	4
1.2 Конфигурация молекул целлюлозы	6
1.3 Полидисперсность целлюлозы	9
Глава 2. Структура целлюлозы	11
2.1. Фазовое состояние целлюлозы	11
2.2. Физическая структура целлюлозы	15
2.3. типы связей между макромолекулами целлюлозы	16
2.4. Надмолекулярная структура целлюлозы	19
Глава 3. Функции целлюлозы	21
3.1 Биологическая роль целлюлозы в растениях	21
3.2 Биологическая роль целлюлозы в организме человека	22
Глава 4. Применение целлюлозы в современном мире	24
Заключение	26
Список использованной литературы	28
Приложение	31

Введение

Актуальность. Данная работа является актуальной, так как целлюлоза представляет собой наиболее распространенное органическое вещество в природе. Её свойства изучаются и данная работа способна помочь для представления об обобщению знаний по этой теме.

Свойства целлюлозы зависят от ее химического строения и от физической структуры – формы макромолекул, межмолекулярного взаимодействия, надмолекулярной структуры и фазового и релаксационного (физического) состояний. Целлюлоза, как основной компонент клеточных стенок, во многом определяет строение и свойства древесины [11].

Цель исследования - изучить структурные и функциональные особенности целлюлозы

Задачи:

- 1) рассмотреть строение макромолекулы целлюлозы;
- 2) проанализировать структурную составляющую исследуемого вещества;
- 3) проанализировать биологическую роль целлюлозы в различных организмах;
- 4) рассмотреть применение целлюлозы в современном мире.

Объект исследования - молекулярная целлюлоза и её функции

Предмет исследования - изучение структуры молекулы целлюлозы и её биологическая роль в организмах

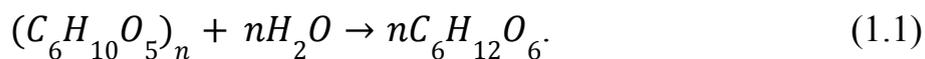
Методы: анализ, классификация, описательный метод

Глава 1. Строение целлюлозы

1.1 Строение макромолекулы целлюлозы

Для описания молекулы исследуемого вещества необходимо сказать о её эмпирической (брутто) формуле: $(C_6H_{10}O_5)_n$ или $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$. Описать макромолекулу целлюлозы можно следующими положениями:

1. Элементарным звеном исследуемого вещества является ангидро-D-глюкоза. Путем полного гидролиза доказано, что целлюлоза относится к гомополисахаридам. Макромолекулы в растениях содержат обычно, кроме остатков Р, D-глюкозы, также некоторое количество остатков других моносахаридов (гексоз и пентоз), уоновых кислот и других веществ. При полном гидролизе получается D-глюкоза с выходом, близким к теоретическому 96–98% (1.1):



2. Элементарное звено в макромолекуле целлюлозы содержит три свободные гидроксильные группы. Доказать данное утверждение можно тем, что при любой реакции этерификации получается трехзамещённый эфир целлюлозы. В зависимости от параметров этерификации целлюлозы при ее обработке оксидом этилена и метилхлоридом в щелочной среде образуется метилгидроксиэтилцеллюлоза с различным распределением заместителей в ангидроглюкозном звене (рис. 1).

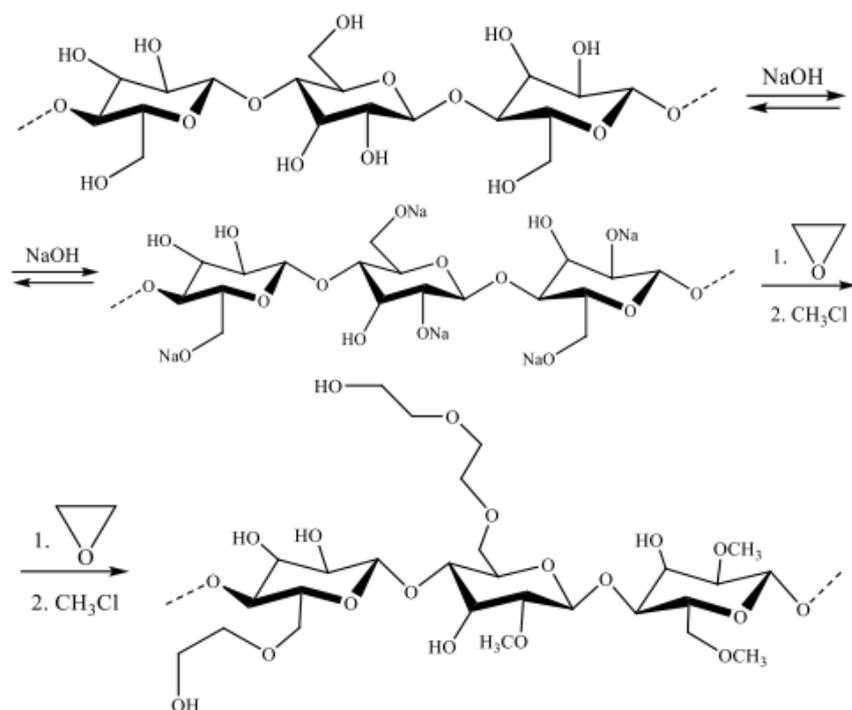


Рис. 1 Схема получения метилгидроксиэтилцеллюлозы [8]

3. Гидроксильные группы в элементарном звене макромолекулы находятся у второго, третьего и шестого атомов углерода. Это доказано при метилировании с последующим гидролизом в качестве основного продукта получается 2,3,6-триметилглюкоза (рис.2).

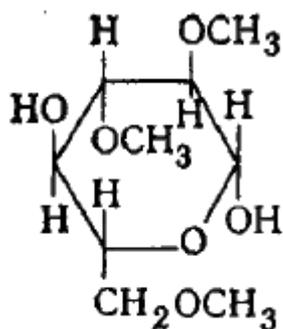


Рис. 2 Структура 2,3,6-триметилглюкозы.[2]

4. Остатки D-глюкозы в молекуле целлюлозы имеют пиранозную форму. Сравнительная устойчивость целлюлозы к кислотному гидролизу исключает возможность существования звеньев в фуранозной форме, поскольку фуранозиды чрезвычайно неустойчивы к действию кислот.

5. Элементарные звенья макромолекулы целлюлозы – ангидро-D-глюкопираноза – соединены между собой β - гликозидной связью. Это доказывается тем, что продуктом частичного гидролиза целлюлозы является целлобиоза [4-O(β -D-глюкопиранозил)-D-глюкоза], содержащая два остатка глюкозы, соединенные β -гликозидной связью.[Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы: учеб. для хим.фак. ун-тов. М., Л.: Изд. АН СССР, 1962. 409 с]

Делая вывод из вышеперечисленного можно сказать, что строение молекулы целлюлозы следующее (рис.3):

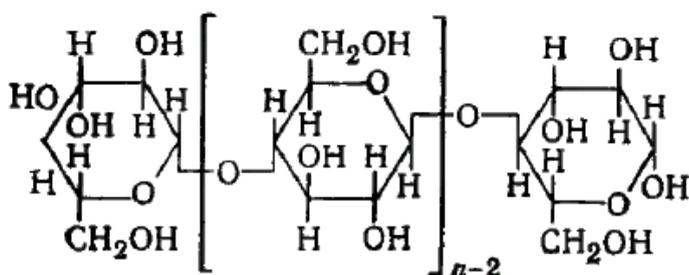


Рис. 3 Строение молекулы целлюлозы [7]

Справедливость этой формулы подтверждается данными частичного кислотного и ферментативного гидролиза, ацетолиза, периодатного окисления, ИК - спектроскопии и поляриметрии. Точность методов, достигнутая в настоящее время, позволяет считать, что другие типы связей в молекуле целлюлозы встречаются не чаще, чем одна на 1000 моносахаридных остатков.

1.2. Конфигурация молекула целлюлозы

Регулярность строения полимерной цепи и строго определенная конфигурация асимметрических углеродных атомов позволяют отнести целлюлозу к стереорегулярным полимерам [17].

