УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ КРИОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ. 53. "АНОМАЛЬНЫЙ" ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В РЕЗУЛЬТАТЕ МНОГОКРАТНОГО ЗАМОРАЖИВАНИЯ-ОТТАИВАНИЯ

© 2020 г. Е. А. Подорожко¹, Г. Р. Ульябаева^{1, 2}, В. Е. Тихонов¹, Н. Р. Кильдеева², В. И. Лозинский^{1, *}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия ²Московский государственный университет дизайна и технологии,

ул. Садовническая, 33, стр. 1, Москва, 117997 Россия *e-mail: loz@ineos.ac.ru Поступила в редакцию 02.07.2019 г. После доработки 22.07.2019 г. Принята к публикации 26.07.2019 г.

Замораживанием смешанных водных растворов поливинилового спирта (ПВС) и хлоргидрата хитозана (ХГХ) при -20° С, выдерживанием замороженных образцов в течение 12 ч и, затем, нагреванием со скоростью 0.03 град/мин для оттаивания получены комплексные криогели. Их обработка парами аммиака трансформировала ХГХ в хитозан-основание в виде дисперсного наполнителя, включенного в непрерывную фазу образовавшегося композитного криогеля. Обнаружен "аномальный" характер изменения модуля упругости таких композитов при многократном замораживанииоттаивании. В противоположность хорошо известной тенденции к значительному возрастанию этого показателя в случае различных ненаполненных криогелей ПВС жесткость полученных хитозансолержаших композитов практически не изменялась в ходе, по крайней мере, последующих 4-х циклов криогенной обработки. Показано, что одной из главных причин этого служит присутствие в составе композитного криогеля низкомолекулярных электролитов. Это – обладающий всаливающим действием NH₄Cl, образующийся при нейтрализации XГX аммиаком, и NH₄OH, способный депротонировать ОН-группы ПВС и хитозана, приводя тем самым к появлению отрицательно заряженных звеньев в полимерных цепях и, как следствие, к их отталкиванию. Если же такой хитозансодержащий композитный криогель отмыть от водорастворимых компонентов, т.е. удалить золь-фракцию, то его восприимчивость к упрочняющему воздействию повторных циклов замораживания-оттаивания восстанавливается. Изучено влияние многократной криогенной обработки на физико-механические и термомеханические свойства таких и серии модельных ненаполненных и композитных криогелей, а также на морфологию их макропор.

DOI: 10.31857/S0023291220010103

введение

Композитные криогели поливинилового спирта (**ККГПВС**) – это гетерофазные полимерные гели, содержащие дисперсные наполнители (твердые, жидкие, газообразные) в непрерывной макропористой гелевой матрице кристаллизационного типа, сформированной криогенной обработкой исходно жидкой гетерогенной системы (раствора, суспензии, эмульсии, пены) на основе данного полимера [1–6]. Такие композиты представляют, наряду с научным, и большой практический интерес для решения различных задач биотехнологии, медицины, экологии, технологии материалов, гидротехники и т.д. [1, 3, 5–14].

Известны несколько подходов к получению ККГПВС.

Во-первых, это введение дисперсного наполнителя в раствор ПВС с последующим замораживанием, выдерживанием в замороженном состоянии и оттаиванием соответствующей композитной системы. При этом использовались дисперсные добавки любого (с точки зрения фазового состояния) типа: твердые частицы (например, сорбенты [1, 3, 15–18], иониты [1, 3, 19, 20], целлюлозные микро- и нановолокна [5, 21–26], минералы и металлы [6, 9, 13, 23, 27–29]), упруговязкие гели и микробные клетки [1, 7, 8, 10, 11, 19, 30–34], микрокапли гидрофобных жидкостей [1, 3, 35–38], газовые микропузырьки [39–41] и др.

Второй вариант — это образование частиц дискретной фазы непосредственно в ходе криоструктурирования раствора ПВС. Типичные примеры: а) приготовление гибридных органо-неорганических ККГПВС совмещением двух процессов – криотропного гелеобразования ПВС и золь-гель трансформации алкоксисилана, добавленного в исходный полимерный раствор [42, 43]; б) окислительная полимеризация анилина в замороженном водном растворе ПВС, приводящая после оттаивания системы к получению композитного криогеля, наполненного частицами водонерастворимого электропроводящего полианилина [14, 44–46]; в) образование микроволокон ПВС в массе криогеля при его формировании из водного раствора полимера в присутствии таких коагулянтов как низкомолекулярные алифатические спирты [47].

Третий подход предусматривает двухстадийную схему: сначала формируют макропористую матрицу криогеля ПВС, а затем в ее объеме генерируют процессы образования фазы наполнителя. Например, пропитыванием заранее приготовленного криогеля раствором смеси солей Fe²⁺ и Fe³⁺ с последующей обработкой образцов раствором NH₄OH, приводящей к осаждению неорганических гидроксидов и далее к образованию оксилов железа, были получены магнетитсодержащие ККГПВС [48]. Или же после насыщения раствором CaCl₂ комплексного криогеля ПВС и затем его обработкой раствором полифосфата натрия получали композитный криогель, содержащий в качестве наполнителя частицы водонерастворимых фосфатов кальция [49].

Ранее по аналогичной двухстадийной схеме, т.е. сначала – формирование матрицы криогеля, а затем осаждение дисперсной фазы в его объеме, нами были получены ККГПВС, наполненные полимерными микрочастицами [50, 51]. Для этого криогенной обработкой раствора смеси гелеобразующего ПВС и не образующего геля хлоргидрата хитозана (ХГХ) сначала готовили комплексный криогель ПВС/ХГХ, в котором на следующем этапе водорастворимая соль полиаминосахарида под действием щелочных агентов трансформировалась в водонерастворимую форму хитозана-основания (ХТО) с его одновременной коагуляцией in situ. Было показано, что сформированные таким образом ККГПВС эффективно сорбируют ионы меди из водных растворов [50]. Поэтому представляло интерес изучить возможности регулирования физико-химических характеристик и микроструктуры подобных композитов для адаптации их свойств к требованиям,

предъявляемым, например, к сорбентам в технологиях водоочистки. В частности, перспективным путем повышения механической прочности указанных ККГПВС могло бы быть использование такого известного и простого приема, как многократное замораживание-оттаивание, обычно приводящее к существенному росту жесткости и теплостойкости физических (нековалентных) криогелей вообще и криогелей ПВС, в частности [1-5, 52-56]. Это обусловлено возникновением дополнительных водородных связей между цепями ПВС, возрастанием степени кристалличности полимерной фазы таких гелевых матриц [2, 57, 58] и повышением выхода гель-фракции за счет дополнительного встраивания в полимерную сетку компонентов золь-фракции [59].

