

УДК 541.64:532.77

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЗАМОРАЖИВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И УСЛОВИЙ РАЗМОРЖИВАНИЯ  
ОБРАЗЦОВ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЮЩИХСЯ  
ПРИ ЭТОМ КРИОГЕЛЕЙ**

Домотенко Л. В., Лозинский В. И., Вайнерман Е. С.,  
Рогожин С. В.

Изучено влияние режимов замораживания концентрированных водных растворов ПВС и условий оттаивания на модуль упругости и температуру плавления получающихся при этом криогелей, а также на содержание растворимой и нерастворимой при комнатной температуре фракций. Гелеобразование при криоструктурировании системы вода – ПВС происходит на стадии размораживания, при этом фаза геля формируется в области температур  $-4,5\text{--}0^\circ$ .

Известно [1–3], что неглубокое  $-(5\text{--}40^\circ)$  замораживание концентрированных водных растворов ПВС приводит после оттаивания к получению анизотропных гидрогелей, названных криогелями. Эти материалы представляют собой термообратимые полимерные студни второго рода. Они стабильны до температур порядка  $50\text{--}60^\circ$ , а при более сильном нагревании размягчаются и затем плавятся, давая вновь раствор ПВС [3–5]. Криогели ПВС предложено использовать в качестве основы плотных микробиологических сред [6, 7], а также носителей иммобилизованных клеток микроорганизмов для биотехнологических целей [8, 9].

Ранее было показано [10, 11], что реологические свойства и характер надмолекулярной структуры криогелей ПВС зависят от марки полимера (ММ и степени дезацетилирования ПВС) и от режимов криогенного структурирования (температуры и длительности замораживания). Данные настоящей работы свидетельствуют и об определенном влиянии на свойства криогелей ПВС таких параметров процесса, как скорость замораживания исходного раствора полимера и особенно скорость оттаивания соответствующего образца.

В работе использовали ПВС марки 16/1 производства НПО «Поливинилацетат» (Ереван) с  $M_n=6,9\cdot10^4$  и степенью дезацетилирования 99%. Полимер дополнитель но очищали экстракцией (24 ч) горячим метанолом в аппарате Сокслета. Методики приготовления растворов ПВС и проведения криогенной обработки подробно изложены в работе [11]. Замораживание растворов ПВС, находящихся в дюралиминовых контейнерах (внутренний диаметр 15, высота 6 мм), проводили в ультракриостате МК-70 (MLW, ГДР). Скорости охлаждения или нагревания образцов при замораживании или оттаивании регулировали с помощью набора внешних фторопластовых обойм различной толщины. Измерения температуры проводились погруженной в центр образца термопарой хромель-копель, подсоединеной к регистрирующему потенциометру EZ-10 (Laboratori přistroje, ЧССР).

Реологические характеристики гелей изучали на модифицированных динамометрических весах Каргина – Соголовой [12] методом пенетрации в гель сферического индентора [13], как это описано ранее в работе [11] для криогелей ПВС. Содержание золь- и гель-фракций в образцах, полученных в различных режимах, определяли следующим образом: навеску измельченного геля, содержащего известное количество полимера, помещали в колбу, добавляли трехкратный избыток дистиллированной воды и перемешивали содержимое 24 ч при  $22\pm1^\circ$ . Контрольные опыты показали, что более длительная экстракция при этой температуре уже не приводила к детектируемому изменению содержания растворимой фракции ПВС, концентрацию которого (после отделения частиц геля) оценивали по реакции с иодом [14]. Температуру плавления криогелей ПВС определяли согласно методике [15], заключающейся в ре-

