

УДК 541.64

**ИЗУЧЕНИЕ КРИОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ.
72. ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ХАОТРОПОВ И
КОСМОТРОПОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

© 2026 г. **О. Ю. Колосова***, **Р. О. Жуков**, **В. И. Лозинский**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28,
Москва, 119991 Россия*

**e-mail: kolosova@ineos.ac.ru*

Поступила в редакцию 19.01.2026 г.

После доработки 09.02.2026 г.

Принята к публикации 11.02.2026 г.

Замораживанием при -20°C водного 100 г/л раствора поливинилового спирта (ПВС), его выдерживанием при этой температуре в течение 12 ч и далее оттаиванием при нагревании со скоростью $0.03^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ получены макропористые криогели без и с добавками веществ хаотропной и космотропной природы – мочевины, гидрохлорида гуанидина, трегалозы и гидроксипролина. Также эти же вещества были введены в матрицу криогелей ПВС без добавок насыщением гелевых материалов в соответствующих водных растворах. Исследован характер изменения физико-химических параметров криогелей ПВС, сформированных как в присутствии таких лиотропных агентов, так и после насыщения ими гелевых образцов. Показано, что вещества хаотропной природы оказывают негативное влияние на упругость и теплостойкость получаемых материалов, в то время как присутствие космотропных добавок в матрице криогеля приводит к его упрочнению и повышению теплостойкости. Причем данный эффект наблюдается для обоих вариантов введения низкомолекулярных веществ в матрицу криогеля, т.е. и при внесении добавок в исходный раствор полимера до его криогенной обработки, и при введении этих же добавок в образцы методом насыщения. Однако, в случае веществ хаотропной природы, метод насыщения позволяет в разы повысить рабочую концентрацию этих веществ, сохраняя упругие свойства гелевого материала. Учитывая, что криогели ПВС применяются как носители низкомолекулярных водорастворимых веществ в различных прикладных областях (медицина, биотехнология, реставрация произведений искусства и др.), полученные результаты исследования представляют не только научный, но и практический интерес.

Ключевые слова: криогели поливинилового спирта, криотропное гелеобразование, насыщение в водных растворах, хаотропы, космотропы

STUDY OF CRYOSTRUCTURING OF POLYMER SYSTEMS. 72. SPECIFICS OF THE INFLUENCE OF ORGANIC CHAOTROPES AND COSMOTROPES ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF POLY(VINYL ALCOHOL) CRYOGELS

© 2026 Г. О. Yu. Kolosova, R. O. Zhukov, V. I. Lozinsky

Macroporous cryogels were obtained by freezing a 100 g/L aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA) at -20°C , maintaining it at this temperature for 12 h, and then thawing it while heating at a rate of $0.03^{\circ}\text{C}/\text{min}$. These chaotropic and kosmotropic substances, including urea, guanidine hydrochloride, trehalose, and hydroxyproline, were added to the PVA cryogel matrix without additives. These same substances were added by saturating the gel materials in the corresponding aqueous solutions. The nature of changes in the physicochemical parameters of PVA cryogels formed both in the presence of various agents and after saturation of the gel samples with them was studied. It has been shown that chaotropic substances negatively affect the elasticity and thermal stability of the resulting materials, while the presence of kosmotropic additives in the cryogel matrix leads to its strengthening and increased thermal stability. Moreover, this effect is observed for both methods of introducing low-molecular-weight substances into the cryogel matrix – both when adding additives to the initial polymer solution before cryogenic treatment and when adding these same additives to the samples via saturation. However, for chaotropic substances, the saturation method allows for a significant increase in the working concentration of these substances while maintaining the elastic properties of the materials. Taking into account that PVA cryogels are used as carriers of low-molecular-weight water-soluble substances in various applied fields (medicine, biotechnology, art restoration, etc.), the obtained research results are of not only scientific but also practical interest.

Keywords: poly(vinyl alcohol) cryogels, saturation in aqueous solutions, cryotropic gelation, chaotropes, kosmotropes

Специальные термины и сокращения:

Гидрохлорид гуанидина (ГГ) – Guanidine hydrochloride (GHC)

Гидроксипролин (ГП) – Hydroxyproline (HPL)

КГПВС – PVACG

Криогель – cryogel

Криотропное гелеобразование – cryotropic gel-formation

Компрессионный модуль упругости – compression modulus of elasticity

Космотроп – kosmotrope

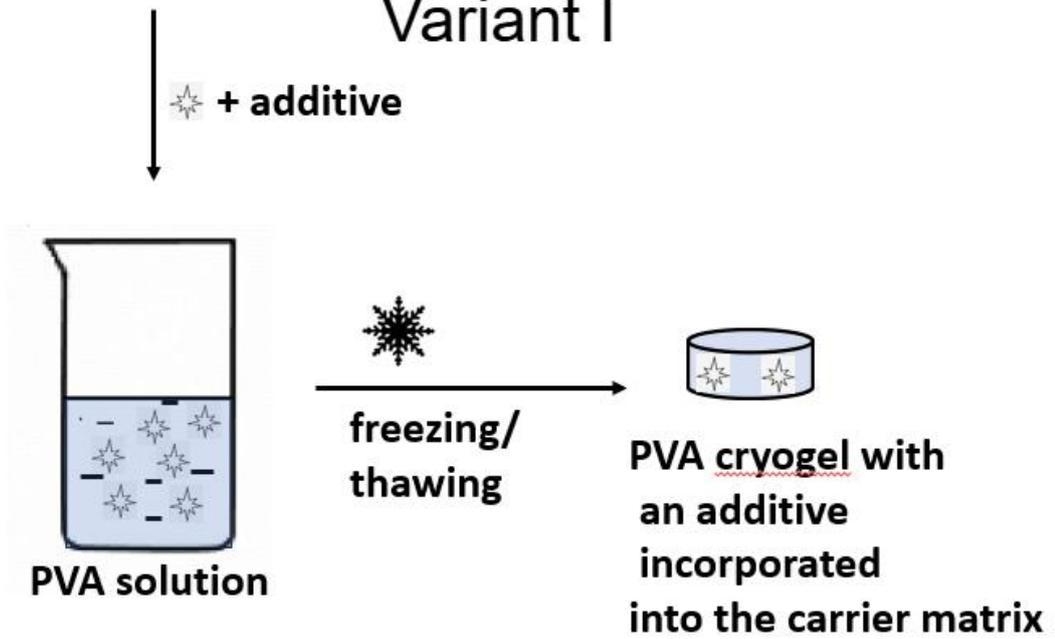
Мочевина (МЧ) – Urea (URE)