Однако уже первые оценочные эксперименты по многократной криогенной обработке XTO-содержащих ККГПВС выявили аномальные эффекты: вопреки ожидаемому повышению модуля упругости образцов их жесткость даже после 5 циклов замораживания—оттаивания практически не изменялась, в то время как тот же показатель у эквиконцентрированного в отношении ПВС ненаполненного криогеля возрастал более чем на порядок. В этом контексте целью данной работы было выяснение причин обнаруженных аномалий и определение их взаимосвязи с условиями процесса формирования соответствующих композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы (без дополнительной очистки) ПВС с молекулярной массой (**MM**) 86 кДа и степенью дезацелирования 100% (Acros Organics, США), краситель Конго красный (Aldrich, США), 25%-ный водный раствор аммиака (Реахим, РФ), хлорид аммония ("х. ч.", Реахим, РФ).

Как и в наших предыдущих работах [50, 51], для формирования комплексных криогелей использовали хлоргидрат хитозана с ММ 45.6 кДа и степенью деацетилирования 97%.

Условия приготовления исходных растворов состава вода/ПВС/ХГХ, режимы их криогенной обработки при формировании комплексных криогелей, а также последующей трансформации ХГХ в водонерастворимый ХТО в виде дисперсного наполнителя, распределенного в объеме криогеля ПВС, изложены в [50]. Для этого образцы замораживали при -20° С в течение 12 ч, а затем для оттаивания нагревали со скоростью 0.03 град/мин, задаваемой микропроцессором программируемого криостата FP 45 HP (Julabo, Германия). Для депротонирования ХГХ в комплексных криогелях их выдерживали 72 ч при комнатной температуре на подставке в герметич-

ном эксикаторе, на дно которого был налит концентрированный водный раствор аммиака, периодически переворачивая образцы, чтобы экспонировать их со всех сторон в насыщенной атмосфере NH₃.

Для получения дисперсий "свободных" (т.е. вне матрицы криогеля) частиц ХТО 5%-ный водный раствор ХГХ титровали при перемешивании 12%-ным раствором аммиака до рН 11, затем образовавшийся осадок промывали дистиллированной водой до рН 7–8 и концентрировали центрифугированием (3000 об./мин, 15 мин). Содержание полимера в осадке определяли гравиметрически после высушивания образца до постоянной массы.

Оценку физико-механических характеристик криогелей проводили согласно детально описанным ранее [50] методикам с помощью автоматического анализатора текстуры TA-Plus (Lloyd Instruments Ltd., Великобритания), определяя компрессионный модуль Юнга (E^{cx}). Термомеханический анализ (**TMA**) образцов выполняли с использованием прибора Q400 (TA Instruments, CША); по точке пересечения касательных, проведенных к соседним ветвям высокоэластической и пластической деформации на соответствующей термомеханической кривой, находили значения температуры размягчения криогелей (T_{pm}).

Методика подготовки препаратов для изучения структуры криогелей с помощью снабженного системой цифровой записи изображений светового микроскопа Eclipse 55i (Nikon, Япония) была аналогична изложенной в наших предыдущих исследованиях [50, 51] хитозансодержащих ККГПВС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние компонентов ККГПВС на физико-механические свойства криогелей

Объектом изучения в данной работе являлись хитозансодержащие ККГПВС, в качестве дискретной фазы включавшие микрочастицы XTO, образовавшиеся в результате коагуляции непосредственно в матрице макропористого криогеля. Последовательность операций при получении таких ККГПВС приведена на рис. 1. В предыдущих исследованиях, где была разработана и обоснована эта схема, показано [50], что частицы ХТО, сформированные в объеме материала на второй стадии процесса осаждением полиаминосахарида при щелочной обработке комплексного криогеля, являются "активным" наполнителем, заметно повышающим жесткость композита по сравнению с эквиконцентрированным по полимеру криогелем ПВС без хитозановых компонентов.

В свою очередь, в рамках настоящей работы мы неожиданно обнаружили (и это специально



Рис. 1. Общая схема формирования хитозансодержащих ККГПВС и состав образцов на разных этапах процесса.

указано во введении к статье), что характер изменения модуля упругости таких же наполненных образцов под действием повторных циклов замораживания—оттаивания существенно отличался от поведения ненаполненных криогелей ПВС (**НКГПВС**). Жесткость НКГПВС систематически возрастала с каждым последующим (вплоть до пятого) циклом криогенной обработки, что является хорошо известным фактом для этой гелеобразующей системы [1–6, 56–61]. В случае же ХТО-содержащих композитов подобного роста не наблюдалось (эти эффекты обсуждаются в последующих разделах статьи).

Поскольку при формировании ККГПВС по схеме рис. 1 изменяется химический состав системы (в частности, на второй стадии процесса), то сначала необходимо было выяснить, как присутствие каждого из компонентов в отдельности влияет на свойства криогелей, приготовленных замораживанием—оттаиванием растворов ПВС с добавками таких веществ. Результаты соответствующих экспериментов суммированы в табл. 1, где протестированные криогели подразделены на три группы:

I – образцы, сформированные по схеме рис. 1, а именно (а) НКГПВС, (b) комплексный криогель ПВС; (c) композитный криогель после трансформации ХГХ в ХТО, (d) ККГПВС после удаления растворимых компонентов из препарата Ic промывкой водой;

II — криогели ПВС, сформированные из растворов или суспензий, содержащих индивидуальные компоненты или их смеси, присутствующие в композитном криогеле **Ic**;

