

УДК 541.64 : 539.3

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

## НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Изучены некоторые термомеханические свойства гидрогелей, образующихся в результате замораживания — оттаивания концентрированных водных растворов ПВС. Характер термомеханических кривых зависит от условий получения криогелей и в наибольшей степени определяется режимами размораживания образцов. На основании измерений температур плавления криогелей различной концентрации оценены энталпии плавления узлов полимерного студня при переходе от геля к раствору.

Криогели ПВС — анизотропные гетеропористые полимерные студни, которые образуются при замораживании и последующем оттаивании концентрированных водных растворов ПВС [1—5]. В последнее время эти гели все шире используют в качестве биомедицинских материалов [6, 7], защищающих покрытий для замороженных пищевых продуктов [8], носителей иммобилизованных клеток микроорганизмов [9], основы плотных микробиологических сред [10] и т. д. Для успешного практического применения криогелей ПВС необходимо обладать информацией об их структурно-механических и теплофизических свойствах и о влиянии на эти свойства условий криогенного гелеобразования.

Определенные характеристики криогелей ПВС, а также их взаимосвязь со свойствами исходного полимера и условиями криоструктурирования описаны ранее в публикациях [2—5, 11—17]. В настоящей работе исследовано изменение механических свойств данных полимерных студней при повышении температуры от комнатной (295 К) вплоть до плавления лиогеля (350—390 К).

В работе использовали ПВС марки 16/1 (ОНПО «Пластполимер», Ереван) с  $M_n = 69 \cdot 10^3$  и степенью дезацетилирования 99%. Технический полимер очищали экстракцией горячим метанолом в приборе Сокслета в течение 24 ч и сушили в вакууме до постоянного веса.

Замораживание образцов проводили в камере ультракриостата МК-70 (MLW, ГДР). Для варьирования скоростей размораживания препаратов их перед оттаиванием помешали в заранее охлажденные фторопластовые обоймы с различной толщиной стенок, что обеспечивало разные условия теплообмена замороженного образца с окружающей средой во время оттаивания, как это было описано ранее [17]. В случае необходимости динамику изменения температуры в образцах регистрировали термопарой хромель-копель, помещенной в геометрический центр препарата; для записей изменений температуры использовали регистрирующий потенциометр EZ-10 (Laboratorní přístroje, ЧССР).

Термомеханические кривые для криогелей ПВС снимали в режиме одвоосного сжатия (нагрузка 1 мН) с помощью модифицированных динамометрических весов Каргина — Соголовой [18], снабженных нагревательной ячейкой (скорость нагревания  $0,5 \cdot 10^{-2}$  К/с) и термопарой для фиксации температуры с помощью регистрирующего потенциометра TZ-21 (Laboratorní přístroje, ЧССР).

Температуры плавления криогелей ПВС определяли в соответствии с методикой [19], заключающейся в регистрации температуры, при которой в ходе нагревания образца (скорость нагревания  $3,3 \cdot 10^{-3}$  К/с) происходило вытеснение образующегося раствора полимера из смешивающейся с ним тяжелой гидрофобной жидкостью (перфтордекалин,  $d = 1780$  кг/м<sup>3</sup>) [17].

Все измерения повторяли 3—5 раз, полученные результаты усредняли.

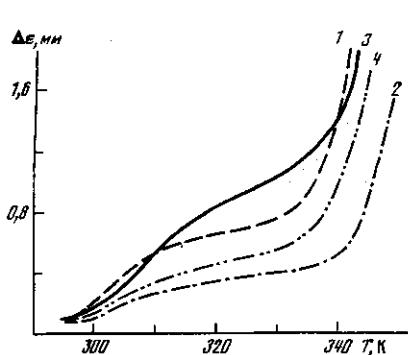


Рис. 1

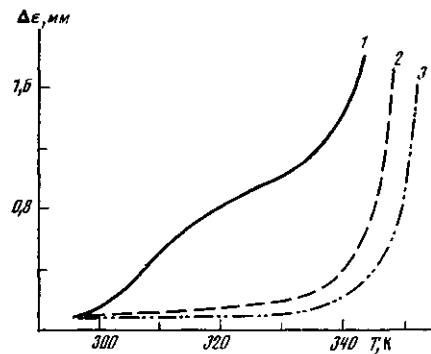


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые для 14%-ных криогелей ПВС, полученных в различных условиях: 24 ч при 263 К (1); 240 ч при 263 К (2); 1 ч при 253 К (3); 24 ч при 253 К (4). Скорость размораживания для всех образцов  $1,67 \cdot 10^{-2}$  К/с

