

Криогели поливинилового спирта, сформированные из растворов полимера в диметилсульфоксиде с добавками тетраметоксисилана

И.В. Бакеева^{1,@}, М.А. Орлова¹, В.И. Лозинский²

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119454, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: bakееva@mirea.ru

Получены и исследованы органо-неорганические гибридные криогели поливинилового спирта (ПВС), содержащие кремнеземную составляющую (SiO_2), образующуюся в результате реакций гидролитической поликонденсации (золь-гель-процесса) тетраметоксисилана (ТМОС), вводимого в исходный концентрированный раствор полимера в диметилсульфоксиде (ДМСО). Содержание ПВС в таких растворах составляло 60, 80 или 100 г/л; концентрацию ТМОС варьировали от 0.15 до 0.61 моль/л; криогенную обработку растворов полимера проводили при температуре, на 40° ниже точки кристаллизации чистого ДМСО ($+18.4^\circ\text{C}$); замороженные образцы оттаивали, нагревая со скоростью $0.03^\circ/\text{мин}$. Показано, что неглубокое замораживание (-21.6°C), выдерживание в замороженном состоянии и последующее оттаивание исходной реакционной смеси ПВС/ДМСО/ТМОС/кислотный катализатор приводит к формированию прочных макропористых криогелей ПВС/ SiO_2 . Полученные криогелевые материалы являются гибридными в связи с возникновением устойчивых контактов макромолекулы ПВС–олигосилоксаны, движущей силой такого межмолекулярного взаимодействия является водородное связывание между ОН-группами соседних цепей, приводящее к образованию модифицированных зон микрокристалличности, выполняющих функцию узлов пространственной сетки криогелей. Установлены эффекты существенного возрастания жесткости и теплостойкости криогелей ПВС/ SiO_2 по мере повышения концентрации ПВС и ТМОС в исходной системе. Показано, что успех синтеза прозрачных упругих и термостойких криогелей ПВС/ SiO_2 зависит как от нахождения оптимального соотношения между исходными веществами, так и от совместного воздействия жидких (метанол и вода) и кремнийсодержащих компонентов на процессы образования множественных водородных связей и микрокристаллитов.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, тетраметоксисилан, золь-гель-процесс, криотропное гелеобразование, криогель, гибридный криогель, полимерные макропористые гели.

Poly(Vinyl Alcohol) Cryogels Formed from Polymer Solutions in Dimethyl Sulfoxide with Tetramethoxysilane Additives

I.V. Bakeeva^{1,*}, M.A. Orlova¹, V.I. Lozinsky²

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119454, Russia

²A.N. Nesmeynov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

*Corresponding author e-mail: bakeeva@mirea.ru

Organic–inorganic hybrid cryogels of poly(vinyl alcohol) (PVA) containing silica inclusions (SiO₂) were obtained and studied. Such inclusions were formed in the course of hydrolytic polycondensation (sol-gel process) of tetramethoxysilane (TMOS) introduced into concentrated polymer solutions in dimethyl sulfoxide (DMSO). PVA concentration in these solutions was 60, 80 or 100 g/L; while the concentration of TMOS was varied in a range of 0.15–0.61 mol/L. The polymer solutions were subjected to the cryogenic treatment at temperatures by 40 °C lower than DMSO crystallization temperature (+18.4 °C). The frozen samples were thawed out at a heating rate of 0.03°/min. It is shown that moderate freezing at –21.6 °C, then frozen storage and subsequent thawing of the initial reaction mixture PVA/DMSO/TMOS/acid catalyst resulted in the formation of strong macroporous PVA/SiO₂ cryogels. Such cryogel materials are hybrid systems, because the gel-forming polymer and the silica containing moieties belong to the content of the gel phase. The basis of this intermolecular interaction is hydrogen bonding between OH groups of the adjacent chains. This leads to the formation of modified microcrystallinity zones that perform as the nodes of the three-dimensional network of cryogels. The effects of significant increase in their rigidity and heat-resistance with increasing PVA and TMOS concentration in the initial feed were also observed. It was shown that the success of the synthesis of transparent elastic and heat-resistant PVA/SiO₂ cryogels depends on the choice of the optimal ratio between the precursors and the combined effect of the liquid (methanol and water) and silicon-containing components on the formation of multiple hydrogen bonds and microcrystallites.

Keywords: poly(vinyl alcohol), tetramethoxysilane, sol-gel process, cryotropic gel-formation, cryogel, hybrid cryogel, polymeric macroporous gels.

Введение

Криоструктурирование полимерных систем, сопровождаемое гелеобразованием, представляет собой особый способ получения полимерных макропористых гелей, получивших название криогели. Такие полимерные матрицы формируются в результате последовательного замораживания – выдерживания в замороженном состоянии – оттаивания растворов мономерных или полимерных предшественников, потенциально способных к гелеобразованию [1]. Температура такого гелеобразования всегда ниже температуры кристаллизации чистого растворителя, и эта разница, как правило, не превышает нескольких десятков градусов. Согласно современной концепции криотропного гелеобразования, фаза геля может формироваться на одной из стадий криогенной обработки. Например, физические (нековалентные) криогели поливинилового спирта (ПВС) образуются из водных или диметилсульфоксидных (ДМСО) растворов этого полимера на стадии оттаивания [2, 3]. В ходе процесса криотропного гелеобразования множественные кристаллы выморожен-

ного растворителя выполняют функцию порогенов. В результате в структуре криогелей поливинилового спирта (КППВС) возникают сообщающиеся между собой поры, так как каждый из кристаллов растворителя при замерзании раствора растёт от периферии к центру реакционного сосуда до соприкосновения с другими кристаллами (если не применяется направленное замораживание) [3, 4]. Наряду с твердой фазой – поликристаллами растворителя – в неглубоко замороженной системе присутствует незамерзшая жидкая микрофаза (НЖМФ), в которой сохраняется молекулярная подвижность растворенных компонентов [1]. Вымораживание большей части растворителя приводит к существенному повышению концентрации раствора полимера в НЖМФ по сравнению с его концентрацией в исходном растворе, а также вызывает значительное возрастание вязкости НЖМФ [1, 3]. Благодаря такому криоконцентрированию происходит сближение макромолекул полимера, повышаются степень перекрывания макромолекулярных клубков и количество межмолекулярных контактов. Это способствует замыканию водородных связей между ОН-группами соседних цепей ПВС и форми-

рованию зон микрокристалличности, выполняющих функцию узлов надмолекулярной сетки этих физических криогелей. Использование криогелей, в основном, обусловлено их пористой структурой и сосредоточено в биотехнологической и биомедицинской областях, их успешно применяют для сорбции, разделения и катализа, на их основе создают защитные покрытия и структурированные формы в пищевой промышленности, конструкционные материалы специального назначения [1].

