

УДК 541.64

**ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И СВОЙСТВ КРИОГЕЛЕЙ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ
ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА**

**©2023 г. Е. А. Подорожко^{1,*}, В. Г. Васильев¹, М. И. Бузин¹, Е. К. Голубев²,
М. А. Щербина²**

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова

Российской академии наук

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова

Российской академии наук

117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

**e-mail: epodorozhko@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

Изучено влияние термической предыстории и механического поля на морфологию, физико-механические и термические свойства криогелей поливинилового спирта. Методами реометрии, ДСК и рентгеноструктурного анализа показано, что повышение температуры прогревания криогелей вызывает рост температуры плавления, изменение кристалличности криогелей ПВС, что характерно для явления отжига. Установлено, что отжиг криогелей ПВС, сформированных в условиях повторного замораживания с одновременным принудительным сжатием, способствовал формированию криогеля, пространственная сетка которого была устойчива вплоть до начала кипения растворителя.

ВВЕДЕНИЕ

Криогели поливинилового спирта относятся к физически сшитым гелям, стабилизированным межмолекулярными водородными связями, обратимо разрушающимися при повышении температуры [1–3]. Содержание гидроксильных групп в составе макромолекулы этого полимера придает криогелям ПВС благоприятное сочетание таких свойств, как высокая гидратируемость, эластичность, пористость, биосовместимость. Наличие уникального комплекса свойств позволяет успешно использовать данные материалы в медицине [4–6], биоинженерии [7, 8], биотехнологии [9–11], косметологии [12], а также в строительстве и технике [13–15]. Криогели ПВС стали привлекательны для фундаментальных исследований и практического применения благодаря не только присущему им комплексу свойств, но и возможности направленного регулирования механических, термических, диффузионных показателей в зависимости от сочетания физико-химических параметров полимера и условий осуществления гелеобразования ПВС [5, 16–26]. Такая чувствительность от действия факторов при гелеобразовании в значительной степени определяется химическим строением макромолекулы поливинилового спирта. Большое количество ОН-групп, поочередно расположенных по разные стороны макромолекулярной цепи ПВС, способствует образованию множественных внутри- и межмолекулярных водородных связей, а также связыванию с молекулами растворителя [27–30]. Возникновение в благоприятных условиях водородных связей между

несколькими параллельно расположенными сегментами макроцепи ПВХ приводит к кристаллизации в матрице [31, 32]. При отсутствии растворителя степень кристалличности ПВХ может достигать 68%. В случае криогелей, которые обладают свойствами жидких и твердых тел, величина их степени кристалличности значительно ниже и в большей мере определяется условиями криогенного воздействия и продолжительностью старения. Образующиеся микрокристаллиты являются узлами сетки в криогеле ПВХ. Размер и количество микрокристаллитов также зависят от ряда факторов при формировании криогелей ПВХ, что в свою очередь влияет на морфологию и свойства гелей. Кристалличность полимерной матрицы ПВХ может повышаться при удалении растворителя, например, в результате сушки и нагревания [33]. При термической обработке кристаллизующихся полимеров до момента перехода полимера в текучее состояние могут происходить релаксационные процессы, повышение подвижности полимерных цепей и встраивание их в кристаллическую структуру. Этот процесс получил название отжига. В большинстве работ отжиг применяли для матриц ПВХ, имеющих незначительное количество растворителя, например, высушенные гидро- и криогели [34, 35], пленки [36], волокна [37]. Такие матрицы ПВХ после отжига обладали более высокой степенью сшивки (кристалличности), что сопровождалось в ряде случаев повышением упругих свойств, и это зависело как от состава исходной системы, так и условий получения матрицы и проведения термического воздействия. При отжиге пленок при температурах выше температуры стеклования, но ниже температуры

плавления, макромолекулы ПВС, обладая достаточной подвижностью вследствие дегидратации и теплового движения сегментов, могут распрямляться и складываться, образуя кристаллиты [38, 39]. Прогревание криогелей ПВС с невысокой начальной концентрацией (80 г/л) при 35–40° С в течение 2 ч [40] приводило к изменению морфологии и росту термостойкости, устойчивости в водной среде криогелей. Было высказано предположение о разрыве межмолекулярных водородных связей в аморфной доле криогелей из-за увеличения подвижности сегментов полимерных макромолекул и отделения части связанной воды в процессе термической обработки. Последующее после отжига охлаждение системы, вероятно, способствовало дополнительной кристаллизации в матрице криогеля ПВС.

В ранее проведенном исследовании [41] было показано, что значительного повышения упругости и термостойкости криогелей ПВС (с концентрацией полимера 120 г/л) можно достичь при повторном замораживании с одновременным принудительным сжатием образца криогеля. Результаты рентгеноструктурного анализа и калориметрии (ДСК) свидетельствовали о том, что деформирование криогеля совместно с повторным замораживанием–оттаиванием вызывало дополнительную кристаллизацию в сетке геля, что сопровождалось повышением упорядоченности в структуре микрокристаллитов, находящихся в узлах сетки криогеля, и формированию дополнительно новых менее термостойких зон микрокристалличности. В криогелях ПВС образуется большое число водородных связей с различной энергетикой: полимер–

полимер, полимер–растворитель, полимер–растворитель–полимер, растворитель–растворитель. В связи с этим плавление сетки геля происходило в довольно широком диапазоне температур, а наиболее высокоплавкими являются микрокристаллиты, которые служат узлами сетки криогеля. Как уже было отмечено выше, формирование микрокристаллитов происходит посредством образования водородных связей между ОН-группами макромолекул полимера, которые являются термолабильными связями физической природы. Поэтому в данной работе была поставлена задача изучения влияния температуры прогревания криогелей ПВС с различной предысторией формирования физической сетки (в интервале положительных температур от 25 °С до момента наступления плавления криогеля) на изменение их морфологии и свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе без дополнительной очистки использовали поливиниловый спирт с молекулярной массой 86×10^3 и степенью дезацетилирования 100% (“Acros Organics”, США).

Водный раствор ПВС (концентрация полимера 120 г/л) готовили аналогично ранее опубликованной методике [42, 43]. Полученным раствором заполняли соответствующие формы, которые помещали в морозильную камеру, где образцы замораживали при -25 °C , выдерживали в замороженном состоянии 12 ч и далее оттаивали в холодильнике при 8 °C в течение 3–

4 ч, затем термостатировали при 21 °С не менее 1 ч. Образцы криогелей ПВС с однократным и двукратным циклами замораживания–оттаивания формировали в различных литевых формах: в пластиковых пробирках (внутренний диаметр 15 мм), в пластиковых чашках Петри (внутренний диаметр 50 мм), в разъемных алюминиевых цилиндрических контейнерах (внутренний диаметр 15 мм, высота 10 мм). Повторную криогенную обработку образцов гелей с одновременным деформированием (сжатием грузом 1 кг) осуществляли в условиях, аналогичных формированию первичных криогелей [41]. В результате такого воздействия были получены образцы криогелей ПВС в виде дисков (диаметр 26–27 мм, высота 3.5–4.0 мм).

