

Институт Высокомолекулярных Соединений Российской Академии Наук

Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences



К структуре композитов на основе бактериальной целлюлозы. Малоугловое рассеяние

Смыслов Р.Ю.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, urs@mail.macro.ru, biocell@mail.macro.ru, www.macro.ru



III Совещание по Малоугловому Рассеянию Нейтронов "МУРомец - 2015" 24-25 сентября 2015 года Гатчина, Орлова роща, НИЦ КИ ПИЯФ, большой конференц-зал 7 корпуса

Содержание

- Актуальность.
 - Применение нанокомпозитов (<u>НК</u>) на основе бактериальной целлюлозы (<u>БЦ</u>).
 - Ранее полученные результаты МУРР для НК на основе БЦ и не только
- Методами МУРН и СЭМУРН исследованы:
 - Люминесцирующие НК на основе БЦ, содержащие Tb(III), его полимерные комплексы (<u>МПК</u>) и наночастицы (<u>НЧ</u>) ZrO₂
 - Гидрогели на основе БЦ и полиакриламида (<u>ПААм</u>). Их мезоструктура и её анизотропия

Нано-гель-пленка бактериальной целлюлозы (НГП БЦ)



Синтез *G. xylinus* заканчивает на уровне субмикрофибрилл – нанометры.



Уксуснокислая бактерии Gluconcetobacter xylinus (у нас штамм № 1629 САLU, СПбГУ) Удерживает воду 1 г БЦ :100 г Н2О – как гидрогель

Сорбирует низко- и высокомолекулярные соединения различной природы

Используется как скаффолд (жесткий молекулярный каркас) при создании нанокомпозитов различного назначения

«Строительный блок» скаффолда



Области применения: в медицине

Бактериальная целлюлоза (БЦ)



Свойства БЦ

- ✓ Высокая емкость удерживания воды
- ✓ Полимер с высокой жёскостью
- ✓ Высокая прочность на растяжение
- ✓Биосовместимость

Продукты на основве БЦ:

i) универсальное раневое покрытие,
ii) искусственный хрящ и
iii) прекурсор костной ткани
на основе нано-гель-пленки
бактериальной целлюлозы и
биосовместимого синтетического
гидрогеля с включением лечебных
нано-препаратов.

Использование БЦ в виде матрицы

Нано-гель-плёнка



Губка из лиоф. БЦ (в композите с коллагеном) Композит БЦ +ГАП





ПАА -- полиакриламид





ГАП -- гидроксиапатит

«изюминка» - минерализованный материал с возможностью костной интеграции

от МЕДИЦИНЫ до ТЕХНИКИ



Медицина

Нанотехнологии

Аудиотехнологии

Фундаментальные задачи

- Каким образом ?
 - мезоструктура (<u>MC</u>) влияет на свойства композиционных материалов (*на основе БЦ*)
 - МС композитов задаётся укладкой макромолекул, полимерных микрофибрилл
 - анизотропиия MC коррелирует с анизотропией макросвойств композита
 - природа наполнителя влияет на MC композитов

Существующие модельные представления:



Микрофото из работы R. Malcolm Brown, Jr.





Модель по R. Malcolm Brown, Jr. Brown. R.M., Jr. // J. Macromol. Sci. A. 1996. V. 33. №10. P. 1345. Уникальные сорбционные и механические свойства БЦ связаны с ее мезоструктурой (<u>MC</u>)



микрофото из работы [Thompson N.S., 1988].

Кристаллическая микрофибрилла

110

Model of packing cellulose chains as a projection on the ab plain for monoclinic cell. A₁A₂- orientation of band microfibrilles on the macrofilm plane. The arrow indicates the direction of mini-sheets during biosynthesis. Проявление степени высушивания: от НГП до высушенной БЦ



Дифракционные кривые ЦАХ, полученные на рентгеновской установке ДРОН-2 (СиК_{α}), в процессе сушки гель-пленки: 1 - исходная гель-пленка с соотношением сухой полимер:вода =1:100; 2 - образец ЦАХ, отжатый до 50% содержания воды; 3 образец после сушки при 20°С в течение 3 ч; 4 - после сушки в вакууме при 40°С.