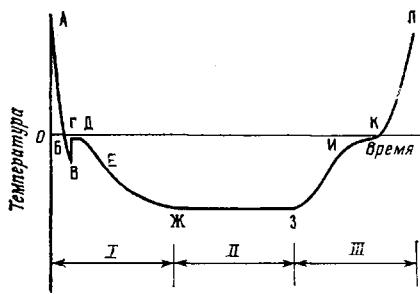


Рис. 1

Рис. 1. Типичная термограмма процесса криоструктурирования системы вода – ПВС  
 Рис. 2. Зависимость модуля упругости криогелей ПВС от скорости замораживания 14%-ного водного раствора полимера при скорости размораживания образцов 1,0 град/мин после выдержки в течение 24 ч при  $-10^{\circ}$  (1),  $-20^{\circ}$  (2) и  $-30^{\circ}$  (3)

гистратории температуры, при которой в ходе нагревания образца (скорость нагревания 0,2 град/мин) происходило вытеснение образующегося раствора ПВС несмешивающимся с ним перфтордекалином (плотность 1780 кг/м<sup>3</sup>), предварительно наслоенным на поверхность геля. Все измерения проводили не менее 3–5 раз, полученные результаты усредняли.

Процессы криоструктурирования, приводящие к образованию криогелей ПВС, включают три основные стадии, отмеченные на типичной для изучаемой системы термограмме (рис. 1): стадия I – замораживание раствора полимера до определенной температуры (участок А–Ж), стадия II – выдерживание образца в замороженном состоянии (участок Ж–З), стадия III – оттаивание и нагревание до комнатной температуры (участок З–Л). Фрагмент термограммы А–В показывает, что для замораживания концентрированных водных растворов ПВС обычно характерно наличие зоны переохлаждения (участок Б–В). Область Г–Д – плата кристаллизации воды, дальнейшее охлаждение системы до заданной температуры происходит на участке Д–Ж). Соответственно при размораживании образца между точками З, И он нагревается до начала плавления льда, которое протекает на участке И–К.

В литературе пока нет единого мнения относительно того, что считать скоростью замораживания и размораживания [16, 17], поэтому в настоящей работе на основании рекомендаций работы [17] использованы следующие определения: скорость охлаждения  $v_o$  – динамика изменения температуры в образце при его охлаждении на участке термограммы между точками А и Б, т. е. от 20 до  $0^{\circ}$ ; скорость замораживания  $v_z$  – скорость изменения температуры с момента начала кристаллизации льда и до  $-5^{\circ}$  (участок В–Е), т. е. до температуры, при которой основное количество воды оказывается замерзшим [17]; скорость размораживания  $v_p$  – скорость повышения температуры в интервале от  $-5$  до  $0^{\circ}$  (участок И–К).

С помощью применявшегося в работе оборудования для 14%-ных водных растворов ПВС при температурах камеры криостата от  $-10$  до  $-30^{\circ}$   $v_o$  удавалось изменять в пределах от 0,09 до 17 град/мин. Варьирование  $v_o$  в этом интервале приводило к переохлаждению  $\Delta$  системы на 3–7° ниже температуры кристаллизации воды из растворов ПВС  $-(0,3\text{--}0,8^{\circ})$ , но при этом, как видно из приводимых ниже данных,  $v_z$  изменялась в пределах всего от 2,5 до 0,35 град/мин.

$v_o$ , град/мин	0,09	0,53	0,69	1,4	17,0
$\Delta$ , °	-4	-3	-3	-4	-7
$v_z$ , град/мин	1,01	0,55	0,35	0,55	2,5

Следует отметить, что изменение  $v_z$  происходило не обязательно адекватно изменению  $v_o$ , а это в свою очередь, по-видимому, связано с трудностью управления процессом быстрой кристаллизации системы из переохлажденного состояния (рис. 1, участок В–Г–Д). Замораживание

