———— КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ ———

УДК 544.774-035.41

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2020 г. З. Н. Скворцова^{1, *}, В. Ю. Траскин¹, В. С. Грачёв¹, Т. И. Громовых²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

²Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Большая Пироговская ул., 19, Москва, 119146 Россия

> *e-mail: zskvor@yahoo.com Поступила в редакцию 10.12.2019 г. После доработки 16.12.2019 г. Принята к публикации 18.12.2019 г.

Механические характеристики бактериальной целлюлозы (одного из наиболее перспективных целлюлозных наноматериалов) коренным образом зависят от ее влагосодержания. В работе установлено, что степень влияния водных растворов хлоридов щелочных металлов на ее прочностные и деформационные свойства определяется подвижностью молекул воды в ближней координационной сфере гидратных оболочек катионов.

DOI: 10.31857/S0023291220030131

введение

Бактериальная целлюлоза (БЦ), образующаяся непосредственно в процессе биосинтеза в природной среде, может также быть получена в искусственно созданных условиях. Будучи биосовместимым, нетоксичным и биоразлагаемым полимером, она находит все более широкое применение, главным образом в медицине в виде покрытия на раны и ожоги или как матрица-носитель лекарственных препаратов [1]. Этому материалу присущи уникальные физико-механические свойства, обусловленные его фибриллярной сетчатой структурой. Нанометровая толщина фибрилл обеспечивает высокую плотность водородных связей, объединяющих фибриллы в прочную сетку с большой внутренней поверхностью [2]. За счет наличия развитой сети пор и капилляров различного диаметра БЦ обладает очень высокой водопоглотительной и водоудерживающей способностью. Для высушенных пленок БЦ характерно упруго-хрупкое поведение, причем модуль Юнга таких пленок может достигать 15-20 ГПа [3]. Напротив, БЦ, содержащая воду (в нативном состоянии или смоченная после высушивания). характеризуется весьма высокой степенью деформируемости в широком диапазоне условий испытаний разными методами [4]. Практическое применение БЦ часто требует контакта с водными растворами электролитов (в первую очередь солей, входящих в состав тканевых жидкостей и физиологических растворов). Однако вопрос о

возможном влиянии состава водных растворов на механическое поведение этого материала до сих пор практически не рассматривался. Данная работа посвящена исследованию деформационных и прочностных свойств БЦ в присутствии растворов солей щелочных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы БЦ были получены с использованием продуцента *Gluconacetobacter hansenii* [5]. Степень полимеризации, определенная по измерениям характеристической вязкости растворов целлюлозы в кадоксене (комплекс гидроксида кадмия с этилендиамином), составила 1500 ± 300. Степень кристалличности по данным рентгеновской дифракции была близка к 70%. Нативный полимер содержал 97% воды, 2.85% целлюлозы, а также 0.15% других биогенных органических веществ (белков, липидов, нуклеиновых кислот).

С помощью атомно-силовой микроскопии было показано, что структура БЦ образована микрофибриллами диаметром 15–20 нм, причем их агрегаты формируют сеть макрофибрилл диаметром 50–100 нм и длиной около 10 мкм [5]. Толщина использованной в данной работе пленки целлюлозы после высушивания на воздухе составляла 30 ± 5 мкм.

Образцы БЦ — пленки шириной 5 мм с длиной рабочей части 30 мм — испытывали двумя методами: определяли долговечность (время до разру-



Рис. 1. Силовая зависимость времени до разрушения БЦ: сухой (1), смоченной водой (2) и растворами LiCl (3) и KCl (4).

шения материала под статической нагрузкой) и проводили испытания на растяжение с постоянной скоростью деформации. Все измерения выполняли при комнатной температуре $20 \pm 2^{\circ}$ С.

Для определения долговечности высушенные до постоянного веса в эксикаторе образцы предварительно выдерживали в среде испытаний (в воде или в насыщенных растворах хлоридов щелочных металлов) в течение 15—20 ч. За это время заведомо достигалась максимальная пропитка целлюлозы (прирост массы составлял около 150%). Затем образцы нагружали и определяли время до разрыва. Во избежание высыхания образцов в ходе эксперимента на них постоянно по капле подавали соответствующий раствор.