Ранее использовали для изучения композитов на основе НГП БЦ МУРР, электронную дифракцию и электронную микроскопию Масштаб объектов до 100 нм

ISSN 1063-7745, Crystallography Reports, 2009, Vol. 54, No. 2, pp. 169–173. © Pleiades Publishing, Inc., 2009. Original Russian Text © V.V. Volkov, V.V. Klechkovskaya, E.V. Shtykova, K.A. Dembo, N.A. Arkharova, G.I. Ivakin, R.Yu. Smyslov, 2009, published in Kristallografiya, 2009, Vol. 54, No. 2, pp. 197–201.

> DIFFRACTION AND SCATTERING _____ OF IONIZING RADIATIONS

Determination of the Size and Phase Composition of Silver Nanoparticles in a Gel Film of Bacterial Cellulose by Small-Angle X-Ray Scattering, Electron Diffraction, and Electron Microscopy

V. V. Volkov^a, V. V. Klechkovskaya^a, E. V. Shtykova^a, K. A. Dembo^a, N. A. Arkharova^a, G. I. Ivakin^a, and R. Yu. Smyslov^b

^a Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Leninskiĭ pr. 59, Moscow, 119333 Russia
 ^b Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 119004 Russia
 e-mail: klechvv@ns.crys.ras.ru Received September 24, 2008

Abstract—The nanoscale structural features in a composite (gel film of *Acetobacter Xylinum* cellulose with adsorbed silver nanoparticles, stabilized by N-polyvinylpyrrolidone) have been investigated by small-angle X-ray scattering. The size distributions of inhomogeneities in the porous structure of the cellulose matrix and the size distributions of silver nanoparticles in the composite have been determined. It is shown that the sizes of synthesized nanoparticles correlate with the sizes of inhomogeneities in the gel film. Particles of larger size (with radii up to 100 nm) have also been found. Electron microscopy of thin cross sections of a dried composite layer showed that large particles are located on the cellulose layer surface. Electron diffraction revealed a crystal structure of silver nanoparticles in the composite.

PACS numbers: 79.60.Ht

DOI: 10.1134/S1063774509020011

Далее в дополнении к МУРР использовали ЯМР ¹Н криопорометрию Масштаб объектов до 100 нм

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2010, том 55, № 2, с. 344—349

= НАНОМАТЕРИАЛЫ =

УДК 539.145+548.73

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЬ-ПЛЕНОК ЦЕЛЛЮЛОЗЫ Acetobacter Xylinum И ЕЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДАМИ ЯМР ¹Н КРИОПОРОМЕТРИИ И МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

© 2010 г. Т. А. Бабушкина, Т. П. Климова, Э. В. Штыкова*, К. А. Дембо*, В. В. Волков*, А. К. Хрипунов**, В. В. Клечковская*

> Институт элементоорганических соединений РАН, Москва *Институт кристаллографии РАН, Москва E-mail: klechvv@ns.crys.ras.ru **Институт высокомолекулярных соединений РАН, Москва Поступила в редакцию 19.10.2009 г.

Методами ЯМР ¹Н криопорометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния исследованы гельпленки целлюлозы *Acetobacter Xylinum* и ее модифицированных образцов. Совместное использование двух методов позволило охарактеризовать размеры водных пор в пленке, оценить размеры структурных неоднородностей до и после сорбции в гель-пленку поливинилпирролидона и наночастиц Se⁰, стабилизированных поливинилпирролидоном. Согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния, размеры неоднородностей в гель-пленке мало меняются при сорбции поливинилпирролидона и наночастиц. Импрегнированный материал сорбируется в имеющиеся в гельпленке полости, заполненные водой. Метод ЯМР ¹Н криопорометрии позволил более детально выявить изменение размеров малых водных пор в процессе модификаций.