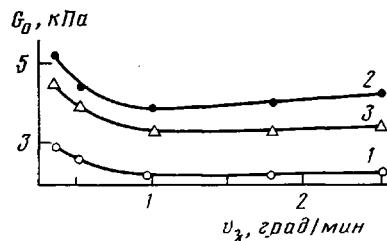


Рис. 2

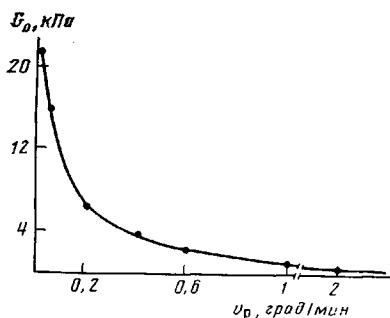


Рис. 3

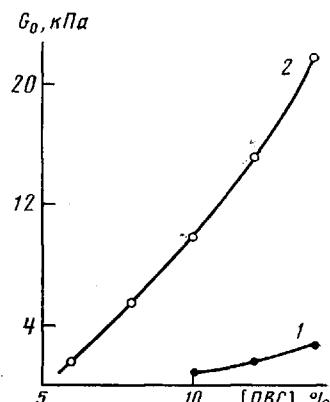


Рис. 4

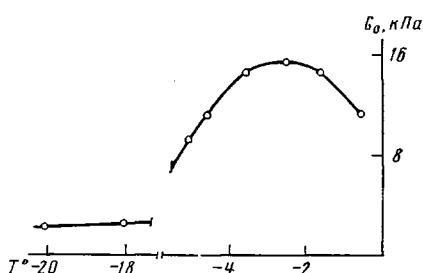


Рис. 5

Рис. 3. Влияние скорости размораживания образцов на модуль упругости 14%-ных криогелей ПВС. Условия криогенной обработки – 1 ч при  $-20^{\circ}$

Рис. 4. Зависимость модуля упругости криогелей от концентрации ПВС в исходном растворе при скоростях размораживания 1,0 (1) и 0,02 град/мин (2). Условия замораживания – 1 ч при  $-20^{\circ}$

Рис. 5. Зависимость модуля упругости 14%-ных криогелей ПВС при двухступенчатой схеме замораживания от температуры термообработки на второй ступени. Скорость размораживания 10 град/мин. Условия криогенной обработки: первая ступень – 1 ч при  $-20^{\circ}$ , вторая ступень – 24 ч при различных температурах

раствора ПВС при указанных выше значениях  $v_o$  и соответствующих им  $v_3$  приводило к получению криогелей, на реологических характеристиках которых, как правило, мало отражались режимы стадии I процесса кристаллизации. Так, в качестве примера, на рис. 2 приведена зависимость условно-мгновенного модуля упругости  $G_0$  14%-ных криогелей ПВС, сформированных с различными  $v_3$ , но при одинаковой скорости оттаивания ( $v_p=1,0$  град/мин). Из этих данных также видно, что при прочих одинаковых условиях более высокие значения  $G_0$  отмечаются у криогелей, приготовленных замораживанием раствора ПВС при  $-20^{\circ}$  [11].

Дальнейшие исследования показали, что решающее влияние на свойства криогелей ПВС оказывает интенсивность отогрева замороженной системы, т. е. режим стадии III кристаллизации. Причем самым неожиданным результатом явился факт полного отсутствия гелеобразования при  $v_p \geq 10$  град/мин независимо от того, при каких режимах осуществлялись стадии I и II процесса. И наоборот, при очень медленном размораживании ( $v_p=0,01-0,05$  град/мин) получались такие прочные криогели, что влияние термической предыстории образцов до размораживания на их реологические свойства полностью нивелировалось. Столь интересная взаимосвязь между  $v_p$  и свойствами криогелей ПВС заставила более подробно исследовать данный вопрос.