Термическую обработку исследуемых образцов криогелей ПВС проводили в термошкафу (“AB UMEGA, UTENOS Electronechnika”, Литва) при заданной температуре 40, 50, 60, 70, 80 °С в течение 2 ч. Образцы криогелей перед прогреванием помещали в герметичные стеклянные емкости. Далее осуществляли медленное охлаждение образцов до комнатной температуры и выдерживание их в этих условиях в течение 1 суток.

Условно-мгновенный модуль сдвига G_0 , податливость для образцов первичных и повторно замороженных гелей определяли при 21 ± 1 °С с помощью динамометрических весов Каргина–Соголовой методом пенетрации в гель сферического индентора диаметром 5 мм при постоянной нагрузке 19.62×10^{-3} Н в соответствии с ранее описанной процедурой [22, 44].

Реологические свойства были исследованы на Реометре MCR-302 “Anton Paar”. Измерительный узел плоскость–плоскость, диаметр плоскости 25 мм. Температурную зависимость вязкоупругих характеристик G' и G'' определяли в режиме вынужденных синусоидальных колебаний в интервале температур 20–85 °С, скорость нагревания 10 град/мин при постоянной частоте $f = 1$ Гц и амплитуде деформации 0.05%. Для реологических испытаний использовали заранее подготовленные образцы криогелей диаметром 25 мм и толщиной 2–3 мм, которые помещали между параллельными поверхностями измерительной ячейки реометра.

Температуру плавления T_m криогелей ПВХ после первого и второго цикла криогенной обработки измеряли аналогично известной методике [45, 46]. Для этого плотно закрытую полиэтиленовую пробирку с криогелем, в нижней части столбика которого находился металлический шарик, помещали вверх дном в водяную баню с мешалкой. Подъем температуры (не выше 90 °С, чтобы предотвратить вскипание воды в водяной бане) осуществляли со скоростью 0.4 ± 0.1 град/мин. За точку плавления принимали температуру, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на пробку пробирки.

Исследования методом ДСК выполняли на приборе DSC-3 (“Mettler-Toledo”, Швейцария) при скорости нагревания 10 град/мин.

Рентгеноструктурный анализ образцов осуществляли с использованием съемок на просвет с помощью дифрактометра “Bruker Advance D8” (“Bruker”, Германия) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$).

Для анализа общей картины рассеяния использовали рентгенограммы, полученные на плоскокассетной камере с точечной коллимацией пучка, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр; время экспозиции составляло 12–16 ч.

Параметры кристаллической решетки определяли из соответствующих межплоскостных расстояний, полученных из уравнения Брэгга–Вульфа

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta, \quad (1)$$

где n – порядок отражения, λ – длина волны падающего рентгеновского излучения, 2θ – угол дифракции.

Средний эффективный размер кристаллита L_{hkl} в кристаллографическом направлении hkl находили из интегральной полуширины линии соответствующего рентгеновского рефлекса $\Delta_{hkl}(2\theta)$ с помощью формулы Селякова–Шеррера

$$L_{hkl} = \frac{\lambda}{\Delta_{hkl} \cdot \cos\vartheta_{max}}, \quad (2)$$

в которой $2\vartheta_{max}$ – положение максимума рефлекса hkl , Δ_{hkl} – его интегральная полуширина:

$$\Delta_{hkl} = \frac{1}{I_{max}^{(hkl)}} \cdot \int I(2\vartheta) d2\vartheta, \quad (3)$$

где $I(2\vartheta)$ и $I_{max}^{(hkl)}$ – интенсивность линии hkl при некотором угле 2ϑ и ее максимальная интенсивность соответственно.

Объемные доли того или иного типа кристаллитов пропорциональны составляющим интегральной интенсивности соответствующего

рентгенографического рефлекса [47]. Выражение для интегральной интенсивности рассеяния E в сферических координатах обратного пространства имеет вид

$$E = \iiint I(s, \phi, \varepsilon) s^2 ds d\varepsilon \sin \phi d\phi \quad (4)$$

Кривую рентгеновского рассеяния перестраивали в координатах $I \cdot s^2(s)$, после вычета инструментального рассеяния разделяли аморфное гало и кристаллические рефлексы и определяли кристалличность исследованных образцов как долю кристаллического рассеяния в общей интенсивности.

Препараты криогелей ПВС для электронно-микроскопических исследований готовили согласно ранее описанной методике [48]. С этой целью образцы сначала фиксировали 2.5%-ным раствором глутарового альдегида в 0.1N HCl, затем промывали водой, далее замещали воду на летучий растворитель последовательной обработкой образцов растворами с повышающейся концентрацией (10, 30, 50, 80, 96%) этанола и окончательно трехкратной обработкой ацетоном, после чего образцы высушивали в критической точке под вакуумом. Далее каждый препарат погружали в жидкий азот и проводили скалывание, а затем на поверхность сколов с помощью ионного напылителя IB-3 ("Eiko", Япония) в среде аргона наносили слой алюминия толщиной 250 Å. Структуру приготовленных таким образом образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа "Camscan S-2" (Cambridge, Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение физико-механических и теплофизических свойств криогелей ПВС с различной предысторией получения

Свойства физических криогелей ПВС, как было уже отмечено выше, в значительной степени зависят от физико-химических параметров полимера и его раствора, а также условий формирования криогелей. В данной работе были рассмотрены криогели ПВС с фиксированной концентрацией по полимеру (120 г/дл) и температурно-временными параметрами процесса замораживания–оттаивания. Отличительными факторами при формировании исследуемых криогелей были цикличность криогенного воздействия и принудительное деформирование сжатием перед замораживанием. Для всестороннего изучения происходящих изменений в криогелях ПВС в результате длительного термического воздействия эксперименты проводились на трех сериях образцов:

- криогели ПВС, сформированные после одного цикла замораживания–оттаивания;
- вторично замороженные криогели ПВС;
- вторично замороженные криогели ПВС с предварительным деформированием.