Рис. 5. Объемные функции распределения по размерам для изученных образцов (нумерация образцов та же, что на рис. 1).

- 1 исходная НГП БЦ
- 2 отжатая НГП
- 3 композит с ПВП
- 4 композит с ПВП—НЧ Se⁰
- 5 исходная НГП, медленно охлаждённая с последующим нагревом
- 6 исходная НГП после двойного цикла охлаждение—нагрев

Нами предложена модель взаимодействия на масштабе до 100 нм На основе работы Fink H.P., Purz H.J., Bohn A., Kunzl J.// Macromol. Symp. 1997. V. 120. P. 207.



Channels between nanofibrils (nanochannels) are bounded by (110) faces of crystallites of neighboring nanofibrils and provide the formation of a specific structure that is responsible for the adsorbtion and intercalation of water-soluble nanocomplexes. Owing to the high surface energy of the (-110) and (110) faces containing primery hydroxyl groups, nanocomplexes can very rapidly penetrate into nanochannels or interact with OH groups of large faces of nanofibrils and are located between microfibrillar ribbons without formation of selenium or silver aggregates.

А.К. Хрипунов, А.А. Ткаченко Ю.Г. Баклагина, и др. / Формирование композита на основе комплекса наночастиц Se⁰, стабилизированных поливинилпирролидоном, и гель-плёнок целлюлозы *Actetobacter xylinum* // Журнал прикладной химии. 2007, Т.80, Вып.9, С.1516-1524.

Дальнейшая цель: расширить диапазон изучения до микрона

Экспериментальные данные. І часть

Люминесцирующие НК на основе БЦ, содержащие Tb(III), его полимерные комплексы (<u>МПК</u>) и наночастицы (<u>НЧ</u>) ZrO₂

Ksenia V. Ezdakova, Gennady P. Kopitsa

Petersburg Nuclear Physics Institute NRC KI, 188300 Gatchina, Leningrad district, Russia Ruslan Yu. Smyslov, Tatiana N. Nekrasova, Albert K. Khripunov, Alexander L. Buyanov Institute of Macromolecular Compounds RAS, Saint Petersburg 199004, Russia,

Alexander N. Bugrov

Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Department of Chemical Thermodynamics and Kinetics, 198504 Saint-Petersburg, Russia

Albina A. Tkachenko

Saint Petersburg State University, Biological Faculty, Department of Microbiology, 199178 Saint-Petersburg, Russia

Elena N. Latysheva

Centre for diagnosis of functional materials in medicine, pharmacology and nanoelectronics, Saint-Petersburg state university, 198504 Saint Petersburg, Russia

Borislav Angelov

Institute of Macromolecular Chemistry, 16206 Prague, Czech Republic

Vitaliy Pipich, Noemi K. Szekely

JCNS, Forschungszentrum Juelich GmbH, Outstation at MLZ, 85747 Garching, Germany

• Методика эксперимента

Neutron measurements.

- The SANS and VSANS: KWS-2 and KWS-3 (FRM-II reactor, Garching, Germany),
 - The KWS-2 SANS diffractometer, pinhole geometry.
 - $\lambda = 4.55$ Å with $\Delta\lambda/\lambda=0.1$;
 - $3 \cdot 10^{-3} < q < 0.43 \text{ Å}^{-1}$ (2, 8 and 20 m).
 - two-dimensional position-sensitive detector (128×128 cells of 5 mm \times 5 mm) based on ⁶Li glass scintillators.
 - The KWS-3 high-resolution SANS diffractometer.
 - $\lambda = 12 \text{ Å with } \Delta \lambda / \lambda = 0.2;$
 - $1.6 \cdot 10^{-4} < q < 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ Å}^{-1} (1 \text{ and } 10 \text{ m}).$
 - two-dimensional position-sensitive detector (active area \emptyset = 8.7 cm with spatial resolution 0.36 mm × 0.39 mm) based on ⁶Li glass scintillators.

