

DOI: 10.18721/JPM.10205

УДК 537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРА ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ДЕЗИНТЕГРИРОВАННЫХ НАНОГЕЛЬ-ПЛЕНОК БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**А.К. Хрипунов¹, Т.П. Степанова¹, А.А. Ткаченко²,
Д.П. Романов³, Э.П. Астапенко¹, В.М. Капралова⁴**

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Российская Федерация;

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Российская Федерация;

³Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Санкт-Петербург, Российская Федерация

⁴Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Исследованы концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь водных суспензий наногель-пленок бактериальной целлюлозы *Glucanacetobacter xylinus* (БЦ), дезинтегрированных при скорости вращения ножей 15000 и 20000 об/мин. Показано, что в области малых концентраций концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости имеет линейный характер. Проведена оценка величин дипольных моментов коллоидов БЦ с помощью статистической теории диэлектрической поляризации Бакингейма, модифицированной для систем, состоящих из двух полярных компонентов. Рассчитано число мономерных единиц целлюлозы в коллоиде БЦ, которое оказалось равным 113. Рассчитаны объем коллоида БЦ и характерное время вращения геометрического тела, аппроксимирующего коллоид. Рассчитанное время совпадает с экспериментальным значением времени диэлектрической релаксации. Различия значений диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь для водных суспензий БЦ, дезинтегрированной при 15000 и 20000 об/мин, в выбранной области концентраций находятся в пределах погрешности измерений. Проведенное исследование дезинтегрированной БЦ диэлектрическим и рентгенографическим методами позволяет считать, что постоянство стехиометрии коллоидов указывает на ориентационное упорядочение микрофибрилл в коллоиде, идентичное надмолекулярной структуре НГП БЦ.

Ключевые слова: бактериальная целлюлоза; наногель-пленка; водная суспензия; коллоид; ориентационная диэлектрическая поляризация

Ссылка при цитировании: Хрипунов А.К., Степанова Т.П., Ткаченко А.А., Романов Д.П., Астапенко Э.П., Капралова В.М. Диэлектрические свойства и микроструктура водных суспензий дезинтегрированных наногель-пленок бактериальной целлюлозы // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. Т. 10. № 2. С. 45–57. DOI: 10.18721/JPM.10205

DIELECTRIC PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF THE DISINTEGRATED NANOGEL FILMS OF BACTERIAL CELLULOSE

A.K. Khripunov¹, T.P. Stepanova¹, A.A. Tkachenko²,
D.P. Romanov³, E.P. Astapenko¹, V.M. Kapralova⁴

¹Institute of Macromolecular Compounds RAS, St. Petersburg, Russian Federation;

²St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation;

³I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, St. Petersburg, Russian Federation;

⁴Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation

The concentration dependencies of dielectric permittivity and dielectric loss factor have been studied for the water suspensions of nanogel films of bacterial cellulose *Gluconacetobacter xylinus* (BC) disintegrated with the plug knives rotation speed of 15000 and 20000 rpm. The dipole moments of BC colloids have been evaluated using Buckingham statistical theory of dielectric polarization modified for binary polar systems. The number of monomer units of cellobiose in the BC colloid being equal to 113, the volume and the characteristic rotation time of the colloid particles were calculated. The difference between values of dielectric parameters for BC samples disintegrated at 15000 and 20000 rpm were within experimental error. The constant stoichiometry of BC colloids and the identity of orientation ordering of microfibrils in colloids to that of the BC nanogel films have been shown by dielectric and X-ray studies.

Key words: bacterial cellulose; nanogel film; aqueous suspension; colloid; orientation dielectric polarization

Citation: A.K. Khripunov, T.P. Stepanova, A.A. Tkachenko, D.P. Romanov, E.P. Astapenko, V.M. Kapralova, Dielectric properties and microstructure of the disintegrated nanogel films of bacterial cellulose, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 10(2) (2017) 45–57. DOI: 10.18721/JPM.10205

Введение

Интерес к исследованию структуры и свойств наногель-пленок бактериальной целлюлозы *Gluconacetobacter xylinus* (НГП БЦ) связан с возможностью ее применения в медицине и в новейших технологиях промышленности [1 – 7].

Известно [8 – 10], что морфологическая структура нативной НГП БЦ, образованной в условиях статического культивирования, сложна и недостаточно изучена. С помощью ЯМР-спектроскопии установлено, что для НГП БЦ характерна трехмерная упорядоченная структура, включающая наноразмерные кристаллиты из фрагментов цепей целлюлозы [11]. На рис. 1, *a* представлен фрагмент структуры целлюлозы с упорядочением цепей за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей, а на рис. 1, *b* – поликристаллические структуры в высушенных гель-пленках БЦ.

НГП БЦ удерживает воду в пропорции примерно 1:100, что является важным свойством при использовании ее в материалах медицинского назначения.

Для решения некоторых задач в области медицины и техники наиболее эффективным оказалось использование дезинтегрированной НГП БЦ, что и определило необходимость изучения ее макроскопических свойств [12 – 14]. Диэлектрический метод является полезным инструментом при установлении корреляции молекулярной структуры и макроскопических свойств поляризованной системы [15]. Так, исследование методом статической диэлектрической поляризации разбавленных водных растворов модифицированной целлюлозы (полиметилцеллюлозы), выявило тенденцию ее макромолекул к ассоциации, приводящей при определенных термодинамических условиях к переходу раствора в гель [16].