Тип	Образец	Состав*		ССЖП.
		компонент	содержание	<i>E</i> , K11a
Ia	Вода/ПВС	ПВС	120 г	11.7 ± 0.3
Ib	Вода/ПВС/ХГХ	ПВС	120 г	13.5 ± 0.3
		ХГХ	112 г	
Ic	Вода/ПВС/ХТО/NH ₄ Cl/NH ₄ OH	ПВС	120 г	52.6 ± 2.0
		ХТО	91.5 г	
		NH ₄ Cl	0.5 моль	
		NH ₄ OH	до рН ≈ 11	
Id	Вода/ПВС/ХТО**	ПВС	120	34.0 ± 1.2
		ХТО	91.5 г	
IIa	Вода/ПВС/NH ₄ OH	ПВС	120 г	Бесформенный
		NH ₄ OH	до pH ~11	желеподобный образец
IIb	Вода/ПВС/NH ₄ Cl	ПВС	120 г	4.1 ± 0.1
		NH ₄ Cl	0.5 моль	
IIc	Вода/ПВС/NH ₄ Cl/NH ₄ OH	ПВС	120 г	Бесформенный
		NH ₄ Cl	0.5 моль	желеподобный
		NH ₄ OH	до pH ~11	образец
IId	Вода/ПВС/ХТО***	ПВС	120 г	22.0 ± 2.0
		ХТО	25.3 г	
IIIa	НКГПВС/NH ₄ OH	ПВС	120 г	12.8 ± 0.2
		NH ₄ OH	до pH ~11	
IIIb	НКГПВС/NH ₄ Cl	ПВС	120 г	19.0 ± 3.0
		NH ₄ Cl	0.5 моль	
IIIc	НКГПВС/NH ₄ Cl/NH ₄ OH	ПВС	120 г	13.3 ± 0.5
		NH ₄ Cl	0.5 моль	
		NH ₄ OH	до pH ~11	

Таблица 1. Модуль упругости ненаполненных, комплексных и композитных криогелей ПВС, сформированных в результате одного цикла замораживания—оттаивания

* В расчете на 1 л H₂O.

** XTO в составе ККГПВС после промывки водой от растворимых компонентов.

*** Дисперсия предварительно полученного ХТО (см. Экспериментальную часть).

III — образцы, приготовленные однократной криогенной обработкой водного раствора ПВС с последующим введением NH_4OH (**a**), NH_4Cl (**b**) или их смеси (**c**) в объем гелевой матрицы (см. примечание к табл. 1).

В экспериментах по получению криогелей группы II, содержащих гидроксид аммония (IIa и IIc, табл. 1), pH исходного раствора ПВС доводили с помощью концентрированного раствора аммиака до значения, равного примерно 11. Для получения образцов IIb и IIc хлорид аммония вносили в раствор полимера в концентрации, соответствующей содержанию аминогрупп в том количестве хитозана, которое вводилось в систему для получения композита Ic. При формирова-

нии композитного криогеля **IId**, включавшего в качестве наполнителя частицы предварительно приготовленного XTO, количество хитозана в образцах лимитировалось содержанием воды в дисперсии: получить воспроизводимые образцы оказалось возможным только при концентрации такого XTO (XTO*** в табл. 1) в исходной системе не выше примерно 25 г/л.

Для получения криогелей, относящихся к группе III, сначала формировали НКГПВС состава Ia, а затем образцы выдерживали либо в атмосфере аммиака (IIIa), либо в избытке 0.5 М раствора хлорида аммония (IIIb), либо в таком же растворе NH_4Cl , подтитрованном водным раствором аммиака до $pH \approx 11$ (IIIc).

Анализ данных табл. 1 позволяет сделать следующие выводы.

Во-первых, подтвержден ранее наблюдавшийся эффект [50] существенного повышения жесткости хитозансодержащих комплексного (**Ib**) и композитных (**Ic** и **Id**) криогелей по сравнению с эквиконцентрированным по ПВС ненаполненным криогелем **Ia**, сформированным в одинаковых условиях замораживания—оттаивания.

Во-вторых, введение в состав исходного раствора ПВС добавок гидроксида (IIa) или хлорида (IIb) аммония и их смеси (IIc) в той или иной степени препятствует криотропному гелеобразованию ПВС. В результате после криогенной обработки получаются низкомодульные образцы или даже, как в случаях IIa и IIc, вязкая бесформенная желеобразная масса. Хорошо известно [1, 2, 5, 58, 62, 63], что движущей силой образования физических криогелей ПВС является межмолекулярное водородное связывание с участием ОНгрупп цепей полимера. Поскольку хлорид аммония относится к так называемым "всаливающим" электролитам [64] и в лиотропном ряду Гофмей-

стера катион NH⁺ располагается рядом с эффективно препятствующим водородному связыванию катионом Li⁺ [65], то ингибирование криотропного гелеобразования ПВС в присутствии NH₄Cl вполне объяснимо. В свою очередь, механизм влияния небольших лобавок гилроксила аммония (при рН ≈ 11 [NH₄OH] ≈ 1 ммоль/л) на процесс формирования криогелей ПВС иной. Мы полагаем, что в этом случае ингибирующий эффект обусловлен депротонированием гидроксильных групп макромолекул ПВС ОН--ионами в результате криоконцентрирования последних в незамерзшей жидкой микрофазе. Так как значение р K_a OH-групп вторичных спиртов в водной среде равно 13-14, то и гидроксильные группы ПВС частично ионизуются в щелочных средах [66], в результате чего на цепях полимера появляются одноименные заряды, электростатическое отталкивание которых должно препятствовать межмолекулярному связыванию. Что же касается "индивидуального" влияния нерастворимого компонента (т.е. ХТО) в составе ККГПВС Іс на криотропное гелеобразование ПВС, то после замораживания-оттаивания суспендированных в его растворе даже в невысокой концентрации частиц промытого коагулята хитозана (XTO***), получается композит IId, модуль упругости которого (22 кПа) практически вдвое выше, чем у образца сравнения – ненаполненного криогеля Іа (11.7 кПа). Отсюда следует, что собственно частицы коагулята XTO не препятствуют криотропному гелеобразованию ПВС.

В-третьих, введение NH_4OH , NH_4Cl или их смеси в объем уже сформированного НКГПВС

сказывается на жесткости соответствующих образцов. Их модуль упругости повышается по сравнению с криогелем без добавок (Іа) вследствие некоторого дополнительного набухания полимерной фазы в присутствии этих электролитов, поэтому сжатию таких образцов при измерении Е^{сж} противодействует еше и давление набухания, проявляющееся для криогелей ПВС в растворах солей-хаотропов и при щелочных значениях рН среды [67]. В наибольшей степени этот эффект свойственен образцу ІІІв (НКГПВС/0.5 М NH₄Cl), в наименьшей – криогелю IIIа (НКГПВС/1 мМ NH_4OH), а в случае криогеля, уравновешенного с раствором смеси хлорила и гидроксида аммония (IIIc), эффект имел промежуточное значение.

Таким образом, совокупность полученных данных (табл. 1) указывает на то, что присутствие, прежде всего, хлорида и гидроксида аммония в приготовленных согласно схеме рис. 1 ККГПВС Iс, могло оказывать значимое влияние на характер изменения их свойств, в частности жесткости, при многократной криогенной обработке.