Методом реометрии были получены зависимости модуля упругости G' от температуры для криогелей ПВС, сформированных на разных стадиях

криогенного воздействия (рис.1). При стартовой температуре 20 °С (рис.1) наименьшее значение модуля упругости G' было отмечено для однократно замороженного криогеля (кривая 1), после повторного замораживания–оттаивания наблюдалось возрастание G' (кривая 2), а замораживание с одновременным принудительным деформированием образца приводило к наибольшему значению G' из трех рассматриваемых образцов (кривая 3). В процессе повышения температуры в диапазоне от 20 до 50 °С наблюдался небольшой рост значения G' для всех образцов независимо от условий приготовления (рис.1). Такое поведение обычно связывают с ростом энтропии системы, и это характерно как для термонеобратимых, так и термообратимых гелей [49]. При достижении температуры 35 (кривая 1), 50 (кривая 2) и 60 °С (кривая 3) для данных криогелей ПВС начиналось понижение величины G' , что может быть вызвано разрывом водородных связей, стабилизирующих сетчатую структуру криогелей. Такие явления могли быть связаны со снижением числа эластически активных цепей, которые задействованы в построении различных узлов сетки [50]. Далее с повышением температуры от 60 (кривая 1), 67 (кривая 2) и 77 °С (кривая 3) не происходило окончательного разрушения пространственной сетчатой структуры криогеля ПВС, т.е. плавления, а наоборот, наблюдался рост модуля упругости. Подобное возрастание G' могло быть обусловлено перестройкой сетки геля, вызванной увеличением числа эластически активных цепей. Например, для образца 3, полученного в результате вторичного формования, рост величины модуля упругости мог

продолжаться вплоть до достижения температуры 85 °С, когда криогель должен быть расплавлен. Дальнейшее повышение температуры приводило к резкому падению G' , что сигнализирует о полном разрушении матрицы вследствие распада всех, в том числе термостойких, узлов гелевой сетки. Таким образом, в процессе нагревания наблюдается немонотонное изменение G' , что указывает на протекание процессов, связанных с перестройкой сетчатой структуры криогелей. Температуры, при которых происходят такие изменения, зависят от предыстории формирования сетки криогелей.

Вязкоупругие свойства криогелей ПВС после отжига

Криогели ПВС, полученные различными способами, были подвергнуты отжигу при температурах 50, 60, 70, 80 °С и последующему медленному охлаждению в течение 1 ч до комнатной температуры. Исходя из приведенных выше результатов, было сделано предположение, что температура отжига должна влиять на сетчатую структуру сетки криогеля и соответственно на его вязкоупругие свойства. После термического воздействия при температурах в диапазоне 25–60 °С геометрические размеры (высота, диаметр) образцов криогелей ПВС практически не изменились. При увеличении температуры прогревания выше 60 °С высота образца, сформированного под нагрузкой, возросла на 20%, повысилась также прозрачность криогелей. Последнее может свидетельствовать как о наличии протекания релаксационных процессов, вызванных повышением

температуры, так и о значительном изменении морфологии криогелей при отжиге.

Рис.2

На рис. 2 приведены кривые ползучести и упругого последействия охлажденных и испытанных при комнатной температуре (25 °С) криогелей ПВС (два цикла замораживания–оттаивания), а также после термической обработки при 50, 60, 70 °С. Видно, что повышение температуры прогрева приводит к росту податливости. После снятия нагрузки значение остаточной деформации $J_{ост}$ стремится к нулю.

Приведенные результаты свидетельствовали о формировании более совершенной сетки криогеля ПВС после термической обработки в диапазоне температур 40–60 °С. А повышение температуры прогрева до 70 °С приводило к существенному росту податливости и большей остаточной деформации после снятия нагрузки. По-видимому, при температурах вблизи точки плавления сетки в морфологии криогеля ПВС происходили изменения деструктивного характера (разрушение части микрокристаллитов) и формирование более дефектной структуры после охлаждения. Из кривых ползучести был определен условно-мгновенный модуль упругости G_0 .

Результаты физико-механических (G_0) и термических испытаний (T_m) этих криогелей, полученных в результате одного и двух циклов замораживания–оттаивания, последующего отжига в течение 2 ч при температурах 40, 50, 60, 70 °С и далее медленного охлаждения в течение 1 ч до комнатной температуры, приведены на рис. 3. При повышении температуры отжига криогелей ПВС в диапазоне от 25 до 60 °С модуль G_0

Рис.3

образцов плавно снижался на 50%. В противоположность этой зависимости наблюдалось повышение температуры плавления T_m соответствующих образцов. Вблизи температуры 60 °С был отмечен перегиб на графиках температурной зависимости G_0 и T_{nl} криогелей ПВС (рис.3), что, вероятно, связано с началом разрушения большей части водородных связей в матрице, в том числе и части микрокристаллитов, находящихся в узлах сетки геля. При достижении температуры 70 °С значения модуля упругости снижались в 4 раза, а T_m криогеля повышалась на 4–6 °С по сравнению с образцами без прогрева.

Было отмечено, что параметры физико-механических (G_0) и теплофизических показателей для криогелей ПВС после одного цикла криогенного процесса были значительно ниже, чем для образцов повторно замороженных криогелей. Также более явное изменение параметров (перегиб), которое имеет место при более высокой температуре отжига, было зафиксировано для образцов после двух циклов замораживания–оттаивания (рис.3б), чем для однократно замороженных криогелей ПВС (рис.3а). Такое поведение криогелей ПВС связано с разным уровнем упорядоченности полимерной надмолекулярной упаковки при формировании гелей в результате физического воздействия при замораживании.

Температурная зависимость модуля упругости G' для криогелей ПВС, полученных в результате вторичного замораживания–оттаивания и предварительно деформирования с последующим отжигом при 50, 60, 70 и 80 °С показана на рис. 4. Как видно, начальное значение модуля упругости G'

(при 20 °С) для всех прогретых криогелей (кривые 2–5) ниже, чем для образца без предварительной термообработки (кривая 1). Было показано, что после предварительного прогревания криогеля ПВХ при температуре 50 °С в течение 2 ч (рис.4, кривая 2) начальное значение модуля упругости G' было самым высоким по сравнению со значениями для образцов криогелей (рис.4, кривые 3–5), прогретых при более высоких температурах. На зависимостях $G'-T$ в диапазоне температур 20–55 °С наблюдалось постепенное повышение модуля упругости образца криогеля ПВХ после отжига при 50 °С (кривая 2) до значений G' образца без термической обработки (кривая 1), что может быть вызвано протеканием процессов рекристаллизации в сетке криогеля ПВХ при увеличении температуры. Дальнейшее повышение температуры до 75 °С сопровождалось падением значения модуля G' для отожженного при 50 °С образца (рис. 4, кривая 2), что может быть отнесено к протеканию процесса плавления криогеля ПВХ.

В случае образца криогеля ПВХ, прогретого при более высокой температуре 60 °С (рис. 4, кривая 3), при проведении испытаний от 20 °С вплоть до 80 °С модуль упругости увеличивался более, чем в 2 раза по сравнению со стартовым значением G' , а при последующем повышении температуры (>80 °С) происходило резкое падение G' , что, по-видимому, связано с термическим разрушением пористой сетки криогеля ПВХ. Однако для образцов криогелей, предварительно прогретых при 70 и 80 °С (рис. 4, кривые 4, 5), во всем диапазоне температур эксперимента (20–95 °С) падения величины модуля упругости не наблюдалось. Следует отметить, что в конце

эксперимента (>85 °C) образец криогеля ПВС, предварительно отожженный при 80 °C (кривая 5), был прозрачным и находился в вязкотекучем состоянии.