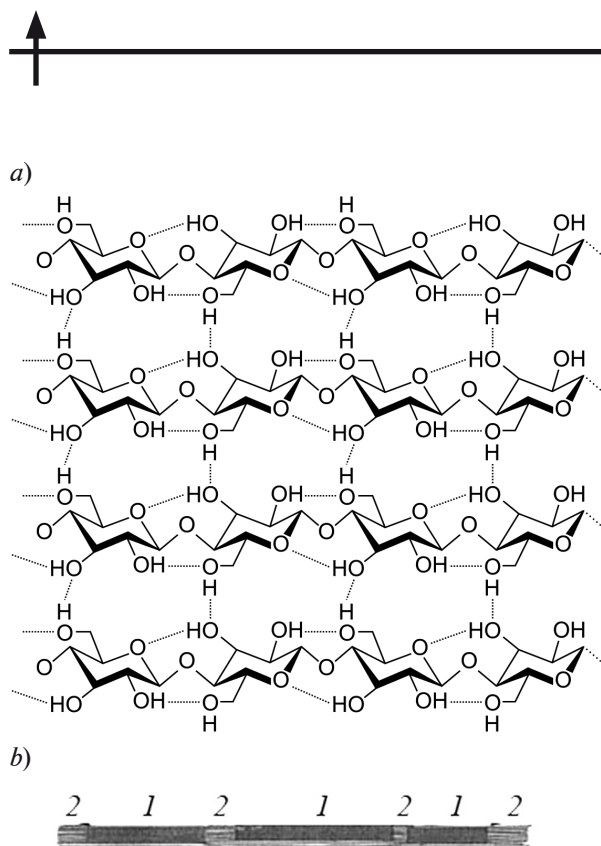


Рис. 1. Структура бактериальной целлюлозы *Gluconacetobacter xylinus*:

a – фрагмент структуры с упорядочением цепей за счет межмолекулярных водородных связей, *b* – кристаллиты (1) и аморфные области (2) из макрофибрилл целлюлозы

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей диэлектрического поведения дезинтегрированной НГП БЦ, изначально имеющей пространственную структуру геля, созданную бактерией в процессе синтеза.

Методика эксперимента

Биосинтез НГП БЦ описан ранее [17]. После удаления бактерий общепринятым методом кипячения в растворе 1%-го NaOH и тщательной промывки дистиллированной водой полученную гель-пленку БЦ высушивали до постоянного веса. Сухую пленку БЦ растворяли в очищенном кадоксене (кадмийэтилендиаминовый комплекс), чтобы получить молекулярно-дисперсный раствор, а затем вискозиметрическим методом определить молекулярную массу БЦ. Полученное таким образом значение указанной величины составило $3,89 \cdot 10^5$ Д.

Дезинтеграцию гель-пленки БЦ проводили с добавлением дистиллированной воды в блендере (JTC, Omniblend 1, модель TM-767) при двух скоростях вращения ножей: $1,5 \cdot 10^4$ и $2,0 \cdot 10^4$ об/мин; процедура проводилась в три этапа по 5 мин (в целом 15 мин), с перерывами по 30 мин для охлаждения коллоидной суспензии до комнатной температуры.

Начальная концентрация БЦ в полученной коллоидной суспензии (КС БЦ), определенная по выпариванию до постоянного веса, составляла $w_2 = 0,305$ г/г. Последующие образцы водной КС БЦ с меньшим содержанием БЦ получали добавлением дистиллированной воды к исходной коллоидной суспензии. Исходная КС БЦ и ее водные растворы представляли собой гелевую систему с неоседающими коллоидами.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ КС БЦ в области концентраций БЦ $0,016 \leq w_2 \leq 0,305$ г/г проводили в диэлектрической измерительной ячейке-бюксе (рис. 2), в которой цилиндрический резервуар («земля») 1 и потенциальный электрод 2 в форме диска изготовлены из титана. Стекланные бусинки 3, определяющие расстояние между электродами, были вмонтированы в нижнюю поверхность потенциального электрода. Крышка бюкса 6, притертая к резервуару, изготовлена из пирексного стекла. В верхнюю часть крышки на шлифе вводится стеклянная пробка 7 с запаянной стеклянной трубочкой 5 и платиновой иглой 4, входящей в верхний электрод, центрируя его в ячейке. Термопара 8 вводится в дно резервуара бюкса.

Межэлектродную емкость ячейки C_0 определяли стандартным способом, используя неполярные растворители. Емкость C_0 и объем заполнения ячейки составляли 15 пФ и 4 см³ соответственно. С целью исключения влияния приэлектродной поляризации на диэлектрические параметры изучаемых водных систем, измерения электрической емкости проводили на частоте 1 МГц (измеритель LRC E7-12). При данной частоте измеряемую диэлектрическую проницаемость водной суспензии ϵ' можно принять за квазистатическую величину, так как максимум фактора диэлектрических потерь

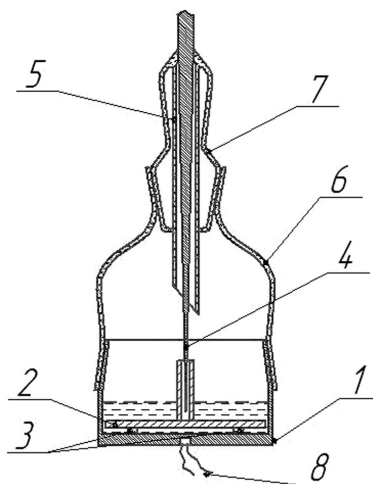


Рис. 2. Измерительная ячейка-бюкс:
 1 – цилиндрический резервуар («земля»),
 2 – электрод, 3 – стеклянные бусинки,
 4 – платиновая игла, 5 – запаянная стеклянная
 трубочка, 6 – крышка бюкса, 7 – стеклянная
 пробка, 8 – термопара

ε'' воды находится при частоте примерно $5 \cdot 10^9$ Гц. Измерения частотной зависимости ε'' проводили на приборе Novocontrol “LCR Meter 4270” в области частот 50 Гц –

990 кГц. Температура измерений макроскопических диэлектрических параметров водных систем составляла 295 К.

Рентгеновские исследования исходных и дезинтегрированных высушенных пленок проводили на установке ДРОН-2 и в рентгеновской камере РКВ-86. Использовали $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Дипольный момент и объем коллоида БЦ.
 На рис. 3 представлена зависимость электрической емкости ячейки, заполненной КС БЦ, от массовой концентрации w_2 . Эта суспензия была предварительно дезинтегрирована при двух скоростях вращения ножей блендера: $1,5 \cdot 10^4$ и $2,0 \cdot 10^4$ об/мин.