Температура плавления – gel's fusion temperature

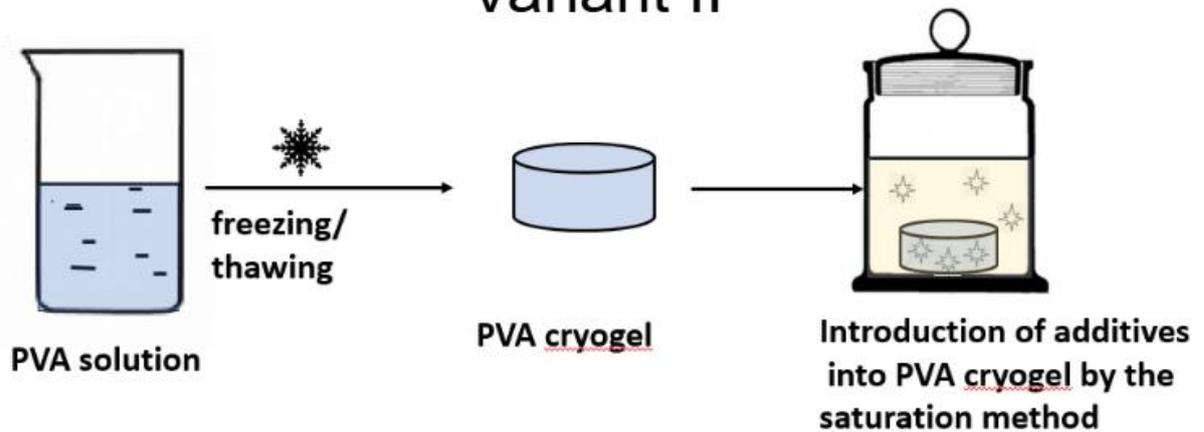
Трегалоза (ТГ) – Trehalose (TGL)

Хаотроп – chaotrope

Variant I



Variant II



ВВЕДЕНИЕ

Криогели на основе поливинилового спирта (ПВС) – макропористые физические гелевые материалы, формируемые замораживанием концентрированных растворов ПВС с последующей их инкубацией в замороженном состоянии и далее оттаиванием [1–8]. В результате образуется нековалентный полимерный гель, где цепи ПВС соединены друг с другом водородными связями в зонах микрокристалличности, являющихся узлами надмолекулярной сетки [9–11]. Криогели ПВС (КГПВС) представляют большой научный и прикладной интерес, в частности, они находят применение в биомедицинской [2–4, 12–16] и биотехнологической [3, 17–22] областях, в экологии и сельскохозяйственной практике [23–25], в инженерии [26–28], а также в последние годы используются в качестве материалов для реставрационной очистки произведений искусства [29–31].

На физико-химические свойства КГПВС влияет ряд факторов. В первую очередь к ним относятся характеристики самого гелеобразующего полимера (его молекулярная масса, содержание остаточных О-ацильных группировок, тактичность цепей), режимы криогенной обработки (температура замораживания, время выдерживания в замороженном состоянии, скорость нагревания при оттаивании, количество циклов замораживания–размораживания), используемый растворитель, а также, когда имеются, введенные добавки [2–5, 14, 27, 32–37]. В последнем случае действие различных растворимых веществ может проявляться уже на стадии формирования КГПВС, когда соответствующая добавка внесена в исходный раствор полимера (в дальнейшем изложении такой путь ее введения в формируемый криогель мы обозначаем как “вариант Г”; см. Рис. 1) и затем либо способствует криотропному гелеобразованию, либо ему препятствует, либо влияет слабо. Другой путь введения растворимых добавок в матрицу КГПВС включает сначала формирование самого криогеля из раствора полимера без

каких-либо добавок, а затем насыщение КГПВС раствором соответствующего вещества, куда для этого погружен заранее полученный криогель (такой способ введения добавок в криогель мы далее обозначаем как “вариант II”; см. Рис. 1). Понятно, что в этом случае речь идет о влиянии добавок на свойства заранее приготовленного гелевого материала.

Рис. 1. Варианты введения растворимых добавок в матрицу криогелей ПВС: (I) внесение добавок в раствор полимера до криогенной обработки; (II) введение добавок в криогель методом насыщения.

Использование этих вариантов при исследованиях характера влияния добавок различных неорганических и органических веществ на свойства КГПВС позволило установить ряд важных факторов, существенных в плане регулирования тех физико-химических параметров, которые необходимо придать конкретному криогелю для его применения на практике.

Например, в результате изучения того влияния, которое оказывает на физико-химические свойства криогелей ПВС присутствие в исходном растворе полимера добавок аминокислот общей формулы $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ($n=1-5$), было показано [38], что введение любой из этих аминокислот в состав КГПВС по методике варианта I (Рис. 1) в целом способствовало повышению жесткости и теплостойкости сформированных криогелей, но абсолютная величина эффектов снижалась в ряду от глицина ($n=1$) к аминокaproновой кислоте ($n=5$) из-за гидрофобного взаимодействия олигометиленового фрагмента этой аминокислоты и карбоцепного каркаса макромолекул ПВС. Такой процесс «мешает» эффективному сближению цепей гелеобразователя, необходимому для формирования хорошо организованных микрокристаллитов, т.е. узлов трехмерной сетки криогеля ПВС. В свою очередь, если образцы КГПВС сначала приготовить из водного

раствора полимера без каких-либо добавок, а затем проинкубировать в растворах тех же аминокислот, т.е. использовать вариант II (Рис. 1) для введения этих добавок в матрицу криогеля [39], то влияние вышеуказанных гидрофобных взаимодействий практически не проявлялось. При этом оказалось, что методом насыщения возможно введение данных аминокислот в криогель ПВС гораздо в более высоких концентрациях по сравнению с вариантом I.

В целом, к факторам, оказывающим заметное влияние на физико-химические характеристики и микроструктуру КГПВС вводимыми туда веществами, относятся такие случаи, как, например, десольватирующее действие на ПВС некоторых добавок, в частности, низкомолекулярных спиртов [40], эффекты высаливания или всаливания полимера электролитами [41–45], а также, в весьма существенной степени, хаотропные или же космотропные свойства некоторых веществ, т.е. их способность, соответственно, либо препятствовать, либо способствовать водородному связыванию [46].

Отсюда следует, что для процессов образования криогелей ПВС и для совокупности свойств получаемых в результате гелевых материалов, а также возможных изменений этих свойств под действием такого рода добавок, их влияние на водородное связывание ПВС–ПВС имеет ключевое значение. Так, например, ранее было показано [47], что такие хорошо известные хаотропные агенты, как мочевины (неионное вещество) или солянокислая соль гуанидина (ионное вещество), можно ввести в исходный раствор ПВС (100 г/л) в концентрации не более 0.3–0.5 моль/л, иначе криогель не образуется вовсе из-за подавления этими добавками образования водородных связей между ОН-группами участков соседних цепей данного полимера. В свою очередь, введение в исходный раствор ПВС космотропных агентов в количестве не более 1.0 моль/л для неионной трегалозы или цвиттерионного гидроксипролина, «усиливающих» водородное

связывание, приводило к существенному возрастанию жесткости и теплостойкости образующихся в результате криогелей.

В отношении способа введения таких хаотропов и космотропов в состав КГПВС вышеприведенные данные получены в экспериментах по схеме варианта I. Поэтому представляло интерес не только сравнить физико-химические свойства криогелей ПВС, содержащих те же самые лиотропные агенты, включенные в гелевую матрицу разными способами, т.е. согласно вариантам I и II (Рис. 1), но и оценить насколько образцы КГПВС, приготовленные без добавок, а лишь затем нагруженные хаотропами, могут быть более стойкими к воздействию возрастающих концентраций неионной мочевины и ионного гидрохлорида гуанидина. Подобная информация может иметь и прикладное значение, например, в случае использования криогелей ПВС в качестве носителей растворов для реставрационной очистки сильно загрязненных художественных произведений [48]. В этой связи, целями данной работы было изучение характера влияния веществ хаотропной и космотропной природы, соответственно, мочевины (МЧ) и гидрохлорида гуанидина (ГГ) или трегалозы (ТР) и гидроксипролина (ГП), на физико-химические свойства КГПВС в зависимости от концентрации этих лиотропных агентов и метода их введения в матрицу криогеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе без дополнительной очистки использовали поливиниловый спирт с молекулярной массой 86·кДа и степенью дезацетилирования 99–100% («AcrosOrganics», Бельгия), мочевины (ultra pure) (Sigma, США), гидрохлорид гуанидина (>99.5%) (Helicon, Россия), трегалозу (>98%) (Panreac, Испания), L-гидроксипролин (>98.5%) (Rexim, Франция). Для получения растворов применяли деионизованную воду.