Это свидетельствует о том, что пористость матрицы нарушена, гель перешел в новое, изотропное состояние. Небольшая потеря влаги (13%) после выдерживания при температуре, близкой к началу испарения воды (80 °C), способствовала, по-видимому, дегидратации макромолекулярных цепей и образованию новых межмолекулярных водородных связей при последующем понижении температуры. Свидетельством сохранения сетчатой морфологии криогеля ПВС после отжига при 80 °C является превышение G' над G'' во всем исследованном температурном интервале (рис. 5, кривые 3 и 3'), как и в случае, например, с образцами криогелей, выдержанных при температурах 25 и 60 °C (рис.4, кривые 1 и 2). Однако, чем выше температура отжига, тем меньше разница в величинах G' и G'' соответствующих отожженных криогелей ПВС. Это указывает на приближение системы к жидкому состоянию, когда нет возможности запасать энергию и она рассеивается в виде тепла. В данном случае с повышением температуры отжига в матрице геля увеличивалось число распавшихся водородных связей в процессе плавления сетки геля, а при последующем охлаждении формировались множественные контакты с более низкой энергетикой. Таким образом, для отожженных гелей ПВС при 70 и 80 °C падения модуля G' не наблюдалось, так как, по-видимому, практически все возможные внутри- и межмолекулярные водородные связи после отжига реализованы в процессе роста микрокристаллитов, включивших в себя

Рис.5

большую часть проходных цепей. При этом число крупных узлов, стабилизирующих сетку криогеля, стало меньше, рост значения температуры плавления вызван формированием новой более однородной структуры.

Морфология криогелей ПВС после термического воздействия

Для изучения морфологических изменений в результате термической обработки были выбраны образцы криогелей ПВС, сформированных при повторном замораживании и с предварительным принудительным деформированием (рис.6). Для образцов криогелей ПВС при температуре отжига 60 °С и без него были проведены исследования морфологии с помощью электронной микроскопии СЭМ.

Рис.6

На микрофотографии (рис.6а), отражающей морфологию криогеля ПВС, полученного после двукратного криогенного цикла, видны четко очерченные поры размером в пределах 1мкм. После прогревания (60 °С) морфология криогеля ПВС претерпевает значительные изменения: нарушается упорядоченность в морфологии, происходит утолщение стенок, частичное закрытие порового пространства, появление множественных сферических элементов (шариков). Морфология образца криогеля ПВС после вторичного формования (рис.6в) заметно отличается от морфологии криогеля, сформированного только двукратным криогенным воздействием (рис. 6а). Так, для криогеля после деформирующей механической нагрузки (рис.6в) стенки сетки имеют большую толщину, расположение пор менее упорядоченное и их размер колеблется в более широких пределах, чем для

криогеля без отпрессовывания (рис. 6а). Такое изменение морфологии криогеля (рис. 6в) могло стать последствием физического воздействия (сжатия), выполненного перед повторным замораживанием, в результате чего произошло деформирование менее жесткой сетки криогеля после первоначального цикла криогенной обработки по сравнению с морфологией криогеля после двух циклов криогенной обработки, а также из-за сближения элементов гелевой матрицы при сжатии. Кроме того, свободные и/или проходные цепи поливинилового спирта, не задействованные в построении стенок сетки криогеля после первого цикла замораживания–оттаивания, по-видимому, могли участвовать в формировании наноразмерных сферических образований в процессе прессования, повторного замораживания и прогрева после оттаивания. После прогрева при 60 °С образца, подвергнутого принудительному деформированию, пористая морфология криогеля не была нарушена (рис.6г). Однако произошло уменьшение просвета порового канала и еще более заметное утолщение стенок пор данного криогеля (рис.6г) по сравнению с образцом криогеля ПВС, недеформированным и отожженным при той же температуре 60 °С (рис.6б). При дальнейшем повышении температуры отжига (70 °С) для предварительно отпрессованного криогеля ПВС поры в полимерной матрице практически закрыты (рис.6д), морфология рыхлая, менее регулярная, чем для криогелей ПВС, рассмотренных выше (рис.6в, 6г). Видимо, это и приводит к повышению прозрачности и снижению жесткости криогеля.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о существенных перестройках в морфологии и заметных изменениях в свойствах (снижение модуля упругости и повышение термостойкости) криогелей ПВС в результате длительного умеренного термического воздействия. Для подтверждения данного утверждения были также проведены исследования методами дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа.

*Исследование теплофизических свойств криогелей ПВС после
термической обработки*

Ранее методом дифференциально-сканирующей калориметрии было показано [41], что дополнительное физическое (механическое) воздействие на первичные криогели ПВС приводит к возрастанию их теплоты и температуры плавления, как и расширению границ температурного интервала, в котором находится пик плавления на термограмме ДСК. Для наглядности некоторые результаты работы [41] приведены в табл. 1 и на рис. 7.

Табл.1

Рис.7

Анализ полученных данных позволил заключить, что на повышение температуры плавления криогелей ПВС заметно влияют не только уже известные факторы, такие как количество циклов замораживания–оттаивания [42, 51], сжатие при одновременном замораживании [41], но и термическая предыстория криогелей. Причем, чем выше температура предварительного

прогрева, тем выше температура плавления криогеля. Было установлено, что криогель ПВС, претерпевший все перечисленные выше факторы (повторное замораживание–оттаивание, сжатие и прогревание при 60 °С), имеет самую высокую энтальпию плавления и самый широкий температурный интервал плавления (табл. 1, образец 4, рис. 7, кривая 2). При отжиге криогеля ПВС при более высоких температурах (70 и 80 °С) происходило существенно более значительное разрушение водородных связей, чем при 60 °С, как в аморфной части, так и в большом числе микрокристаллитов с невысокими значениями температуры плавления. Поэтому пик плавления криогеля после отжига при 70 °С (рис. 7, кривая 3) смещается в область более высоких температур, чем после отжига при 60 °С, однако его теплота плавления несколько уменьшается (табл. 1, образец 5). На термограмме ДСК после отжига при 80 °С плавление криогеля происходит при еще более высокой температуре, однако теплота плавления резко снижается (рис. 7, кривая 4; табл.1, образец 6).

В матрице геля поливинилового спирта термически наименее устойчивыми являются водородные связи между молекулами воды, в том числе и те, которые образуют гидратную оболочку вдоль макромолекул полимера. Таким образом, отрыв молекул воды от гидроксильных групп поливинилового спирта с повышением температуры вызывает снижение вязкости в системе, а повышение конформационной подвижности полимерных звеньев за счет распада слабых межмолекулярных связей создают условия для перестроения в матрице криогеля. В благоприятных

условиях (при охлаждении) свободные гидроксильные группы макромолекул ПВС могут образовывать новые контакты с аналогичными группами, встраиваясь в структуру уже имеющихся микрокристаллитов или образуя энергетически более выгодное соединение для формирования более плотного, упорядоченного и высокоплавкого микрокристаллита. Это явление было отмечено при смещении температур плавления в область более высоких значений (по данным ДСК), также сопровождалось ростом значений энтальпии плавления водородных связей, стабилизирующих сетку криогеля ПВС (табл.1, образцы 4 и, 5), тогда как отжиг криогеля при 80 °С приводит к формированию новой непористой сетки геля ПВС.