SAXS measurements.

- IMC in Prague (Czech Republic)
 - using a pinhole camera (Molecular Metrology SAXS System) attached to a microfocused X-ray beam generator (Osmic MicroMax 002)
 - with the wavelength $\lambda = 1.54$ Å.
 - The camera was equipped with a multiwire gas-filled area detector with an active area diameter of 20 cm (Gabriel design).
 - $0.005 < q < 1 \text{ Å}^{-1}$ at 418 and 2254 mm.
 - The scattering intensities were put on absolute scale using a glassy carbon standard.
 - Resulting 2D isotropic spectra were averaged azimuthally. All measurements were done at room temperature and in vacuum.

В работе использованы

низкомолекулярные и полимерные соли тербия: -- TbCl₃ x 6H₂O

-- Схема

металл-полимерного комплекса МПК {Tb(III)—П(ВП—М-о-АБК)}



Просвечивающая электонная микоскопия наночастиц ZrO₂

тетрагональная : моноклинная = 80:20

<u>Цель введения Tb(III)</u>: визуализация материала



Luminescence spectra of *Gx*C composites with Tb3+ ions as low molecular complex (**a**) with Tb-concentration 0,02 (*1*), 0,21 (*2*), 2,5(*3*) % wt; and with MPC (**b**) with Tb-concentration 1,6 % wt (1) and with addition ZrO_2 nanoparticles 6 % wt (2). Excitation $\lambda = 300$ nm





VSANS and SANS differential cross section $d\Sigma(\theta)/d\Omega$ for the samples of composites with Tb³⁺ ions as low molecular complex(a) and Tb³⁺ ions with MPC(b). Fits of experimental data by equation (*see in a slide*) are shown as solid lines. For the sake of clarity, cross section values for some samples were multiplied by 10 and 100 (corresponding factors are given next to the curves).

17

30.01.2016



SAXS intensity for composites with Tb^{3+} as low molecular complex(a) and Tb^{3+} with MPC(b) (initial cellulose (1), with Tb^{3+} ions (2) and ZrO_2 nanoparticles (3)). Fits of experimental data by equation (*in the slide above*) are shown as solid lines. For the sake of clarity, cross section values for some samples were multiplied by 10 and 100 (corresponding factors are given next to the curves).

30.01.2016

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \sum_{i=1}^{m} \left(G_i \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{g(i-1)}^2}{3}\right) \left[\frac{\left(erf\left(qR_{gi}/\sqrt{6}\right)\right)^3}{q}\right]^{n_i} \right) + I_{inc}$$

где индекс *i* обозначает номер уровня в иерархии геторогенности системы (от 0 до *m*).

В общем случае эта формула подразумевает наличие 4 свободных параметров для каждого из иерархических уровней гетерогенности: R_{gi} – радиус инерции *i*-²⁰ уровня геторогенности, n_i – показатель степени, соответствующий фрактальной размерности *i*-уровня геторогенности, G_i – предэкспоненциальный множитель в слагаемом Гинье, B_i – предэкспоненциальный множитель в слагаемом функции ощибки

B_i – предстепенной множитель в слагаемом функции ошибки.