На рис. 3 представлена зависимость мгновенного модуля упругости криогелей от скорости размораживания образцов, а на рис. 4 – зависимость  $G_0$  от концентрации ПВС в исходном растворе для двух серий опытов, в которых размораживание проводили со скоростью 1,0 и 0,02 град/мин. Здесь можно отметить, что ранее при изучении влияния длительности замораживания на свойства криогелей ПВС было установлено [11], что образцы с  $G_0 \approx 8$  кПа получаются из 14%-ного раствора

Таблица 1

Температурный диапазон гелеобразования для 14%-ного водного раствора ПВС при двухступенчатой схеме замораживания и размораживания со скоростью  
10 град/мин  
(Первая ступень 1 ч при  $-20^{\circ}$ )

$t_2$ , ч	$G_0$ (кПа) криогелей при температуре второй ступени процесса						
	$-5,5^{\circ}$	$-4,5^{\circ}$	$-3,5^{\circ}$	$-3,0^{\circ}$	$-1,5^{\circ}$	$-0,5^{\circ}$	0°
1	P	P	СГ	СГ	0,6	1,9	1,7
2	P	P	СГ	СГ	1,3	2,8	1,9
3	P	P	СГ	СГ	1,7	3,5	2,9
4	P	СГ	СГ	0,8	2,0	4,3	2,9
5	P	СГ	СГ	1,1	3,1	4,8	2,9
6	P	СГ	СГ	1,4	3,5	5,9	3,0

Примечание. Р — раствор, СГ — слабый гель;  $t_2$  — продолжительность выдержки образцов на второй ступени.

ПВС той же марки после 8-10-суточного выдерживания при  $-20^{\circ}$ , если размораживание проводить со скоростью 1,0 град/мин, а за время только часового замораживания и оттаивания с той же  $v_p$  образуются очень слабые криогели. Из рис. 3 видно, что образцы с  $G_0 \geq 8$  кПа можно сформировать и при помощи кратковременного замораживания, снизив скорость оттаивания системы в 5 раз до  $\sim 0,2$  град/мин. Еще более медленное размораживание приводит к образованию значительно более упругих криогелей с  $G_0 \sim 20-22$  кПа (рис. 3), что в свою очередь при использовании таких низких значений  $v_p$  дает возможность получать механически прочные криогели из гораздо менее концентрированных растворов ПВС (рис. 4).

Поскольку при  $v_p \geq 10$  град/мин вообще не происходило образование криогелей даже в случае длительного (до 15 сут) выдерживания образцов в замороженном  $-(10-30^{\circ})$  состоянии, отсюда был сделан вывод о том, что процесс гелеобразования при криоструктурировании системы вода — ПВС происходит только на стадии III, т. е. в ходе размораживания.

Дополнительным подтверждением этому принципиальному для понимания механизма образования криогелей выводу служат суммированные в табл. 1 результаты экспериментов по определению температурного интервала, в пределах которого собственно и возникает каркас геля. С этой целью применяли двухступенчатое замораживание: сначала растворы ПВС замораживали при  $-20^{\circ}$  в течение 1 ч, далее замороженные образцы термостатировались от 1 до 6 ч при одной из заранее заданных температур в диапазоне от  $-5,5$  до  $0^{\circ}$ , а после этого быстро (чтобы исключить гелеобразование в ходе размораживания) нагревали с  $v_p = 10$  град/мин. Результаты, приведенные в табл. 1, указывают на максимальное протекание процессов гелеобразования вблизи области фазового перехода лед — вода, т. е. в диапазоне от  $-3$  до  $0^{\circ}$ ; причем, чем дольше система пребывает в замороженном виде при этих температурах, тем более прочные криогели получаются после оттаивания. Например, для выдерживания образцов в течение 24 ч в этой зоне температур данные о зависимости  $G_0$  от температуры второй ступени такой криогенной обработки приведены на рис. 5, откуда хорошо виден экстремальный характер этой зависимости. И если криогель, сформированный при  $-20^{\circ}$  за 25 ч, имел  $G_0 = 5$  кПа, то образец, полученный по двухступенчатой схеме (1 ч при  $-20^{\circ}$  и 24 ч при  $-2,5^{\circ}$ ), оказался более чем в 3 раза прочнее ( $G_0 = 15,3$  кПа).