Известно [1, 3], что размеры и количество микрокристаллитов, толщина стенок геля, форма и диаметр пор, как и другие свойства КППВС, зависят от многих факторов. В частности, к ним относятся характеристики ПВС (количество неомыленных О-ацильных группировок, молекулярная масса и тактичность цепей), концентрация полимера в исходном растворе, природа и состав исходного растворителя, а также условия и число циклов криогенной обработки. Более сложные материалы, такие, как композитные и гибридные криогели, содержат частицы дисперсной фазы в матрице геля. Включение различных частиц в КППВС, как в любые иные полимерные гели [5–9] и материалы [10], придает им не только дополнительную прочность, жесткость, но и новые функциональные свойства.

Ранее было показано, что в результате криогенной обработки водных растворов ПВС, содержащих добавки тетраметоксисилана (ТМОС), образуются гетерофазные гибридные органо-неорганические криогели [11]. Отличительными структурными особенностями этих материалов является наличие частиц кремнеземного дисперсного наполнителя, включенного в матрицу непрерывной фазы геля, которая представляет собой надмолекулярную физическую сетку, построенную, как обычно, из цепей ПВС, но дополнительно фиксированную олигомерными кремнийсодержащими кросс-агентами. Образование различных кремнеземных структур является результатом золь-гель-процессов: гидролиза алкоксигрупп ТМОС и поликонденсации между гидроксильными или ими и алкоксидными группами по ходу гелеобразования [12–14]. Представлялось интересным получить подобные криогели, исходя из растворов ПВС в ДМСО, в которые перед замораживанием также будет вводиться ТМОС, и изучить их свойства. Актуальность настоящего исследования вызвана имеющимся устойчивым интересом к новым композитным и гибридным криогелевым материалам [15–23], расширяющим области применения криогелей за счет уникальных свойств, вызванных контактами молекул ПВС и частиц, в том числе наноразмерных.

Экспериментальная часть

В работе без дополнительной очистки использовали ПВС со средневесовой молекулярной мас-

сой 86000 и степенью дезацетилирования 99-100% «Acros Organics» (Бельгия) и 0.1 N фиксанал хлороводородной (соляной) кислоты фирмы «Реахим» (РФ).

Диметилсульфоксид «хч» фирмы «Реахимкомплект» (РФ) очищали двукратным вымораживанием.

Тетраметоксисилан фирмы «Merck» (Германия) перегоняли при атмосферном давлении; использовали фракцию с температурой кипения $T_{\text{кип}} = 121-122$ °С и $n_D^{20} 1.3680$.

Метиловый спирт «ч» фирмы «Химмед» (РФ) очищали перегонкой; использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 65.5$ °С.

Для приготовления водных растворов кислотного катализатора применяли деионизованную воду.

Растворы ПВС требуемой концентрации получали суспендированием навески сухого полимера в необходимом количестве ДМСО, смесь оставляли набухать при комнатной температуре на ночь. После чего набухшую массу при периодическом перемешивании нагревали на кипящей водяной бане в течение часа до получения гомогенного раствора. Потери растворителя оказывались незначительными, ими пренебрегали.

Для образования криогелей исходный раствор ПВС/ДМСО термостатировали при 20 °С в течение 30 мин, затем к нему при постоянном перемешивании последовательно добавляли расчетные количества ТМОС и водного раствора соляной кислоты ($\text{HCl}_{\text{вод}}$). В общей смеси поддерживали концентрацию ПВС, равную 60, 80 или 100 г/л. ТМОС вводили в количестве от 0.15 до 0.61 моль/л, $\text{HCl}_{\text{вод}}$ – от 2.3 до 6.8 ммоль/л.

В результате предварительных экспериментов был определен интервал концентраций ТМОС и кислотного катализатора ($\text{HCl}_{\text{вод}}$), позволяющий получить прозрачную гомогенную жидкую реакционную смесь всех компонентов без признаков спонтанного гелеобразования, а также и криогели, заведомо не содержащие крупные частицы наполнителя.

Дозирование реакционной смеси проводили по 5 мл в полиэтиленовые пробирки с внутренним диаметром 1 см и в разъемные дюралюминиевые контейнеры с внутренним диаметром 15 мм и высотой 10 мм. Пробирки и контейнеры помещали в камеру прецизионного программируемого криостата Julabo Fp 45 HP (Германия), где образцы замораживали при $T_z = -21.6$ °С, что соответствует значению, на 40° ниже температуры замерзания чистого ДМСО ($T_0 = +18.4$ °С). Время термостатирования составляло 12 ч, после чего образцы оттаивали, нагревая до +20 °С со скоростью 0.03°/мин, задаваемой микропроцессором криостата.

При дальнейшем обсуждении полученных в работе результатов будем называть отрицательными значения температуры ниже точки T_0 и оперировать

относительными значениями, получаемыми, как разность между T_3 и T_0 ($\Delta T = -21.6 - 18.4 = -40^\circ$).

Все манипуляции по приготовлению исходных смесей и их замораживанию были стандартизированы в отношении температуры и продолжительности соответствующих стадий. Время от введения ТМОС и $\text{HCl}_{\text{вод.}}$ в раствор ПВС до помещения пробирок и контейнеров с реакционной смесью в криостат было постоянным и составляло 7 мин.

Для определения температуры плавления криогелей (T_f – fusion temperature) плотно закрытые полиэтиленовые пробирки с криогелем, в нижней части столбика которого находился металлический шарик (диаметром 3.5 мм и весом 0.275 ± 0.05 г), помещали вверх дном в водяную баню с мешалкой. Повышение температуры осуществляли со скоростью $0.4 \pm 0.1^\circ/\text{мин}$. За точку плавления принимали температуру, при которой шарик, проходя через слой плавящегося криогеля, падал на пробку пробирки.