Существенное значение при исследовании строения макромолекулы целлюлозы имеет выяснение вопроса о конформации пиранозного цикла в макромолекуле.

Для целлюлозы, как и для всех полимеров, возможны конформационные превращения двух видов:

1. Конформационные превращения макромолекул.

2. Конформационные превращения мономерных звеньев, у целлюлозы - глюкопиранозных.

1. Конформационные превращения макромолекул целлюлозы можно объяснить внутренним вращением глюкопиранозных звеньев вокруг гликозидных связей. Такие конформационные превращения придают макромолекулам целлюлозы гибкость, которая проявляется при нагревании, пластифицировании и, особенно, при растворении целлюлозы. В твердом состоянии макромолекулы целлюлозы имеют вытянутую форму за счет сильных внутри- и межмолекулярных взаимодействий, поэтому ее относят к жесткоцепным полимерам. В растворах макромолекулы целлюлозы образуют беспорядочно свернутые цепи – клубки (статистические клубки).

2. Конформационные превращения мономерных звеньев целлюлозы обусловлены тем, что плоский глюкопиранозный цикл энергетически невыгоден, так как в шестичленных циклах типа циклогексана валентные углы между атомами углерода сильно отклоняются от тетраэдрического угла $109^{\circ}28'$ что приводит к его неустойчивости. Поэтому глюкопиранозный цикл стремится принять более устойчивую конформацию типа кресла.

Для мономерного звена целлюлозы (глюкопиранозного цикла) характерны две основные устойчивые конформации типа кресла (C1 и 1C), которые могут переходить друг в друга через промежуточные формы - полукресла и ванны (рис. 4).

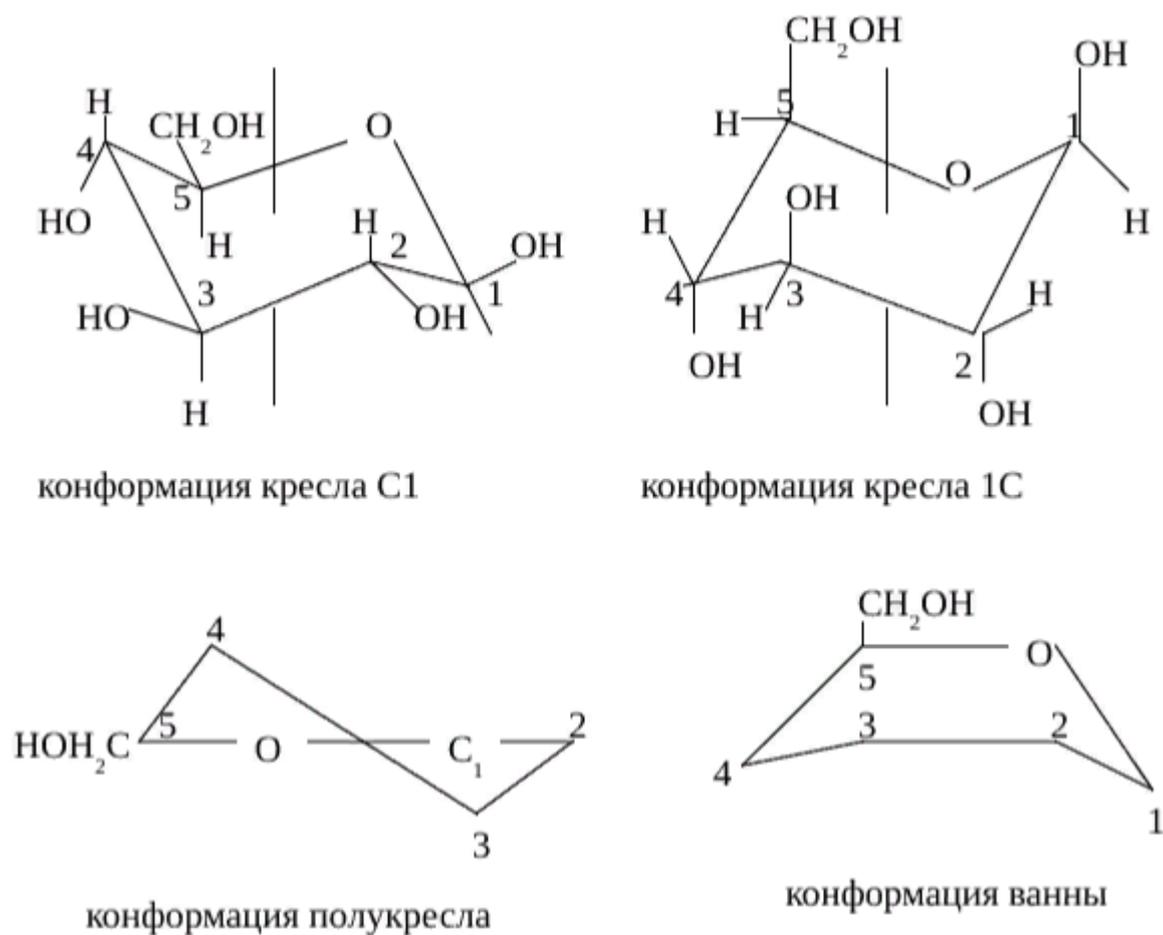


Рис. 4 Конформации мономерного звена целлюлозы [9]

Из двух конформаций кресла энергетически более устойчива конформация C1, в которой гидроксильные группы глюкопиранозного цикла располагаются примерно в плоскости сравнения (экваториальная ориентация) (см. рис. 4). А в конформации 1C гидроксильные группа располагаются перпендикулярно плоскости сравнения (аксиальная ориентация) [19].

Экваториальные гидроксильные группы оказываются более реакционноспособными. Группы легче образуют гликозидные связи, легче этерифицируются и алкилируются, чем аксиальные. Однако в некоторых случаях, в ходе химических реакций (в реакции гидролитической или термической деструкции) возможен переход глюкопиранозных звеньев в энергетически менее выгодную, но более реакционноспособную конформацию (конформацию кресла 1C или конформацию полукресла).

Макромолекула целлюлозы представляет собой нитевидную молекулу высокой степени асимметрии. Она имеет линейную вытянутую форму, но не форму жесткой палочки. Форма молекулы и степень ее асимметрии не являются вполне постоянными. способна сгибаться, а также изменять конформацию. Это доказывается наличием у волокон и пленок, получаемых из целлюлозы и её эфиров, высокоэластической деформации [18]. При различных воздействиях форма молекул может изменяться, что имеет непосредственное влияние на растворимость и механические свойства препаратов целлюлозы. Интенсивность внутримолекулярного и межмолекулярного взаимодействия функциональных групп, определяющая форму макромолекул целлюлозы, изменяется под влиянием различных факторов (концентрации целлюлозы и ее эфиров в растворе, - температуры, характера растворителя, механических воздействий) на препараты целлюлозы [16].

1.3 Полидисперсность целлюлозы

Целлюлоза как и другие высокомолекулярные соединения является полидисперсным продуктом, т. е. состоит из макромолекул различной степени полимеризации (СП). Молекулярная неоднородность целлюлозы существенно влияет на коллоидно-химические и физико-механические свойства целлюлозы и ее производных. Реакционная способность, степень набухания, растворимость, текучесть и вязкость растворов, механические свойства, химическая стойкость и так далее в значительной степени зависят от молекулярной неоднородности целлюлозы [15].

Степень молекулярной неоднородности целлюлозы имеет весьма существенное значение для техники. Она определяет потерю целлюлозного материала при нитрации целлюлозы смесями азотной и серной кислот, потерю при обработке растворами едкого натра (при облагораживании или мерсеризации). Большая или меньшая однородность степени замещения в эфирах целлюлозы также находится в зависимости (при прочих равных условиях) от фракционного состава и средних молекулярных весов этих фракций. В вискозном производстве образование

неоднородного ксантогената ведет к получению неомогенных вязкозных растворов, ухудшающих их фильтруемость; при прядении увеличивается засорение фильера, что ведет к повышению обрывности нитей и снижению сортности волокна [16].