Одноосному растяжению с постоянной скоростью деформации от 10 до 600 мм/мин пленки подвергали на разрывной машине PM-50K с насадкой, позволявшей проводить испытания БЦ, полностью погруженной в жидкость. Высушенные образцы закрепляли в зажимах, заполняли жидкостью рабочую емкость и сразу же начинали растяжение. Результаты испытаний автоматически записывались в координатах напряжение деформация.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения долговечности τ образцов, предварительно выдержанных в среде (рис. 1), позволили рассчитать эффективную энергию активации разрушения U_0 и активационный объем γ по известному уравнению Журкова

$$U_0 = N_{\rm A} \left(\gamma P_{\rm C} + k T \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right)$$

где $N_{\rm A}$ – число Авогадро, $P_{\rm C}$ – растягивающее напряжение, k – константа Больцмана, T – температура, $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с [6]. Значения U_0 в присутствии воды (около 90 кДж/моль) оказались близкими к значениям, известным для других гидрофильных полимеров (90–100 кДж/моль) [7]. Присутствие растворенных электролитов может заметно изменять эту величину, наряду со значением активационного объема, как в большую, так и в меньшую сторону (табл. 1).

В условиях одноосного растяжения при постоянном значении скорости деформации в интервале от 10 до 600 мм/мин осушенные образцы БЦ разрушались хрупко (деформация составляла $0.7 \pm 0.1\%$), причем модуль Юнга достигал 6.5 ГПа. При испытаниях образцов, полностью погруженных в воду или в насыщенный раствор KCl, наблюдалось заметное увеличение деформации до разрыва (до 15-20%). Значительную часть деформационных кривых составлял начальный квазилинейный участок, наклон которого Е* (иногда условно называемый "кажущимся модулем Юнга" [8, 9]) возрастал от 150 до 400 МПа при увеличении скорости растяжения. В присутствии насыщенного раствора LiCl деформация не превышала 2-4%, а величина Е* достигала 700 МПа (рис. 2).

Пластическая деформация БЦ в присутствии воды является результатом разрыва отдельных межфибриллярных водородных связей при сохранении целостности сетчатой структуры полимера (см., например, [10]). По-видимому, при этом реализуется механизм так называемого прерывистого проскальзывания (stick—slip), заключающийся в чередовании актов разрыва и восстановления водородных связей.

Влияние растворенных хлоридов щелочных металлов на деформируемость и прочность БЦ различается в зависимости от природы катиона. В присутствии LiCl заметно возрастает устойчи-

Таблица 1. Параметры уравнения Журкова при разрушении БЦ на воздухе, в воде и в насыщенных растворах электролитов

Среда	Воздух	Вода	Раствор LiCl	Раствор КСІ
U_0 , кДж/моль	110 ± 19	92 ± 10	107 ± 3	87 ± 8
γ, нм ³	6.2 ± 1.2	1.6 ± 0.4	2.8 ± 0.2	0.8 ± 0.2



Рис. 2. Зависимость характеристического модуля БЦ от логарифма скорости деформации (время предварительного выдерживания в среде – 1 с) при растяжении в воде (*1*), растворах KCl (*2*), NaCl (*3*) и LiCl (*4*).

вость полимера к разупрочняющему действию воды; влияние NaCl проявляется в гораздо меньшей степени, в то время как в растворе KCl действие воды может даже несколько усилиться.

Изменение энергии активации разрушения ΔU_0 , обусловленное присутствием растворенных электролитов, коррелирует со значением ΔE – изменением под действием ионов потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекул воды [11, 12]. Для "положительно" гидратированного иона Li⁺, значительно снижающего молекулярную подвижность воды, ΔE = = +3.1 кДж/моль, для "отрицательно" гидратированного иона K⁺ ΔE = -1.0 кДж/моль.