Компрессионный модуль Юнга (E) для образцов криогелей измеряли с помощью анализатора текстуры TAPlus (Lloyd Instruments LTD, Великобритания). Расчет модуля упругости выполнялся автоматически с помощью присоединенного к анализатору компьютера.

Результаты и их обсуждение

Особенности криотропного гелеобразования смеси ПВС/ДМСО/ТМОС определяются рядом факторов, которые необходимо учитывать для достижения поставленной цели.

Во-первых, поскольку ДМСО является термодинамически хорошим растворителем для ПВС, то в таком растворе макромолекулы полимера присутствуют в виде рыхлых набухших клубков, окруженных значительной сольватной оболочкой из молекул растворителя, что ограничивает конформационные перестройки цепей ПВС [24, 25]. Сродство макромолекул ПВС и молекул ДМСО друг к другу высоко, взаимодействия полимер–растворитель конкурируют с полимер–полимерными контактами, существенно уменьшая их возможную долю в системе. Следовательно, выбор ДМСО в качестве растворителя для ПВС заведомо понижает эффективность процесса гелеобразования, приводя к формированию криогелей с низкими механическими и теплофизическими характеристиками [26].

Во-вторых, тетраметоксисилан (ТМОС) чувствителен к присутствию молекул воды, вызывающих начало гидролиза молекул алкоксисилана [27], но в обезвоженной органической среде ТМОС сохраняется как индивидуальное соединение, что требует применение катализатора для активации его химических превращений. Установ-

лено, что в присутствии ионов H^+ увеличивается скорость реакции гидролиза, в то время как ионы OH^- ускоряют реакцию конденсации [12, 13]. На строение продуктов значительное влияние оказывают не только среда, но и скорости реакций гидролиза и конденсации: быстрый гидролиз и медленная конденсация способствуют образованию линейных полисилоксановых цепей с низкой степенью поперечного сшивания, а медленный гидролиз и быстрая конденсация приводят к формированию объемных и разветвленных полимеров [12, 13]. Реализуя криотропное гелеобразование, важно «запустить» процесс гидролитической поликонденсации ТМОС еще на стадии получения реакционной смеси, тогда в НЖМФ попадут отдельные продукты этих реакций, и будет достаточно промежуточных кремнийорганических соединений, способных к дальнейшим превращениям за счет имеющихся реакционноспособных, в том числе силанольных, групп [14]. В связи с этим целесообразно отдать предпочтение кислотному катализатору.

В-третьих, введение дополнительных компонентов (водного раствора кислотного катализатора) в раствор ПВС/ДМСО/ТМОС, как и образование новых химических соединений в связи с золь–гель-реакциями ТМОС, вызовет изменения сродства дисперсионной среды (ДМСО) к цепям ПВС. Для рассматриваемого гелеобразования накапливающиеся побочные продукты будут способствовать десольватации цепей ПВС и повышать его результативность, а появление кремнийсодержащих компонентов, как это было показано в работе [11], положительным образом изменит свойства образующихся криогелей.

Для оценки влияния добавки ТМОС в гелеобразующую систему вначале было необходимо получить количественные данные о свойствах «чистых» образцов КГПВС (тип I, табл. 1), образованных из растворов ПВС/ДМСО без каких-либо добавок.

Получение физических гелей ПВС криогенной обработкой 10–16%-ных растворов ПВС в ДМСО при -20°C (что на 38.4°C ниже температуры кристаллизации чистого ДМСО, т. е. при $\Delta T = -38.4^\circ$) впервые описано в работе [28]. В настоящей работе сформировать упругий КГПВС из раствора ПВС/ДМСО с концентрацией полимера 60 г/л не удалось, после оттаивания замороженных образцов получались низкоплавающие мягкие препараты (I.1, табл. 1). В то же время КГПВС, приготовленные из ДМСО-растворов полимера с концентрацией ПВС 80 г/л (I.2, табл. 1) и 100 г/л (I.3, табл. 1), обладали хорошо измеряемыми характеристиками. Естественно, в большей степени жесткими и теплостойкими были более концентрированные криогели (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики КГПВС, полученных из растворов ПВС/ДМСО при $\Delta T = -40^\circ$

Тип криогеля	[ПВС], г/л	Характеристики криогеля	
		$T_f \pm \Delta$, °C	$E \pm \Delta$, кПа
I.1	60	Низкоплавкий мягкий образец	
I.2	80	27.0±0.5	8.2±0.8
I.3	100	35.0±0.5	20.1±1.1

Температура плавления физических КГПВС (T_f), образующихся за счет водородных связей, является показателем их удельного количества, приходящегося на единицу объема криогеля [29]. Следовательно, чем выше температура плавления, тем больше связей между цепями ПВС, а сетка геля более частая. Невысокие значения T_f для КГПВС типов I.2 и I.3 (табл. 1) хорошо согласуются с выводом, сделанным в работе [26], о небольшом числе водородных связей в структуре КГПВС, формирующихся в среде замороженного ДМСО без каких-либо добавок. Результаты исследования механических свойств КГПВС типов I.2 и I.3 (табл. 1) свидетельствуют об их невысокой жесткости. Разница в 2.5 раза между значениями компрессионного модуля Юнга (E) КГПВС типов I.2 и I.3 (соответственно 8.2±0.8 и 20.1±1.1 кПа) связана с повышенной плотностью КГПВС типа I.3 за счет большей концентрации полимера. Экспериментальные данные подтверждают упомянутую выше низкую эффективность гелеобразования растворов ПВС/ДМСО без добавок и подчеркивают необходимость использования для получения криогелей из таких смесей растворов ПВС с концентрацией полимера выше 100 г/л. Это требуется для достижения необходимых межмакромолекулярных контактов в условиях перекрывания полимерных клубков и сближения цепей благодаря топологическим зацеплениям.