*Рентгеноструктурный анализ криогелей ПВС с разной термической
предысторией*

Методом рентгеноструктурного анализа, проведенного при рассеянии в больших углах, показано, что структура криогелей ПВС (в данном случае полученных в условиях принудительного сжатия первичных криогелей с одновременным замораживанием и последующим оттаиванием) значительно зависело от температуры предварительного прогрева. Отмечено, что на их рентгеновских картинах рассеяния (рис.8) можно выделить три основных элемента: два широких диффузных гало (максимумы при $q_1 = 9.3 \text{ нм}^{-1}$ и $q_2 = 19.0 \text{ нм}^{-1}$) и кристаллический рефлекс ($q_c = 13.79 \text{ нм}^{-1}$), соответствующий

Рис.8

межплоскостному расстоянию $d = 0.456$ нм и связанный с появлением мелких (порядка 2 нм) кристаллитов.

Эволюция структуры при изменении температуры предварительного прогрева криогелей проявлялась наиболее ярко в относительной интенсивности кристаллического пика и первого гало, а также в общей интенсивности рассеяния образцами. Кристалличность криогеля (рис.8) существенно возрастала (на 30%) при повышении температуры предварительного прогрева от 25 °С (кривая 1) до 70 °С (кривая 3) от 1.5 до 1.9%, а при дальнейшем росте температуры его отжига до 80 °С (кривая 4) резко падает до 0.8%. Хотя остаточный кристаллический пик становился слишком малым для его надежного анализа, однако можно было сделать вывод о том, что прогревание до 80 °С приводило к разрушению мелких кристаллитов и сохранению крупных, более совершенных.

В то же время в зависимости от температуры отжига интенсивность первого аморфного гало снижалась (рис.8): от 5.6% при 25 °С (кривая 1) до 1.5% при 60°С (кривая 2), далее до 1.15% при 70°С (кривая 3), а при 80°С (кривая 4) эта величина резко возрастала до 11.3%. Поскольку первое гало ($q_1 = 9.3 \text{ нм}^{-1}$) отвечает за относительный порядок в расположении достаточно крупных рассеивающих элементов, можно было предположить, что разрушенные кристаллиты становились зародышами менее упорядоченных, например, жидкокристаллических структур, возникших при высокой температуре прогрева. И, наоборот, увеличение кристалличности

при повышении температуры прогревания от 25 до 70 °С происходило за счет инкорпорирования прекристаллических структур.

Таким образом, результаты рентгеновской дифракции находятся в соответствии с приведенными выше результатами исследования и указывают на то, что при температурах отжига образцов криогелей поливинилового спирта ниже на 20–30°С наступления плавления узлов гелевой сетки наблюдалось упорядочение структуры существующих микрокристаллитов и роста новых за счет протекания процессов релаксации при разрушении части водородных связей между макромолекулами ПВС и увеличения подвижности молекулярных сегментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами реометрии, ДСК, рентгеноструктурного анализа установлено, что в результате термического воздействия на криогели поливинилового спирта с различной предысторией приготовления заметно изменились физико-механические и теплофизические свойства вследствие изменения кристалличности. При отжиге криогелей ПВС в диапазоне на 20–30 °С выше температуры стеклования и ниже течения полимерной системы формировались наиболее объемные и термостойкие микрокристаллиты, разделенные протяженной аморфной долей в гелевой сетке, что вызывало повышение температуры плавления. Однако такое перестроение сопровождалось понижением жесткости при росте

эластичности полимерной матрицы криогеля, что могло быть связано с увеличением дефектности в его морфологии. Высказано предположение, что прогревание криогелей ПВС вблизи точки их плавления приводит к разрушению пористого каркаса и формированию новой сетки зацеплений гидрогеля поливинилового спирта.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений РАН, рентгеноструктурного анализа образцов Института синтетических полимерных материалов РАН.

Таблица 1. Термические характеристики для криогелей ПВС

Образец криогеля ПВС	ΔH , Дж/г	$T_{\text{нач}}$, °C	$T_{\text{пик}}$, °C	$T_{\text{кон}}$, °C
1 [41]	0.24	64	65	69
2 [41]	0.32	61	70	76
3 [41]	1.92	57	72	80
4	2.91	61	77	82
5	2.09	78	83	85
6	0.29	80	85	95

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymeric Gels. Characterization, Properties and Biomedical Applications / Ed. by K. Pal, I. Banerjee. Cambridge: Elsevier, 2018.
2. *Peppas N.A., Hilt J.Z., Khademhosseini A., Langer R.* // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 1345.
3. Polymeric Cryogels Macroporous Gels with Remarkable Properties / Ed. by Oguz Okay. New York: Springer, 2014.
4. *Gajra B., Pandya S.S., Vidyasagar G., Rabari H., Dedania R.R., Rao S.* // *Int. J. Pharm. Res.* 2012. V. 4. P. 20.
5. *Wan W., Bannerman A.D., Yang L., Mak H.* // *Adv. Polym. Sci.* 2014. V. 263. P. 283.
6. *Millon L.E., Nieh M.-P., Hutter J.L., Wan W.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. P. 3655.
7. *Holloway J.L., Lowman A.M., Palmese G.R.* // *Acta Biomaterialia.* 2010. V. 6. P. 4716.
8. *Lytkina D.N., Fedorishin D.A., Kalachikova P.M., Plyaskina A.A., Babeshin A.R., Kurzina I.A.* // *J. Func. Biomater.* 2021. V. 12. Art. 18.
9. *Lozinsky V.I., Plieva F.M.* // *Enzyme Microb. Technol.* 1998. V.23. P. 227.
10. *Plieva F.M., Galaev I.Y., Noppe W., Mattiasson B.* // *Trends Microbiol.* 2008. V. 16. P. 543.
11. *Bacheva A.V., Plieva F.M., Lysogorskaya E.N., Filipova I.Yu., Lozinsky V.I.* // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2001. V.11. P.1005.