При приготовлении растворов ПВС для последующего формирования криогелей полимер растворяли в воде на кипящей водяной бане в количестве, необходимом для получения раствора с концентрацией ПВС 100 г/л. После охлаждения до комнатной температуры в этот раствор вносили (вариант I, Рис. 1) добавки хаотропных или космотропных веществ в концентрациях от 0.05 до 1 моль/л. Криогели ПВС без добавок и с добавками формировали в разъемных цилиндрических дюралюминиевых контейнерах с внутренним диаметром 15 мм и высотой 10 мм. Контейнеры помещали в камеру программируемого криостата FP32HP (Julabo, Германия), где образцы инкубировали в течение 12 ч при -20°C , а затем оттаивали нагреванием до 20°C со скоростью $0.03^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, задаваемой микропроцессором криостата.

Для насыщения криогелей ПВС растворами хаотропных или космотропных веществ (вариант II, Рис. 1) в стеклянный бюкс вносили расчетное количество низкомолекулярной добавки и далее такой объем деионизованной воды, чтобы общий объем воды и криогеля составлял 4 мл. В приготовленный таким образом раствор погружали образец КГПВС, где его выдерживали 72 ч до установления равновесной концентрации растворенного вещества между гелевой и жидкой фазами. Содержание добавки в исходном растворе задавалось таким образом, чтобы при достижении равновесия насыщения концентрация вещества в общем объеме системы «криогель+жидкая фаза» составляла от 0.1 до 4.0 моль/л.

Определение объема образцов криогелей (V_{cg}) осуществляли измерением их диаметра и высоты с помощью штангенциркуля с последующим вычислением объема криогеля по формуле цилиндра.

Значения компрессионного модуля Юнга (E_c) для изучаемых КГПВС оценивали с помощью автоматического анализатора текстуры TA-Plus (Lloyd Instruments Ltd., Великобритания) в режиме одноосного сжатия по описанной ранее методике [38, 39].

Температуру плавления (T_f) криогелей без добавок и образцов, содержащих хаотропы или космотропы, определяли согласно ранее опубликованной методике [49]. Для этого цилиндрический образец КППВС помещали в пластиковую пробирку, далее на верхней поверхности криогеля с помощью скальпеля делали неглубокий надрез, куда вставляли шарик из нержавеющей стали диаметром 3.5 мм и массой 0.275 ± 0.005 г. Пробирку плотно закрывали и погружали в водяную баню. Баню нагревали со скоростью примерно $0.4^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температура, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на дно пробирки, принималась за T_f образца.

Измерения значений V_{cg} , E_c и T_f проводили не менее чем в трех независимых экспериментах; полученные результаты усредняли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

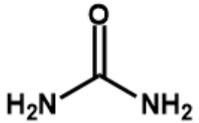
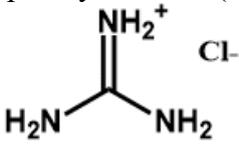
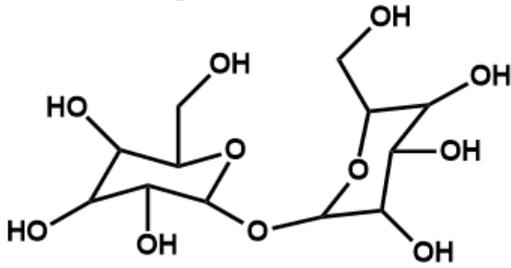
Формирование криогелей ПВС и введение в их матрицу хаотропных или космотропных веществ

В этой работе криогели ПВС, содержащие разные концентрации водорастворимых органических хаотропных (МЧ, ГГ) или космотропных (ТР, ГП) агентов были приготовлены по схемам как варианта I, так и варианта II (Рис. 1), для сравнения свойств таких образцов КППВС. Температурно-временной режим формирования самих криогелей (см. Экспериментальную часть) был выбран таким же, что и ранее в работе [47], чтобы затем сравнить полученные результаты. При этом в предварительных опытах было показано, что все исходные растворы ПВС без и с использованными в работе добавками надежно замерзали при -20°C , что обеспечивало условия именно криотропного гелеобразования ПВС. При насыщении просто водных криогелей (т.е. без добавок) растворами хаотропов и космотропов каждый гелевый образец инкубировали в растворе

соответствующего агента в течение 72 ч при комнатной температуре. Этот режим насыщения был определен по результатам предварительных экспериментов, показавших, что согласно данным рефрактометрии за это время достигалось равновесие содержания МЧ, ГГ, ТР и ГП в гелевой и жидкой фазах, поскольку концентрация вещества в жидкой фазе далее уже практически не изменялась.

Выбор конкретных добавок был основан не только на их хаотропности или космотропности, но также и на ионогенности или же неоионогенности этих агентов. В частности, как и в ранее опубликованной работе [47], при получении соответствующих образцов КГПВС нами были использованы добавки незаряженных хаотропной МЧ и космотропной ТР, а также ионные добавки хаотропного ГГ и космотропного ГП. Общий диапазон использованных концентраций этих веществ (1–4 моль/л) определялся рядом факторов, во-первых, их растворимостью в воде. Например, растворимость ТР при 20°C составляет 680 г/л или около 1.99 моль/л, а ГП – 357.8 г/л или ≈ 2.72 моль/л (Табл. 1). Кроме того, при концентрации этих космотропов выше 0.75–1.0 моль/л в исходном растворе ПВС происходила коагуляция полимера, что не давало возможности ввести большее количество ТГ или ГП в криогели, получаемые по схеме варианта I. В свою очередь, в случае формирования криогелей ПВС также согласно варианту I, но с добавками МЧ и ГГ, уже при концентрации этих хаотропов 0.3–0.5 моль/л образование гелевого материала практически блокировалось из-за противодействия таких добавок межмолекулярному водородному связыванию цепей ПВС.

Таблица 1. Химическая структура и свойства использованных в работе хаотропов и космотропов

Вещество	Молекулярная масса, г/моль	Растворимость в воде при 20°C		Литература
		г/л	моль/л	
<u>Хаотропы</u>				
Мочевина (МЧ) 	60.07	518	8.62	[50]
Гидрохлорид гуанидина (ГГ) 	95.53	850	8.90	[51]
<u>Космотропы</u>				
Трегалоза (ТГ) 	342.29	680	1.99	[52]
Гидроксипролин (ГП) 	131.13	357.8	2.72	[53]

Учитывая вышеперечисленные ограничения, образцы КГПВС с добавками лиотропных агентов по схеме варианта I были сформированы с содержанием МЧ 0.1, 0.3 и 0.5 моль/л, ГГ – 0.1, 0.2 и 0.3 моль/л, а ГП или ТР – 0.1, 0.3, 0.5 и 1.0 моль/л. В свою очередь, криогели ПВС, в состав которых те же хаотропы и космотропы вводились по

схеме варианта II, то после достижения равновесия насыщения соответствующие образцы КГПВС содержали МЧ или ГГ в одной из следующих концентраций: 1.0, 2.0, 3.0 или 4.0 моль/л, ТР – 0.3, 0.5 и 1.0 моль/л, а ГП – 1.0, 2.0 и 2.5 моль/л.