В системе твёрдая фаза—пора связь между, например, диаметром рассеивающего объекта *d* и его радиусом инерции *R*_g задается:

Для рассеивающей диффузной поверхности:

$$d = 2.58R_{e}$$

 $n = 4 + 2\beta$

$$\rho(x) = \rho_0(\frac{x}{\alpha})^\beta$$

А. Результаты обработки кривых рассеяния МУРР, МУРН и УМУРН Проблема: Влияние добавок на мезоструктуру (<u>MC</u>) БЦ

АО. Исходная диспергированная БЦ, высушенная на воздухе

Анализ кривых рассеяния показал, что есть три структурных уровня:

Ур-нь	$R_{ m g}$	$d=2.58R_{\rm g}$	Степень	Изменения в мезоструктуре	Метод
Ι	31 Å	70 Å	$D_{\rm S} = 2.37$	фрактальная поверхность (<u>ФП</u>)	МУРР
П	400 Å	103 нм	$D_{\rm S} = 2.95$	«рыхлая» ФП	МУРР – накл.;
					МУРН - размер
III	> 1,07 мкм	> 2.6 мк	$D_{\rm V} = 2.8$	«плотная» фрактальная масса	МУРН, УМУРН
				(ФМ) полимерного агломерата	

А1. Влияние добавки Тb(III) в виде соли

I	38 Å	70 Å	$D_{\rm S} = 2.44$	ФП чуть «рыхлее»	МУРР
Ш	400 Å	103 нм	$D_{\rm S} = 2.95$	«рыхлая» ФП	МУРР – накл.;
					МУРН - размер
Ш	> 1,07 мкм	> 2.6 мк	$D_{\rm V} = 2.84$	«плотная» ФМ, экранирование	МУРН, УМУРН

А2. Влияние добавки МПК {Tb(III)—П(ВП—М-о-АБК)}

I	77 Å	200 Å	$D_{\rm S} = 2.38$	ФП, самомасштабирование МС	МУРР
Ш	423 Å	110 нм	$D_{\rm S} = 2.96$	«рыхлая» ФП, небольшое	МУРР – накл.;
				самомасштабирование МС	МУРН - размер
III	> 1,07 мкм	> 2.6 мк	$D_{\rm V} = 2.87$	«плотная» ФМ, экранирование	МУРН, УМУРН

30.01.2016

Обозначения маркером:

желтым сравнение с А0.

зеленым сравнение и с А0, и между АN и БN.

Б. Результаты обработки кривых рассеяния МУРР, МУРН и УМУРН (для композитов БЦ с наночастицами ZrO₂)

АО. Исходная диспергированная БЦ, высушенная на воздухе

Анализ кривых рассеяния показал, что есть три структурных уровня:

Ур-нь	R _g	$d=2.58R_{g}$	Степень	Изменения в мезоструктуре		Метод	
I	31 Å	70 Å	$D_{\rm S} = 2.37$	ФП	МУРР		
П	400 Å	103 нм	$D_{\rm S} = 2.95$	«рыхлая» ФП	МУРР – накл.; МУРН - размер		
Ш	> 1,07 мкм	> 2.6 мк	$D_{\rm V} = 2.8$	«плотная» ФМ полимерного	МУРН, УМУРН		
				агломерата			
<i>Б0.</i> Композиты БЦ, содержащие НЧ ZrO ₂							
	<i>Б1.</i> Влі	ияние добавк	и Tb(III) в е	виде соли.		_	
1	81 Å (<i>n</i> ⁰);	209 Å	$n_1 = 4.32$	диффузная поверхность (<u>ДП</u>),	у НЧ ZrO ₂	МУРР; МУРН -	
	77 Å (x);		$\beta = 0.16$	диаметр 20 нм (Бугров АН)		размер	
II	400 Å	103 нм	$D_{\rm S} = 2.85$	«рыхлая» ФП становится менее М		МУРР – накл.;	
				развитой; НЧ забили лакуны МУРН - разме			
111	> 1,07 мкм	> 2.6 мк	$D_{\rm V} = 2.96$	«плотная» ФМ уплотняется, НЧ МУРН, УМУРН		МУРН, УМУРН	
				забивают лакуны			
<i>Б2.</i> Влияние добавки МПК {Tb(III)—П(ВП—М-о-АБК)}							
- I	87 Å (<i>n</i> º);	225 Å	$n_1 = 4.14$	ДП, у НЧ ZrO ₂ диаметр 20 нм; М	ИПК	МУРР; МУРН -	
	77 Å (x);		$\beta = 0.07$	связан и с НЧ и микрофибрил.	лами БЦ	размер	
П	423 Å	110 нм	$D_{\rm S} = 2.85$	«рыхлая» ФП становится мене	e	МУРР – накл.;	
				развитой; НЧ забили лакуны		МУРН - размер	
III	> 1,07 мкм	> 2.6 мк	$n_3 = 3.04$	НЧ забили лакуны – возникла	ΦП	МУРН, УМУРН	
			$D_{\rm S} = 2.96$				