Из рис. 3 видно, что концентрационные зависимости емкости 1 и 2 в целом проявляют нелинейный характер. Однако на участках кривых, где концентрация менее 0,15 г/г, эти зависимости симбатны и линейны, что свидетельствует о неизменности стехиометрии коллоидов БЦ в суспензии в этой области концентраций. При значении-

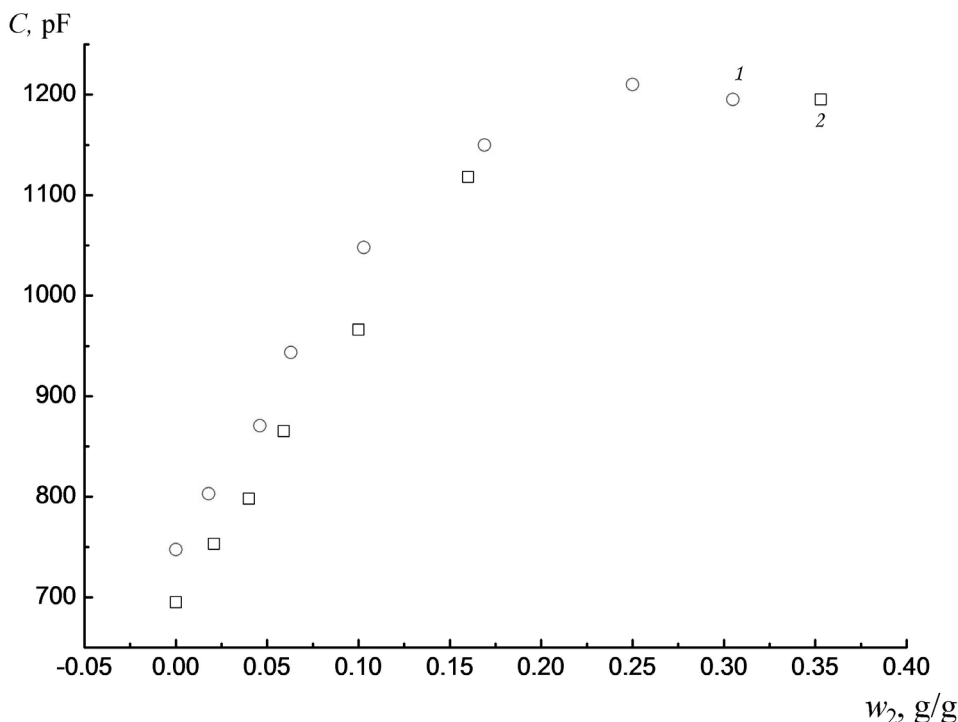


Рис. 3. Концентрационные зависимости электрической емкости ячейки, заполненной КС БЦ, измельченной на блендере при скоростях вращения ножей $1,5 \cdot 10^4$ (1) и $2,0 \cdot 10^4$ (2) об/мин

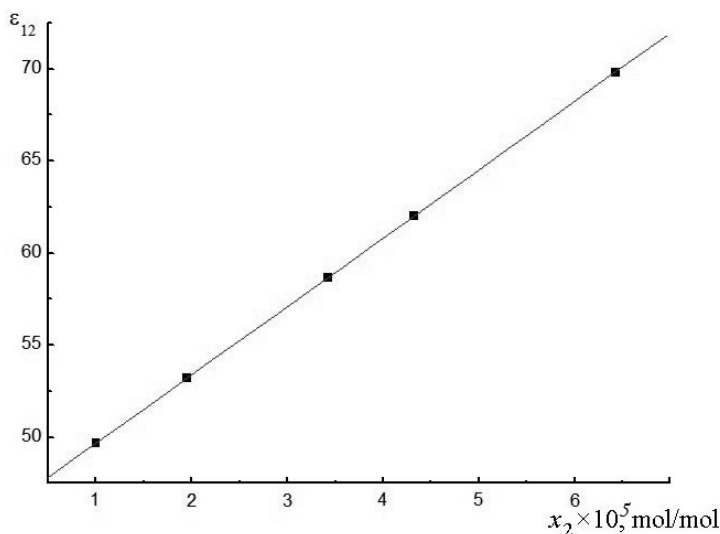


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости коллоидной суспензии БЦ от молярной концентрации БЦ ($T = 295 \text{ K}$)

ях w_2 , превышающих 0,17 г/г, кривые $C(w_2)$ выходят на плато и зависимость становится единой для суспензий обоих образцов КС БЦ. Такой результат свидетельствует о едином характере морфологии в КС БЦ, несмотря на разную скорость дезинтеграции, и о единой тенденции к дальнейшей макроаглоциации.

На рис. 4 представлена зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_{12} КС БЦ от молярной концентрации БЦ x_2 в области ее линейности. Линейный характер концентрационной зависимости ϵ_{12} позволяет использовать статистическую теорию диэлектрической поляризации Бакингейма [18] для определения ориентационной диэлектрической поляризации S_{12} коллоидов БЦ в суспензии.

Необходимо принять во внимание, что БЦ представляет собой чистый по химической структуре продукт, макромолекулы которого состоят только из звеньев целлобиозы. Благодаря этому, с целью оценки дипольных моментов коллоида БЦ, мы использовали статистическую теорию поляризации Бакингейма для двухкомпонентной системы, включающей молекулы целлобиозы и воды. Ниже приводим в кратком изложении схему расчета ориентационной поляризации КС БЦ и дипольного момента единичного коллоида (использован опыт

наших прежних исследований дипольных моментов целлобиозы и воды диэлектрическим методом [22]).

Схема расчета. Согласно теории Бакингейма для системы из двух полярных компонентов, справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{(\epsilon_{12} - 1)(2\epsilon_{12} + 1)}{3\epsilon_{12}} \right] V_{12} - \\ & - \left[\frac{(n_1^2 - 1)(2\epsilon_{12} + 1)}{(2\epsilon_{12} + n_1^2)} \right] V_1 x_1 - \\ & - \left[\frac{(n_2^2 - 1)(2\epsilon_{12} + 1)}{(2\epsilon_{12} + n_2^2)} \right] V_2 x_2 = \\ & = \frac{4\pi N_A}{3kT} [(\mu_{1eff})^2 x_1 + (\mu_{2eff})^2 x_2], \end{aligned} \quad (1)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость; n — показатель преломления; V — молярный объем, $V = Mv_{sp}$ (v_{sp} — удельный объем; M — молекулярная масса); x — молярная доля, T — абсолютная температура, N_A — число Авогадро, k — постоянная Больцмана, μ_{eff} — эффективный дипольный момент (индексы 1 и 2 относятся к растворителю и к растворенному веществу соответственно, индекс 12 — к исследуемой системе).