В ходе насыщения по схеме варианта II (Рис. 1) образцов КГПВС вышеуказанными растворами каждого из хаотропов или космотропов происходило, соответственно, либо разбухание криогелей, либо их усадка. При этом, чем выше была концентрация лиотропной добавки в системе, тем такие осмотические эффекты были сильнее выражены, что иллюстрируется диаграммами на Рис. 2.

Рис. 2. Относительное (%) изменение объема цилиндрических криогелей ПВС в результате их насыщения водными растворами разной концентрации хаотропов (а) и космотропов (б) (цифры над столбиками диаграмм соответствуют номерам образцов в Табл. 2).

По оси ординат на графиках приведены значения относительного (в процентах) изменения объема цилиндрических образцов КГПВС (V_{cg_i}/V_{cg_0}) после достижения равновесной концентрации соответствующей растворенной хаотропной (Рис. 2а) или космотропной (Рис. 2б) добавки между гелевой и жидкой фазами (V_{cg_i} – текущее значение объема криогеля, V_{cg_0} – объем КГПВС до его насыщения раствором добавки). Цифры над столбцами диаграмм (а) и (б) соответствуют номерам примеров в Табл. 2, данные которой обсуждаются в следующем разделе этой статьи.

Зависимость физико-механических свойств криогелей ПВС от типа и концентрации космотропных и хаотропных агентов, а также от схемы введения этих веществ в матрицу геля

Хорошо известно [54–57], что и для химически сшитых, и для физических гелей, такая их интегральная характеристика, как модуль упругости, на качественном уровне достаточно объективно свидетельствует о том, в какой степени макромолекулы в трехмерной сетке взаимосвязаны друг с другом. Поскольку в криогелях ПВС основным типом таких взаимодействий является водородное связывание ОН-групп соседних цепей [3, 9–11, 58–61], то чем более высокой упругостью обладает образец КГПВС, тем большее количество межмолекулярных Н-связей имеется в его структуре. Таким образом, значения компрессионного модуля упругости (E_c) криогелей ПВС, содержащих разные концентрации добавок МЧ, ГГ, ТГ или ГП, могут служить показателем, конечно на качественном уровне, влияния подобных веществ и схемы (т.е. варианты I и II) их введения в КГПВС на степень сшивки трехмерной полимерной сетки за счет водородного связывания ПВС–ПВС.

Результаты измерения величин E_c для образцов КГПВС, нагруженных в соответствии методикам вариантов I и II применявшихся в работе хаотропами или космотропами в разной их концентрации, приведены в Табл. 2. Анализ этих данных позволяет сделать некоторые выводы в отношении как влияния концентрации той или иной добавки, так и способа ее введения в матрицу криогеля ПВС.

Таблица 2. Значения модуля Юнга для криогелей ПВС без и с добавками лиотропных агентов, введенных в гелевую матрицу согласно схемам вариантов I и II

№ п/п	Лиотропная добавка		E , кПа	
			Схема введения добавки в КГПВС	
	Вещество	Концентрация, моль/л	вариант I	вариант II
1	нет	0	10.3±0.2	
2	Мочевина	0.1	7.9±0.1	–
3		0.3	3.2±0.2	–
4		0.5	1.9±0.1	–

5		1.0	КГПВС не образуется	–
6		1.0	–	7.6±0.1
7		2.0	–	6.8±0.3
8		3.0	–	5.5±0.1
9		4.0	–	4.9±0.2
10	Гидрохлорид гуанидина	0.1	4.8±0.2	–
11		0.2	2.8±0.3	–
12		0.3	1.3±0.1	–
13		0.5	КГПВС не образуется	
14		1.0	–	5.2±0.3
15		2.0	–	3.6±0.1
16		3.0	–	2.2±0.2
17		4.0	–	1.5±0.2
18	Трегалоза	0.1	6.8±0.2	–
19		0.3	6.7±0.1	7.8±0.2
20		0.5	9.9±0.4	13.0±0.8
21		1.0	19.4±0.3	17.5±0.5
22	Гидроксипролин	0.1	7.9±0.2	–
23		0.3	7.7±0.1	–
24		0.5	10.6±0.2	–
25		1.0	20.0±0.3	11.2±0.4
26		2.0	–	31.1±0.3
27		2.5	–	80.0±0.6

Во-первых, относительно действия на криотропное гелеобразование ПВС хаотропных веществ МЧ и ГГ, присутствовавших в исходном растворе полимера (схема варианта I, Рис. 1), было подтверждено уже наблюдавшееся ранее [47] усиление ингибирования процесса формирования криогелей по мере повышения исходной концентрации хаотропной добавки и, как следствие, образование все менее упругих образцов КГПВС. Причем, в случае одномолярной концентрации МЧ (№ 5/I, Табл. 2) и полумолярного содержания ГГ (№ 13/I, Табл. 2) в растворе ПВС до его замораживания далее образование КГПВС вообще не происходило. Такие результаты, как также отмечалось во введении этой статьи, обусловлены свойством и МЧ, и ГГ, в водной среде противодействовать образованию межцепных водородных связей ПВС–ПВС. Сильнее эта тенденция проявлялась в случае добавок незаряженной мочевины (№ 2/I–5/I, Табл. 2) и в

меньшей степени – в присутствии соответствующих концентраций солевой формы гуанидина, т.е. ГГ (№ 10/І–13/І, Табл. 2), хаотропным свойствам которого в какой-то мере противодействовали эффекты высаливания полимера с возрастанием содержания данного электролита в системе.

Во-вторых, когда введение МЧ или ГГ в матрицу криогелей ПВС осуществлялось по схеме варианта II (Рис. 1), т.е. инкубацией заранее сформированных из водного раствора полимера без добавок образцов КГПВС в 1–4 моль/л растворах тех же МЧ (№ 6/II–9/II, Табл. 2) и ГГ (№ 14/II–17/II, Табл. 2), то соответствующие криогели, хотя и заметно размягчались, но все же не теряли своей целостности. Отсюда можно заключить, что зоны микрокристалличности [3, 4, 10, 11, 58] в узлах надмолекулярной полимерной сетки просто КГПВС без лиотропных добавок потом уже не удавалось дезинтегрировать под действием хаотропных МЧ или ГГ даже при достаточно высокой (4 моль/л) их концентрации в окружающем криогель растворе. Снижение же значений модуля упругости образцов КГПВС с ростом концентрации таких добавок в среде насыщения (№ 6/II–9/II и 14/II–17/II, Табл. 2) скорее всего можно отнести к индуцируемому хаотропами распаду тех межцепных Н-связей ПВС–ПВС, которые слабо вовлечены в кооперативные взаимодействия в структуре микрокристаллитов. О наличии подобных недостаточно упорядоченных областей в пространственной сетке криогелей ПВС свидетельствуют широкие пики плавления на ДСК термограммах этих гелевых матриц [58, 62–65]. Как и при реализации варианта I, с повышением концентрации хаотропа в меньшей степени теряли упругость образцы КГПВС, проинкубированные по схеме варианта II в растворе ионного ГГ по сравнению с криогелями, обработанными растворами неионной МЧ. Этот факт вновь указывает на влияние ионной силы среды, т.е. растворов ГГ, на взаимодействия ПВС–ПВС по механизму, аналогичному высаливанию. Во всяком случае, результаты опытов по введению неионного и ионного хаотропных веществ в матрицу

криогеля согласно схеме варианта II свидетельствуют о возможности с помощью экспериментально-простых приемов загружать основанные на КГПВС гелевые носители существенным количеством различных хаотропов. Как уже отмечалось во введении, это может представлять интерес не только в качестве интересного с научной точки зрения эффекта, но и в прикладном аспекте при использовании таких гелевых материалов при реставрационной очистке сильно загрязненных художественных произведений.