Рис. 2. Влияние условий размораживания образцов на характер термомеханических кривых для криогелей ПВС, полученных замораживанием 14%-ного водного раствора полимера при 253 К в течение 1 ч и размораживанием с различными скоростями:  $1,67 \cdot 10^{-2}$  (1);  $0,334 \cdot 10^{-2}$  (2) и  $0,033 \cdot 10^{-2}$  К/с (3)

Как известно [20], термомеханический анализ термообратимых студней (гели второго рода по классификации Папкова [21]) позволяет определить температурный диапазон, где проявляются вязкоупругие свойства геля, т. е. установить область существования конкретной системы полимер – растворитель в студнеобразном состоянии.

Доступные из литературы данные [3, 12, 13] относительно некоторых термомеханических свойств криогелей ПВС были получены при воздействии на соответствующие образцы переменной низкочастотной механической нагрузки при фиксированных температурах. Нас же интересовало поведение этих объектов при непрерывном равномерном подъеме температуры и действии постоянной механической нагрузки, так как в этом случае удается более четко выявить изменения в гидрогеле при возрастании температуры, что еще 40 лет назад с успехом было продемонстрировано на примере студней желатины [22].

На рис. 1 приведены термомеханические кривые для криогелей ПВС, полученных при двух температурах замораживания (263 и 253 К) образцов в течение разного времени.

Обращает на себя внимание однотипный характер всех этих кривых, т. е. первоначально наблюдается возрастание деформации  $\Delta\epsilon$  образцов с повышением температуры, сменяющее более пологим участком, и в области температур плавления криогелей деформация вновь резко увеличивается. Такие две ступени изменения термомеханических свойств криогелей ПВС согласуются с данными японских авторов [13] о наличии двух эндотермических пиков, регистрируемых дифференциальной сканирующей калориметрией при нагревании препарата криогеля в ячейке прибора.

Характерно, что для изученных нами образцов (рис. 1) зоны первого увеличения деформации в области 295–305 К практически совпадают, различаясь только по абсолютной величине деформации, что, вероятно, свидетельствует об однотипном характере изменений в криогелях в данном диапазоне температур. Возможно, что указанный первый перегиб на термомеханических кривых отвечает разрушению (плавлению) определенных слабых узлов сетки лиогеля, так как известно [23], что термопроточные полимерные студни могут иметь несколько областей плавления, в каждой из которых распадаются связи определенной энергетики.

Положение термомеханических кривых на графике друг относительно друга для образцов криогелей ПВС, подготовленных при различных режимах криогенного гелеобразования, хорошо коррелирует с результатами исследования реологических свойств аналогичных криогелей в за-

вистности от условий их получения [15]. Снижение температуры крио-структурирования от 263 до 253 К при одинаковой длительности процесса способствует формированию более прочных образцов, т. е. менее деформируемых до момента плавления геля (рис. 1, кривые 1 и 3), а при неизменной температуре к такому же результату приводит увеличение времени криогенной обработки (рис. 1, кривые 1 и 2, 3 и 4).

Приведенные на рис. 1 результаты относятся к препаратам, размораживание которых проводили достаточно быстро со скоростью  $1,67 \cdot 10^{-2}$  К/с (т. е. 1 К/мин). Однако ранее было показано [5, 14, 17], что структура и реологические свойства криогелей ПВС сильно изменяются при снижении скорости размораживания. В рассматриваемом случае также оказалось, что уменьшение скорости оттаивания замороженных препаратов существенным образом влияет на характер термомеханических кривых соответствующих криогелей.

Из рис. 2 (кривые 2 и 3) видно, что на термомеханических кривых медленно размороженных образцов отсутствует участок первого перегиба (с точностью до чувствительности использованного в работе прибора) в интервале температур 295–305 К, а детектируется только быстрое увеличение деформации вследствие необратимого течения системы в результате перехода геля в раствор при нагревании этих препаратов до  $\sim 355$  К. Такой вид указанных термомеханических кривых (характерный, например, и для студней желатины [22]) свидетельствует о том, что криогели ПВС, полученные с использованием медленного размораживания, более однородны в отношении энергетики узлов пространственной сетки по сравнению с быстро размороженным образцом (рис. 2, кривая 1).