Присутствие низкомолекулярных фракций (коротких волокон длиной 0.05—0.3 мм) не только ухудшает растворимость ксантогенатов (из-за неполной этерификации высокомолекулярных фракций), но и загрязняет их. Это объясняется тем, что в мелочи находится основное количество примесей, содержащихся в целлюлозе. Так, например, Роговин - показал, что в мелочи содержание жира и воска в 10, лигнина в 5-15 и золы в 15 раз больше, чем в обычной вязкозной целлюлозе. Содержание α -целлюлозы в ней найдено порядка 78%.

Высококачественная вязкозная целлюлоза должна обладать не только достаточной химической чистотой, но также и определенным фракционным составом. Особенно это важно в производстве прочного и высокопрочного кордного волокна [17].

Глава 2. Структура целлюлозы

2.1. Фазовое состояние целлюлозы

Релаксационные состояния характерны только для полимеров и не характерны для низкомолекулярных соединений. Релаксационное состояние - это физическое состояние полимера, равновесное для данной температуры. При изменении температуры система выходит из равновесия и переходит в другое релаксационное (физическое) состояние, характерное для новых условий [21].

Это объясняется тем, что при изменении температуры изменяется энергия теплового движения, а следовательно, и подвижность атомов, звеньев, сегментов, макромолекул, элементов надмолекулярной структуры. Переходы из одного равновесного состояния в другое называют релаксационными процессами, и они проходят во времени. Время перехода (релаксации) может быть очень большим и оказывать существенное влияние на поведение и свойства полимеров.

Для аморфных полимеров характерны три релаксационных состояния: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее [18].

В стеклообразном состоянии возможны только колебательные движения атомов, при этом полимер находится в твердом агрегатном состоянии.

В высокоэластическом состоянии возможны колебательные движения мономерных звеньев и сегментов (частей макромолекул). Появляется их взаимная подвижность, но агрегатное состояние остается твердым.

В вязкотекучем состоянии появляется подвижность элементов надмолекулярной структуры (глобул, фибрилл, пачек и др.) и макромолекул полимера в целом. Агрегатное состояние – жидкое.

Для кристаллических полимеров характерны также три релаксационных состояния: кристаллическое, высокоэластическое и вязкотекучее.

При повышении температуры происходят переходы полимера из одного релаксационного состояния в другое, а при охлаждении происходят переходы в обратном направлении. Для аморфных полимеров все переходы нефазовые, а для кристаллических переход из кристаллического состояния в высокоэластическое

(плавление) и обратно (кристаллизация) является фазовым, т. е. на этой стадии кристаллический полимер переходит в аморфный и обратно [22].

Переходы полимера из одного состояния в другое, как нефазовые, так и фазовые, происходят в некоторых интервалах температур. Средние температуры этих интервалов называют температурами перехода (T_p). Температура перехода аморфного полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние (и обратно) – температура стеклования (T_c) или температура размягчения (T_r). Температура перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние (и обратно) – температура текучести (T_t). Интервал между этими температурами ($T_c \dots T_t$) называют интервалом высокоэластического состояния.

В зависимости от строения аморфного полимера, его молекулярной массы и молекулярной неоднородности (полидисперсности), интервал температур высокоэластического состояния ($T_c \dots T_t$) может быть довольно значительным. Чем выше молекулярная масса, тем выше температура текучести полимера (T_t), а чем выше степень молекулярной неоднородности, тем ниже температура стеклования (T_c), следовательно, интервал ($T_c \dots T_t$) расширяется. Итак у аморфных полимеров существует две температурные характеристики – T_c и T_t .

Температуру перехода однофазного кристаллического полимера из кристаллического состояния в аморфное высокоэластическое состояние называют температурой плавления ($T_{пл}$), а температуру перехода из высокоэластического в вязкотекучее состояние – температурой текучести (T_t). Интервал между этими температурами для однофазного кристаллического полимера также называют интервалом высокоэластического состояния ($T_{пл} \dots T_t$), который может быть довольно узким.

Температура плавления ($T_{пл}$) тем выше, чем выше энергия когезии в полимере, а температура текучести (T_t) тем ниже, чем ниже молекулярная масса полимера. При низких молекулярных массах кристаллический полимер может практически сразу переходить в вязкотекучее состояние ($T_{пл} \approx T_t$). С увеличением молекулярной массы интервал ($T_{пл} \dots T_t$) расширяется.

Температура обратного фазового перехода из аморфного высокоэластического релаксационного состояния в кристаллическое состояние называется температурой кристаллизации ($T_{кр}$).

При этом необходимо понимать, что у кристаллических полимеров процессы плавления и кристаллизации происходят не при определенной температурной точке, как это имеет место для низкомолекулярных кристаллических соединений, а в некотором интервале температур. Под ($T_{пл}$) и ($T_{кр}$) понимают средние температуры этих интервалов, причем, как правило $T_{пл} > T_{кр}$.

Итак, у однофазного кристаллического полимера существуют три температурных характеристики: T_t , $T_{пл}$, $T_{кр}$ ($T_t \geq T_{пл} > T_{кр}$).

Для аморфно-кристаллического (двухфазного) полимера переходы из одного релаксационного состояния в другое более сложные. При нагревании аморфно-кристаллического полимера до T_c ($T_{кр}$) происходит нефазовый переход аморфных (стеклообразных) областей в высокоэластическое состояние; при повышении температуры до $T_{пл}$ происходит фазовый переход кристаллических областей в аморфное высокоэластическое состояние; при достижении T_t происходит нефазовый переход аморфного полимера в вязкотекучее состояние. При охлаждении будет происходить обратный нефазовый переход (затвердевание) полимера сначала в высокоэластическое состояние; при достижении $T_{кр}$ произойдет частичная кристаллизация, а при дальнейшем охлаждении до T_c осуществляется второй переход в твердом состоянии – стеклование.

Итак, у аморфно-кристаллических полимеров существуют четыре температурных характеристики: $T_c < T_{кр} < T_{пл} < T_t$.

Значение температур переходов и механических свойств необходимо для определения технологических параметров при переработке полимерных материалов в изделия и определения областей их использования (в качестве жесткого пластика, гибкого пластика, эластомера, волокна и т.д.).

Следует отметить, что у некоторых полимеров высокоэластическое и вязкотекучее состояния отсутствуют. Чаще всего это характерно для линейных

жесткоцепных полимеров, у которых из-за очень сильного межмолекулярного взаимодействия и высокой энергии когезии при нагревании разложение полимера (термическая деструкция) происходит быстрее, чем переход его в высокоэластическое и вязкотекучее релаксационные состояния. Это, в первую очередь, относится к целлюлозе.

Как известно, целлюлоза – это аморфно-кристаллический полимер (у древесной целлюлозы содержание аморфной фазы 25 - 35 %, кристаллической - 65 - 75 %).

У сухого целлюлозного волокна аморфная фаза находится в стеклообразном состоянии, а кристаллическая фаза - в кристаллическом. Экспериментально было установлено, что температура стеклования (T_g) целлюлозы составляет около 220 градусов по Цельсию, а температура плавления ($T_{пл}$) около 450 градусов по Цельсию. Эти температуры лежат значительно выше температуры термической деструкции, характерной для большинства органических соединений (температура начала разложения органических соединений составляет 150 градусов по Цельсию и выше). Следовательно, перевод аморфной части целлюлозы (как и кристаллической) в высокоэластическое состояние путем нагрева. Для снижения температуры стеклования используют такой технологический прием, как пластификация. Пластификация - это введение в полимер совмещающихся с ним низкомолекулярных веществ. Пластификаторы легко проникают в структуру полимера и частично разрушают межмолекулярные связи, образуя свои связи с функциональными группами полимера. При этом уменьшается внутренняя энергия когезии и повышается подвижность макромолекул полимера, что способствует снижению релаксационных характеристик: либо температуры стеклования (T_g), либо температуры текучести (T_t).