12. *Podorozhko E.A., Korlyukov A.A., Lozinsky V.I.* // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117. P.1332.
13. *Altunina L.K.* // J. Appl. Chem. 2007. V. 80. T. 10. P. 1647.
14. *Tsai Y.C., I.D. Huang* // Electrochem. Commun. 2006. V.8. № 6. P. 956.
15. *Lozinsky V.I., Podorozhko E.A., Nikitina Ya.B., Klabukova L.F., Vasill'ev V.G., Burmistrov F.F., Kondrashov Yu.G., Vasill'ev V.K.* // Colloid J. 2017. V. 79. T. 4. P. 497.
16. *Lozinsky V.I.* // Russ. Chem. Revs. 1998. V. 67. P. 573.
17. *Hassan C.M., Peppas N.A.* // Adv. Polym. Sci. 2000. V. 153. P. 37.
18. *Watase M., Nichinari K.* // Macromol. Chem. 1989. V. 190. P. 155.
19. *Mori Y., Tokura H., Yoshikawa M.* // J. Mater. Sci., 1997. V. 32. P. 491.
20. *Curley C., Hayes J.C., Rowan N.J., Kennedy J.E.* // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2014. V. 40. P. 13.
21. *Peppas N.A., Stauffer S.R.* // J. Control. Release. 1991. V. 16. P. 305.
22. *Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Shaskol'skii B.L., Babushkina T.A., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I.* // Colloid J. 2007. V. 69. P. 747.
23. *Yakoyama F., Masada I., Shimamura K., Ikawa T., Monobe K.* // Colloid. Polym. Sci. 1986. V. 264. P. 595.
24. *Masci G., Husu I., Murtas S., Piozzi A., Crescenzi V.* // Macromol. Biosci. 2003. V. 3. P. 455.
25. *Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I.* // Colloid J. 2008. V. 70. P. 189.

26. *Kurskaya E.A., Podorozhko E.A., Afanasyev E.S., Kononova E.G., Askadskii A.A.* // J. Polymer Science. Series A. 2022. V 64. №1. P.19.
27. *Nishinari K., Watase M., Tanaka F.* // J. Chim. Phys. Paris. 1996. V. 93. P. 880.
28. *Kanekiyo M., Kobayashi M., Ando I., Kurosu H., Ishii T., Amiya S.* // J. Mol. Struct. 1998. V. 447. P. 49.
29. *Hassan C.M., Peppas N.A.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 2472.
30. *Molyneux Ph.* Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior. Boca Raton; London; New York: CRC Press, 1984. V. 1.
31. *Бартнев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
32. *Hatakeyama H., Hatakeyama T.* // Thermochim. Acta. 1998. V. 308. P. 3.
33. *Wong S.S., Altinkaya S.A., Mallapragada S.K.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2007. V. 45. P. 930.
34. *Cha W., Hyon S-H., Oka M., Ikada Y.* // Macromol. Symp. 1996. V.109. P.115.
35. *Gonzalez J.S., Alvarez V.A.* // Thermochim. Acta. 2011. V.521. P.184.
36. *Franco E., Dussan R., Navia D.P., Amu M.* // Gels. 2021. V. 7. P. 2.
37. *Wong K.K., Zinke-Allmang M., Wan W.* // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. P. 2456.
38. *Mallapragada S.K., Peppas N.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. P. 1336.

39. *Willcox P.J., Howie D.W., Schmidt-Rogr K., Hoagland D.A., Gido S.P., Dudjijanto S., Kleiner L.W., Venkatraman S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1999. V. 37. P. 3438.
40. *Власова В.А., Курская Е.А., Подорожко Е.А. // Успехи химии и хим. технологии.* 2022. Т.36. № 6. С.15.
41. *Podorozhko E.A., Buzin M.I., Golubev E.K., Shcherbina M.A., Lozinsky V.I. // Colloid J.* 2021. V.83. №5. P.634.
42. *Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N, Kurochkin I.I. // Colloid J.* 2012. V. 74. P. 319.
43. *Lozinsky V.I., Okay O. // Adv. Polym. Sci.* 2014. V. 263. P. 49.
44. *Watase M., Nichinari K. // Macromol. Chem.* 1989. V. 190. P. 155.
45. *Podorozhko E.A., Vorontsova T.V., Lozinsky V.I. // Colloid J.* 2012. V. 74. № 1. P.110.
46. *Podorozhko E.A., D'yakonova E.A., Kolosova O.Yu., Klabukova L.F., Lozinsky V.I. // Colloid J.* 2012. Т. 74. № 6. С. 708.
47. *Sweezkowski W., Ku D.N., Bersee H.E.N., Kurzcydlowski K.J.// Biomaterials.* 2006. V. 27. P.1536.
48. *Podorozhko E.A., Lunev I.A., Ryabev A.N., Kil'deeva N.R., Lozinsky V.I.// Colloi J.* 2015. V. 77. № 2. P.186.
49. *Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия,1974.*
50. *Кулезнев Н.В., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Колос, 2007.*
51. *Nakano T., Nakaoki T. // Polym. J.* 2011. V. 43. P. 875.

Подписи к рисункам

Рис.1. Зависимость G' от температуры для криогелей ПВС, полученных в результате одного (1) и двух циклов замораживания–оттаивания (2), а также двух циклов замораживания–оттаивания с одновременным принудительным сжатием образца (3).

Рис. 2. Кривые ползучести и упругого последствия однократнозамороженных криогелей ПВС с последующим выдерживанием в течение 2 ч при температурах 25 (1), 50 (2), 60 (3) и 70°C (4).

Рис.3. Зависимости условно-мгновенного модуля упругости G_0 и температуры плавления для криогелей ПВС после одного (а) и двух (б) циклов замораживания–оттаивания от температуры прогрева.

Рис.4. Зависимость модуля упругости G' от температуры для криогелей ПВС (120 г/л), полученных в результате двух циклов замораживания–оттаивания с одновременным сжатием образца (1) и последующим отжигом при 50 (2), 60 (3), 70 (4) и 80 °C (5).

Рис. 5. Зависимость модуля упругости G' и модуля потерь G'' от температуры для криогелей ПВС после вторичного формования (1, 1') и последующего отжига при 60 (2, 2'), 80 °С (3, 3').

Рис.6. Микрофотографии (СЭМ) криогелей поливинилового спирта (120г/л), полученных после двух циклов замораживания–оттаивания (а) и последующего отжига при 60 °С (б); криогелей, деформированных сжатием при повторном замораживании (в), и далее, прогретых при 60 (г) и 70 °С (д).

Рис. 7. Кривые ДСК криогелей ПВС без отжига (1) и термообработанных при 60 (2), 70 (3) и 80 °С (4). Скорость нагревания 10 град/мин.

Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы криогелей ПВС, предварительно прогретых при 25 (1), 60 (2), 70 (3) и 80 °С (4).