В-третьих, введение в исходный раствор полимера (т.е. схема варианта I) возрастающих концентраций космотропов, в частности, неионной ТГ (№ 18/I–21/I, Табл. 2) и особенно цвиттерионного ГП (№ 22/I–25/I, Табл. 2), при концентрации каждого из этих веществ вплоть до 1.0 моль/л, благодаря промотированию ими межмолекулярного водородного связывания, вполне ожидаемо приводило к повышению упругости получающихся криогелей вплоть до двукратного по сравнению с КГПВС без добавок (№ 1, Табл. 2). Эффекты некоторого снижения значений модуля Юнга при невысоких концентрациях космотропов и затем существенного возрастания упругости криогелей с повышением концентрации таких добавок для КГПВС, полученным согласно варианту I (№ 18–21 и 22–25, Табл. 2), были аналогичны, описанным нами в работе [47] и подробно там обсуждены. Тенденция повышения упругости криогелей, заранее сформированных без добавок, т.е. при использовании методики варианта II (Рис. 1), проявлялась и при их обработке растворами этих космотропов, а именно, повышение концентрации ТГ или ГП в растворе космотропной добавки способствовало возрастанию упругости получающихся криогелей (№ 18II–27II и 25II–27II, Табл.2). Также свой вклад в повышение значений E_c вносила усадка образцов КГПВС, проинкубированных по методике варианта II в растворах ТГ или ГП (Рис. 2б), поскольку в результате сокращения геометрических размеров таких криогелей повышалась удельная концентрация полимера в единице объема соответствующих образцов. А чем выше концентрация гелеобразователя, тем

обычно более высокой упругостью обладает получающийся физический гель [54–57, 66, 67], также как и криогель ПВС, в частности [3, 4, 27, 35, 37, 68]. При этом модуль Юнга образцов КГПВС может, что показывают полученные в этой работе результаты, по крайней мере, для случая использования добавок космотропного ГП (№ 25–27, Табл. 2), достигать весьма существенных значений – порядка 20–80 кПа, т.е. в 2–8 раз выше, чем у криогеля ПВС без добавок (№ 1, Табл. 2).

Влияние типа и концентрации космотропных или хаотропных агентов, а также схемы их введения в матрицу криогелей ПВС на их теплостойкость

Для интегральных свойств криогелей ПВС, помимо их физико-механических характеристик, важным параметром является теплостойкость этих гелевых материалов, в частности температура плавления (T_f) их физической полимерной сетки [3, 36, 37, 49, 62, 69, 70]. С одной стороны, данный показатель определяет температурные пределы условий применения соответствующих криогелей для решения тех или иных практических задач, а с другой стороны, значения T_f отражают (в основном на качественном уровне) количество водородных связей в узлах полимерной сетки. Чем больше таких межмолекулярных Н-связей в расчете на единицу объема геля, тем будет выше температура его плавления, поскольку больше энергии необходимо затратить, чтобы осуществить термическую диссоциацию нековалентных узлов сетки [58]. При этом для криогелей ПВС как правило имеет место определенная корреляция между их упругостью и значениями T_f , а именно, – более высокомодульные образцы КГПВС обладают большей теплостойкостью [3, 36, 58, 62, 69, 71–73]. В данном нашем исследовании о влиянии хаотропов и космотропов на физико-химические свойства криогелей ПВС было показано, что и в этих случаях подобная корреляция также прослеживается (Табл. 2 и 3).

Таблица 3. Температура плавления криогелей ПВС без и с добавками лиотропных агентов, введенных в гелевую матрицу согласно схемам вариантов I и II

№ п/п	Лиотропная добавка		$T_f, ^\circ\text{C}$	
			Схема введения добавки в КГПВС	
	Вещество	Концентрация, моль/л	вариант I	вариант II
1	нет	0	71.3±0.1	
2	Мочевина	0.1	69.4±0.2	–
3		0.3	66.3±0.1	–
4		0.5	63.7±0.5	–
5		1.0	КГПВС не образуется	–
6		1.0	–	70.6±0.1
7		2.0	–	68.2±0.2
8		3.0	–	68.0±0.2
9		4.0	–	67.1±0.3
10		Гидрохлорид гуанидина	0.1	70.0±0.2
11	0.2		66.7±0.3	–
12	0.3		65.1±0.3	–
13	0.5		КГПВС не образуется	–
14	1.0		–	64.3±0.3
15	2.0		–	63.6±0.2
16	3.0		–	62.1±0.3
17	4.0		–	61.0±0.4
18	Трегалоза	0.1	72.0±0.5	–
19		0.3	72.6±0.1	72.8±0.2
20		0.5	73.8±0.1	73.0±0.4
21		1.0	78.2±0.3	77.5±0.5
22	Гидроксипролин	0.1	71.3±0.1	–
23		0.3	72.4±0.2	–
24		0.5	74.6±0.2	–
25		1.0	79.5±0.3	78.2±0.2
26		2.0	–	80.0±0.4
27		2.5	–	89.2±0.6

Так, введение по схеме варианта I (Рис. 1) в матрицу КГПВС даже невысоких (0.1–0.3 моль/л) концентраций хаотропных МЧ и ГГ понижало температуру плавления получаемых в результате криогелей (№ 2I–4I и 10I–12I, Табл. 3), как и упругость соответствующих образцов (Табл. 2). Аналогичный эффект в отношении теплостойкости

КГПВС был и после насыщения по схеме варианта II (Рис. 1) криогелей без добавок более концентрированными (1.0–2.5 моль/л) растворами тех же хаотропов (№ 2II–4II и 10II–12II, Табл. 3). Тем не менее, даже криогели ПВС, проинкубированные в 4-молярных растворах МЧ (№ 4II, Табл. 3) или ГГ (№ 12II, Табл. 3), по крайней мере примерно до 60°C еще не плавилась, что указывает на допустимый температурный диапазон возможного применения криогелей ПВС, насыщенных такими хаотропами, как неионная МЧ или ионный ГГ.