Основными пластификаторами для волокон целлюлозы являются такие низкомолекулярные соединения, как вода, ледяная уксусная кислота, В воде температура перехода у целлюлозы из стеклообразного в высокоэластическое состояние снижается до комнатной (а иногда и ниже), поэтому аморфные участки в мокрой целлюлозе находятся в высокоэластическом состоянии. В сухой целлюлозе

при комнатной температуре все гидроксильные группы связаны водородными связями, цепи целлюлозы жесткие, т. е. она находится в стеклообразном состоянии. При пластификации целлюлозы пластификатор проникает только в аморфные области, где ослабляется межмолекулярное взаимодействие, увеличивается внутренняя поверхность целлюлозы и возникает сегментальная подвижность макромолекул. При сушке целлюлозы происходит обратный процесс - переход из высокоэластического в стеклообразное состояние.

2.2 Физическая структура целлюлозы

Под физической структурой вещества понимают устойчивое расположение атомов, звеньев, молекул, агрегатов молекул и др., которое определяется физическими (нехимическими) взаимодействиями. Основными видами физических (нехимических) взаимодействий являются силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи. В полимерах, в том числе и в целлюлозе, различают два типа взаимодействий:

1. Сильные химические взаимодействия между атомами в мономерных звеньях и между звеньями в макромолекуле полимера – ковалентные связи.
2. Слабые нехимические (физические) взаимодействия как между частями одной макромолекулы (внутримолекулярные), так и между разными макромолекулами (межмолекулярные).

Как известно, энергия химических (ковалентных) связей на один – два порядка выше энергии нехимических (физических) взаимодействий (межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи), однако у полимеров при высокой степени полимеризации и большой длине макромолекул именно нехимические (внутри- и межмолекулярные) взаимодействия приобретают большое значение и оказывают решающее влияние на свойства полимеров, так как они проявляются на расстояниях в два – три раза больших, по сравнению с химическими связями. Суммарную энергию всех сил межмолекулярных взаимодействий называют энергией когезии, которая в полимерах оказывается значительно выше энергии химических (ковалентных) связей. Поэтому именно энергия когезии определяет

физическую структуру, физические, физико-химические и химические свойства полимеров, такие как агрегатные, фазовые, релаксационные состояния, $T_{пл}$, $T_{кип}$, плотность, вязкость растворов, растворимость и др. Когезия – сцепление частиц вещества (ионов, атомов, молекул), обусловленное межмолекулярными взаимодействиями [21].

2.3 типы связей между макромолекулами целлюлозы

Для целлюлозы характерны два типа сил межмолекулярного взаимодействия:

- межмолекулярные силы с малой энергией взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса (около 4 кДж/моль или 1 ккал/моль);
- водородные связи, энергия которых составляет обычно 17 - 34 кДж/моль (4 - 8 ккал/моль), то есть водородная связь значительно сильнее.

Силы Ван-дер-Ваальса обусловлены тремя видами взаимодействий: диполь–дипольное, поляризационное (индукционное) и дисперсионное.

Диполь–дипольное характерно для полярных молекул, обладающих постоянным диполем. Энергия такого взаимодействия зависит как от расстояния между диполями, так и от их взаимной ориентации. При повышении температуры усиливается тепловое движение, нарушается ориентация и ослабляется энергия взаимодействия [3]. Поляризационное (индукционное) взаимодействие возникает между постоянным диполем полярной молекулы и индуцированным (наведенным) диполем неполярной молекулы в результате их взаимной ориентации. Энергия такого взаимодействия зависит от поляризуемости молекул. Дисперсионное взаимодействие обусловлено временными случайными отклонениями электронной плотности, приводящими к образованию мгновенных диполей в молекулах и, соответственно, к их взаимодействию друг с другом.

Суммарную энергию межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса можно представить как сумму вкладов всех составляющих(2.1):

$$E_{\text{сум.В-д-В}} = E_{\text{дип}} + E_{\text{пол}} + E_{\text{дис}}. \quad 2.1$$

Силы Ван-дер-Ваальса проявляются на близких расстояниях (0,3 – 0,5 нм) и быстро ослабевают при удалении молекул друг от друга [15].

Водородная связь (Н-связь) – это связь, возникающая между двумя электроотрицательными атомами через атом водорода. Атом водорода, ковалентно связанный с электроотрицательным атомом (например, в гидроксильной группе ОН), несет на себе частичный положительный заряд и способен электростатически притягиваться другим электроотрицательным атомом с образованием водородной связи (например, $\text{O}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+} \cdots \text{O}^{\delta-}$). При этом атом водорода выступает в роли акцептора, а второй электроотрицательный атом (атом кислорода) – в роли донора неподеленной электронной пары, например, ОН – групп (рис.5):



Рис. 5 Схема донорно-акцепторной связи [2]

Как известно, мономерное звено целлюлозы содержит три гидроксильных группы (у С2, С3 и С6), которые образуют водородные связи, как внутримолекулярные, так и межмолекулярные. Внутримолекулярные Н-связи образуются в пределах одной макромолекулы между соседними глюкопиранозными звеньями и придают жесткость цепям целлюлозы.

Межмолекулярные Н-связи образуются между соседними макромолекулами, при этом в качестве доноров электронной пары выступают атомы кислорода пиранозного цикла, гликозидной связи и ОН-групп. Схематично водородные связи можно показать следующим образом(рис.6):

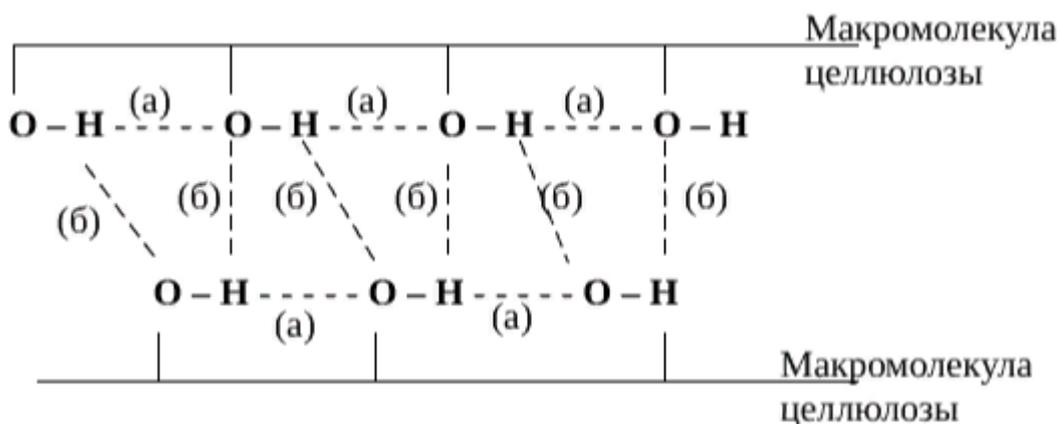


Рис. 6 Схематическое взаимодействие донорно-акцепторного механизма внутримолекулярного и межмолекулярной водородной связи. а - внутримолекулярные Н-связи; б - межмолекулярные связи [2]

Внутримолекулярная Н-связь чаще всего образуется между ОН-группой у 3 - го атома углерода одного звена и пиранозным кислородом соседнего звена.

Межмолекулярная водородная связь чаще всего образуется между CH_2OH группой (C_6) одной макромолекулы и ОН-группой у третьего атома углерода другой макромолекулы. Также возможна связь между CH_2OH -группой и кислородом гликозидной связи соседней макромолекулы.

У целлюлозы, из-за очень большого числа полярных ОН-групп в макромолекулах, именно водородные связи, как межмолекулярные, так и внутримолекулярные, вносят основной вклад в межмолекулярные взаимодействия. Силы Ван-дер-Ваальса оказывают значительно меньшее влияние.