Дипольные моменты μ_{1eff} и μ_{2eff} определяли графическим путем, экстраполируя концентрационную зависимость суммар-

ной ориентационной поляризации S_{12} к бесконечному разбавлению:

$$S_{12} = (\mu_{1eff})^2 x_1 + (\mu_{2eff})^2 x_2; \quad (2)$$

$$S_{12} = (\mu_{1eff})^2 + [(\mu_{2eff})^2 - (\mu_{1eff})^2]x_2 = a + bx_2. \quad (3)$$

Используя параметры a и b , вычисляли дипольные моменты $(\mu_{1eff})^2|_{x_2=0}$ и $(\mu_{2eff})^2|_{x_2=0}$ из следующих выражений:

$$a = S_{12}|_{x_2=0} = (\mu_{1eff})^2|_{x_2=0};$$

$$b = \frac{\partial S_{12}}{\partial x_2}|_{x_2=0} = (\mu_{2eff})^2|_{x_2=0} - (\mu_{1eff})^2|_{x_2=0}; \quad (4)$$

$$(\mu_{2eff})^2|_{x_2=0} = (\mu_{1eff})^2|_{x_2=0} + b.$$

Дипольный момент молекулы воды в жидком состоянии рассчитывали по формуле Онзагера:

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N_A \rho}{3M} \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (5)$$

где ε, n, ρ – диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и плотность соответственно; μ, M – дипольный момент и молекулярная масса воды.

Значения показателя преломления n определяли из молярной рефракции R_D по формуле

$$R_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}. \quad (6)$$

Молярную рефракцию R_D для мономерного звена БЦ (целлобиозы) рассчитывали как аддитивную сумму молярных рефракций связей [19].

Плотность компонента 2 (целлобиозы) рассчитывали по формуле Сведберга [20]:

$$\frac{1}{\rho_2} = \frac{c_{12} - (\rho_{12} - \rho_1)}{\rho_1 c_{12}}, \quad (7)$$

где ρ_{12} – плотность раствора, ρ_1 – плотность растворителя, c_{12} – объемная концентрация целлобиозы в растворе.

В табл. 1 и 2 приведены необходимые значения параметров КС БЦ для расчета ориентационной диэлектрической поляризации S_{12} .

На рис. 5 приведена концентрационная зависимость ориентационной диэлектрической поляризации S_{12} , полученная по представленной расчетной схеме.

Согласно уравнениям (2) и (3), экстраполяция величины S_{12} к $x_2 = 0$ дает величину $(\mu_{1eff})^2$, т. е. значение для дипольного момента растворителя (воды). Полученный дипольный момент $\mu_{1eff} \approx 3,1$ Д совпадает с дипольным моментом молекулы воды в своем континууме при его определении по теории Онзагера. Значение дипольного момента второго компонента раствора, КС БЦ, равно

Таблица 1

Характеристики компонентов водной суспензии дезинтегрированной НГП БЦ

$x_2 \times 10^5$, моль/моль	ε_{12}	v_{12} , см ³ /г	$V_{12} = v_{12}(M_1 x_1 + M_2 x_2) \times 10^5$, см ³ /моль	S_{12} , Д ²
0	49,670	0,98261	–	–
0,945	53,188	0,98253	0,94753	9,74
2,422	58,664	0,98251	2,42211	10,78
3,318	61,990	0,98248	3,31777	11,41
5,426	69,820	0,98249	5,42635	12,90

Таблица 2

Характеристики воды и целлобиозы ($T = 20$ °С)

Вода				Целлобиоза	
ε_1	v_1 , см ³ /г	n_1^2	μ_1 , Д [10]	v_2 , см ³ /г	n_2^2
80,36	1,0018	1,7778	3,10	0,537	2,893178

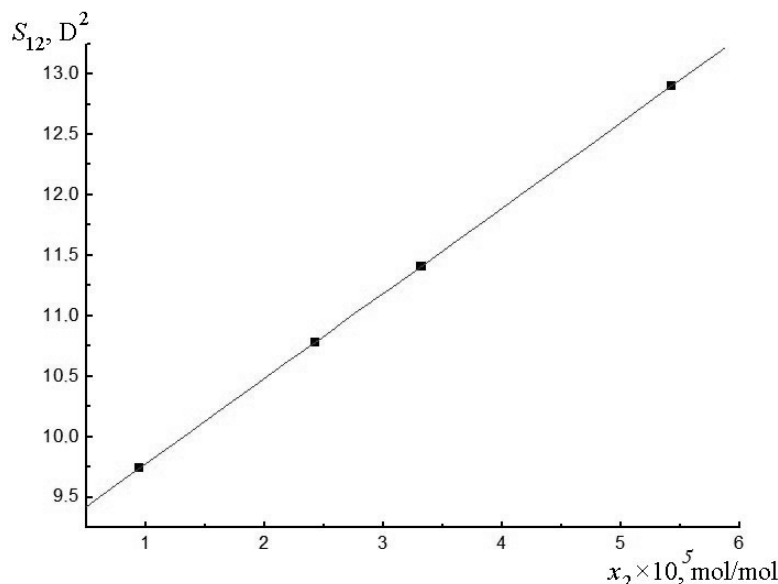


Рис. 5. Концентрационная зависимость ориентационной поляризации КС БЦ в водных растворах; $T = 295$ К

$$\begin{aligned}
 (\mu_{2eff})^2 &= b + (\mu_{1eff})^2 = \\
 &= 70550 + 9,07 \approx 70560(D^2); \\
 \mu_{2eff} &= 266 \text{ Д.}
 \end{aligned}$$

Если использовать значение дипольного момента молекулы ЦБ из работы [21], равное примерно 25 Д, то можно оценить число мономерных единиц целлобиозы в отдельном коллоиде:

$$K = (\mu_{2eff})^2 / 25^2 = 70559 / 625 \approx 113.$$

Таким образом, в коллоиде водной суспензии дезинтегрированной БЦ содержится 113 мономерных единиц целлобиозы. Зная молекулярную массу целлобиозы, равную 342, определяем молекулярную массу коллоида:

$$\begin{aligned}
 M &= M(\text{целлобиозы}) \cdot K = \\
 &= 342 \cdot 113 = 38646 \approx 3,9 \cdot 10^4.
 \end{aligned}$$

Далее мы использовали приведенные в работе [9] геометрические размеры мономерной единицы, а также микрофибрилл, и оценили размеры коллоида. Мономерная единица целлобиоза в глюкановой цепи имеет длину 1 нм, ширину 0,4 – 0,5 нм; глюкановые цепи разделены в среднем на 0,66 нм. Указанные цепи образуют микрофибриллы шириной 3,5 нм. В одной микро-

фибрилле в отдельный ряд укладывается $3,5/0,5 = 7$ (мономерных единиц).