30.01.2016 Обозначения маркером:

желтым сравнение с АО.

21

зеленым сравнение и с А0, и между АN и БN.



А.К. Хрипунов, А.А. Ткаченко Ю.Г. Баклагина, и др. / Формирование композита на основе комплекса наночастиц Se⁰, стабилизированных поливинилпирролидоном, и гель-плёнок целлюлозы *Actetobacter xylinum* // Журнал прикладной химии. 2007, Т.80, Вып.9, С.1516-1524.

На основе модели Fink H.P., Purz H.J., Bohn A., Kunzl J.// Macromol. Symp. 1997. V. 120. P. 207.







 Microphotographs of GxC composites with Tb³⁺ ions as low molecular complex (a) and with MΠK(b) and with addition ZrO₂ nanoparticles in system contains Tb³⁺ ions as a(c) and b(d).

 $ZrO_2 =$

Экспериментальные данные. II часть

Изучение мезоструктуры гидрогелей на основе бактериальной целлюлозы и полиакриламида методом МУРН

Г.П. Копица², А.Л. Буянов¹, А.К. Хрипунов¹, И.В. Гофман¹, К.В. Ездакова², А.А. Ткаченко³

1) Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия, urs@mail.macro.ru

2) Институт Петербургский институт ядерной физики НИЦ КИ, Гатчина, Россия

3) Санкт-Петербгский государственный университет, Россия

Оформлен в виде стендового доклада на Совещание по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах. 27-31 октября 2014, Санкт-Петербург, Старый Петергоф. Это двухкомпонентные системы из жесткоцепного полимера – целлюлозы; и гибкоцепного полиакриламида:

Целлюлоза

Полиакриламид



очистка



Нативная НГП БЦ

Химически чистая НГП БЦ Образцы гидрогелей БЦ—ПААм



Биосинтез гель-пленок целлюлозы *Gluconacetobacter xylinus* (штамм №1629 CALU)



синтез ВПС



Предлагаемое решение:

Сверхпрочные композиционные гидрогели с оптимальным сочетанием жесткоцепного и гибкоцепного полимерных компонентов.

Жесткоцепная целлюлоза придает материалу прочность, а гибкоцепной полиакриламид (ПААм) – эластичность.

<u>Материал полностью соответствует суставным хрящам по уровню</u> <u>механических характеристик</u> (Рисунок).

Выдерживает длительные циклические нагрузки до <u>20 – 30 МПа</u> при ε = 30 - 50%.

Биосовместим, интегрируется с живыми тканями.



Деформация (є), %

• Методика эксперимента

- Установка МУРН "Yellow submarine" (реактор BNC, Будапешт, Венгрия), работающей в геометрии, близкой к точечной.
- Длина волны нейтронов $\lambda = 4.77$ Å, $\Delta \lambda / \lambda = 18\%$.
- Использование двух дистанций образец-детектор SD = 1.3 и 5.5 м позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов 1×10⁻² < q < 0.35 Å⁻¹.
- Рассеянные нейтроны регистрировались двумерным позиционно-чувствительным BF₃ детектором.