Влияние циклического замораживания оттаивания на параметры жесткости ненаполненных и хитозансодержащих криогелей ПВС

Многократная криогенная обработка физических криогелей ПВС приводит, как указывалось выше, к существенному возрастанию их прочностных показателей [1-5, 52-56]. Такой эффект, применительно к криогелю ПВС без добавок. иллюстрируется кривыми Іа на рис. 2а и 2б. где результаты измерений жесткости полученных образцов приведены в виде зависимостей модуля Юнга (рис. 2а), а также процентного отношения модуля после *n*-го цикла (E_n^{cx}) к величине модуля после 1-го цикла (E_1^{cx}) (рис. 26) от числа циклов *n* замораживания-оттаивания. В последнем случае такая нормировка позволяет наглядно проследить за "интенсивностью" изменений физикомеханических свойств образцов, поэтому тот же вариант представления экспериментальных результатов используется нами далее и для других случаев (рис. 2в-2з), причем масштаб осей соответствующих графиков одинаков для удобства сравнения. На рис. 2а и 26 также показаны данные для образцов ККГПВС, содержащих различное количество дисперсного наполнителя – ХТО (кривые Ic-1, Ic-2 и Ic-3), образовавшегося в результате коагуляции непосредственно в объеме макропористой матрицы криогеля ПВС (рис. 1).

При сравнении кривых **Ia** с кривыми **Ic-2** и **Ic-3** хорошо виден "аномальный" характер влияния многократного замораживания—оттаивания на жесткость композитов состава вода/ПВС/ХТО/





Рис. 2. Зависимости значений компрессионного модуля упругости (E^{cx}) и относительного изменения жесткости образцов (E_n^{cx}/E_1^{cx}) НКГПВС и ККГПВС от числа циклов (*n*) замораживания—оттаивания; обозначения образцов и их состав см. в табл. 1. Содержание ХТО в ККГПВС типа Ic: Ic-1 – 22.9, Ic-2 – 45.8, Ic-3 – 91.5 г/л (a, б); содержание NH₄Cl в НКГПВС типа IIb: IIb(0.1) – 0.1, IIb(0.3) – 0.3, IIb(0.5) – 0.5 моль/л (в, г).

NH₄Cl/NH₄OH. Если в результате пятикратной криогенной обработки модуль упругости криогелей без добавок, т.е. НКГПВС Іа (табл. 1), повышается больше, чем на порядок, с 11.7 до 147 кПа (рис. 2а), то в случае всех композитов Ic такой упрочняющий эффект ингибируется, и тем сильнее, чем выше содержание добавок (кривые Ic-1, Ic-2 и Ic-3). Этот эффект наглядно иллюстрируют зависимости относительного изменения модуля упругости тех же криогелей при их многократной криогенной обработке (рис. 2б). С одной стороны, жесткость таких ККГПВС, сформированных в результате однократного замораживания-оттаивания водного раствора ПВС/ХГХ с последующим переводом XГХ в XTO, повышается с ростом концентрации ХГХ в исходной смеси (см. значе-

ния E_1^{c*} для образцов **Iс-1**, **Iс-2** и **Iс-3** на рис. 2а). С другой стороны, увеличение при этом концентрации "появляющихся" в системе новых компонентов, в первую очередь хлорида аммония, явно препятствует повышению модуля упругости образов в ходе последующих циклов криогенной обработки. Этот эффект также демонстрируют и зависимости относительного изменения жесткости этих криогелей в ходе их многократного замораживания-оттаивания (рис. 2б). При невысоком содержании добавок, в частности ХТО (22.9 г/л), в композите Ic-1 "упрочняющее" действие циклической криогенной обработки еще проявляется, а при в 2-3 раза большем содержании этого дисперсного наполнителя (Іс-2 – 45.8 г/л и Ic-3 – 91.5 г/л) и, как следствие, повышении концентрации хлорида аммония, значения параметра E_n^{cm} / E_1^{cm} на протяжении 5 циклов замораживания—оттаивания практически неизменны (рис. 2б).

В данном контексте весьма показательны также результаты измерений жесткости криогелей ПВС, полученных из водных растворов полимера с разной концентрацией (от 0 до 0.5 моль/л) NH_4Cl (**IIc**, табл. 1) и подвергнутых затем циклическому замораживанию—оттаиванию (рис. 2в и 2г).

Вследствие всаливающего действия этого электролита по мере повышения его содержания в системе понижается как модуль упругости гелевых образцов, сформировавшихся после однократной криогенной обработки (E^{cx} при n = 1, рис. 2в), так и ослабевает упрочняющий эффект многократного замораживания—оттаивания (E^{cx} при n = 2-5, рис. 2в). Интересно, что при этом относительное изменение жесткости соответствующих криогелей (рис. 2г) почти не зависит от содержания NH₄Cl в диапазоне его концентраций 0.1-0.5 моль/л. причины чего пока не совсем понятны. Вместе с тем, такое ингибирующее влияние данного низкомолекулярного электролита проявлялось в меньшей степени, чем в случае композитов Іс (рис. 2а и 2б), содержавших как растворимые компоненты (хлорид и гидроксид аммония), так и дисперсный наполнитель – коагулят XTO. Учитывая также обсуждавшееся выше воздействие NH₄OH (IIb, табл. 1) и, особенно, смеси солей аммония (Пс, табл. 1) на криотропное гелеобразование ПВС, можно сделать заключение о синергическом характере эффектов, обусловленных наличием всех этих компонентов в составе композитных криогелей.

В данной связи необходимо упомянуть также о влиянии циклического замораживания-оттаивания на комплексные криогели Ib состава вода/ПВС/ХГХ (табл. 1). Оказалось, что при таком воздействии наблюдается заметное уменьшение размера образцов и отделение из них жидкости (синерезис), содержащей водорастворимый ХГХ, т.е. от цикла к циклу изменялись состав и концентрация компонентов в объеме этих комплексных криогелей. Однако более подробное их изучение выходит за рамки данной работы и поэтому далее не обсуждается, поскольку основной задачей этого исследования являлось выяснение причин аномального изменения свойств композитов Іс под влиянием многократной криогенной обработки.

В этой связи важно было сравнить характеристики именно наполненных систем после каждого из циклов замораживания—оттаивания, т.е. провести сопоставление "отклика" разных композитов на повторяющееся криогенное воздействие. Такое сравнение было проведено для криогелей, содержащих в качестве наполнителя частицы ХТО как вместе с хлоридом и гидроксидом аммония (Ic, табл. 1), так и отмытых от растворимых компонентов (криогели Id, табл. 1), или образцов, сформированных из суспензий в растворе ПВС частиц отдельно полученного ХТО*** (композиты IId, табл. 1).