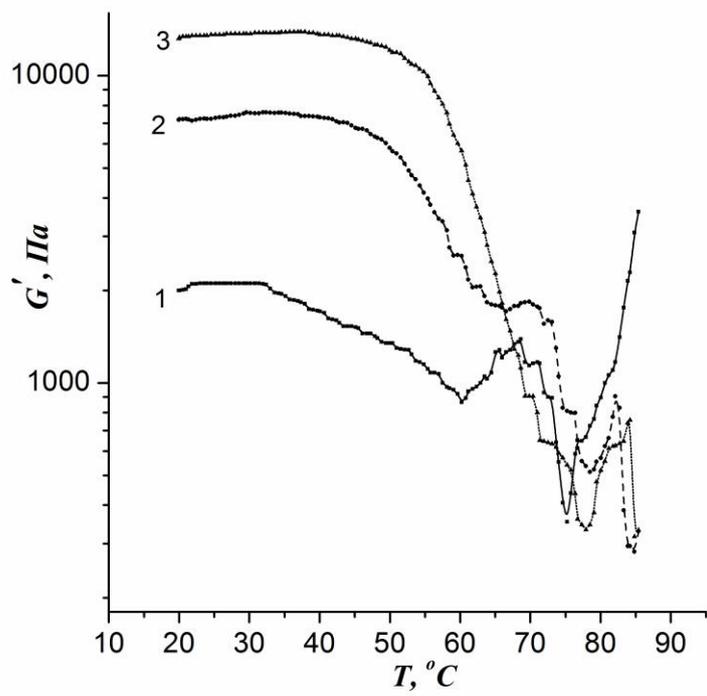


Рис.1.

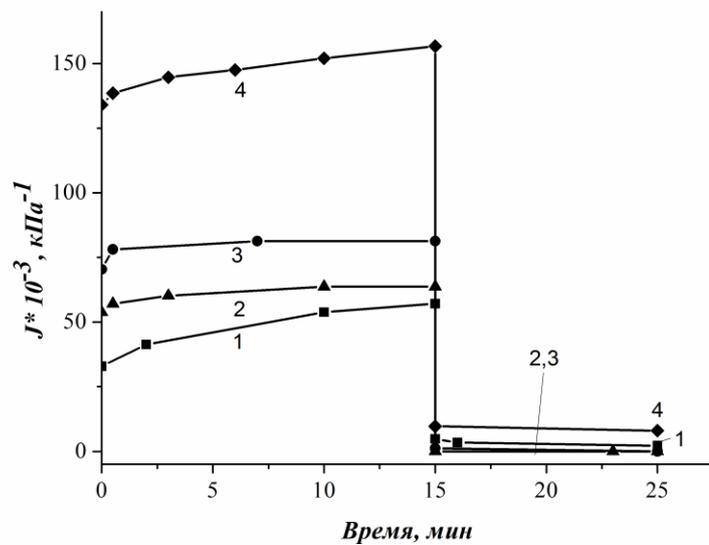
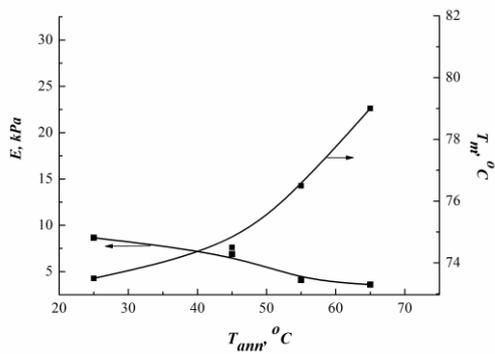
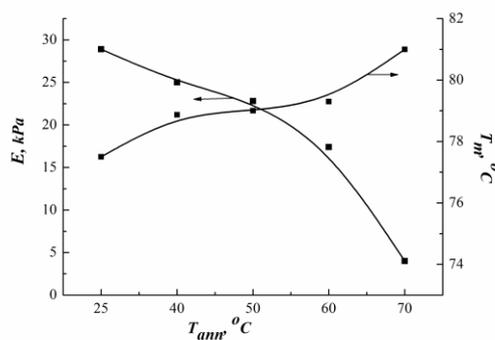


Рис. 2.



а



б

Рис.3.

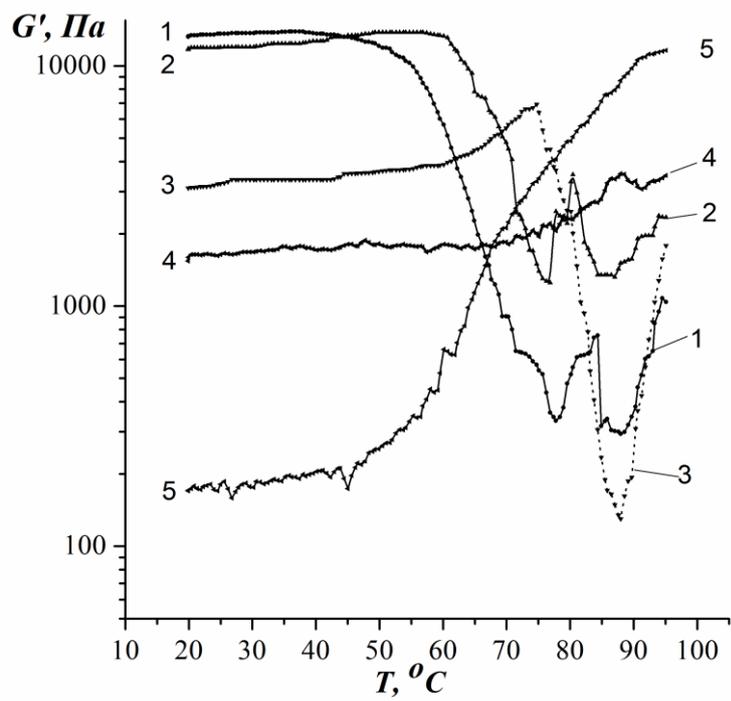


Рис.4.

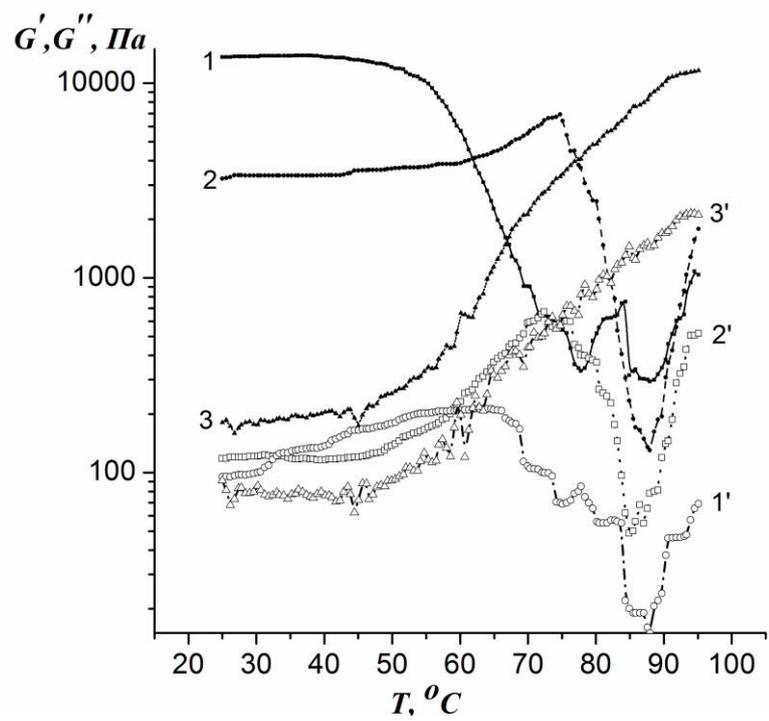


Рис. 5.