Геометрия измерения гидрогелей

параллельно (||) поверхности роста НГП БЦ



перпендикулярно (⊥) поверхности роста НГП БЦ



Лабораторные образцы гидрогеля БЦ-ПААм

(||) поверхности роста:

(⊥) поверхности роста:



Двухмерные спектры МУРН образцом гидрогеля БЦ-ПААм. Пучок нейтронов направлен: параллельно (||) и перпендикулярно (⊥) поверхности роста гель-пленки БЦ.



 Микрофотографии поверхностей сколов образца композиционного гидрогеля с составом БЦ-ПААм (12 масс.% целлюлозы в композиции). Содержание воды в образце около 70 масс.%.

Зайти в диапазон большего размера – меньшего масштаба, например, СЭМУРН

Экспериментальные данные. III часть Анизотропия микроструктуры гидрогелей на основе бактериальной целлюлозы и полиакриламида: спин-эхо малоугловое рассеяние нейтронов

<u>Цель подхода:</u> расширить диапазон до десятков микрометров



Спектр возбуждения люминесценции гидрогеля с ионами Tb(III). Наблюдение люминесценции 543 нм.

СЭМУРН: гидрогели БЦ—ПАА обладают одноосной анизотропией микронной структуры, с характерным размером 11.5±5 мкм.



a) Относительные ориентации блока гидрогеля с размерами $l \times w \times h$ с поверхностью роста БЦ, заданной нормалью ($l \times w$), в нейтронном пучке относительно осей установки $z \ u \ k$:

1) $z \parallel (l \times w) & \& k \perp (l \times w),$ 2) $(z \times k) \parallel (l \times w),$ 3) $z \perp (l \times w) & \& k \parallel (l \times w).$

Поверхность $(l \times w)$ выделена цветовым паттерном.

b) Зависимости приведенной поляризации *P*(*z*) спин-эхо сигнала нейтронного пучка от величины спинэхо длины *z* для трех ориентаций гидрогеля HG2Tb (*1*-3) и для второй ориентации HG1Tb (*2'*). Сплошными линиями представлены результаты

подгонки экспериментальных данных с использованием формулы для цилиндров

Выводы

1. Показана перспективность использования методов классического МУРН, УМУРН и СЭМУРН для исследования структуры органо-неорганических композитов на основе БЦ, которая в значительной степени определяет эксплуатационные свойства системы (люминесценция, механика)

2. Показана возможность расширения диапазона размеров в исследовании структуры НК за счет анализа данных МУРН, УМУРН и СЭМУРН

3. Обнаружена анизотропия МУР нативной НГП БЦ и гидрогелей на ее основе методами МУРН и СЭМУРН





Институт Высокомолекулярных Соединений Российской Академии Наук

Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Science



Коллектив авторов

Хрипунов А.К.¹, Буянов А.Л.¹, Баклагина Ю.Г.¹, Ткаченко А.А.², Копица Г.П.³, Четвериков Ю.О.³, Ездакова К.В.³, Величко Е.^{3,4}, Клечковская В.В.⁵, Волков В.В.⁵, Штыкова Е.В.⁵

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург,

²Санкт-петербургский государственный университет,

³ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина, ⁴Technical University Delft

⁵Институт кристаллографии РАН, Москва

Дополнительная использованная литература авторского коллектива:

Gofman I. V.; Buyanov A. L.; Khripunov A. K.; Revel'skaya L. G. Deformation behavior of composite polymer hydrogels on basis of cellulose and polyacrylamide. Deformation and Fracture of Materials, 2008, No 3, p. 2-10

A.L. Buyanov, I.V. Gofman, L.G. Revelskaya, A.K. Khripunov, A.A. Tkachenko. Anisotropic swelling and mechanical behavior of composite bacterial cellulose-(polyacrylamide or polyacrylamide-sodium polyacrylate) hydrogels. Journal of the mechanical behaviour of biomedical materials, 2010, V. 3, No 1, p. 102-111.