Результаты проведенных экспериментов показали следующее (рис. 2д и 2е). Во-первых, если после трансформации ХГХ в ХТО непосредственно в матрице криогеля ПВС отмыть водорастворимые вещества, то при последующих циклах за-

Обознацение образия	Количество циклов криогенной обработки	T _{pM} *		
Обозначение образца		1-й переход	2-й переход	
Ia	1	30.9**	54.3	
	5	35.1**	68.3	
Ic	1	39.3**	69.3	
	5	48.8	73.6	
IIIc	1	35.1** и 38.4**	60.8	
	5	47.4	62.6	

Таблица 2. Температура размягчения (*T*_{рм}) образцов криогелей, термомеханические кривые которых приведены на рис. 3

* Точность определения ±1.1°С.

** Слабый переход.

мораживания—оттаивания эффект повышения жесткости образцов (**Id**, рис. 2д) проявляется, но в существенно меньшей степени (кривая **Id**, рис. 2е), чем в случае композитов состава вода/ПВС/ XTO/NH₄Cl/NH₄OH (кривые **Ic** на рис. 2д и 2е).

Во-вторых, даже при значительно меньшем по сравнению с образцами Ic и Id содержании дисперсного наполнителя в композите IId, приготовленном с использованием отдельно сформированного ХТО*** (табл. 1), многократная криогенная обработка приводила к возрастанию относительной жесткости такого ККГПВС вплоть до примерно 600% после 5 циклов (кривая IId, рис. 2e). Отсюда следует, что само по себе наличие в этих композитах таких дисперсных наполнителей как XTO, XTO** или XTO*** (табл. 1), скорее всего, не является значимой причиной подавления роста значений Е^{сж}, вызываемого циклическим замораживанием-оттаиванием. По крайней мере, влияние данного наполнителя во много раз слабее, чем всаливающее действие NH₄Cl и частичная ионизация (депротонирование) ОН-групп ПВС в присутствии NH₄OH (табл. 1, рис. 2а-2г).

Подтверждением такому выводу также могут служить данные о влиянии этих низкомолекулярных электролитов на характер изменения физико-механических свойств ненаполненных криогелей ПВС, сначала сформированных из водного раствора полимера, а затем "нагруженных" NH_4Cl , NH_4OH или их комбинацией (группа III в табл. 1) и далее подвергнутых циклическому замораживанию—оттаиванию. На графиках рис. 2ж и 2з показатели жесткости указанных образцов сравнены с аналогичными характеристиками криогеля без добавок (Ia, табл. 1).

По методике получения и составу растворимых компонентов среди этих криогелей "модельный" НКГПВС IIIс наиболее близок к композитам Ic, для которых и обнаружен эффект подавления роста модуля упругости, вызываемого многократным замораживанием—оттаиванием. В обоих случаях сначала был сформирован первичный криогель, а уже затем в него вводили низкомолекулярные электролиты. Графики на рис. 2ж и 23 показывают, что наиболее сильное ингибирующее воздействие на систему оказывало совместное присутствие в образцах хлорида и гидроксида аммония (кривые IIIс), в несколько меньшей степени это было свойственно добавкам только NH₄OH (кривые IIIb) или NH₄Cl (кривые IIIа). Таким образом, эти результаты также свидетельствуют об уже отмечавшемся синергизме "негативного" влияния данных электролитов как на собственно криотропное гелеобразование ПВС (IIc, табл. 1), так и на возможность упрочнения полимерной фазы макропористой гелевой матрицы в ходе ее циклической криогенной обработки. Когда же аналогичному многократному замораживанию-оттаиванию подвергался ККГПВС состава Іс, содержавший одновременно и дисперсию частиц XTO, и смесь $NH_4Cl c NH_4OH$, то обсуждаемый ингибирующий эффект проявлялся даже еще сильнее (кривые Іс на рис. 2д и 2е). Мы полагаем, что это связано с ионизацией макромолекул хитозана в результате частичного депротонирования его первичных и вторичных гидроксильных групп в присутствии гидроксида аммония. По-видимому, отталкивание одноименно заряженных цепей не только ПВС, но и ХТО суммируется в отношении противодействия дополнительному водородному связыванию между сегментами цепей ПВС, индуцируемому в обычных (Іа, табл. 1) криогелях этого полимера при поциклах замораживания-оттаивания вторных [52-58].

Влияние циклического замораживания оттаивания на термомеханические свойства ненаполненных и хитозансодержащих криогелей ПВС

Вызываемые многократным замораживанием-оттаиванием изменения характеристик ряда полученных образцов ККГПВС и НКГПВС были оценены также помощью ТМА (рис. 3, табл. 2). В этих экспериментах исследовали следующие криогели, сформированные однократным замораживанием—оттаиванием, а затем подвергнутые еще 4-м циклам криогенной обработки (табл. 1):

- Ia - криогели без добавок,

- Ic - композиты, содержащие XTO, NH₄Cl и NH₄OH,

– **IIIc** – НКГПВС, насыщенные смесью NH₄Cl + NH₄OH после первого цикла формирования криогеля из водного раствора полимера без добавок.

Таким образом, эта серия образцов включала НКГПВС, модуль упругости которых резко возрастал в результате нескольких циклов криогенной обработки (кривые **Ia**, рис. 2а–2г, 2ж, 2з), композитные криогели, для которых эффект повышения жесткости подавлялся присутствующими добавками (кривые **Ic** на рис. 2а, 2б, 2д, 2е), и "модельные" криогели, в которые уже после их формирования были введены "ингибирующие" электролиты (кривые **IIIc** на рис. 2ж, 2з).

Термомеханические кривые для криогелей ПВС, не содержащих добавок, свидетельствуют, что по сравнению с образцом, сформированным однократным замораживанием-оттаиванием (кривая Іа, рис. За), многократная криогенная обработка приводит к существенному возрастанию теплостойкости гелевой матрицы, температура размягчения которой повышается с 54.3 до 68.3°С. Т.е. в этом случае переход от упругой к пластической деформации происходил на 14°С выше (2-й переход для Іа, табл. 2) и ветвь пластической деформации смещалась в область более высоких температур (кривая Іа на рис. 36). Такой результат находится в полном соответствии с известным положительным влиянием циклического замораживания-оттаивания на теплостойкость физических криогелей вообще и НКГПВС в частности, а также на их жесткость (рис. 2а и 26, 2в и 2г, 2ж и 23). Это влияние обусловлено увеличением количества межмолекулярных водородных связей в полимерной сетке и повышением степени кристалличности системы в целом [1, 2, 56, 58, 60, 68, 69].