Поскольку известно [18], что модуль упругости геля зависит от степени превращений в процессе гелеобразования, т. е. от количества полимерных цепей, встроившихся в сетку геля, интересно сопоставить закономерности изменения  $G_0$  для криогелей ПВС, полученных в разных режимах, с содержанием в них гель- и золь-фракций. Правда, понятие золь и гель-фракции по отношению к термотропным криогелям ПВС имеет в определенной степени условный характер, так как эти характеристики

Таблица 2

Содержание гель-фракции  $\Phi$  и температуры плавления 14%-ных криогелей ПВС, полученных в различных режимах

Условия криогенного структурирования			$\Phi$ , %	$T_{\text{пл}}$
$T^{\circ}$	время, ч	$v_p$ , град/мин		
-10	24	1,0	45,0±8,1	73,5±0,3
-10	240	1,0	65,0±5,4	—
-20	24	1,0	61,8±2,5	74,0±0,2
-30	24	1,0	61,1±1,9	73,7±0,2
-20	1	1,0	60,5±5,0	—
	1	0,2	84,5±3,2	—
	1	0,02	91,4±1,1	—
	72	1,0	—	74,1±0,2
	240	1,0	—	74,4±0,1
	24	0,2	—	74,8±0,2
	24	0,02	—	76,0±0,2

обычно относят к ковалентно-спищим гелям первого рода. Но поскольку деформации образцов, необходимые для определения  $G_0$ , измеряли при 22° (при этой температуре криогели ПВС не растворимы в воде), в этих же условиях и было найдено содержание в них золь- и гель-фракций. Контрольные опыты (выполненные методом ГПХ) показали, что растворимая фракция по ММР не отличалась от исходного ПВС. Иными словами, при криоструктурировании не происходило какого-либо фракционирования (отбора) макромолекул полимера по ММ.

Данные по содержанию золь- и гель-фракций различных криогелей ПВС (табл. 2) свидетельствуют о том, что на глубину гелеобразования, как и на величину  $G_0$ , существенно влияют условия формирования образцов. Повышению содержания в криогеле нерастворимой при 22° фракции способствовало как увеличение продолжительности выдержки препаратов в замороженном состоянии, так и снижение температуры от -10 до -20°, тогда как более глубокое замораживание (до -30°) уже мало сказывалось на выходе геля (рис. 2). Но наиболее значительное влияние на данный параметр оказывала скорость размораживания образцов — снижение  $v_p$  способствовало заметному увеличению содержания в них нерастворимой при комнатной температуре фракции.

В настоящей работе изучали также влияние условий получения образцов на температуру плавления криогелей ПВС. Полученные результаты (табл. 2) указывают на довольно небольшое изменение  $T_{\text{пл}}$  в зависимости от продолжительности замораживания растворов ПВС. Несколько сильнее на  $T_{\text{пл}}$  отражалось варьирование  $v_p$ , хотя и здесь абсолютная величина изменения  $T_{\text{пл}}$  составляла всего ~2°. Тем не менее характер зависимости  $T_{\text{пл}}$  от условий криогенного структурирования аналогичен зависимости выхода гель-фракции от тех же параметров процесса (табл. 2). По-видимому, одной из причин повышения  $T_{\text{пл}}$  при низких значениях  $v_p$  являлось увеличение содержания нерастворимой фракции.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить: чтобы мог образоваться криогель, необходимо пребывание предварительно замороженной системы вода — ПВС в течение определенного времени при -4,5–0°. При быстром размораживании ( $v_p \geq 10$  град/мин) продолжительность нахождения образца в зоне «температура гелеобразования» (если стадии I и II криоструктурирования осуществлялись при -(10–30°)) слишком непродолжительна, и поэтому после оттаивания вновь получается раствор полимера. Вероятно, если бы не происходило перехлаждения и концентрированные водные растворы ПВС можно было замораживать при температурах максимально интенсивного гелеобразования (около -2,5°, рис. 5), тогда вообще не требовалось бы тех низких температур, какие приходится применять на практике, чтобы вызвать кристаллизацию льда в исследуемой системе, приводящую к концентри-