В свою очередь, промотирующие водородное связывание добавки космотропных ТГ и ГП способствовали существенному (на 10–20°C) повышению теплостойкости образцов КГПВС при использовании обоих вариантов, т.е. и I, и II (Рис. 1), введения этих веществ в гелевую матрицу (№ 18–27, Табл. 3). Как и в случае влияния добавок этих космотропов на физико-механические свойства криогелей (Табл. 2), наиболее выраженный эффект повышения теплостойкости КГПВС был зарегистрирован нами для образцов, насыщенных 2.5-молярным раствором ГП (№ 27II, Табл. 3), температура плавления которых составляла около 90°C в противоположность криогелю без добавок, плавившемуся в районе 71°C (№ 1, Табл. 3). Кроме того, аналогично влиянию добавок использованных в работе космотропов на значения модуля Юнга образцов КГПВС (№ 18–27, Табл. 2), добавки заряженного цвиттерионного ГП также в большей степени по сравнению с неионной ТГ влияли на повышение теплостойкости криогелей. Как уже отмечалось выше, эти различия, скорее всего, обусловлены усиливающим взаимодействием ПВС–ПВС эффектом высаливания гелеобразователя в присутствии низкомолекулярного электролита [74, 75].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Макропористые нековалентные криогели поливинилового спирта (КГПВС), формируемые криогенной обработкой растворов данного полимера без применения сшивающих агентов ковалентного типа, а за счет образования множественных водородных связей между ОН-группами соседних полимерных цепей, представляют значительный научный и прикладной интерес. В частности, одним из интенсивно развивающихся направлений является использование этих гелевых материалов в качестве носителей различных растворимых веществ (лекарства, антимикробные средства, питательные среды, стимуляторы роста и средства защиты растений, расчищающие составы для реставрации художественных произведений и др.), которые необходимы при решении различных задач медицины, биотехнологии, экологии, сохранения памятников культурного наследия и т.д. Поэтому важным аспектом является изучение воздействия, оказываемого подобными веществами на физико-химические характеристики соответствующих криогелей ПВС. Среди значимых свойств таких растворимых добавок следует выделить их способность (когда таковая проявляется) либо ингибировать образование Н-связей, что свойственно хаотропным агентам, либо, наоборот, промотировать водородное связывание, что свойственно космотропным (т.е. антихаотропным) агентам. В результате добавки хаотропов снижают упругость образцов КГПВС или даже вообще блокируют гелеобразование. Напротив, добавки космотропов способствуют гелеобразованию ПВС и тем самым позволяют формировать более высококомодульные и теплостойкие криогели. Поэтому в задачи данной нашей работы входило выявление особенностей влияния ряда органических хаотропов и космотропов на свойства криогелей ПВС в зависимости от типа и химической природы лиотропного агента, его концентрации, наличия или отсутствия заряженных группировок в структуре его молекул, а также, что было изучено впервые, в зависимости от методики введения подобных водорастворимых добавок в гелевую матрицу. В результате выполненных

исследований показано, что включение в состав исходного раствора ПВС даже невысоких концентраций ингибирующих водородное связывание неионогенной мочевины или ионогенного ГГ негативно отражалось на физико-механических показателях и теплостойкости гелевых материалов, образующихся после криогенной обработки указанных растворов. Эти результаты также подтвердили ранее полученные нами данные [47] о влиянии этих хаотропов на криогенное гелеобразование ПВС. Однако, если сначала сформировать криогель ПВС просто из водного раствора полимера без добавок, а только потом насытить гелевую матрицу раствором хаотропа, то тогда его можно ввести в криогель в существенно большей концентрации по сравнению с образцами КГПВС, полученным из полимерного раствора с уже добавленным туда хаотропным агентом. В свою очередь, оказалось, что предел концентраций проявляющих космотропную активность веществ, а именно, неионной трегалозы или цвиттерионного гидроксипролина, при введении таких добавок в исходный раствор ПВС был невысоким из-за вызываемой ими коагуляции полимера. В то же время, насыщение теми же космотропами образцов КГПВС, сформированных без добавок, позволило, во-первых, ввести в гелевую матрицу как минимум на порядок более высокую концентрацию космотропных агентов и, во-вторых, приводило к значительному повышению упругости и теплостойкости получаемых таким образом криогелей ПВС. Такие данные для криогелей ПВС получены впервые, а в целом, результаты выполненных в этой работе исследований показывают широкие возможности для варьирования физико-химических свойств КГПВС с помощью растворимых лиотропных добавок, их природы, химической структуры, концентрации, а также за счет метода введения таких веществ в гелевую матрицу либо внесением добавок в исходный полимерный раствор до криотропного гелеобразования, либо насыщением сформированного без добавок криогеля его инкубацией в растворе соответствующего лиотропного агента.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00276-25-00
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кухарчик М.М., Барамбойм Н.К. Изменения свойств водных растворов поливинилового спирта при криолитическом воздействии // Высокомолекулярные соединения. 1972. Т. 14. Сер. Б. С. 843–846.
2. Nambu M. Rubber-like poly(vinyl alcohol) gel // Kobunshi Ronbunshu. 1990. V. 47. № 9. P. 695–703 (in Japanese).
<https://doi.org/10.1295/koron.47.695>
3. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 641–655.
<https://doi.org/10.1070/RC1998V067N07ABEH000399> [Lozinsky V.I. Cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol) solutions // Russian Chemical Reviews. 1998. V. 67. № 7. P. 573–586.
<https://doi.org/10.1070/RC1998V067N07ABEH000399>]
4. Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods // Advances in Polymer Science. 2000. V. 153. P. 37–65.
https://doi.org/10.1007/3-540-46414-X_2
5. Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhailovsky S.V. Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterization // Advanced Colloid Interface Science. 2013. V. 187–188. P. 1–46.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.11.001>
6. Lozinsky V.I. A brief history of polymeric cryogels // Advances in Polymer Science. 2014. V. 263. P. 1–48.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_1

7. *Adelnia H., Ensandoost R., Moonshi S.S., Gavgani J.N., Vasafi E.I., Ta H.T.* Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future // *European Polymer Journal*. 2022. V. 164. P. 110974.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110974>
8. *Bercea M.* Recent advances in poly(vinyl alcohol)-based hydrogels // *Polymers*. 2024. V. 16. № 14. P. 2921.
<https://doi.org/10.3390/polym16142021>
9. *Masuda K., Horii F.* CP/MAS ¹³C NMR analyses of the chain conformation and hydrogen bonding for frozen poly(vinyl alcohol) solutions // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5810–5817.
<https://doi.org/10.1021/ma9801265>
10. *Ricciardi R., Auriemma F., Rosa C.D., Laupretre F.* X-ray diffraction analysis of poly(vinyl alcohol) hydrogels obtained by freezing and thawing techniques // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 5. P. 1921–1927.
<https://doi.org/10.1021/ma035663q>
11. *Ricciardi R., Auriemma F., Gaillet C., Rosa C.D., Laupretre F.* Investigation of the crystallinity of freeze/thaw poly(vinyl alcohol) hydrogels by different techniques // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 25. P. 9510–9516.
<https://doi.org/10.1021/ma048418v>
12. *Wan W., Bannerman A.D., Yang L., Mak H.* Poly(vinyl alcohol) cryogels for biomedical applications // *Advances in Polymer Science*. 2014. V. 263. P. 283–321.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_8
13. *Teodorescu M., Bercea M., Morariu S.* Biomaterials of poly(vinyl alcohol) and natural polymers // *Polymer Reviews*. 2018. V. 58. № 2. P. 247–287.
<https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1403928>

14. *Kolosova O.Yu., Shaikhaliev A.I., Krasnov M.S., Bondar I.M., Sidorskii E.V., Sorokina E.V., Lozinsky V.I.* Cryostructuring of polymeric systems. 64. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-based cryogels loaded with antimicrobial drugs and assessment of the potential of such gel materials to perform as the gel implants for treatment of infected wounds // *Gels*. 2023. V. 9. № 2. P. 113.