В то же время, для криогелей ПВС, содержащих растворимые и нерастворимые добавки, взаимосвязь жесткости и теплостойкости оказалась не столь однозначной. Например, температура малоинтенсивного 1-го перехода на термомеханической кривой композита **Ic** после 5 циклов криогенной обработки сдвигалась на 9.5° C – с $39.3 \text{ до } 48.8^{\circ}$ C (1-й переход для **Ic**, табл. 2), а температура его размягчения повышалась на 4.3° C – с $69.3 \text{ до } 73.6^{\circ}$ C (2-й переход для **Ic**, табл. 2), тогда как модуль упругости практически не изменялся (кривые **Ic** на рис. 2а, 2б и 2д, 2е). Этот результат свидетельствует о различиях в механизмах воздействия негелеобразующих компонентов, входящих в состав такого композита (ХТО, NH₄Cl и

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020



Рис. 3. Термомеханические кривые образцов НКГПВС и ККГПВС, сформированных в результате 1 (а) и 5 циклов (б) криогенной обработки (обозначения образцов и их состав см. в табл. 1).

 NH_4OH), на его физико-механические и теплофизические свойства. В частности, уже упоминавшееся давление набухания трехмерной сетки криогелей ПВС, содержащих смесь хлорида и гидроксида аммония, вносящее свой вклад в величину модуля упругости соответствующих образцов (**Ic** и **IIIc**, табл. 1), скорее всего, не должно заметно влиять на температуры размягчения и плавления, характеризующие распад внутри- и межмолекулярных нековалентных контактов в полимерной фазе этих макропористых гелей. Поскольку основным типом таких контактов в случае криогелей ПВС с высокой степенью деацетилирования являются водородные связи [1, 2, 5, 58, 62, 63], то вызываемый нагревом их распад никак не зависит от давления набухания.

В этом контексте интересно, что когда смесью NH₄Cl и NH₄OH был насыщен криогель ПВС, первоначального сформированный просто из водного раствора полимера, на термомеханической кривой такого образца, т.е. ІІІс, помимо малоинтенсивного перехода при 38°С детектировался еще один слабый "низкотемпературный" переход в области 35°С (IIIс, см. рис. За и табл. 2). После же 4-х дополнительных циклов криогенного воздействия такой "сдвоенный" эффект проявлялся в виде одного перехода и уже при заметно более высокой (47.4°С) температуре (IIIс, см. рис. 3б и табл. 2). При этом значение $T_{\rm pM}$ для такого образца повышалось всего на 1.8°C – с 60.8 до 62.6°С (**IIIc**, табл. 2), так же как и незначительно возрастала жесткость (IIIc, рис. 2ж, 2з), что несомненно связано с присутствием ингибирующих низкомолекулярных электролитов. Отсюда следует, что повторные циклы замораживания-оттаивания композита вызывали определенные трансформации в структуре его надмолекулярной пространственной сетки (о чем свидетельствует изменение параметров 1-го перехода) (IIIc, табл. 2), но величина этих эффектов оказывалась недостаточной для значимого влияния на жесткость криогелей состава ПВС/ХТО/NH₄Cl/NH₄OH.

Влияние циклического замораживания оттаивания на микроструктуру ненаполненных и хитозансодержащих криогелей ПВС

Поскольку полимерные криогели вообще и криогели ПВС в частности имеют макропористую морфологию, то их интегральные физикомеханические свойства зависят не только от жесткости собственно полимерной фазы, т.е. стенок макропор, но и от количества, размера, а также пространственной архитектуры крупных и мелких пор в объеме гелевой системы [1-3, 56, 70-75]. При включении же частиц дисперсных наполнителей в непрерывную фазу криогелей гетерогенность их структуры еще более возрастает [3, 6, 15, 16, 19, 23, 26, 76]. В этой связи представлялось важным проследить за вызываемым повторными циклами криогенной обработки изменением макропористой морфологии рассматриваемых в этой работе гелевых матриц. В частности, были исследованы образцы, аналогичные тем, для которых проводился ТМА (рис. 3), а именно, криогели Ia, Ic и IIIc (табл. 1) после 1 и 5 циклов замораживания—оттаивания. Структура тонких срезов указанных препаратов приведена на микрофотографиях рис. 4, полученных с помощью оптического микроскопа по методике, ранее успешно использовавшейся при изучении различных ненаполненных и композитных криогелей ПВС (см., например [15, 16, 19, 23, 26, 40, 51,

56, 71]). Темные участки на этих черно-белых изображениях — окрашенная Конго красным полимерная фаза, светлые области — заполненные водой макропоры.

Анализ полученных изображений показал, что наиболее гетерогенная микроструктура криогелей, которые были сформированы однократным замораживанием-оттаиванием, свойственна композиту IIIc (рис. 4в), скорее всего, из-за присутствия в нем частиц XTO. При этом именно в системе состава ПВС/ХТО/NH₄Cl/NH₄OH такой дисперсный наполнитель не удалось отконтрастировать, поскольку компоненты золь-фракции (скорее всего, гидроксид аммония) препятствовали эффективному связыванию красителя. В то же время, если подобный композитный криогель отмыть от водорастворимых веществ, то, как было показано ранее [51], близкие к сферическим частицы ХТО размером 2-5 мкм хорошо видны на микрофотографиях тонких срезов.

Отдельно необходимо отметить, что известный для криогелей ПВС без добавок (т.е. Іа) эффект увеличение размера макропор в результате повторения циклов замораживания-оттаивания [1, 2, 56, 70] проявляется и в случае композитов Ic, содержащих компоненты, препятствующие росту жесткости образцов при многократной криогенной обработке, и для ненаполненных криогелей IIIс, в состав которых "ингибирующие" низкомолекулярные электролиты были введены уже после формирования первичного криогеля. В результате дополнительных 4-х циклов замораживания-оттаивания увеличение размера (поперечного сечения) макропор в этих системах по сравнению с образцами, сформированными однократной криогенной обработкой, было следующим: для криогелей **Ia** – от 0.8–1.5 до 1.6–2.8 мкм (рис. 4а и 4б), для композитов Ic -от 1.2–2.0 до 1.8–2.9 мкм (рис. 4в и 4г), для криогелей **IIIс** – от 1.0-1.4 до 2.0-3.2 мкм (рис. 4д и 4е). Таким образом, во всех этих случаях наблюдалось примерно двукратное увеличение размера макропор, и при этом четкость самих изображений повышалась вследствие уплотнения стенок макропор, более интенсивно поэтому окрашиваемых Конго красным. Как известно [1-5, 56-59, 69], такое повышение плотности стенок макропор гетерофазных криогелей ПВС является одной из причин обычного роста их жесткости, индуцируемого многократным замораживанием-оттаиванием. Тем не менее, несмотря на то, что для композитных криогелей Іс такое уплотнение гелевой фазы явно наблюдалось (сравните рис. 4д и 4е), значимого повышения их модуля упругости не происходило (рис. 2а и 2б). Отсюда, по-видимому, следует, что "противодействующие" эффекты, связанные с присутствием в этой гелевой системе таких низкомолекулярных электролитов как хлорид и гидроксид аммония, влияют на ее



Рис. 4. Микрофотографии тонких срезов криогелей **Ia** (а, б), **Ic** (в, г) и **IIIc** (д, е), сформировавшихся в результате 1 (а, в, д) и 5 (б, г, е) циклов криогенной обработки (обозначения образцов и их состав см. в табл. 1).