Интересно, что термомеханическую кривую быстро размороженного криогеля можно как бы «превратить» в термомеханическую кривую, отвечающую по внешнему виду кривой медленно размороженного образца, если полученный после оттаивания со скоростью  $1,67 \cdot 10^{-2}$  К/с криогель (рис. 3, кривая 1) прогреть до 315 К не расплавляя, а затем охладить до комнатной температуры. В результате такого термического воздействия происходящие в полимерном студне изменения приводят к исчезновению на термомеханической кривой (рис. 3, кривая 1') участка первого перегиба в интервале температур 295–305 К. Ось ординат на рис. 3 дана вдвое большим, чем на рис. 1 и 2, масштабом, чтобы нагляднее показать, что подвергнутый тепловой обработке криогель в области 295–305 К несколько слабее медленно размороженного образца (рис. 3, кривая 2). Кроме того, оказалось, что тепловая обработка помимо разрушения слабых узлов студня затрагивает, по-видимому, и какую-то часть основных узлов, ответственных за поддержание структуры криогеля. Этот вывод можно сделать потому, что термомеханические кривые быстро и медленно размороженных образцов, подвергнутых предварительному нагреванию до 315 К и последующему охлаждению до 295 К, смешены в области плавления гелей на  $\sim 10$  К в сторону уменьшения температуры (рис. 3, кривые 1' и 2'). Таким образом, данные рис. 3 свидетельствуют о возможности регулирования свойств криогелей ПВС не только условиями криоструктурирования (замораживание – выдерживание в замороженном состоянии – оттаивание), но и соответствующей тепловой обработкой уже полученного криогеля.

Различия в характере термомеханических кривых изученных в настоящей работе объектов проявлялись не только в наличии одного или двух участков увеличения деформации с ростом температуры, но и в изменении температуры полного плавления криогелей в зависимости от условий их формирования [17]. Здесь следует отметить, что определение температуры (а точнее температурного интервала) плавления на основании данных термомеханического анализа обычно приводит к заниженным результатам для гелей вообще. Это связано с зависимостью детектируемого начала течения образца от величины приложенной нагрузки и с необходимостью точных геометрических построений для нахождения точки момента начала плавления, что при отсутствии на термомеханиче-

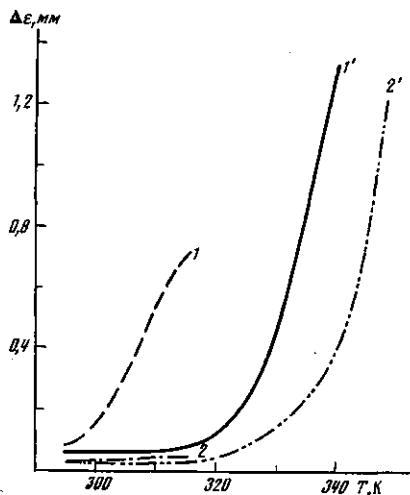


Рис. 3

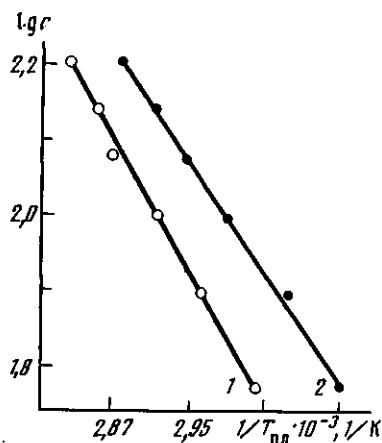


Рис. 4

Рис. 3. Воздействие тепловой обработки криогелей ПВС на ход соответствующих термомеханических кривых. Условия криоструктурирования: 1 ч при 253 К и затем размораживание со скоростью  $1,67 \cdot 10^{-2}$  (1) или  $0,033 \cdot 10^{-2}$  К/с (2); условия тепловой обработки: скорость нагревания до 315 К и затем охлаждения до 295 К –  $0,5 \cdot 10^{-2}$  К/с.

Пояснения в тексте

Рис. 4. Зависимость температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  от концентрации с криогелей ПВС, полученных замораживанием растворов полимера при 253 К в течение 24 ч и размороженных со скоростями  $1,67 \cdot 10^{-2}$  (1) и  $0,033 \cdot 10^{-2}$  К/с (2)

ской кривой резких переходов приводит к значительной ошибке. Поэтому для определения температур плавления криогелей ПВС мы использовали методику [19], позволяющую применять минимальные нагрузки и не требующую графических построений.

Значения температур плавления  $T_{\text{пл}}$  образцов, термомеханические кривые для которых представлены на рис. 1 и 2, различались не на много (не более, чем на 2–3°), и находились в пределах  $346,5 \pm 0,3, \dots, 349,0 \pm 0,2$  К.