Общая энергия межмолекулярного взаимодействия (ЭМВ) в целлюлозе определяется как сумма энергий сил Ван-дер-Ваальса ($E_{\text{сум.В-д-В}}$) и энергии Н-связей ($E_{\text{Н-связей}}$)(2.2)

$$\text{ЭМВ} = E_{\text{сум.В-д-В}} + E_{\text{Н-связей}} \quad 2.2$$

Водородные связи в целлюлозе имеют очень важное значение. Они определяют физическую структуру целлюлозы (форму макромолекул, фазовые и

релаксационные состояния, надмолекулярную структуру) и оказывают влияние на все свойства целлюлозы - физические, физико - химические и химические [9-10].

2.4. Надмолекулярная структура целлюлозы

Под надмолекулярной структурой понимают взаимное расположение в пространстве макромолекул и их способ укладки. Надмолекулярная структура непосредственно связана с фазовыми состояниями полимеров.

Как известно, для низкомолекулярных веществ существует три агрегатных состояния (газообразное, жидкое и твердое) и три фазовых (кристаллическое, аморфное и газообразное).

Полимеры имеют характерные особенности, резко отличающие их от низкомолекулярных соединений.

Из-за высокой энергии когезии они могут существовать в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком и в двух фазовых - кристаллическом и аморфном.

Фазовые состояния полимеров отличаются друг от друга порядком расположения макромолекул.

В кристаллическом фазовом состоянии полимера существует устойчивый дальний трехмерный порядок в расположении макромолекул, т. е. кристаллическая решетка. Кристаллическая решетка построена из элементарных ячеек и характеризуется определенными параметрами (размерами) ячейки. Основными элементами надмолекулярной структуры кристаллических полимеров являются монокристаллы и фибриллы, которые имеют дальний трехмерный порядок.

В аморфном фазовом состоянии наблюдается лишь ближний порядок в расположении макромолекул, но при этом возникают определенные элементы надмолекулярной структуры с довольно высокой степенью упорядоченности.

Для аморфных полимеров характерны следующие элементы надмолекулярной структуры: глобулы (шарообразные частицы), пачки (агрегаты с параллельной укладкой макромолекул), фибриллы (нитевидные пучки параллельно расположенных макромолекул) и др. [1].

Основными элементами надмолекулярной структуры целлюлозы являются микрофибриллы. С помощью рентгеноструктурного анализа была изучена тонкая структура микрофибрилл целлюлозы и установлено, что они состоят из чередующихся кристаллических и аморфных участков. Эти участки, можно рассматривать как кристаллическую и аморфную фазы. Поверхность раздела между фазами отсутствует. Кристаллические участки постепенно переходят в аморфные, а последние - снова в кристаллические. Поскольку длина макромолекул целлюлозы (2,5 мкм и более) намного превышает длину кристаллических участков, каждая целлюлозная цепь проходит последовательно ряд кристаллических и аморфных участков. Кристаллические участки называют также кристаллитами.

Кристаллит – это участок микрофибриллы целлюлозы, имеющий кристаллическую решетку, дальний трехмерный порядок в расположении макромолекул и звеньев, сильное межмолекулярное взаимодействие и минимальную энергию системы [12].

В аморфных участках строгий трехмерный порядок отсутствует, сохраняется общая продольная направленность макромолекул и наблюдается неустойчивый ближний порядок в расположении цепей. Энергия межмолекулярного взаимодействия в аморфных участках меньше, чем в кристаллических. Они оказываются более доступными для растворителей и химических реагентов и отвечают за реакционную способность целлюлозы, а кристаллические участки - за ее прочность. Содержание кристаллической части в природной целлюлозе (степень кристалличности, СК) составляет 65 - 75 %, а аморфной - 25 - 35 %.

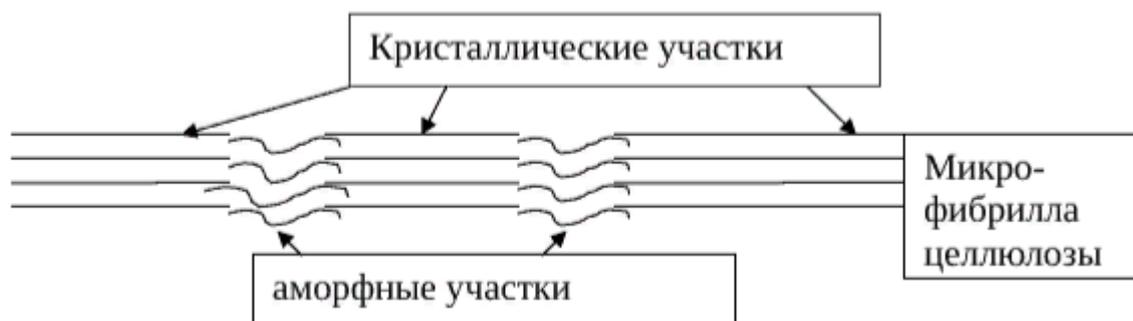


Рис. 7 Схематично представленная надмолекулярная структура целлюлозы [7]

Глава 3. Функции целлюлозы

3.1. Биологическая роль целлюлозы в растениях

Целлюлоза - главный строительный материал растительного мира, образующий клеточные стенки деревьев и других высших растений. Она входит в состав оболочки клеток, откуда и получила свое название (от лат. «целлюлоза» — клетка). В растениях целлюлоза составляет от 50 до 95 % от общей массы, Особенно богаты целлюлозой волокна хлопка, льна, конопли, а также древесные волокна.

Микрофибриллы, расположенные слоями, погружены в цементирующий матрикс, состоящий из других полисахаридов. При всей прочности эти слои легко пропускают воду и растворенные в ней вещества, обуславливая это весьма важное для растительных клеток свойство.

Образование макромолекул целлюлозы клеточных стенок высших растений катализирует мультисубъединичный мембранный целлюлозосинтазный комплекс, расположенный на конце удлиняющихся микрофибрилл. Полный комплекс целлюлозосинтазы состоит из каталитической, поровой и кристаллизационной субъединиц. Каталитическая субъединица целлюлозосинтазы кодируется мультигенным семейством Cesa (cellulose synthase A), которое входит в суперсемейство Csl (cellulose synthase-like), включающее также гены CslA, CslF, CslH и CslC ответственные за синтез других полисахаридов.

При изучении поверхности плазмалеммы растительных клеток методом замораживания - скалывания в основании целлюлозных микрофибрилл можно наблюдать так называемые розетки или терминальные комплексы размером около 30 нм и состоящие из 6 субъединиц. Каждая такая субъединица розетки является в свою очередь суперкомплексом образованным из 6 целлюлозосинтаз. Таким образом, в результате работы подобной розетки формируется микрофибрилла, содержащая на поперечном срезе около 36 макромолекул целлюлозы. У некоторых водорослей суперкомплексы синтеза целлюлозы организованы линейно [22].

Интересно, что роль затравки для начала синтеза целлюлозы играет гликозилированный ситостерин. Непосредственным субстратом для синтеза целлюлозы является UDP-глюкоза.

Направление синтеза микрофибрилл целлюлозы обеспечивается за счёт движения целлюлозосинтазных комплексов по микротрубочкам прилежащим с внутренней стороны к плазмалемме. У модельного растения, резуховидка Таля, обнаружен белок CSI1 отвечающий за закрепление и движение целлюлозосинтазных комплексов по кортикальным микротрубочкам [8].