Добавление алкоксисилана к раствору ПВС/ДМСО усложняет систему не только протекающими химическими превращениями ТМОС, но и появлением разных кремнийсодержащих структур, а также побочных продуктов – метилового спирта и воды. Действие метилового спирта на криотропное гелеобразование растворов ПВС/ДМСО подробно обсуждено в работе [26], где показано, что десольватация цепей ПВС происходит из-за ухудшения термодинамического качества ДМСО по мере повышения доли алифатического спирта в системе, а показатели криогелей изменяются пропорционально концентрации спирта при условии, что концентрация метанола не превышает предельно допустимую, выше которой возможны нежелательные процессы коагуляции ПВС. Систему, рассматриваемую в настоящем исследова-

нии, отличает то, что метиловый спирт накапливается в процессе золь–гель-реакций ТМОС, что, по всей видимости, способствует установлению дополнительных межмакромолекулярных связей при конформационных перестройках цепей ПВС в изменяющейся среде. Из 1 моля ТМОС при его полном гидролизе образуется 4 моля метанола. Исходя из этого соотношения, если максимальная использованная нами для формирования криогеля концентрация ТМОС равна 0.61 моль/л, то предельно возможная концентрация метанола в системе может составить 2.44 моль/л. Добавление этого количества метилового спирта в исходный раствор ПВС/ДМСО ([ПВС] = 100 г/л) приводит к формированию КГПВС (при $\Delta T = -40^\circ$) с T_f и E , равными 56.0±1.0 °C и 39.8±0.7 кПа, соответственно. Из сравнения свойств КГПВС типа I.3 и криогеля, специально полученного при добавлении метанола в раствор ПВС/ДМСО, видно, что у второго почти в 2 раза выше модуль упругости, а теплостойкость повысилась на 21 °C. Столь значительные изменения в свойствах криогеля позволяют считать, что даже минимальные количества метилового спирта дадут возможность получать КГПВС из растворов ПВС/ДМСО/ТМОС с концентрацией полимера менее 100 г/л.

Положительный эффект, достигнутый присутствием метилового спирта при криогенной обработке раствора ПВС/ДМСО/ТМОС и выраженный в понижении сродства макромолекул полимера к молекулам растворителя, будет усилен водой, попадающей в изучаемую систему вместе с кислотным катализатором (HCl), а также образующейся при гидролитической поликонденсации ТМОС. Следует отметить, что количество молекул выделяющейся воды трудно определяемо, тогда как влияние кислотного катализатора можно достаточно точно оценить, изучив свойства криогелей, сформированных из растворов ПВС/ДМСО/HCl_{вод.} (табл. 2). Никаких химических реакций с образованием новых ковалентных связей между компонентами этой системы не происходит. Рабочий интервал концентраций катализатора был определен в предварительных экспериментах, а нахождение оптимального значения провели, применяя 0.1, 0.2 и 0.4 N водные растворы соляной кислоты.

Таблица 2. Характеристики КГПВС, полученных из растворов ПВС/ДМСО/НСl_{вод.} при [ПВС] = 100 г/л, ΔT = -40°

Тип криогеля	Добавка		Характеристики криогеля	
	Исходный раствор	[НСl], ммоль/л	$T_f \pm \Delta$, °С	$E \pm \Delta$, кПа
II	0.1 N HCl	2.3	24.0±1.0	19.5±0.7
		4.5	27.3±0.7	21.1±0.4
		6.8	30.3±0.7	23.9±0.6
III	0.2 N HCl	2.3	50.0±1.0	22.7±0.3
		4.5	54.5±0.5	29.6±0.4
		6.8	56.5±0.5	33.6±0.4
IV	0.4 N HCl	2.3	53.0±1.0	24.3±0.8
		4.5	57.5±0.5	32.1±0.2
		6.8	59.5±0.5	36.2±0.5

Использование добавок 0.1 N водного раствора HCl в указанном интервале концентраций кислоты (табл. 2) при криотропном гелеобразовании растворов ПВС/ДМСО/НСl_{вод.} приводило к образованию КГПВС II, значения температуры плавления и компрессионного модуля Юнга которых по сравнению с образцом КГПВС типа I.3 (табл. 1) фактически менялись незначительно. Напротив, использование 0.2 и 0.4 N водных растворов HCl для аналогичного гелеобразования способствовало образованию более жестких и теплостойких образцов КГПВС III и IV (табл. 2) по сравнению с КГПВС типа I.3. Можно предположить, что наблюдаемые различия связаны с разным количеством воды, привносимой HCl_{вод.} в ДМСО-раствор полимера. Чем ниже исходная концентрация добавляемого водного раствора кислоты, тем больший его объем необходимо внести в систему для достижения требуемого значения pH среды. Вода ухудшает термодинамическое качество ДМСО в отношении ПВС и способствует некоторой десольватации цепей полимера, следовательно, она должна содействовать гелеобразованию. А десольватация, как уже упоминалось, заставляет макромолекулы ПВС сжиматься в более плотные клубки с меньшим доступным объемом для молекул растворителя, усиливая внутримолекулярные и, что более важно, межмолекулярные взаимодействия, возникает больше водородных связей и зон упорядоченности участков цепей ПВС друг относительно друга, благодаря чему будет формироваться более плотная гелевая матрица. Поскольку принципиальных изменений свойств КГПВС типа III по сравнению с типом IV не было выявлено, последующие эксперименты выполняли, используя 0.2 N исходный водный раствор соляной кислоты и ее концентрацию в реакционной системе, равную 6.8 ммоль/л.

Существенно, что как метиловый спирт, так и водный раствор кислотного катализатора практически в одинаковой степени влияли на свойства образующихся КГПВС. Так, криогель (обо-

значим его, как тип V), полученный из раствора ПВС/ДМСО/CH₃OH/НСl_{вод.} при [ПВС] = 100 г/л, [CH₃OH] = 2.44 моль/л, [НСl] = 6.8 ммоль/л и ΔT = -40°, имел следующие характеристики: T_f = 55.0±1.0 °С, а E = 37.2±0.8 кПа. Эти данные однозначно указывают не на кумулятивный эффект соразтворенных компонентов (метилового спирта и водного раствора кислотного катализатора) на ДМСО, а на необратимое понижение степени сольватации макромолекул ПВС и создание более благоприятных условий для водородного связывания между цепями полимера, необходимого для формирования узлов надмолекулярной сетки (областей микрокристалличности) физических КГПВС.

Введение ТМОС в растворы ПВС/ДМСО обеспечило формирование упругих термостойких криогелей, упоминаемых далее по тексту, как ПВС/SiO₂. Чем выше была концентрация ТМОС в исходной смеси, тем значительно возрастала компрессионный модуль Юнга и температура плавления получающихся органо-неорганических гибридных криогелей, что наблюдали для образцов всех серий, различающихся концентрацией ПВС и соотношением ТМОС/ПВС (табл. 3).