Толщина микрофибриллы составляет 6 – 7 нм. При выборе толщины микрофибриллы в 6,5 нм и длине мономерного звена 1,0 нм получаем объем одной микрофибриллы при длине 1 нм:

$$V = 3,5 \cdot 6,5 \cdot 1,0 = 22,75 \text{ (нм}^3\text{)}.$$

Дипольный момент одной микрофибриллы длиной в одно мономерное звено получается равным

$$25^2 \cdot 7 = 4375 \text{ (Д}^2\text{)}.$$

Таким образом, число микрофибрилл в коллоиде длиной 1,0 нм будет составлять

$$N = 70559/4375 = 16,$$

а объем одного коллоида, состоящего из 16 микрофибрилл длиной в 1 нм, получается следующим:

$$\begin{aligned}
 V(\text{коллоида}) &= v \cdot N = \\
 &= 22,75 \text{ нм}^3 \cdot 16 = 364 \text{ нм}^3.
 \end{aligned}$$

Итак, приведем основные характеристики коллоида БЦ в водной суспензии:

дипольный момент, Д	266
число мономерных единиц	113
молекулярная масса.....	$3,9 \cdot 10^4$
объем, нм^3	364

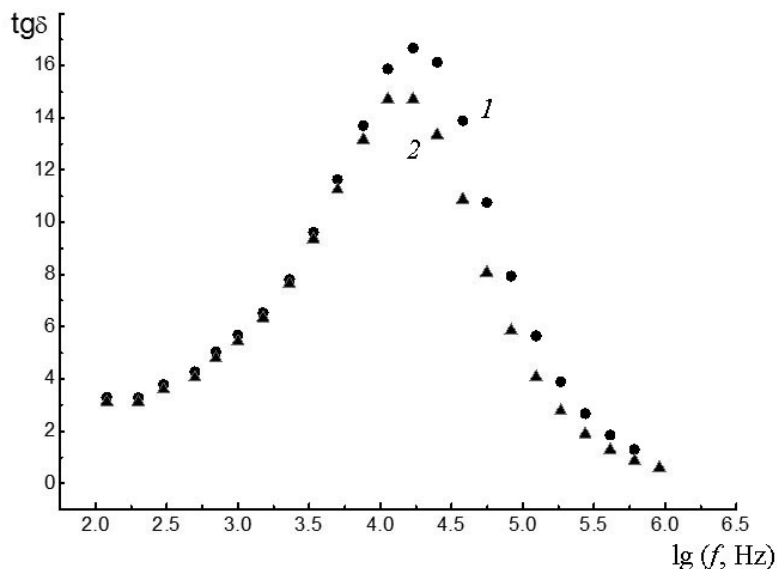


Рис. 6. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь водных суспензий коллоидов НГП БЦ при массовых концентрациях $w_2 = 0,120$ г/г (1) и $0,169$ г/г (2)

Релаксация дипольной поляризации водных суспензий дезинтегрированной бактериальной целлюлозы. На рис. 6 представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) водных суспензий КС БЦ при концентрациях w_2 (г/г), равных $0,120$ и $0,169$.

Используя полученное выше значение объема коллоида водной суспензии БЦ, равное 364 нм^3 , мы рассчитали диаметр D^* цилиндра высотой $L^* = 1,0 \text{ нм}$:

$$V = L^*(\pi D^{*2}/4);$$

$$\pi D^{*2}/4 = V/L^* = 364 \text{ нм}^3/1,0 \text{ нм} = 364 \text{ нм}^2;$$

$$D^* = [(364 \cdot 4)/\pi]^{1/2} = 21,5 \text{ (нм)}.$$

Далее, принимая коллоид БЦ за цилиндр диаметром $21,5 \text{ нм}$ и высотой $1,0 \text{ нм}$, мы рассчитали по формуле Брёрсма [22] время τ^* его вращения в воде:

$$\tau^* = \frac{\pi\eta L^{*3}}{6kT \left(\ln \frac{L^*}{b^*} - \gamma \right)},$$

где радиус $b^* = D^*/2 = 0,5 \text{ нм}$, $\gamma = 0,9$ и для воды $\eta = 0,001004 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Расчет времени релаксации τ^* дает следующее значение:

$$\tau^* = [3,14 \cdot 0,001004 \cdot (21,5 \cdot 10^{-8})^3]/[6 \cdot 1,38 \times$$

$$\times 10^{-16} \cdot 293 \cdot 2,86] = 4,66 \cdot 10^{-5} \text{ (с)}.$$

Экспериментальное время релаксации определено из частотной зависимости $\text{tg}\delta(f)$:

$$\tau = 1/(2\pi f (\text{при } (\text{tg}\delta)_{\text{max}})) =$$

$$= 1/(2 \cdot 3,14 \cdot 10^4) \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ (с)}.$$

Таким образом, время переориентации коллоида дезинтегрированной БЦ в водной суспензии имеет одинаковый порядок величины с расчетным временем вращения геометрического тела; размеры тела оценены из значения объема коллоида, которое найдено методом статической диэлектрической поляризации.

На рис. 7 представлены для сравнения рентгеновские дифрактограммы высушенных пленок БЦ в нативном и дезинтегрированном состояниях. Для обоих обнаружено три основных пика при значениях углов отражения 2θ , равных примерно $15,0$, $16,6$ и $22,4^\circ$.