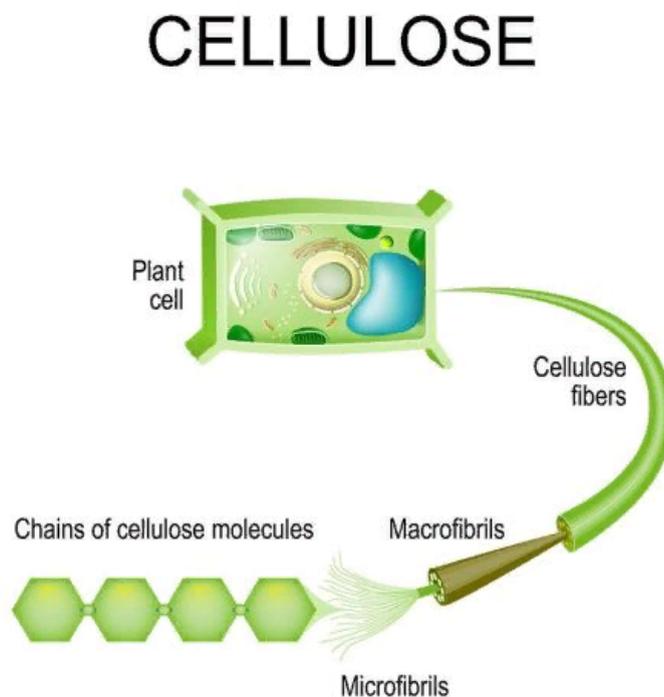


Рис. 8 Схематическое изображение нахождения целлюлозы в клетках растений[22]

3.2 Биологическая роль целлюлозы в организме человека

Клетчатка – это главная структурная часть клеточной оболочки растений. Образуется в результате фотосинтеза. Целлюлоза растений является питанием травоядным животным (к примеру, жвачным), в их организме клетчатка расщепляется при помощи фермента целлюлаза. Он довольно редкий, поэтому в чистом виде целлюлоза в пищу человека не употребляется.

Клетчатка в пище дает человеку чувство сытости и улучшает подвижность (перистальтику) его кишечника. Целлюлоза способна связывать жидкость (до ноля целых четырех десятых грамм жидкости на один грамм целлюлозы). В толстом кишечнике его метаболизируют бактерии. Клетчатка приваривается без участия кислорода (в организме есть только один анаэробный процесс). Итогом переваривания становится образование кишечных газов и летающих жирных кислот. Больше количество этих кислот всасывается кровью и применяется как энергия для организма. А то количество кислот, которое не усвоилось, и кишечные газы увеличивают объем кала и ускоряют его попадание в прямую кишку. Также энергия данных кислот применяется для увеличения количества полезной микрофлоры в толстом кишечнике и поддержки ее жизни там. Когда количество пищевых волокон в еде возрастает, то возрастает и объем полезных кишечных бактерий улучшает синтезирование витаминных веществ [8].

Если добавлять в еду от тридцати до сорока пяти грамм отрубей (содержат клетчатку), сделанных из пшеницы, то каловые массы увеличиваются с семидесяти девяти грамм до двухсот двадцати восьми грамм в день, и срок их передвижения сокращается с пятидесяти восьми часов до сорока часов. Когда клетчатка добавляется в еду регулярно, то каловые массы становятся мягче, что помогает выполнять профилактику запора и геморроя.

Когда в еде много клетчатки (например отруби), то организм как здорового человека, так и организм больного сахарным диабетом первого типа, становится более устойчив к глюкозе.

Клетчатка как щетка убирает со стенок кишечника грязные налипания, впитывает токсичные вещества, забирает холестерин и удаляет все это из организма естественным путем. Доктора пришли к выводу, что люди, которые едят ржаной хлеб и отруби реже страдают раком прямого кишечника [4].

Глава 4. Применение целлюлозы в современном мире

Целлюлозу для промышленного использования в основном получают из древесной массы и хлопка.

Бумажные изделия: Целлюлоза является основным компонентом бумаги, картона и картона. Электроизоляционная бумага: Целлюлоза используется в различных формах в качестве изоляции в трансформаторах, кабелях и другом электрическом оборудовании [2].

Волокна: Целлюлоза является основным ингредиентом текстиля. На долю хлопка и синтетики (нейлона) приходится около 40% рынка по объему. Другие растительные волокна (джут, сизаль, конопля) составляют около 20% рынка. Вискоза, целлофан и другие "регенерированные целлюлозные волокна" составляют небольшую часть (5%) [19].

Расходные материалы: Микрокристаллическая целлюлоза и порошкообразная целлюлоза используются в качестве неактивных наполнителей в таблетках лекарств, а широкий спектр растворимых производных целлюлозы с номерами Е от Е461 до Е469 используются в качестве эмульгаторов, загустителей и стабилизаторов в обработанных пищевых продуктах. Порошок целлюлозы, например, используется в плавленых сырах для предотвращения слеживания внутри упаковки. Целлюлоза естественным образом содержится в некоторых продуктах питания и является добавкой к промышленным продуктам, внося неперевариваемый компонент, используемый для придания текстуры и объема, потенциально способствуя дефекации [16].

Строительный материал: Гидроксильное связывание целлюлозы в воде дает распыляемый, формуемый материал в качестве альтернативы использованию пластмасс и смол. Перерабатываемый материал можно сделать водо- и огнестойким. Он обеспечивает достаточную прочность для использования в качестве строительного материала. Целлюлозная изоляция, изготовленная из переработанной бумаги, становится популярной в качестве экологически

предпочтительного материала для изоляции зданий. Его можно обработать борной кислотой в качестве антипирена [21].

Разное: Целлюлозу можно превратить в целлофан, тонкую прозрачную пленку. Это основной материал для целлулоида, который использовался для фото- и кинофильмов до середины 1930-х годов. Целлюлоза используется для изготовления водорастворимых клеев и связующих веществ, таких как метилцеллюлоза и карбоксиметилцеллюлоза, которые используются в обойной пасте. Целлюлоза также используется для изготовления гидрофильных и хорошо впитывающих губок. Целлюлоза является сырьем для производства нитроцеллюлозы (нитрата целлюлозы), которая используется в бездымном порохе [10].

Фармацевтические препараты: Производные целлюлозы, такие как микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), обладают преимуществами удержания воды, являются стабилизатором и загустителем, а также укрепляют лекарственные таблетки [4].

Заключение

Целлюлоза представляет собой линейный гомополимер из сотен или десятков тысяч остатков D-глюкозы. Соединение фрагментов глюкозы обеспечивается $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидной связью. Такое соединение мономерных звеньев отличает целлюлозу от $\alpha(1\rightarrow4)$ -гликозидных связей характерных для других гомополимеров глюкозы: крахмала и гликогена. В отличие от амилозы крахмала, молекулы которой сворачиваются в спираль, макромолекула целлюлозы склонна принимать вытянутую стержневую конформацию [5].

Целлюлоза полиморфная; то есть в зависимости о происхождении или условиях выделения, целлюлоза будет иметь или принять различные структуры кристаллической решетки [7].

Физические свойства целлюлозы:

1. целлюлоза представляет собой стойкое твердое вещество белой окраски;
2. соединение не разрушается в процессе нагрева до 200 °С;
3. вещество является горючим, температура воспламенения составляет 275 °С;
4. температура самовоспламенения 420 °С (в случае хлопковой целлюлозы);
5. высокая механическая прочность;
6. плохая растворимость в воде;
7. целлюлоза не обладает вкусом и запахом;
8. молярная масса мономерного звена 162,1406 г/моль [8].

Целлюлоза представляет собой линейный полисахарид, мономером которого является глюкоза. В составе клеточной стенки молекулы целлюлозы соединяются между собой водородными связями и образуют микрофибриллу (пучок). В оболочке множество таких фибрилл. Часть из них расположены параллельно друг другу, другая часть- под углом к первой и т. д. Такое строение создает прочный каркас [13].

Целлюлозу используют для изготовления следующих видов продукции:

1. бумага;
2. картон;

3. искусственные волокна;
4. лакокрасочные материалы;
5. бездымный порох;
6. взрывчатые вещества;
7. твердое ракетное топливо;
8. гидролизный спирт.

Из целлюлозы изготавливают нити и канаты. Применение целлюлозы также связано с получением глюкозы и этилового спирта, используемого в области производства каучука. Ацетилцеллюлозу применяют в процессе получения ацетатного шелка (в виде искусственных волокон), оргстекла, негорючей пленки. Из динитроцеллюлозы производят коллодий (плотную пленку для медицинской отрасли) и целлулоид (изготовление киноленты, игрушек) [15].