Обращает на себя внимание следующий факт: чем ниже была концентрация ПВС в исходном растворе, тем разительнее отличались свойства КГПВС и криогелей ПВС/SiO₂ с одинаковым содержанием полимера. Если КГПВС типа I.1 ([ПВС] = 60 г/л) не мог быть количественно охарактеризован, так как представлял собой низкоплавкий, не сохраняющий форму криогель, то эквипонцентрированные ему по полимеру гибридные криогели типа VI (табл. 3) обладали высокой жесткостью. Полученные данные для всех криогелей ПВС/SiO₂ (табл. 3) показывают возрастание значений температуры плавления и, особенно, компрессионных модулей Юнга относительно соответствующих показателей для КГПВС типа I (см. табл. 1).

Таблица 3. Характеристики криогелей ПВС/SiO₂, полученных из растворов ПВС/ДМСО/ТМОС/HCl_{вод.} при [HCl] = 6.8 ммоль/л и ΔT = -40°

Тип криогеля	[ПВС], г/л	[ТМОС]		Характеристики криогеля	
		моль/л	моль/осново-моль ПВС	T _г ±Δ, °C	E±Δ, кПа
VI	60	0.31	0.22	31.0±1.0	19.4±0.6
		0.46	0.34	41.0±1.0	64.2±0.3
		0.61	0.45	57.5±0.2	78.3±0.2
VII	80	0.31	0.17	43.5±0.5	35.3±0.7
		0.46	0.25	54.5±0.3	70.3±0.7
		0.61	0.34	66.5±0.5	81.2±0.5
VIII	100	0.15	0.07	63.8±0.7	44.7±0.3
		0.31	0.13	64.5±0.5	67.2±0.8
		0.46	0.20	68.5±0.5	84.2±0.3
		0.55	0.24	70.5±1.0	89.6±0.9
		0.61	0.27	77.0±0.5	94.3±0.2
		0.76	0.34	не плавился	248.0±1.0

Очевидно, что такие изменения в основном обусловлены включением кремнеземных структур в матрицу образовавшегося гибридного криогеля, а не влиянием жидких компонентов (метанол и HCl_{вод.}) на сольватирующую способность ДМСО в отношении ПВС. Подтверждением данного положения служит сравнение свойств криогелей ПВС/SiO₂ типа VIII как между собой, так и с КГПВС типов I.3 и V. Все эти криогели содержат одинаковое количество полимера (100 г/л), что устраняет необходимость учитывать вклад концентрации макромолекул при формировании сетки геля. При повышении концентрации ТМОС в исходной смеси от 0.15 до 0.61 моль/л значения температур плавления образующихся гибридных криогелей ПВС/SiO₂ типа VIII внутри серии этих образцов возрастают на 13 °C (с 63.8 до 77.0 °C), указывая тем самым на увеличение количества термоллабильных водородных связей. В результате теплостойкость криогелей ПВС/SiO₂ типа VIII превышает аналогичные показатели КГПВС типов I.3 и V почти в 2 и 1.5 раза соответственно, что может быть связано, как и указывалось в работе [11], с модификацией микрокристаллитов (узлов сетки криогеля) за счет встраивания в них кремнийсодержащих олигомерных компонентов. Упругие свойства тех же образцов криогелей ПВС/SiO₂ типа VIII возрастают примерно в 2 раза (от 44.7 до 94.3 кПа) и заметно превышают модули упругости КГПВС типов I.3 (в 5 раз) и V (в среднем в 2 раза). Столь значительный рост жесткости, свойственный гибридным криогелям ПВС/SiO₂, возможен лишь при дополнительном армировании фазы геля кремнеземными компонентами.

Можно отметить, что для органо-неорганических гибридных криогелей типов VI и VII (для каждого типа внутри серии своих образцов) жесткость и теплостойкость возрастают в большей степени при

повышении концентрации ТМОС в исходной смеси, чем для криогелей ПВС/SiO₂ типа VIII. Это показательно, так как сетка в криогелях ПВС/SiO₂ типов VI и VII должна быть реже, а стенки менее плотными, чем у криогеля ПВС/SiO₂ типа VIII, из-за меньшего количества макромолекул полимера в единице объема.

Сравнение свойств криогелей ПВС/SiO₂, полученных при разных концентрациях ПВС в системе, но при одном и том же отношении ТМОС/ПВС, равном 0.34 моль/осново-моль, позволяет оценить вклад собственно макромолекул в процесс гелеобразования. Такая концентрация ТМОС, при введении в раствор ПВС с концентрацией, равной 100 г/л, выше предельно допустимой по выделяющемуся метанолу (при 100%-ном гидролизе молекул ТМОС), что, как отмечали в работе [26], приведет к желированию системы еще до замораживания. Повышение жесткости и теплостойкости указанных образцов (табл. 3) происходит подобно тому, как описано для криогелей с разной концентрацией ПВС [3]: чем она выше, тем более прочные и термостабильные криогели образуются. Для обсуждаемых гибридных криогелей ПВС/SiO₂ эта разница столь заметна, что не может быть связана только с увеличивающимся числом формирующихся узлов сетки криогелей. Так, криогель ПВС/SiO₂ типа VIII даже не плавился при температурах выше 100 °C, а его аномальная жесткость, по-видимому, является, в том числе, следствием жидкофазного разделения в системе, из-за высокой концентрации выделяющегося метанола. Анализ показателей выбранных образцов еще раз доказывает, что в гелевой фазе гибридных криогелей ПВС/SiO₂ присутствуют кремнийсодержащие компоненты, повышающие термостойкость геля и стабильность узлов.

Для объяснения наблюдаемых свойств криогелей ПВС/SiO₂ всех типов (VIII, VII и VI) следует при-

нять во внимание следующее. Молекул воды, попадающих в исходную смесь вместе с катализатором, в основном хватает для полного гидролиза молекул ТМОС; до концентрации ТМОС 0.46 моль/л имеет место избыток, а свыше нее недостаток молекул воды (на 1 молекулу ТМОС приходится 3 молекулы воды), т. е. введение кислотного катализатора в основном обеспечивает завершенность стадии гидролиза. Следовательно, создаются необходимые условия для формирования преимущественно линейных цепей гидроксиганосилоксанов, и, вероятнее всего, в изучаемых образцах гибридных криогелей ПВС/SiO₂ не будет формироваться отдельная дискретная фаза из частиц кремнезема микронного размера. Исходя из отношения ТМОС к ПВС (моль/осново-моль) видно, что минимальная пропорция, которая может быть достигнута по выбранным загрузкам – 1 молекула ТМОС на 2-3 звена цепи ПВС (табл. 3), т.е. для взаимодействия с продуктами ТМОС достаточно свободных ОН-групп цепей ПВС. Кроме того, процессы образования и роста отдельных частиц кремнезема или формирования общей трехмерной сетки из Si–O–Si-цепей будут осложнены высокой вязкостью среды в НЖМФ. Более вероятным, по нашему мнению, является присутствие именно слаборазветвленных оли-

госилоксанов, встраивающихся в надмолекулярную физическую сетку геля и вызывающих существенное повышение жесткости и температуры плавления образцов таких органо-неорганических гибридных криогелей ПВС/SiO₂.