<https://doi.org/10.3390/gels9020113>

15. *Górska A., Baran E., Knapik-Kowalczyk J., Szafraniec-Szczesny J., Paluch M., Kulinowski P., Mendyk A.* Physically cross-linked PVA hydrogels as potential wound dressings: How freezing conditions and formulation composition define cryogel structure and performance // *Pharmaceutics*. 2024. V. 16. № 11. P. 1388.

<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16111388>

16. *Khan M.M.R., Rumon M.H.* Synthesis of PVA-based hydrogels for biomedical applications: Recent trends and advances // *Gels*. 2025. V. 11. № 2. P. 88.

<https://doi.org/10.3390/gels11020088>

17. *Лозинский В.И., Вакула А.С., Зубов А.Л.* Применение криогелей поливинилового спирта в биотехнологии. IV. Обзор литературных данных // *Биотехнология*. 1992. Т. 4. С. 5–14. [*Lozinsky V.I., Vakula A.V., Zubov A.L.* Application of poly(vinyl alcohol) cryogels in biotechnology. IV. Literature data overview // *Soviet Biotechnology*. 1992. V. 4. P. 1–11]

18. *Lozinsky V.I., Plieva F.M.* Poly(vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization. 3. Overview of recent research and developments // *Enzyme Microbial Technology*. 1998. V. 23. № 3–4. P. 227–242.

[https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(98\)00036-2](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(98)00036-2)

19. *Lozinsky V.I., Galaev I.Y., Plieva F.M., Savina I.N., Jungvid H., Mattiasson B.* Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest // Trends in Biotechnology. 2003. V. 21. № 10. P. 445–451.
<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2003.08.002>
20. *Mattiasson B.* Cryogels for biotechnological applications // Advances in Polymer Science. 2014. V. 263. P. 245–281.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_7
21. *Lozinsky V.I.* Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40 years of studies performed in the A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems // Gels. 2020. V. 6. № 3. P. 29.
<https://doi.org/10.3390/gels6030029>
22. *Liang X., Zhong H.-J., Ding H., Yu B., Ma X., Liu X., Chong Ch.-M., He J.* Polyvinyl alcohol (PVA)-based hydrogels: Recent progress in fabrication, properties, and multifunctional applications // Polymers. 2024. V. 16. № 19. P. 2755.
<https://doi.org/10.3390/polym16192755>
23. *Алтунина Л.К., Фуфаева М.С., Филатов Д.А., Сваровская Л.И., Рождественский Е.А., Ган-Эрдене Т.* Изменение свойств почвы под влиянием криогеля // Почвоведение. 2014. № 5. С. 563–570. <https://doi.org/10.7868/s0032180x1401002x> [*Altunina L.K., Fufaeva M.S., Filatov D.A., Svarovskaya L.I., Rozhdestvenskii E.A., Gan-Erdene T.* Effect of cryogel on soil properties // Eurasian Soil Science. 2014. V. 47. P. 425–431. <https://doi.org/10.1134/S1064229314010025>]
24. *Baimenov A., Berillo D.A., Pouloupoulos S.G., Inglezakis V.J.* A review of cryogels synthesis, characterization and applications on the removal of heavy metals from aqueous solutions // Advances in Colloid and Interface Science. 2020. V. 276. P. 102088.

<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102088>

25. *Ma K., Chai C., Wu W., Qi P., Liu X., Hao J.* Hydrogels as the plant culture substrates: A review // *Carbohydrate Polymers*. 2023. V. 305. P. 120544.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120544>

26. *Vasiliev N.K., Pronk A.D.C., Shatalina I.N., Janssen F.H.M.E., Houben R.W.G.* A review on the development of reinforced ice for use as a building material in cold regions // *Cold Regions Science and Technology*. 2015. V. 115. P. 56–63.

<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2015.03.006>

27. *Kashlach E.S., Altunina L.K., Manzhai V.N., Fufaeva M.* Polyvinyl alcohol-based cryogels for the oil industry // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. V. 597. P. 012027.

<https://doi.org/10.1088/1757-899X/597/1/012027>

28. *Xie J., Yan M.-L., Yan J.-B.* Experimental study on PVA reinforced salt-water ice under uniaxial compression at arctic low temperatures // *Cold Regions Science and Technology*. 2023. V. 206. P. 103751.

<https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2022.103751>

29. *Mastrangelo R., Montis C., Bonelli N., Tempesti P., Baglioni P.* Surface cleaning of artworks: structure and dynamics of nanostructured fluids confined in a polymeric hydrogel networks // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. V. 19. P. 23762–23772.

<https://doi.org/10.1039/C7CP02662E>

30. *Casini A., Chelazzi D., Baglioni P.* Advanced methodologies for the cleaning of works of art // *Science China Technological Sciences*. 2023. V. 66. P. 2162–2182.

<https://doi.org/10.1007/s11431-022-2348-7>

31. *Bandelli D., Mastrangelo R., Poggi G., Chelazzi D., Baglioni P.* New sustainable polymers and oligomers for cultural heritage conservation // *Chemical Science*. 2024. V. 15. № 7. P. 2443.

<https://doi.org/10.1039/D3SC03909A>

32. *Yamaura K., Katoh H., Tanigami T., Matsuzawa S.* Gels of syndiotacticity-rich poly(vinyl alcohol)–water/dimethyl sulfoxide or –water/ethylene glycol solutions // *Journal of Applied Polymer Science*. 1987. V. 34. № 7. P. 2347–2354.

<https://doi.org/10.1002/app.1987.070340701>

33. *Watase M., Nishinari K.* Effect of the degree of saponification on the rheological and thermal properties of poly(vinyl alcohol) gels // *Makromolekulare Chemie*. 1989. V. 190. № 1. P. 155–163.

<https://doi.org/10.1002/macp.1989.021900117>

34. *Hyon S.H., Cha W.I., Ikada Y.* Preparation of transparent poly(vinyl alcohol) hydrogel // *Polymer Bulletin*. 1989. V. 22. P. 119–122.

<https://doi.org/10.1007/BF00255200>

35. *Trieu H., Qutubuddin S.* Poly(vinyl alcohol) hydrogels. 2. Effects of processing parameters on structure and properties // *Polymer*. 1995. V. 36. № 13. P. 2531–2539.

[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)91198-G](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)91198-G)

36. *Mori Y., Tokura H., Yoshikawa M.* Properties of hydrogels synthesized by freezing and thawing aqueous poly(vinyl alcohol) solutions and their applications // *Journal of Material Science*. 1997. V. 32. P. 491–496.

<https://doi.org/10.1023/A:1018586307534>

37. *Lozinsky V.I., Okay O.* Basic principles of cryotropic gelation // *Advances in Polymer Science*. 2014. V. 263. P. 49–101.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_2

38. *Kolosova O.Yu., Karelina, P.A., Vasil'ev V.G., Grinberg V.Ya., Kurochkin I. I., Kurochkin I.N., Lozinsky V.I.* Cryostructuring of polymeric systems. 58. Influence of the $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ -type amino acid additives on formation, properties, microstructure and drug release behaviour of poly(vinyl alcohol) cryogels // *Reactive and Functional Polymers*. 2021. V. 167. P. 105010.