Структурно-чувствительный коэффициент (активационный объем γ), обратно пропорциональный степени ориентации полимерных цепей [6], также оказался значительно больше при испытаниях в растворе LiCl, чем в воде и в растворе KCl. Это согласуется с тем, что уменьшение деформируемости (а, следовательно, меньшая упорядоченность фибрилл) в первом случае связано с недостаточной подвижностью молекул воды, ослабляющих межмолекулярные водородные связи.

Ослабление интенсивности трансляционного движения молекул воды в присутствии ионов ведет к уменьшению активности воды, и, наоборот, усиление такого движения — к ее увеличению. Результаты, полученные при одноосном растяжении образцов, показали, что механическое поведение БЦ напрямую зависит от активности воды a_w в растворе: уменьшение активности в присутствии положительно гидратирующегося иона Li⁺ приводит к значительному возрастанию величи-



Рис. 3. Зависимость величины E^* при растяжении БЦ в водных растворах от коэффициента активности воды [13] при скоростях деформации 600 (1) и 10 мм/мин (2).

ны E^* (рис. 3). Усиление эффекта с увеличением скорости деформации позволяет сделать вывод о кинетической природе влияния водных растворов электролитов на механические свойства БЦ.

Кинетическая природа влияния воды была показана ранее на образцах целлюлозы растительного происхождения [14, 15], однако в этом случае контакт с водными растворами приводил не к пластифицированию, а к снижению прочности полимера. Особенности механизма деформации и разрушения БЦ, связанные с ее сетчатой структурой, обусловливают влияние подвижности молекул активной среды в первую очередь на степень пластифицирования материала.

выводы

Энергия активации разрушения водонасыщенной бактериальной целлюлозы, определенная по результатам измерений ее долговечности в отсутствие электролитов, составляет около 90 кДж/моль. Полученные экспериментальные данные об изменении этой величины при разрушении в растворах хлоридов щелочных металлов коррелируют с известными значениями, характеризующими увеличение или уменьшение активационного барьера, преодолеваемого при удалении молекулы воды из ближней гидратационной сферы катиона. Результаты работы позволяют рассматривать деформацию и разрушение бактериальной целлюлозы в водных средах в рамках представлений о механо-гидролитических процессах. Представленные результаты свидетельствуют о кинетической природе влияния растворенных электролитов на механическое поведение бактериальной целлюлозы и открывают возможности обобщения полученных данных на растворы другого состава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № АААА-А16-16030250108-3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Abeer M.M., Amin M.C.I.M., Martin C. // J. Pharm. Pharmacol. 2014. V. 66. P. 1047.
- 2. *Klemm D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A. //* Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 3358.
- Feng X., Ullah N., Wang X. et al. // J. Food Sci. 2015. V. 80. P. E2217.
- 4. Скворцова З.Н., Громовых Т.И., Грачев В.С., Траскин В.Ю. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 441.

- 5. Gromovykh T.I., Sadykova V.S., Lutsenko S.V. et al. // Appl. Biochem. Micro. 2017. V. 53. P. 59.
- 6. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
- 7. Беритейн В.А. Механо-гидролитические процессы и прочность твердых тел. Л.: Наука, 1987.
- McKenna B.A., Mikkelsen D., Wehr J.B. et al. // Cellulose. 2009. V. 16. P. 1047.
- 9. Backdahl H., Helenius G., Bodin A. et al. // Biomaterials. 2006. V. 27. P. 2141.
- Hsieh Y.-C., Yano H., Nogi M., Eichhorn S.J. // Cellulose. 2008. V. 15. P. 507.
- Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
- 12. Rodnikova M.N. // J. Electrochem. 2003. V. 39. P. 192.
- Вопросы физической химии растворов электролитов. Под ред. Микулина Г.И. Л.: Химия, 1968.
- 14. Анкудинова А.М., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Перцов А.В. // Докл. РАН. 2004. Т. 397. С. 633.
- Траскин В.Ю., Скворцова З.Н., Перцов А.В. и др. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2008. Т. 6. С. 353.