Заключение

Новый тип криогелей поливинилового спирта – органо-неорганических гибридных криогелей – получен в результате криотропного гелеобразования концентрированных растворов ПВС в ДМСО, содержащих добавки ТМОС и водного раствора соляной кислоты. Данные криогели обладали высокой термической стойкостью и жесткостью вследствие дополнительного армирования узлов физической сетки криогелей олигосилоксанами, встраивающимися в узлы сетки геля и наполняющими гелевую фазу. Исследования показали, что успех синтеза прозрачных упругих и термостойких гибридных ПВС/SiO₂-криогелей зависит как от оптимального соотношения между исходными веществами, так и от совместного воздействия жидких (метанол и вода) и кремнийсодержащих компонентов на процессы образования множественных водородных связей между цепями ПВС и микрокристаллитов.

Список литературы:

1. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 6. С. 559–585.
2. Alves M.-H., Jensen B.E.B., Smith A.A.A., Zelikin A.N. Poly(Vinyl Alcohol) physical hydrogels: new vista on a long serving biomaterial // *Macromol. Biosci.* 2011. V. 11. № 10. P. 1293–1313. (DOI: 10.1002/mabi.201100145).
3. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 641–655.
4. Willcox P.J., Howie D.W., Schmidt-Rohr K., Hoagland D.A., Gido S.P., Pudjijanto S., Kleiner L.W., Venkatraman S. Microstructure of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by freeze/thaw cycling // *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics.* 1999. V. 37. № 24. P. 3438–3454.
5. Kokabi M., Sirousazar M., Hassan Z.M. PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing // *Eur. Polym. J.* 2007. V. 43. № 3. P. 773–781. (DOI:10.1016/j.eurpolymj.2006.11.030)
6. Pan Y., Xiong D., Chen X. Mechanical properties of nanohydroxyapatite reinforced poly(vinyl alcohol) gel composites as biomaterial // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. № 13. P. 5129–5134. (DOI: 10.1007/s10853-006-1264-4).
7. Бакеева И.В., Озерина Л.А., Озерин А.Н., Зубов В.П. Структура и свойства органо-неорганических гибридных гидрогелей поли-N-винилкапролактама – SiO₂ // *Высокомолекул. соед. Серия А.* 2010. Т. 52. № 5. С. 776–786.
8. Cheng H.K.F., Sahoo N.G., Tan Y.P., Pan Y., Bao H., Li L., Chan S.H., Zhao J. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites filled with poly(vinyl alcohol)-grafted graphene oxide // *ACS Appl. Mater. & Interfaces.* 2012. V. 4. № 5. P. 2387–2394. (DOI: 10.1021/am300550n)
9. Бакеева И.В., Егорова Е.А., Перов Н.С., Демен-

References:

1. Lozinsky V.I. Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: preparation, properties and applications. *Russ. Chem. Rev.* 2002; 71(6):489-511.
2. Alves M.-H., Jensen B.E.B., Smith A.A.A., Zelikin A.N. Poly(Vinyl Alcohol) physical hydrogels: new vista on a long serving biomaterial. *Macromol. Biosci.* 2011;11(10): 1293-1313. (DOI: 10.1002/mabi.201100145).
3. Lozinsky V.I. Cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol) *Russ. Chem. Rev.* 1998; 67(7):573-586.
4. Willcox P.J., Howie D.W., Schmidt-Rohr K., Hoagland D.A., Gido S.P., Pudjijanto S., Kleiner L.W., Venkatraman S. Microstructure of Poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by freeze/thaw cycling. *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics.* 1999; 37(24): 3438-3454.
5. Kokabi M., Sirousazar M., Hassan Z.M. PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing // *Eur. Polym. J.* 2007; 43(3):773-781. (DOI:10.1016/j.eurpolymj.2006.11.030)
6. Pan Y., Xiong D., Chen X. Mechanical properties of nanohydroxyapatite reinforced poly(vinyl alcohol) gel composites as biomaterial. *J. Mater. Sci.* 2007; 42(13):5129-5134. (DOI: 10.1007/s10853-006-1264-4).
7. Bakeeva I.V., Ozerina L.A., Ozerin A.N., Zubov V.P. Structure and Characteristics of jrganic-inorganic hybrid hydrogels based on poly(N-vinylcaprolactam)-SiO₂. *Polymer Sci. Series A.* 2010; 52(5):496-505. (DOI: 10.1134/S0965545X10050044)
8. Cheng H.K.F., Sahoo N.G., Tan Y.P., Pan Y., Bao H., Li L., Chan S.H., Zhao J. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites filled with poly(vinyl alcohol)-grafted graphene oxide. *ACS Appl. Mater. & Interfaces.* 2012; 4(5): 2387-2394. (DOI: 10.1021/am300550n)
9. Bakeeva I.V., Egorova E.A., Perov N.S., Dementsova

цова И.В., Черникова Е.В., Zubov V.P. Магниточувствительные органо-неорганические гибридные гидрогели // *Высокомолекулярное соединение. Серия Б.* 2014. Т. 56. № 3. С. 343–352.

10. Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoys C., Boissiere C., Nicole L. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials // *Comptes Rendus Chimie.* 2010. V. 13. № 1-2. P. 3–39. (DOI: 10.1016/j.crci.2009.06.001)

11. Lozinsky V.I., Bakeeva I.V., Presnyak E.P., Damshkaln L.G., Zubov V.P. Cryostructuring of polymer systems. XXVI. Heterophase organic-inorganic cryogels prepared via freezing-thawing of aqueous solutions of poly(vinyl alcohol) with added tetramethoxysilane // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 105. № 5. P. 2689–2702. (DOI: 10.1002/app.26360)

12. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process // *Chem. Rev.* 1990. V. 90. № 1. P. 33–72. (DOI: 10.1021/cr00099a003)

13. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing / Ed. by C.J. Brinker and G.W. Scherer. Boston: Academic Press Inc., 1990. xiv. 908 p. (<https://doi.org/10.1002/adma.19910031025>)

14. Rother D., Sen T., East D., Bruce I.J. Silicon, silica and its surface patterning/activation with alkoxy- and aminosilanes for nanomedical applications // *Nanomedicine.* 2011. V. 6. № 2. P. 281–300. (DOI: 10.2217/nnm.10.159)

15. Karimi A., Daud W.M.A.W. Nanocomposite cryogels based on poly(vinyl alcohol)/ unmodified Na⁺-montmorillonite suitable for wound dressing application: optimizing nanoclay content // *J. Mineral. Metals & Mater. Soc.* 2017. V. 69. № 7. P. 1213–1220. (DOI: 10.1007/s11837-016-2194-5)

16. Chaturvedi A., Bajpai A.K., Bajpai J., Singh S.K. Evaluation of poly(vinyl alcohol) based cryogel–zinc oxide nanocomposites for possible applications as wound dressing materials // *Mater. Sci. & Eng. Part C.* 2016. V. 65. P. 408–418. (DOI: 10.1016/j.msec.2016.04.054)

17. Badranova G.U., Gotovtsev P.M., Zubavichus Y.V., Staroselskiy I.A., Vasiliev A.L., Trunkin I.N., Fedorov M.V. Biopolymer-based hydrogels for encapsulation of photocatalytic TiO₂ nanoparticles prepared by the freezing/thawing method // *J. Mol. Liquids.* 2016. V. 223. P. 16–20. (DOI: 10.1016/j.molliq.2016.07.135)

18. Abudabbus M.M., Jevremovic I., Jankovic A., Peric-Grubic A., Matic I., Vukasinovic-Sekulic M., Hui D., Rhee K.Y., Miskovic-Stankovic V. Biological activity of electrochemically synthesized silver doped polyvinyl alcohol/graphene composite hydrogel discs for biomedical applications // *Composites. Part B.* 2016. V. 104. P. 26–34. (DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.08.024)

19. Chen K., Liu J., Yang X., Zhang D. Preparation, optimization and property of PVA-HA/PAA composite hydrogel // *Mater. Sci. & Eng. Part C.* 2017. V. 78. P. 520–529. (DOI: 10.1016/j.msec.2017.04.117)

20. Su C., Su Y., Li Z., Haq M.A., Zhou Y., Wang D. In situ synthesis of bilayered gradient poly (vinyl alcohol)/hydroxyapatite composite hydrogel by directional freezing-thawing and electrophoresis method // *Mater. Sci. & Eng. Part C.* 2017. V. 77. P. 76–83. (DOI: 10.1016/j.msec.2017.03.136)

21. Timofejeva A., D'Este M., Loca D. Calcium phosphate/polyvinyl alcohol composite hydrogels: A review on the freeze-thawing synthesis approach and applications in regenerative medicine // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 95. P. 547–565. (DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.08.048)

I.V., Chernikova E.V., Zubov V.P. Magnetosensitive organic-inorganic hybrid hydrogels. *Polymer Sci. Series B.* 2014; 56(3):384-392. (DOI: 10.1134/S1560090414030038)

10. Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoys C., Boissiere C., Nicole L. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *Comptes Rendus Chimie.* 2010; 13(1-2):3-39. (DOI: 10.1016/j.crci.2009.06.001)

11. Lozinsky V.I., Bakeeva I.V., Presnyak E.P., Damshkaln L.G., Zubov V.P. Cryostructuring of polymer systems. XXVI. Heterophase organic-inorganic cryogels prepared via freezing-thawing of aqueous solutions of poly(vinyl alcohol) with added tetramethoxysilane. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007; 105(5):2689-2702. (DOI: 10.1002/app.26360)

12. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process. *Chem. Rev.* 1990; 90(1):33-72. (DOI: 10.1021/cr00099a003)

13. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing, Ed. by Brinker C.J. and Scherer G.W., Academic Press Inc.: Boston 1990. xiv. 908 p. (<https://doi.org/10.1002/adma.19910031025>)

14. Rother D., Sen T., East D., Bruce I.J. Silicon, silica and its surface patterning/activation with alkoxy- and aminosilanes for nanomedical applications. *Nanomedicine.* 2011; 6(2):281-300. (DOI: 10.2217/nnm.10.159)

15. Karimi A., Daud W.M.A.W. Nanocomposite cryogels based on poly(vinyl alcohol)/ unmodified Na⁺-montmorillonite suitable for wound dressing application: optimizing nanoclay content. *J. Mineral. Metals & Mater. Soc.* 2017; 69(7):1213-1220. (DOI: 10.1007/s11837-016-2194-5)

16. Chaturvedi A., Bajpai A.K., Bajpai J., Singh S.K. Evaluation of poly(vinyl alcohol) based cryogel–zinc oxide nanocomposites for possible applications as wound dressing materials. *Mater. Sci. & Eng. Part C.* 2016; 65: 408-418. (DOI: 10.1016/j.msec.2016.04.054)

17. Badranova G.U., Gotovtsev P.M., Zubavichus Y.V., Staroselskiy I.A., Vasiliev A.L., Trunkin I.N., Fedorov M.V. Biopolymer-based hydrogels for encapsulation of photocatalytic TiO₂ nanoparticles prepared by the freezing/thawing method. *J. Mol. Liquids.* 2016; 223:16-20. (DOI: 10.1016/j.molliq.2016.07.135)

18. Abudabbus M.M., Jevremovic I., Jankovic A., Peric-Grubic A., Matic I., Vukasinovic-Sekulic M., Hui D., Rhee K.Y., Miskovic-Stankovic V. Biological activity of electrochemically synthesized silver doped polyvinyl alcohol/graphene composite hydrogel discs for biomedical applications. *Composites. Part B.* 2016; 104:26-34. (DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.08.024)

19. Chen K., Liu J., Yang X., Zhang D. Preparation, optimization and property of PVA-HA/PAA composite hydrogel. *Mater. Sci. & Eng. Part C.* 2017; 78: 520-529. (DOI: 10.1016/j.msec.2017.04.117)