Полуширины трех рефлексов в окрестностях указанных значений углов отражения позволяют отслеживать средний размер упорядоченных областей БЦ. При переходе к дезинтегрированной пленке БЦ интенсивность первого рефлекса возрастает, а его полуширина уменьшается, что ука-

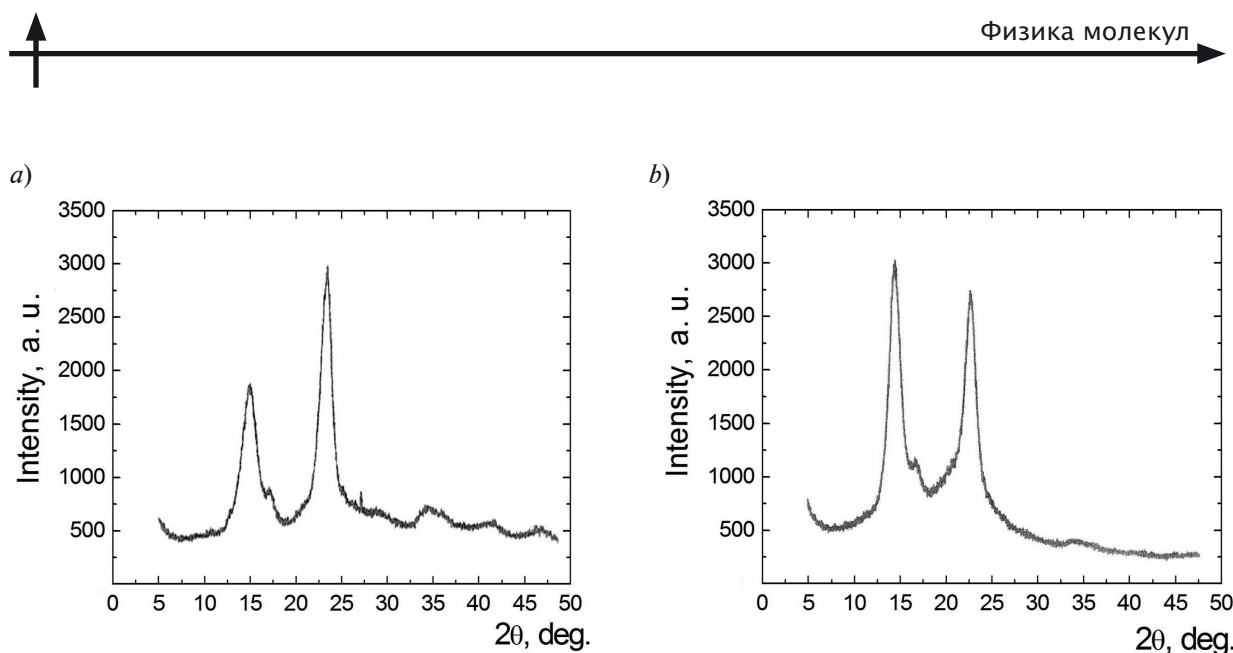


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы нативной (а) и дезинтегрированной (б) высушенных наногель-пленок БЦ

зывает на бóльшую ориентационную упорядоченность кристаллических областей второй пленки. Именно этот результат и свидетельствует о сохранении постоянной стехиометрии коллоидов БЦ в водной суспензии дезинтегрированной БЦ (рис. 8).

Постоянство стехиометрии коллоидов указывает на ориентационное упорядочение микрофибрил БЦ в коллоиде, идентичное надмолекулярной структуре высушенной гель-пленки БЦ, что находится в согласии с данными рентгеновских дифрактограмм.

Заключение

Проведенное исследование диэлектрических свойств дезинтегрированных наногель-пленок бактериальной целлюлозы *Gluconacetobacter xylinus* показало, что в концентрационной области разбавленных водных суспензий коллоидов БЦ стехиометрия коллоидов остается постоянной. Это свидетельствует о том, что надмолекулярная структура коллоидов (межмолекулярное ориентационное упорядочение фрагментов глюкановых цепей в коллоиде) не изменяется.

Методом статической диэлектрической поляризации оценен дипольный момент коллоида БЦ, его объем и число целлоби-

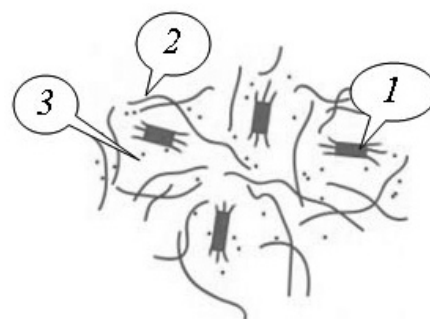


Рис. 8. Схематичное представление модели геля водной суспензии коллоидов дезинтегрированной БЦ:
1 – коллоид, 2 – фрагменты неупорядоченных цепей БЦ, 3 – молекулы воды

озных единиц в коллоиде.

Методом динамической дипольной поляризации оценено время релаксации коллоида БЦ, которое составляет приблизительно 10^{-5} с и совпадает с экспериментальным значением.