A. L. Buyanov, I. V. Gofman, A. K. Khripunov, A. A. Tkachenko, and E. E. Ushakova. High-Strength Biocompatible Hydrogels Based on Poly(acrylamide) and Cellulose: Synthesis, Mechanical Properties and Perspectives for Use as Artificial Cartilage. Polymer Science, A, 2013, V. 55, No. 5, p. 302–312.

Спасибо за внимание!!!

Далее идут вспомогательные слайды



Основные результаты: Области применения БЦ, в которых работала наша группа

- Гидрогелевые раневые покрытия, несущие отечественные антисептические препараты: полимерные комплексы с НЧ серебра (повиаргол), селена (селенопол), комплекс с фуллереном, супероксид дисмутазой (СОД) и др. для лечения ожоговых и радиационных поражений, косметического использования
- 2. Искусственный хрящ композит на основе БЦ и гибкоцепного полимера полиакриламида.
- 3. Прекурсор костной ткани биосовместимый остеозамещающий композиционный материал на основе БЦ и гидроксиапатита
- 4. Аудиомембраны для аудиоколонок
- 5. Композиционные материалы с нанокластерами Pt, Pd, Ag, C₆₀.

Практическая цель – использование в медицине

Гидрогелевые раневые покрытия Трехмерная полимерная сетка из сшитых макромолекул, которая набухает в воде. Гидрогель комфортен, проницаем, дренажная функция. Не пылит и не прилипает к ране.







Биосинтез целлюлозы штаммом Gluconacetobacter xylinus

Электронные микрофотографии уксуснокислой бактерии Acetobacter (штамм № 1629 CALU, СПбГУ)





Нано-гель-плёнка бактериальной целлюлозы (БЦ) на поверхности культуральной среды (водного раствора фруктозы)









Fig. 2. Schematic diagram of essential components of cellulose I ribbon formation by *Acetobacter*. If the export component is missing or altered, cellulose II allomorph is synthesized.



30.01.2016



Fig. 1. A single rod of *Acetobacter xylinum* synthesizing a ribbon of pure cellulose microfibrils. Note periodic twisting of the ribbon, indicative of imperfect association of microfibrils. Specimen preparation – negative staining.

Picture by R. Malcolm Brown, Jr.



Анализируемая в эксперименте интенсивность МУРН *I*_s(*q*) определялась как

$$I_{s}(q) = M \cdot \left(\frac{I_{0}(\lambda)}{M}\right) \cdot T_{s} \cdot \Delta \Omega \cdot \varepsilon(\lambda) \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} \cdot L_{s}$$

где М – счет монитора,

 $I_{0}(\lambda)$ – интенсивность нейтронного пучка на образце,

 $\Delta\Omega$ – телесный угол, под которым виден детектор из позиции образца,

 $\varepsilon(\lambda)$ – эффективность детектора,

 $d\Sigma(q)/d\Omega$ – дифференциальное макроскопическое сечение рассеяния 1 см³,

T_S – ослабление пучка прошедших через образец нейтронов

$$T_{S} = I(0)/I_{0}(0) = e^{(-\Sigma \times L_{S})},$$

где $\Sigma = \sigma_s + \sigma_a$ —интегральное сечение рассеяния, включающее в себя ядерное рассеяние σ_s и поглощение σ_a .

Дифференциальное сечение малоуглового рассеяния

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{K}{D_s T_s} \cdot \frac{I_s(q)}{I_w(q)},$$

где $I_W(q)$ - интенсивность малоуглового рассеяния нейтронов 1 мм воды H_2O ,

а К – параметр, зависящий от как от длинны волны нейтронов, так и от коэффициента трансмиссии 1 мм воды H₂O.

Функция разрешения установки аппроксимировалась функцией Гаусса и рассчитывалась отдельно для каждого расстояния SD с использованием стандартной процедуры (Гаусианом) [Schmatz W, 1974].

30.01.2016