Список использованной литературы:

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. - СПб.: СПб ЛТА, 1999. - 628 с.
2. Аким Э.Л. и др. Технология обработки и переработки целлюлозы, бумаги и картона [Текст] : Учеб. пособие. - Ленинград : ЛТА, 1977. - 111 с. : ил.; 21 см.
3. Алешина Л. А., Глазкова С. В., Луговская Л. А., Подойникова М. В., Фофанов А. Д., Силина Е. В. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) // Химия растительного сырья. 2001. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-predstavleniya-o-stroenii-tsellyuloz-obzor> (дата обращения: 08.12.2022)
4. .Алюшин М.Т. Синтетические полимеры в отечественной фармацевтической практике / М.Т Алюшин; А.И. Артемьев; Ю.Г. Таркман / Под редакцией Тенцовой А.И. - М.: Медицина, 1974. Стр.152.
5. Бондаренко, Ж. В. Химия древесины и синтетических полимеров / Ж. В. Бондаренко. — Текст : электронный // studfiles : [сайт]. — URL: <https://studfile.net/preview/2525267/> (дата обращения: 10.12.2022).]
6. Зарубина Анжелла Николаевна, Иванкин Андрей Николаевич, Кулезнев Алексей Сергеевич, Кочетков Вячеслав Андреевич Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор // Вестник МГУЛ – Лесной вестник. 2019. №5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tsellyuloza-i-nanotsellyuloza-obzor> (дата обращения: 10.12.2022).
7. Калашник А.Т., Папков С.П., Рудинская Г.В., Милькова Л.П. О жидкокристаллическом состоянии целлюлозы // ВМС. Серия А. 1991. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/o-zhidkokristallicheskom-sostoyanii-tsellyulozy> (дата обращения: 12.12.2022).
8. Каргин В. Л., Слонимский Г Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967. 230 с.

9. Кострюков С. Г., Арасланкин С. В., Петров П. С., Калязин В. А., Аль-Рубайе А. А. И.. Определение химической структуры метилгидроксиэтилцеллюлозы методом ¹³C ЯМР спектроскопии // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2019. №8. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/opredelenie-himicheskoy-struktury-metilgidroksietiltsellyulozy-metodom-13s-yamr-spektroskopii> (дата обращения: 10.12.2022)
10. Кретович В. Л., Основы биохимии растений [Текст] : Учебник / В. Л. Кретович. - 5-е изд., испр. и доп. - Москва : Высш. школа, 1971. - 463 с., 1 л. ил. : ил.; 26 см.
11. Леонович А.А., Оболенская А.В. Химия древесины и полимеров. М.: Лесн. Пром-сть, 1988. 152 с.
12. Мелех Наталья Валерьевна, Алешина Людмила Александровна Структура порошковой целлюлозы II // Химия растительного сырья. 2010. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/struktura-poroshkovoy-tsellyulozy-ii> (дата обращения: 12.12.2022).
13. Мелех Наталья. Природные и технические целлюлозы; LAP Lambert Academic Publishing - М., 2014. - 104 с.
14. Нисияма, Есихару; Ланган, Пол; Чанзи, Анри (2002). "Кристаллическая структура и система водородных связей в целлюлозе I β из синхротронного рентгеновского излучения и нейтронной волоконной дифракции". J. Am. Chem. Soc. 124 (31): 9074-9082. doi: 10.1021 / ja0257319
15. Носкова О.А., Зырянова О.А., Вельможин С.Д. Использование древесной целлюлозы для получения белой порошковой целлюлозы // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2016. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-drevesnoy-tsellyulozy-dlya-polucheniya-belenoy-poroshkovoy-tsellyulozy> (дата обращения: 12.12.2022).
16. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Экология, 1991. - 320 с.

- 17.Роговин З. А. Химия целлюлозы и ее спутников: учебник для вузов. Л., Госхимиздат. 1953. 254 с.
- 18.Роговин З. А. Химия целлюлозы: учебник для вузов. М.: Наука, 1972. 518 с.
- 19.Секушин Н. А., Кочева Л. С., Демин В. А. Количественный рентгено-структурный анализ модифицированных целлюлоз // Химия растительного сырья. 1999. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/kolichestvennyu-rentgeno-strukturnyy-analiz-modifitsirovannyh-tsellyuloz> (дата обращения: 10.12.2022).
- 20.Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе / под ред. Л. А. Алешиной, В. А. Гуртова, Н. В. Мелех. - Петрозаводск : Изд-во ПетрГУ, 2014 - 240 с. ISBN 978-5-8021-2157-3
- 21.Терентьева Э. П., Удовенко Н. К., Павлова Е. А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие/ СПбГТУРП. - СПб., 2014 Ч. 1 – 53 с.
- 22.Шарипов, Ш. Р. Целлюлоза - главный строительный материал растительного мира. Техническая целлюлоза и ее свойства / Ш. Р. Шарипов, Ш. И. Умаров, Т. А. Жулбоев, С. О. Алимкулов. - Текст : непосредственный // Молодой ученый. - 2015. - № 6 (86). - С. 250-253. - URL: <https://moluch.ru/archive/86/16210/> (дата обращения: 12.12.2022).

Приложение

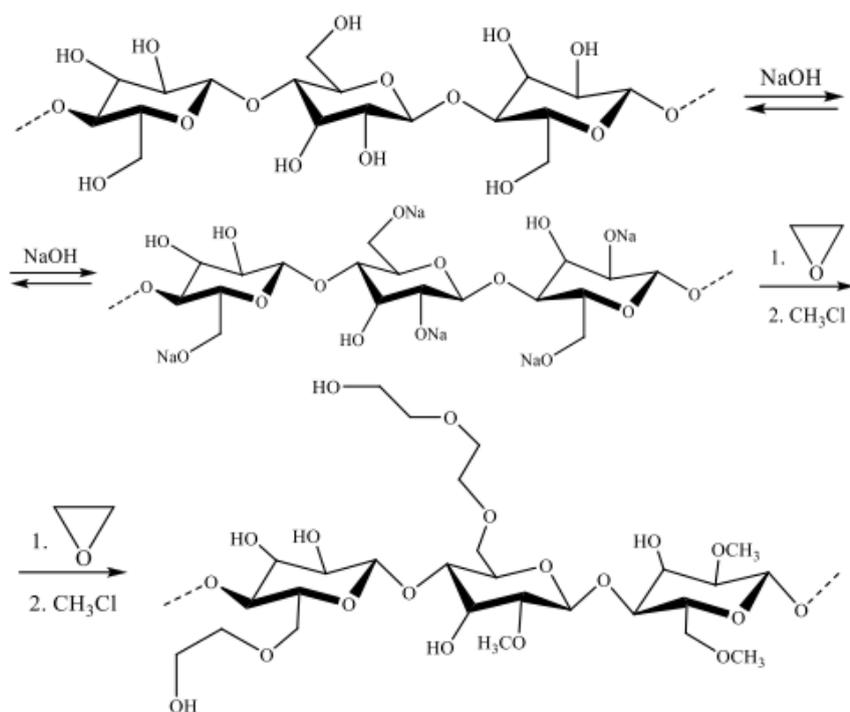


Рис. 1 Схема получения метилгидроксиэтилцеллюлозы [8]

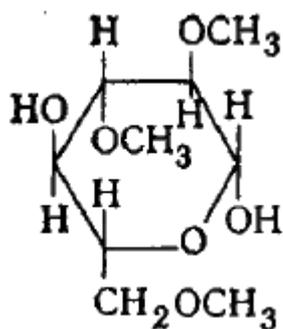


Рис. 2 Структура 2,3,6-триметилглюкозы.[2]

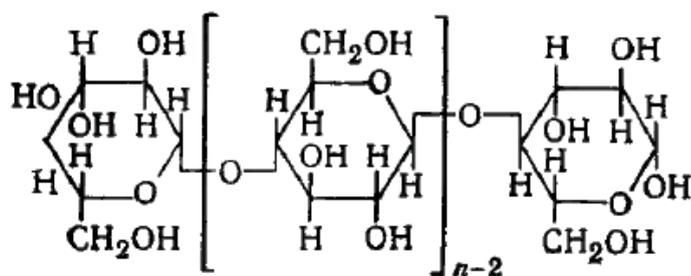


Рис. 3 Структура молекулы целлюлозы[7]