Анализ рентгеновских дифрактограмм позволяет сделать заключение, что межмолекулярная упаковка фрагментов глюкановых цепей в коллоиде имеет высокую степень ориентационного упорядочения, характерного для кристаллитов в надмолекулярной структуре высушенных гель-пленок БЦ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хрипунов А.К., Ткаченко А.А., Баклагина Ю.Г. и др. Бактериальная целлюлоза – перспективный материал для использования в медицинской практике // Матер. II Междунар. конф. «Современные подходы к разработке эффективных перевязочных средств, шовных материалов и полимерных имплантантов»: под ред. В.Д. Федорова, А.А. Адамяна. М.: Ин-т хирургии, 1995. С. 71.
2. Парамонов Б.А., Копейкин В.В., Ткаченко А.А. и др. Перспективы применения раневых покрытий, полученных на основе целлюлозы, продуцируемой *Acetobacter xylinum* // Сб. трудов I Междунар. науч.-практич. конф. «Современные полимерные материалы в медицине и медицинской технике». СПб: Ин-т высокомолек. соед. РАН, 2005. С. 203.
3. Хрипунов А.К., Синяев В.А., Баклагина Ю.Г. и др. Композиты на основе целлюлозы и аморфных фосфатов кальция – перспективные биоматериалы для медицины // Всерос. совещание «Биокерамика в медицине», 20 – 21 ноября 2006 г., Сб. тезисов докладов. М.: Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН, 2006. С. 55.
4. Buyanov A.L., Gofman I.V., Revel'skaya L.G., et al. Anisotropic swelling and mechanical behavior of composite bacterial cellulose – poly(acrylamide or acrylamide–sodium acrylate) hydrogels // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2010. Vol. 3. No. 1. Pp. 102–111.
5. Zhang H.J., Yan X.J., Jiang Y., Cong J. Development and characteristic of bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing // Adv. Mater. Res. 2010. Vol. 978. Pp. 152–153.
6. Буянов А.Л., Божкова С.А., Сапрыкина Н.Н. и др. Эффект остеоинтеграции гидрогелей на основе полиакриламида и целлюлозы, наблюдаемый в ходе экспериментов *in vivo* // Applied and Fundamental Studies: Proc. of the 7th Intern. Acad. Conference, November 29 – 30, 2014, Louis., USA. Publishing House Science and Innovation Center, Ltd., 2014.
7. Резник А.С., Журавлева Н.М., Безрукова М.А., и др. // Органо-минеральные композиты на основе целлюлозы *Glucanacetobacter xylinum* для энергетики // Федоровская сессия. Матер. конф. СПб.: Росс.минерал.общество, 2016. С. 159 –160.
8. Brown R.M., JR. The biosynthesis of cellulose // Pure Appl. Chem. A. 1996. Vol. 33. No. 10. Pp. 1345–1373.
9. Kondo T., Nojiri M., Hishikawa Yu., et al. Biodirected epitaxial nanodeposition of polymers on oriented macromolecular templates // PNAS. October 29, 2002. Vol. 99. No. 22. Pp. 14008–14013.
10. Gama M., Gatenholm P., Klemm D. Bacterial nanocellulose – a sophisticated multifunctional material. London, New York: CRC Press, 2013. 304 p.
11. Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Штыкова Э.В. и др. Исследование геле-пленок целлюлозы *Acetobacter xylinum* и ее модифицированных образцов методами ЯМР 1H, криопорометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 2. С. 344–349.
12. Kose R. Mitani I., Kasai W., Kondo T. “Nanocellulose” as a single nanofiber prepared from pellicle secreted by *Glucanacetobacter xylinus* using aqueous counter collision // Biomacromolecules. 2011. Vol. 12. No. 3. Pp. 716 –720.
13. Kuijk A., Koppert R., Versluis P., et al. Dispersions of attractive semiflexible fiberlike colloidal particles from bacterial cellulose microfibrils // Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids. 2013. Vol. 29. No. 46. Pp. 14356–14360.
14. Mourran A., Wu Y., Gumerov R.A., et al. When colloidal particles become polymer coils // Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids. 2016. Vol. 32. No. 3. Pp. 723–730.
15. Böttcher C.J.F. Theory of electric polarization. Vol. 1. Elsevier, 1973. 396 p.
16. Степанова Т.П., Артамонова А.С., Капралова В.М. Дипольный момент и ассоциация метилцеллюлозы в гелеобразующих полярных растворителях с водородной связью // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2009. № 4 (88). С. 143–150.
17. Болотникова Л.С., Самсонова Т.И. Зависимость между молекулярным весом и характеристической вязкостью целлюлозы в растворах кадмийэтилендиаминового комплекса // Высокомолекулярные соединения. 1964. Т. 6. № 3. С. 533–537.
18. Buckingham A.D. A theory of the dielectric polarization of polar substances // Proc. Roy. Soc. A. Mathem. A. Phys. Sci. 1956. Vol. A38. No. 1213. Pp. 235–244.
19. Vol'kenstein M.V. Configurational statistics of polymer chains. New York: Interscience, 1966.
20. Svedberg T., Pedersen R.O. The ultracentrifuge. Pt. 1. Sec. 3. Oxford, 1940. P. 62.
21. Степанова Т.П., Артамонова А.С., Капралова В.М. Дипольный момент и структура целлобиозы в полярных растворителях с водород-



ной связью // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2009. № 1(73). С. 33–40.

22. **Broersma S.** Rotational diffusion constant of a cylindrical particle // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32. No. 6. Pp. 1626–1635.

Статья поступила в редакцию 22.03.17, принята к публикации 04.04.2017.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ХРИПУНОВ Альберт Константинович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

199004, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
xelmie@mail.macro.ru

СТЕПАНОВА Тамара Павловна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

199004, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
t_stepanova2005@mail.ru

ТКАЧЕНКО Альбина Александровна – кандидат биологических наук, старший преподаватель Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

199034, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9
albina.tkachenko@mail.ru

РОМАНОВ Дмитрий Павлович – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

199034, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
ichsran@isc.nw.ru

АСТАПЕНКО Элла Павловна – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

199004, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
imc@hq.macro.ru

КАПРАЛОВА Виктория Маратовна – кандидат физико-математических наук, доцент Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
kapralova2006@yandex.ru

REFERENCES

[1] **A.K. Khripunov, A.A. Tkachenko, Yu.G. Baklagina, et al.**, Bakterialnaya tsellyuloza – perspektivniy material dlya ispolzovaniya v meditsinskoй praktike [The bacterial cellulose is promising material for clinical application], Mat. II Mezhdunar. conf. «Sovremennyye podkhody k razrabotke effektivnykh perevyezochnykh sredstv, shovnykh materialov i polimernykh implantantov» [Modern approaches to the development of effective surgical dressings, suture materials and polymeric implants], Moscow, Nov. 21–22, 1995, P. 71.

[2] **V.A. Paramonov, V.V. Kopeykin, A.A. Tkachenko, et al.**, Perspektivy primeneniya ranevykh pokrytiy, poluchennykh na osnove tsellyulozy, produtsyruemoй Acetobacter xylinum [Prospects for application of wound dressings based on cellulose produced by Acetobacter xylinum], Sb. tr. I Mezhdunar. nauch.-praktich. conf. «Sovremennyye

polimernyye materialy v meditsine i meditsinskoй tekhnike» [Modern polymeric materials for medicine and medical engineering], St. Petersburg, 2005. P. 203.