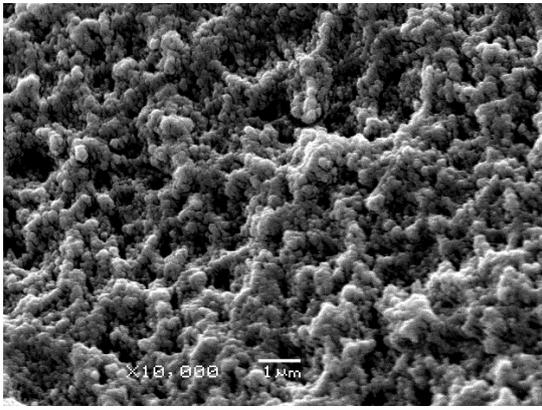
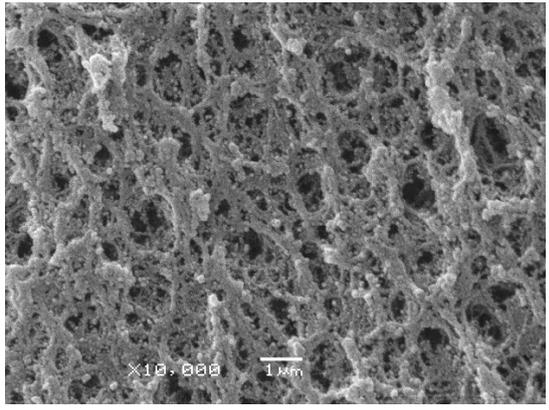
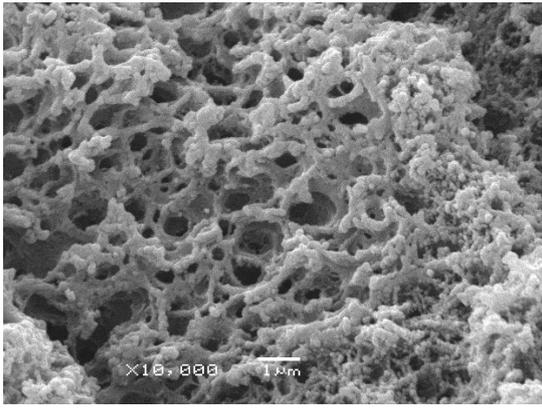
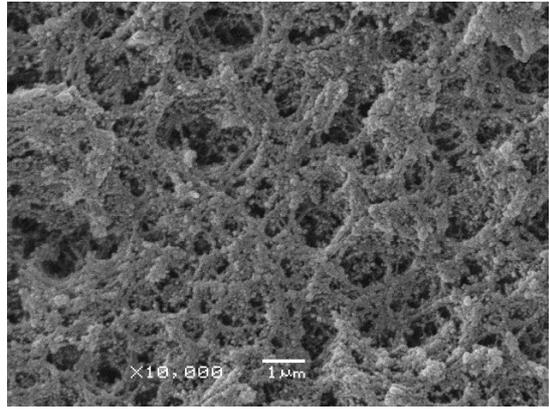
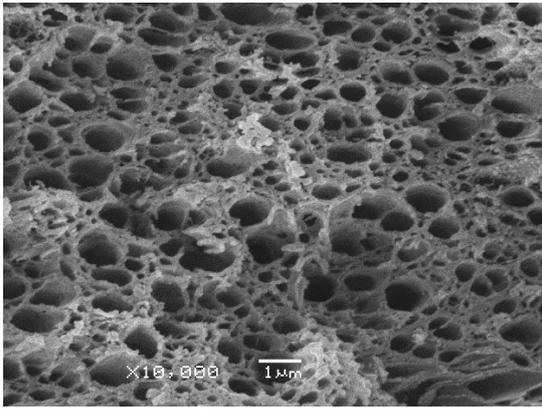


Рис.6.

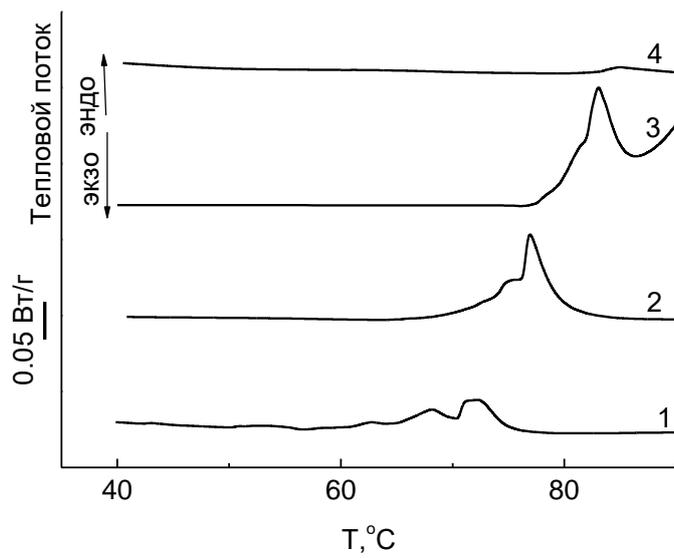


Рис. 7.

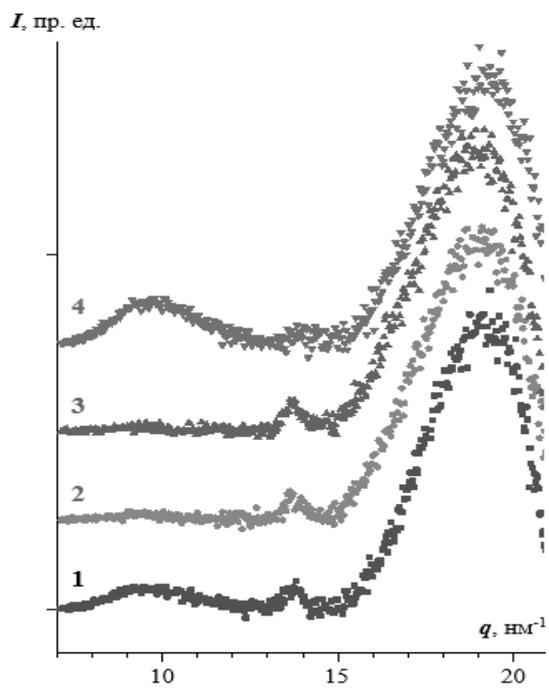


Рис. 8.