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

интегральные физико-механические свойства существенно сильнее, чем некоторое уплотнение стенок макропор композитов **Ic** вследствие многократной криогенной обработки. Несомненно, что для выяснения тонких механизмов конкуренции подобных разнонаправленных факторов необходимы дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате замораживания смешанных водных растворов ПВС и хлоргидрата хитозана (ХГХ), выдерживания образцов в замороженном состоянии и затем их оттаивания получены комплексные криогели, последующая обработка которых парами аммиака вызывала трансформацию ХГХ в хитозан-основание (ХТО) в виде дисперсного наполнителя, включенного в непрерывную фазу образовавшегося композитного криогеля. При изучении влияния многократной криогенной обработки на жесткость таких композитов обнаружен "аномальный" характер изменения их модуля упругости после циклического замораживанияоттаивания. В противоположность хорошо известной тенденции к значительному возрастанию этого показателя в случае различных ненаполненных криогелей ПВС жесткость полученных нами хитозансодержащих композитов практически не изменялась в ходе, по крайней мере, 4-х последующих циклов криогенной обработки. Изучение этого аномального эффекта показало, что одной из главных его причин является присутствие низкомолекулярных электролитов в составе композитного криогеля. Это – обладающий всаливающим действием хлорид аммония, который образуется при нейтрализации ХГХ аммиаком, и гидроксид аммония, способный депротонировать ОН-группы ПВС и хитозана, приводя тем самым к возникновению отрицательно заряженных звеньев на полимерных цепях и, как следствие, к их отталкиванию. Если же такой композитный криогель отмыть от водорастворимых компонентов, т.е. удалить золь-фракцию, то "восприимчивость" хитозансодержащего наполненного криогеля ПВС к упрочняющему воздействию повторных циклов замораживания-оттаивания восстанавливается. Такая обработка способствует повышению модуля упругости соответствующих препаратов и определенному увеличению размера их макропор, что должно улучшать доступность частиц хитозана для взаимодействия с внешней средой в случае использования таких композитных материалов в качестве сорбентов, например, для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов [50].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (получение и определение характеристик комплексных и композитных криогелей) и гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-33-00324 (исследование микроструктуры комплексных и композитных криогелей).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Лозинский В.И. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 641.
- Hassan C.M., Peppas N.A. // Adv. Polym. Sci. 2000. V. 153. P. 37.
- Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhalovsky S.V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2013. V. 187–188. P. 1.
- 4. Lozinsky V.I. // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 1.
- Wan W., Bannerman A.D., Yang L., Mak H. // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 283.
- Timofejeva A., D'Este M., Loca D. // Eur. Polym. J. 2017. V. 95. P. 547.
- 7. Varfolomeev S.D., Rainina E.I., Lozinsky V.I. // Pure Appl. Chem. 1992. V. 64. P. 1193.
- Lozinsky V.I., Plieva F.M. // Enzyme Microb. Technol. 1998. V. 23. P. 227.
- Bacheva A.V., Plieva F.M., Lysogorskaya E.N., Filippova I.Yu., Lozinsky V.I. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2001. V. 11. P. 1005.
- Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Dolgikh S.N. // NATO Science Series IV Earth and Environmental Sciences. 2006. V. 65. P. 103.
- 11. Лозинский В.И. // Известия РАН. Сер. хим. 2008. С. 996.
- Baker M.I., Walsh S.P., Schwatz Z., Boyan B.D. // J. Biomed. Mater. Res., Part B. 2012. V. 100. P. 1451.
- Vasiliev N.K., Pronk A.D.C., Shatalina I.N., Janssen F.H.M.E., Houben R.W.G. // Cold Reg. Sci. Techn. 2015. V. 115. P. 56.
- Bober P., Trchová M., Kovářová J., Acharya U., Hromádková J., Stejskal J. // Chem. Papers. 2018. V. 72. P. 1619.
- 15. Лозинский В.И., Савина И.Н. // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 372.
- Подорожко Е.А., Лунев И.А., Рябев А.Н., Кильдеева Н.Р., Лозинский В.И. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 197.
- 17. *Sun S., Ma X.* // NANO Brief Reports and Reviews. 2016. V. 11. article 1650125.
- Mahdavania G.R., Soleymani M., Etemadi H., Sabzi M. // Int. J. Biol. Macromol. 2018. V. 107. P. 719.
- 19. Савина И.Н., Лозинский В.И. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. С. 388.
- Savina I.N., Hanora A., Plieva F.M., Galaev I.Yu., Mattiasson B., Lozinsky V.I. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V. 95. P. 529.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