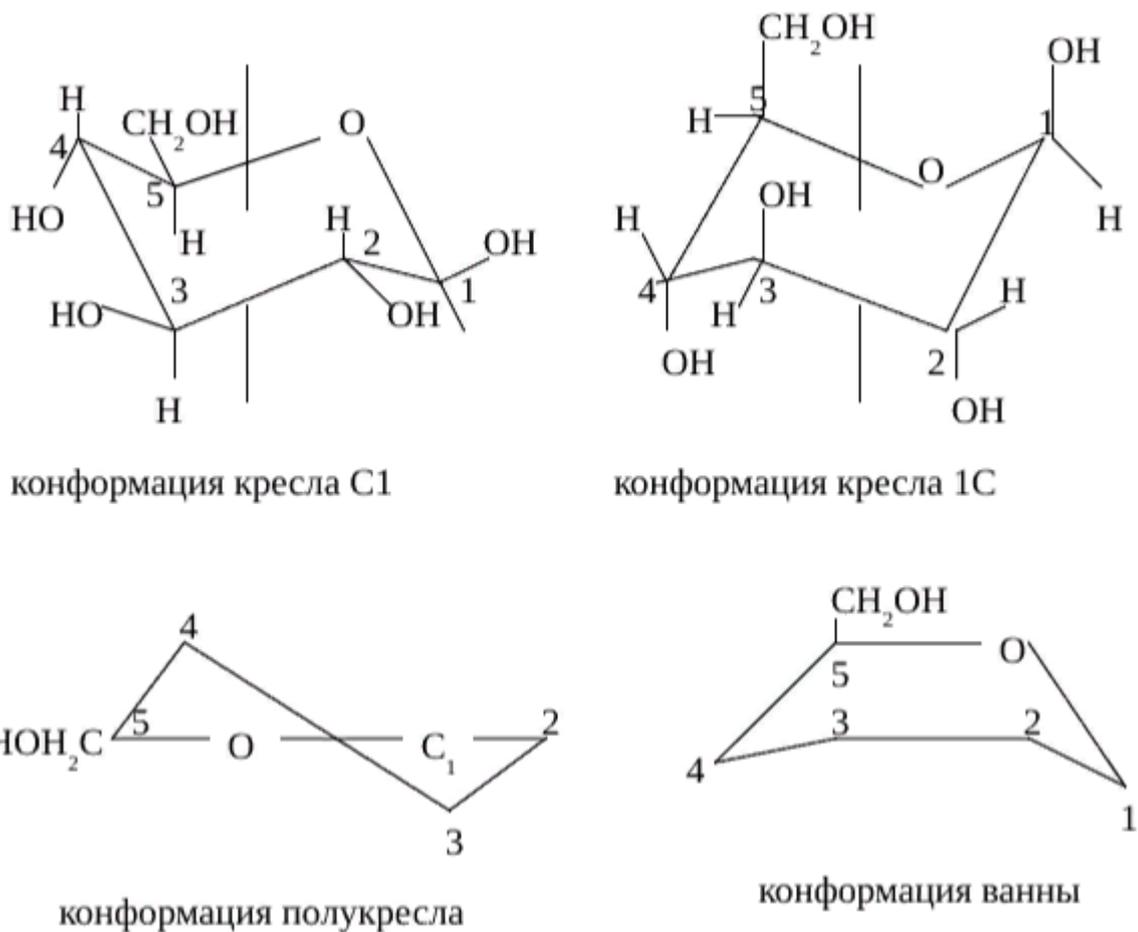


Рис. 4 Конформации мономерного звена целлюлозы[9]



Рис. 5 Схема донорно-акцепторной связи [2]

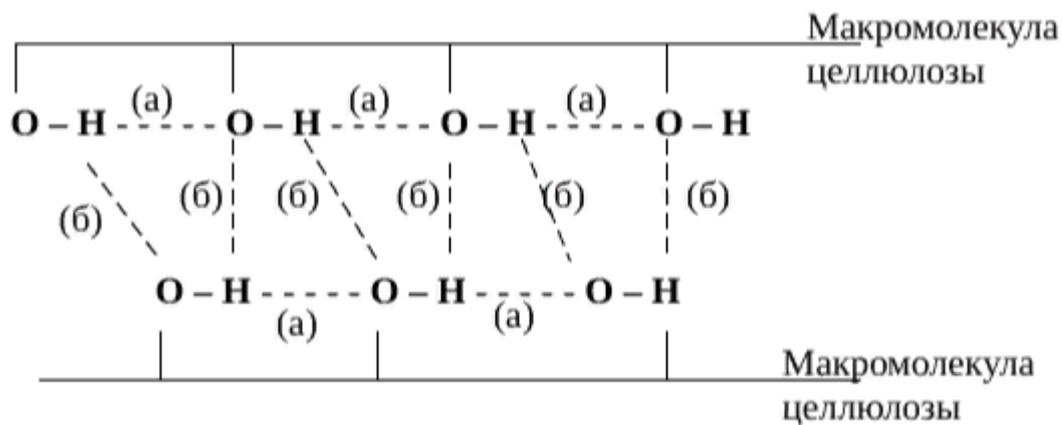


Рис. 6 Схематическое взаимодействие донорно-акцепторного механизма внутримолекулярного и межмолекулярной водородной связи. а - внутримолекулярные Н-связи; б - межмолекулярные связи [2]

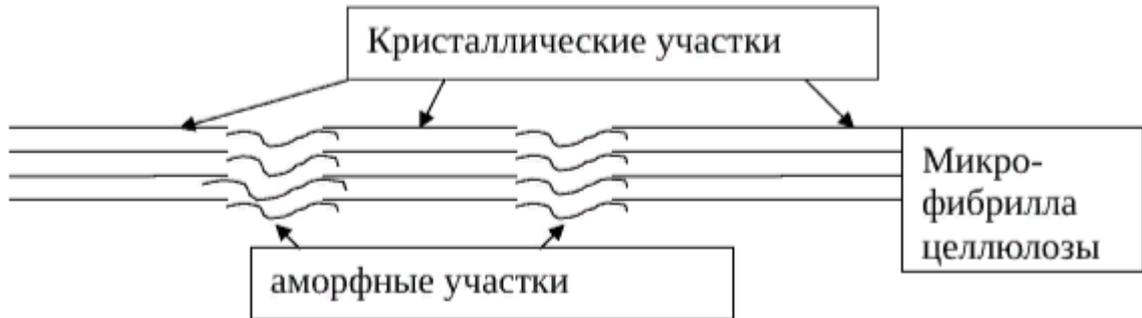


Рис. 7 Схематично представленная надмолекулярная структура целлюлозы [7]

CELLULOSE

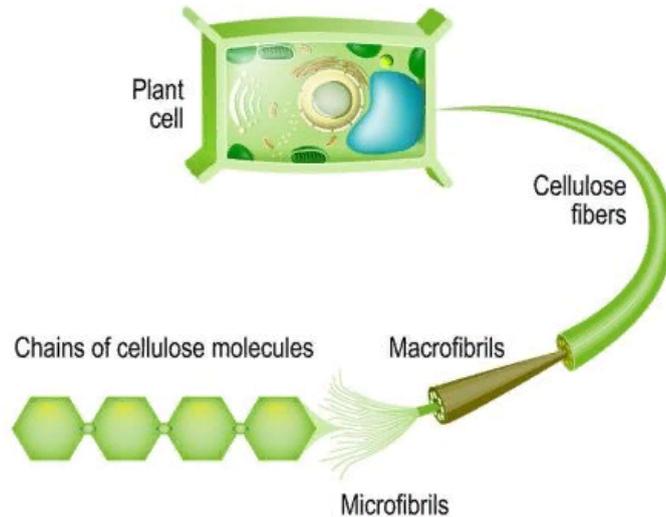


Рис. 8 Схематическое изображение нахождения целлюлозы в клетках растений [22]