рованию растворенных веществ в незамерзающих областях образца, что в свою очередь способствует усилению взаимодействий полимер — полимер (замыкание межмолекулярных водородных связей ПВС) и в итоге приводит к образованию фазы геля.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кухарчик М. М., Барамбайм Н. К. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 12. № 11. С. 843.
2. Watase M., Nishinari K., Nambu M. // Cryo-Letters. 1983. V. 4. № 3. P. 197.
3. Рогожин С. В., Лозинский В. И., Вайнерман Е. С., Домотенко Л. В., Мамцис А. М., Иванова С. А., Штильман М. И., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 129.
4. Watase M., Nishinari K., Nambu M. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 2. P. 52.
5. Lozinsky V. I., Domotenko L. V., Vainerman E. S., Mamtsis A. M., Rogozhin S. V. // Polymer Bull. 1986. V. 15. № 4. P. 333.
6. Дуда В. И., Кривенко В. В., Рогожин С. В., Лозинский В. И., Вайнерман Е. С., Мамцис А. М., Домотенко Л. В., Штильман М. И., Иванова С. А. А. с. 1213069 СССР // Б. И. 1986. № 7. С. 146.
7. Домотенко Л. В. Дис... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР. 1986. 175 с.
8. Лозинский В. И., Вайнерман Е. С., Рогожин С. В., Гавриленко Л. В., Семенова И. Н., Егоров С. Н. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Биосинтез ферментов микроорганизмами». Кобулети, 1986. С. 20.
9. Манолов Р. Ж., Лозинский В. И., Тавобилов И. М., Вайнерман Е. С., Рогожин С. В., Безбородов А. М. // Тез. докл. IV Симпоз. соц. стран по биотехнологии. Варна, 1986. С. 90.
10. Watase M. // Nippon Kagaku Kaisi. 1983. № 7. P. 973.
11. Lozinsky V. I., Vainerman E. S., Domotenko L. V., Mamtsis A. M., Titova E. F., Belavtseva E. M., Rogozhin S. V. // Colloid and Polymer Sci. 1986. V. 264. № 1. P. 19.
12. Каргин В. А., Соголова Т. И. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 5. С. 530.
13. Hrouz J., Ilavský M., Havlicek J., Dušek K. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1978. V. 43. № 8. P. 1999.
14. Imai K., Matsumoto M. // J. Polymer Sci. 1961. V. 55. № 161. P. 335.
15. Браудо Е. Е., Плащина И. Г., Кузьмина Н. С., Толстогузов В. Б. // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. № 1. С. 136.
16. Meryman H. T. // Cryobiology/Ed. by Meryman H. T. L.; N. Y., 1966. P. 1.
17. Чижов Г. Б. Теплофизические процессы в холодильной технологии пищевых продуктов. М., 1979. 272 с.
18. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. 248 с.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19.III.1987

#### INFLUENCE OF REGIMES OF FREEZING OF AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYVINYL ALCOHOL AND CONDITIONS OF DEFREEZING OF SAMPLES ON PROPERTIES OF OBTAINED CRYOGELS

Domotenko L. V., Lozinskii V. I., Vainerman Ye. S., Rogozhin S. V.

#### Summary

Influence of regimes of freezing of concentrated aqueous solutions of PVAL and conditions of defreezing on modulus of elasticity and melting point of formed cryogels and on content of soluble and unsoluble at room temperature fractions has been studied. Gelation and cryostructurization of the water — PVAL system is shown to proceed on the defreezing stage with formation of the gel phase in the  $-4.5\text{--}0^\circ$  range.