20. Su C., Su Y., Li Z., Haq M.A., Zhou Y., Wang D. In situ synthesis of bilayered gradient poly (vinyl alcohol)/ hydroxyapatite composite hydrogel by directional freezing-thawing and electrophoresis method. *Mater. Sci. & Eng. Part C.* 2017; 77:76-83. (DOI: 10.1016/j.msec.2017.03.136)

21. Timofejeva A., D'Este M., Loca D. Calcium phosphate/polyvinyl alcohol composite hydrogels: A review on the freeze-thawing synthesis approach and applications in regenerative medicine. *Eur. Polym. J.* 2017; 95: 547-565. (DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.08.048)

22. Samadi N., Sabzi M., Babaahmadi M. Self-healing and tough hydrogels with physically cross-linked triple networks based on agar/PVA/graphene // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V.107. Part B. P. 2291–2297. (DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.104)

23. Tang Y., Pang L., Wang D. Preparation and characterization of borate bioactive glass cross-linked PVA hydrogel // *J. Non-Cryst. Solids.* 2017. V. 476. P. 25–29. (DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2017.07.017)

24. Pritchard J.G. Poly(vinyl alcohol): Basic properties and uses. London: Gordon & Breach Science. Publ., 1970. P. 16. (<https://doi.org/10.1002/pol.1970.110080914>)

25. Jia E., Su L., Liu P., Jiang M., Ye G., Xu J. Hydrogen bond and crystalline structure of the junction network in polyvinyl alcohol/dimethylsulfoxide gels // *J. Polym. Res.* 2014. V. 21. № 9. Article: 548. (DOI: 10.1007/s10965-014-0548-7)

26. Лозинский В.И., Леонова И.М., Иванов Р.В., Бакеева И.В. Изучение криоstructuring полимерных систем. 46. Физико-механические свойства и микроструктура криогелей поливинилового спирта, сформированных из растворов полимера в смесях диметилсульфоксида с низкомолекулярными спиртами // *Коллоидный журнал.* 2017. Т. 79. № 6. С. 756–765.

27. Химическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. И.Л. Кнунянц, М.: Советская энциклопедия. 1988. Т. 1. С. 171–172.

28. Рогожин С.В., Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Домотенко Л.В., Мамцис А.М., Иванова С.А., Штильман М.И., Коршак В.В. Нековалентное криоstructuring в полимерных системах // *Докл. АН СССР.* 1984. Т. 278. С. 129–133.

29. Eldridge J.E., Ferry J.D. Studies of the cross-linking process in gelatin gels. III. Dependence of melting point on concentration and molecular weight // *J. Phys. Chem.* 1954. V. 58. № 11. P. 992–995. (DOI: 10.1021/j150521a013)

22. Samadi N., Sabzi M., Babaahmadi M. Self-healing and tough hydrogels with physically cross-linked triple networks based on agar/PVA/graphene. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018; 107(Part B):2291-2297. (DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.104)

23. Tang Y., Pang L., Wang D. Preparation and characterization of borate bioactive glass cross-linked PVA hydrogel. *J. Non-Cryst. Solids.* 2017; 476:25-29. (DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2017.07.017)

24. Pritchard J.G. Poly(vinyl alcohol): Basic properties and uses. London: Gordon & Breach Science. Publ., 1970. P. 16. (<https://doi.org/10.1002/pol.1970.110080914>)

25. Jia E., Su L., Liu P., Jiang M., Ye G., Xu J. Hydrogen bond and crystalline structure of the junction network in polyvinyl alcohol/dimethylsulfoxide gels. *J. Polym. Res.* 2014; 21(9): Article: 548. (DOI: 10.1007/s10965-014-0548-7)

26. Lozinsky V.I., Leonova I.M., Ivanov R.V., Bakeeva I.V. A study of cryostructuring of polymer systems. 46. Physicochemical properties and microstructure of poly(vinyl alcohol) cryogels formed from polymer solutions in mixtures of dimethyl sulfoxide with low-molecular-mass alcohols. *Colloid Journal.* 2017; 79(6):788–796. (DOI: 10.1134/S1061933X17060114)

27. Chemical encyclopedia: in 5 v. Ed. I.L. Knunyants. M.: Sov. Encyclopedia Publ., 1988. V. 1. P. 171-172. (in Russ.)

28. Rogozhin S.V., Lozinsky V.I., Vainerman, E.S., Domotenko, L.V., Mamcis, A.M., Ivanova S.A., Shtil'man M.I., Korshak V.V. Non-covalent cryostructuring in polymer systems. *Dokl. Acad. Nauk USSR.* 1984; 278:129-133. (in Russ)

29. Eldridge J.E., Ferry J.D. Studies of the cross-linking process in gelatin gels. III. Dependence of melting point on concentration and molecular weight. *J. Phys. Chem.* 1954; 58(11):992-995. (DOI: 10.1021/j150521a013)

Об авторах:

Бакеева Ирина Викторовна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Москва, пр. Вернадского, 86), E-mail: bakeeva@mirea.ru

Орлова Мария Александровна, магистрант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Москва, пр. Вернадского, 86)

Лозинский Владимир Иосифович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Криохимии (био)полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (119991 Москва, ул. Вавилова 28). E-mail: loz@ineos.ac.ru

About the authors:

Irina V. Bakeeva, Ph.D. (Chemistry), Docent, Associate Professor of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of High Molecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA - Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: bakeeva@mirea.ru

Mariya A. Orlova, Master Student of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of High Molecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA - Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Vladimir I. Lozinsky, D.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory for Cryochemistry of (Bio)Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences (Vavilov St. 28, Vavilova st., Moscow 119991, Russia). E-mail: loz@ineos.ac.ru

Для цитирования: Бакеева И.В., Орлова М.А., Лозинский В.И. Криогели поливинилового спирта, сформированные из растворов полимера в диметилсульфоксиде с добавками тетраметоксисилана // *Тонкие химические технологии.* 2019. Т. 14. № 2. С. 41–50. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-41-50

For citation: Bakeeva I.V., Orlova M.A., Lozinsky V.I. Poly(vinyl alcohol) cryogels formed from polymer solutions in dimethyl sulfoxide with tetramethoxysilane additives. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies.* 2019; 14(2):41-50. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-41-50