- Iijima M., Kosaka S., Hatakeyama T., Hatakeyama H. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 123. P. 1809.
- 22. Chen X., Chen C., Znag H., Huang Y., Yang J., Sun D. // Carbohydr. Polym. 2017. V. 173. P. 547.
- Лозинский В.И., Подорожко Е.А., Никитина Я.Б., Клабукова Л.Ф., Васильев В.Г., Бурмистров А.А., Кондрашов Ю.Г., Васильев Н.К. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 449.
- Ражева Т.В., Степанов Н.А., Подорожко Е.А., Ефременко Е.Н., Лозинский В.И. // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. С. 147.
- 25. Tummala G.K., Bachi I., Mihranyan A. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. article 47044.
- 26. Подорожко Е.А., Васильев В.Г., Васильев Н.К., Лозинский В.И. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 326.
- Prüsse U., Morawsky V., Dierish A., Vaccaro A., Vorlop K.-D. // In: Environmental Catalysis. Ed. by Janssen F.J.J.G. and Santen R.A. London: Imperial College Press. 1999. P. 195.
- Hu M., Gu X., Hu Y., Deng Y., Wang C. // Macromol. Mater. Eng. 2016. V. 301. P. 1352.
- Kakiage M., Hatanaka Y., Kobayashi H. // J. Alloys Comp. 2017. V. 696. P. 566.
- Lozinsky V.I., Zubov A.L., Kulakova V.K., Titova E.F., Rogozhin S.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. P. 1423.
- Lozinsky V.I., Zubov A.L., Titova E.I. // Enzyme Microb. Technol. 1997. V. 20. P. 182.
- Kuyukina M.S., Ivshina I.B., Gavrin A.Yu., Podorozhko E.A., Lozinsky V.I., Jeffree C.E., Philp J.C. // J. Microbiol. Meth. 2006. V. 65. P. 596.
- Caló E., Barros J., Ballamy L., Kutoryansky V.V. // RSC Adv. 2016. V. 6. 105487.
- 34. Ефременко Е.Н., Сенько О.В., Маслова О.В., Степанов Н.А., Лозинский В.И., Варфоломеев С.Д. // в кн. "Иммобилизованные клетки: биокатализаторы и процессы" под ред. Ефременко Е.Н. М.: Изд-во РИОР, 2018. С. 123.
- Park K.R., Nho Y.C. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. P. 1477.
- Podorozhko E.A., Korlyukov A.A., Lozinsky V.I. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117. P. 1332.
- Подорожко Е.А., Воронцова Т.В., Лозинский В.И. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 115.
- Oliveira R.N., McGuinness G.B., Ramon M.E.T., Kajiyama C.E., Thiré R.M.S.M. // Macromol. Symp. 2016. V. 368. P. 122.
- Lozinsky V.I., Damshkaln L.G. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. P. 1609.
- 40. Лозинский В.И., Дамшкалн Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. С. 649.
- Lozinsky V.I., Bakeeva I.V., Presnyak E.P., Damshkaln L.G., Zubov V.P. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 105. P. 2689.
- Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Стасьева Л.А., Фуфаева М.С. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. С. 1617.
- Luo X., Akram M.Y., Yuan Y., Nie J., Zhu X. // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. article 46895.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

- 44. Stejskal J., Bober P., Trchová M., Kovalcik A., Hodan J., Hromádková J., Prokeš J. // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 972.
- 45. Milakin K.A., Acharya U., Hodan J., Trchová M., Stejskal J., Bober P. // Mater. Lett. 2018. V. 229. P. 68.
- 46. *Stejskal J., Bober P.* // Colloid Polym. Sci. 2018. V. 296. P. 989.
- 47. Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I. // Eur. Polym. J. 2014. V. 53. P. 189.
- Gonzalez J.S., Hoppe C.E., Zélis P.M., Arciniegas L., Pasquevich G.A., Sánchez F.H., Alvarez V.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 214.
- Tolba E., Wang X., Ackerman M., Neufurth M., Miňoz-Espi R., Schröder H.C., Müller W.E.C. // Adv. Sci. 2019. V. 2. article 1801452.
- Подорожко Е.А., Ульябаева Г.Р., Кильдеева Н.Р., Тихонов В.Е., Антонов Ю.А., Журавлева И.Л., Лозинский В.И. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 75.
- Подорожко Е.А., Ульябаева Г.Р., Тихонов В.Е., Грачев А.В., Владимиров Л.В., Антонов Ю.А., Кильдеева Н.Р., Лозинский В.И. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 760.
- 52. Watase M., Nishinari K., Nambu M. // Cryo-Letters. 1983. V. 4. P. 197.
- 53. Nagura M., Nagura M., Ishikawa H. // Polym. Comm. 1984. V. 25. P. 313.
- 54. Nambu M. // Kobunshi Ronbunshu. 1990. V. 47. P. 695.
- Peppas N.A., Stauffer S.R. // J. Contr. Release. 1991. V. 16. P. 305.
- 56. Лозинский В.И., Дамшкалн Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. С. 212.
- 57. *Hassan C.M., Ward J.H., Peppas N.A.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 6729.
- 58. Ricciardi R., Auriemma F., Rosa C.D., Laupretre F. // Macromolecules. 2004. V. 37. V. 1921.
- Kokabi M., Sirousazar M., Hassan Z.V. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. P. 773.
- Watase M., Nishinari K. // Cryo-Letters. 1983. V. 4. P. 197.
- Peppas N., Stauffer S.R. // J. Control. Release. 1991. V. 16. P. 305.
- Lozinsky V.I., Domotenko L.V., Vainerman E.S., Mamtsis A.M., Rogozhin S.V. // Polymer Bulletin. 1986. V. 15. P. 333.
- 63. *Masuda K., Horii F. //* Macromolecules. 1998. V. 31. P. 5810.
- Von Hippel P., Schleikh T. // In: Structure and Stability of Biological Macromolecules. Timasheff S., Fasman G., Eds. N.Y.: Marcel Dekker, 1969. P. 417.
- 65. Marcus Y. // Chem. Revs. 2009. V. 109. № 3. P. 1346.
- 66. *Ушаков С.Н.* Поливиниловый спирт и его производные. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. С. 295.
- 67. Lozinsky V.I., Zubov A.L., Titova E.F. // Enzyme Microb. Technol. 1996. V. 18. P. 561.
- Hatakeyama T., Uno J., Yamada C., Kishi A., Hatakeyama H. // Thermochim. Acta. 2005. V. 431. P. 144.
- De Rosa C., Auriema F., Di Girolamo R. // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 159.
- Trieu H.H., Qutubuddin S. // Colloid Polym. Sci. 1994, V. 272. P. 301.

- 71. Лозинский В.И., Дамшкалн Л.Г., Шаскольский Б.Л., Бабушкина Т.А., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 798.
- 72. *Lozinsky V.I., Okay O. //* Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 49.
- Okay O., Lozinsky V.I. // Adv. Polym. Sci. 2014. V. 263. P. 103.
- 74. Lozinsky V.I., Kolosova O.Yu., Michurov D.A., Dubovik A.S., Vasil'ev V.G., Grinberg V.Ya. // Gels. 2018. V. 4. article # 81.
- 75. Лозинский В.И. // в кн. Синтез и функциональные свойства гибридных наноформ биоактивных и лекарственных веществ / Под ред. Мельникова М.Я., Трахтенберга Л.И. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2019. С. 68.
- 76. Кудайбергенов С.Е., Ибраева Ж.Е., Яшкарова М.Г., Бектуров Е.А. Композиционные гидрогелевые материалы. Семей, Республика Казахстан: Изд-во Государственного университета им. Шакарима, 2011.