[3] **A.K. Khripunov, V.A. Sinyayev, Yu.G. Baklagina et al.**, Kompozity na osnove tsellyulozy i amorfnyykh fosfatov kaltsiya – perspektivnyye biomaterialy dlya meditsiny [Cellulose- and amorphous calcium phosphate based composites as perspective biomaterials for medicine], Vseross. soveshchaniye «Biokeramika v meditsine» [Bioceramics for medicine], Nov. 20–21, 2006, Moscow.

[4] **A.L. Buyanov, I.V. Gofman, L.G. Revel'skaya, et al.**, Anisotropic swelling and mechanical behavior of composite bacterial cellulose–poly(acrylamide or acrylamide – sodium acrylate) hydrogels, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.

3 (1) (2010) 102–111.

[5] **H.J. Zhang, X.J. Yan, Y. Jang, J. Cong**, Development and characteristic of bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing, *Adv. Mater. Res.* 978 (2010) 152–153.

[6] **A.L. Buyanov, S.A. Bozhkova, N.N. Saprykina, et al.**, Effekt osteointegratsii gidrogeley na osnove poliakrilamida i tsellyulozy, nablyudayemyy v khode eksperimentov in vivo [An in vivo effect of the osteointegration of hydrogels based on polyacrylamide and cellulose], *Applied and Fundamental Studies: Proc. of the 7th Intern. Acad. Conference*, November 29–30, 2014, Louis, USA, Publishing House Science and Innovation Center, Ltd., 2014.

[7] **A.S. Reznik, N.M. Zhuravleva, M.A. Bezrukova et al.**, Organo-mineralnyye kompozity na osnove tsellyulozy Gluconacetobacter xylinum dlya energetiki [Organic-mineral composites on the base of cellulose Gluconacetobacter xylinum for power engineering], *Fedorovskaya sessiya. Materialy konferentsii*, St. Petersburg (2016) 159–160.

[8] **R.M. Brown, JR.**, The biosynthesis of cellulose, *Pure Appl. Chem. A*, 33 (10) (1996) 134–1373.

[9] **T. Kondo, M. Nojiri, Yu. Hishikawa, et al.**, Biodirected epitaxial nanodeposition of polymers on oriented macromolecular templates, *PNAS*, 99 (22) (2002) 14008–14013.

[10] **M. Gama, P. Gatenholm, D. Klemm**, *Bacterial nanocellulose – a sophisticated multifunctional material*, CRC Press, London, New-York (2013).

[11] **T.A. Babushkina, T.P. Klimova, E.V. Shtykova, et al.**, Issledovaniye gel-plenok tsellyulozy Acetobacter xylinum i yeye modifitsirovannykh obraztsov metodami YaMR 1H, krioporometrii i malouglovogo rentgenovskogo rasseyaniya [A study of gel films of Acetobacter xylinum cellulose and its modofocations by NMR ¹H, cryoporometry and small-angle X-ray scattering], *Kristallografiya*. 55 (2) (2010) 344–349.

[12] **R. Kose, I. Mitani, W. Kasai, T. Kondo**, “Nanocellulose” as a single nanofiber prepared from

pellicle secreted by Gluconacetobacter xylinus using aqueous counter collision, *Biomacromolecules*. 12 (3) (2011) 716–720.

[13] **A. Kuijk, R. Koppert, P. Versluis, et al.**, Dispersions of attractive semiflexible fiberlike colloidal particles from bacterial cellulose microfibrils, *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*. 29 (46) (2013) 14356–14360.

[14] **A. Mourran, Y. Wu, R.A. Gumerov, et al.**, When colloidal particles become polymer coils, *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*. 32 (3) (2016) 723–730.

[15] **C.J.F. Böttcher**, *Theory of electric polarization*, 1, Elsevier (1973).

[16] **T.P. Stepanova, A.S. Artamonova, V.M. Kapralova**, Dipole moment and association of methylcellulose in gel-forming polar solvents with hydrogen bond, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. No. 4(88) (2009) 143–150.

[17] **L.S. Bolotnikova, T.I. Samsonova**, Zavisimost mezhdu molekulyarnym vesom i kharakteristicheskoy vyzkostyu tsellyulozy v rastvorakh kadmiyetilendiaminovogo kompleksa [A correlation between a molecular weight and the viscosity of cellulose in the solutions of cadmium ethylene diamine complex], *Vysokomolek.soyed.* 6 (3) (1964) 533–537.

[18] **A.D. Buckingham**, A theory of the dielectric polarization of polar substances, *Proc. Roy. Soc. A., Mathem. A. Phys. Sci.* A38 (1213) (1956) 235–244.

[19] **M.V. Vol'kenstein**, *Configurational statistics of polymer chains*, Interscience, New York (1966).

[20] **T. Svedberg, R.O. Pedersen**, *The ultracentrifuge*, Oxford, 1940, Pt.1, Sec. 3, P. 62.

[21] **T.P. Stepanova, A.S. Artamonova, V.M. Kapralova**, Dipole moment and structure of cellobiose in polar solvents with hydrogen bond, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. No. 1(73) (2009) 33–40.

[22] **S. Broersma**, Rotational diffusion constant of a cylindrical particle, *J. Chem. Phys.* 32 (6) (1960) 1626–1635.

Received 22.03.2017, accepted 04.04.2017.

THE AUTHORS

KHRIPUNOV Albert K.

Institute of Macromolecular Compounds RAS

31 Bolshoy Ave. V.O., St. Petersburg, 199004, Russian Federation
xelmie@mail.macro.ru

STEPANOVA Tamara P.

Institute of Macromolecular Compounds RAS

31 Bolshoy Ave. V.O., St. Petersburg, 199004, Russian Federation
t_stepanova2005@mail.ru

TKACHENKO Albina A.*St. Petersburg State University*

7–9, Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

albina.tkachenko@mail.ru

ROMANOV Dmitriy P.*I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry*

2 Makarova Emb., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

ichsran@isc.nw.ru

ASTAPENKO Ella P.

Institute of Macromolecular Compounds RAS

31 Bolshoy Ave. V.O., St. Petersburg, 199004, Russian Federation

imc@hq.macro.ru

KAPRALOVA Victoria M.*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

kapralova2006@yandex.ru