Однако несмотря на небольшую разницу в значениях  $T_{\text{пл}}$ , их изменение для криогелей ПВС, приготовленных из растворов с разной концентрацией полимера, позволило все же оценить энталпии плавления узлов полимерного студня при переходе гель – раствор, для чего экспериментальные данные были представлены в координатах уравнения Элдриджа – Ферри [24], как это показано на рис. 4.

Линейный характер представленных зависимостей<sup>1</sup> свидетельствует о постоянстве значений  $\Delta H$  в исследованном диапазоне концентраций ПВС (6–16%) и для быстро (рис. 4, кривая 1), и для медленно (кривая 2) размороженных образцов. Найденные из графика значения  $\Delta H$  составили для быстро размороженных криогелей  $68 \pm 2$  кДж/моль, для медленно размороженных криогелей  $87 \pm 2$  кДж/моль. Правда, следует отметить, что определение энергии распада узлов сетки анизотропного криогеля ПВС использованным нами методом дает все-таки ориентировочные величины  $\Delta H$ , так как уравнение Элдриджа – Ферри выведено для изотропных термообратимых студней. Тем не менее даже такая полукачественная оценка показывает, что для плавления криогелей, размороженных с разными скоростями, требуется подводить к системе различное количество энергии. Иными словами, медленное размораживание способствует образованию большего числа межмолекулярных контактов, которые приходится разрушать при переходе от геля к раствору.

<sup>1</sup> Линейная зависимость в тех же координатах недавно была получена в работе [25] на основании ДСК-исследований плавления криогелей ПВС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Watase M. // Nippon Kagaku Kaisi. 1983. № 7. P. 973.
4. 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.
5. Домотенко Л. В. Дис. ...канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1986. 175 с.
6. Намбу М. Пат. 57-130542 Япония // РЖХим. 1983. 15 0233II.
7. Гэн Д., Икада И. Пат. 60-177066 Япония // РЖХим. 1986. 21 T424II.
8. Булатникова Л. И., Попова Е. В., Беляцкая О. Н. // Пласт. массы. 1983. № 7. С. 52.
9. Манолов Р. Ж., Лозинский В. И., Таеволос И. М., Вайнерман Е. С., Безбородова С. И., Рогожин С. В., Безбородов А. М. // Биотехнология и биотехника (НРБ). 1987. Т. 2. № 2. С. 3.
10. 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.
11. Hatakeyama T. // Reports Progr. Polymer Phys. Japan. 1981. V. 24. P. 211.
12. Watase M., Nishinari K., Nambu M. // Polymer Communications. 1983. V. 24. № 2. P. 52.
13. Watase M., Nishinari K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1985. V. 23. № 9. P. 1803.
14. Домотенко Л. В., Лозинский В. И., Вайнерман Е. С., Мамцис А. М., Рогожин С. В. // Процессы студнеобразования в полимерных системах. Ч. 1. Саратов, 1985. С. 123.
15. Lozinsky V. I., Vainerman E. S., Domotenko L. V., Mamcis A. M., Titova E. F., Belavtseva E. M., Rogozhin S. V. // Colloid and Polymer Sci. 1986. V. 264. № 1. P. 19.
16. Hatakeyama T., Yamauchi A., Hatakeyama H. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. № 5. P. 361.
17. Домотенко Л. В., Лозинский В. И., Вайнерман Е. С., Рогожин С. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1661.
18. Каргин В. А., Соголова Т. И. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 5. С. 530.
19. Браудо Е. Е., Плащина И. Г., Кузьмина Н. С., Толстогузов В. Б. // Коллоидн. журн. 1974. Т. 36. № 1. С. 136.
20. Тейтельбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров. М., 1979. 288 с.
21. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. 256 с.
22. Зубов П. И., Журкина Э. Н., Каргин В. А. // Коллоидн. журн. 1947. Т. 9. № 2. С. 109.
23. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., 1967. С. 218.
24. Eldridge J. E., Ferry J. D. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 11. P. 992.
25. Watase M., Nishinari K. // Abstr. of 31st IUPAC Macromolec. Symp. Part IV. Merseburg, 1987. P. 136.

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

Поступила в редакцию  
11.02.88

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

### SOME THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL CRYOGELS

#### Summary

Some thermomechanical properties of hydrogels formed as a result of freezing – defreezing of PVA concentrated aqueous solutions have been studied. The character of thermomechanical curves depends on conditions of cryogels formation, mainly – on regimes of samples defreezing. Enthalpies of melting of gel lattice sites during gel – solution transition have been evaluated from measurements of melting temperatures of cryogels of various concentrations.