<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105010>

39. *Колосова О.Ю., Рыжова А.С., Чернышев В.П., Лозинский В.И.* Изучение криоструктурирования полимерных систем. 65. Характер изменений физико-химических свойств криогелей поливинилового спирта, вызываемых действием водных растворов аминокислот общей формулы $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ // *Коллоидный журнал*. 2023. Т. 85. № 6. С. 748–761. <https://doi.org/10.31857/S0023291223600578> [*Kolosova O.Yu., Ryzhova A.S., Chernyshev V.P., Lozinsky V.I.* Study of cryostructuring of polymer systems. 65. Features of changes in physicochemical properties of poly(vinyl alcohol) cryogels caused by the action of aqueous solutions of amino acids of general formula $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. № 6. P. 930–942. <https://doi.org/10.1134/S1061933X23600781>]

40. *Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I.* Cryostructuring of polymeric systems. 36. Poly(vinyl alcohol) cryogels prepared from solutions of the polymer in water/low-molecular alcohol mixtures // *European Polymer Journal*. 2014. V. 53. P. 189–205. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.020>

41. *Lozinsky V.I., Domotenko L.V., Zubov A.L., Simenel I.A.* Study of cryostructuring of polymer systems. XII. Poly(vinyl alcohol) cryogels: influence of low-molecular electrolytes // *Journal of Applied Polymer Science*. 1996. V. 61. № 11. P. 1991–1998. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960912\)61:11<1991::AID-APP13>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960912)61:11<1991::AID-APP13>3.0.CO;2-2)

42. *Shaheen S.M., Ukai K., Dai L.X., Yamaura K.* Properties of hydrogels of atactic poly(vinyl alcohol)/NaCl/H₂O system and their application to drug release // *Polymer International*. 2002. V. 51. № 12. P. 1390–1397.

<https://doi.org/10.1002/pi.1061>

43. *Patachia S., Florea C., Freidrich C., Thomann Y.* Tailoring of poly(vinyl alcohol) cryogels properties by salts addition // *Express Polymer Letters*. 2009. V. 3. № 5. P. 320–331.

<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.40> (accessed on December 8, 2025).

44. *Лозинский В.И., Сахно Н.Г., Дамшкalin Л.Г., Бакеева И.В., Зубов В.П., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.* Изучение криоструктурирования полимерных систем. 31.

Влияние добавок хлоридов щелочных металлов на физико-химические свойства и морфологию криогелей поливинилового спирта // *Коллоидный журнал*. 2011. Т. 73. № 2.

С. 225–234. [*Lozinsky V.I., Sakhno N.G., Damshkalin L.G., Bakeeva I.V., Zubov V.P.,*

Kurochkin I.N., Kurochkin I.I. Study of cryostructuring of polymer systems: 31. Effect of

additives of alkali metal chlorides on physicochemical properties and morphology of poly(vinyl

alcohol) cryogels // *Colloid Journal*. 2011. V. 73 № 2. P. 234–243.

<https://doi.org/10.1134/S1061933X11020086>]

45. *Подорожко Е.А., Васильев В.Г., Васильев Н.К., Лозинский В.И.* Изучение криоструктурирования полимерных систем. 51. Совместное влияние пористых

целлюлозосодержащих дисперсных наполнителей и высаливающих электролитов на физико-химические свойства композитных криогелей поливинилового спирта //

Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 3. С. 326–337.

<https://doi.org/10.1134/S0023291219020125> [*Podorozhko E.A., Vasil'ev V.G., Vasiliev N.K.,*

Lozinsky V.I. A study of cryostructuring of polymer systems. 51. The combined influence of

porous cellulose-containing dispersed fillers and salting-out electrolytes on the physicochemical

properties of composite poly(vinyl alcohol) cryogels // Colloid Journal. 2019. V. 81. № 3. P. 261–271. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19020121>]

46. Введение в физическую химию формирования текстуры гетерогенных катализаторов (часть III). <https://vunivere.ru/work17671/page19?ysclid=mlqjsyz96120305516> (accessed on December 8, 2025).

47. *Kolosova O.Yu., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I., Lozinsky V.I.* Cryostructuring of poly-meric systems. 48. Influence of organic chaotropes and kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions // European Polymer Journal. 2018. V. 102. P. 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.010>

48. *Bandelli D., Adamo C., Poggi G., Chelazzi G., Baglioni P.* Organogels for the preservation of cultural heritage // Gels. 2025. V. 11. № 9. P. 715. <https://doi.org/10.3390/gels11090715>

49. *Лозинский В.И., Дамикалн Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.* Изучение криоструктурирования полимерных систем. 28. Физико-химические свойства и морфология криогелей поливинилового спирта, сформированных многократным замораживанием-оттаиванием // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 2. С. 212–222. [*Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I.* Study of Cryostructuring of polymer systems. 28. Physicochemical and morphological properties of poly(vinyl alcohol) cryogels formed via multiple freezing-thawing technique // Colloid Journal. 2008. V. 70. № 2. P. 189–198. <https://doi.org/10.1134/S1061933X08020117>]

50. Мочевина. <https://ru.ruwiki.ru/wiki/%D0%9C%D0%BE%D1%87%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D0%BD%D0%B0> (accessed on December 10, 2025).

51. Гуанидин гидрохлорид (Guanidinium chloride) в Казани.
<https://chemistrysale.ru/product/guanidin-gidrohlorid-guanidinium-chloride/#prod-spec>
(accessed on December 10, 2025).
52. Трегалоза.
<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D1%80%D0%B5%D0%B3%D0%B0%D0%BB%D0%BE%D0%B7%D0%B0> (accessed on December 10, 2025).
53. Гидроксипролин. <https://bigenc.ru/c/gidroksiprolin-b48317> (accessed on December 10, 2025).
54. *Tanaka T.* Gels // In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley. 1987. V. 7. P. 514–531.
55. *Шиц Л.А.* Гелеобразование // В кн.: Энциклопедия полимеров. Москва: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 594–596.
56. *Панков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров. Москва: Химия. 1974. 256 с.
57. *Роговина Л.З., Васильев В.Г.* Многообразие полимерных гелей и основные факторы, влияющие на свойства самих гелей и получаемых из них твердых полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2010. Т. 52. № 11. С. 1975–1987. [*Rogovina L.Z., Vasil'ev V.G.* Diversity of polymer gels and the main factors determining the properties of gels and related solid polymers // Polymer Science Series A. 2010. V. 52. № 11. P. 1171–1183. <https://doi.org/10.1134/S0965545X10110118>]
58. *Nishinari K., Watase M., Tanaka F.* Structure of junction zones in poly (vinyl alcohol) gels by rheological and thermal studies // Journal de Chimie Physique. 1996. V. 93. P. 880–886.
<https://doi.org/10.1051/jcp/1996930880>

59. *Kobayashi M., Ando I., Ishii T., Amiya S.* Structural and dynamical studies of poly(vinyl alcohol) gels by high-resolution solid-state ^{13}C NMR spectroscopy // *Journal of Molecular Structure*. 1998. V. 440. № 1–3. P. 155–164.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(97\)00238-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00238-X)
60. *Hassan C.M., Peppas N.A.* Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 7. P. 2472–2479.
<https://doi.org/10.1021/ma9907587>
61. *Lai S., Casu M., Saba G., Lai A., Husu I., Masci G., Crescenzi V.* Solid-state ^{13}C NMR study of poly(vinyl alcohol) gels // *Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*. 2002. V. 21. № 3–4. P. 187–196.
<https://doi.org/10.1006/snmr.2002.0059>
62. *Watase M., Nishinari K.* Rheological and DSC changes in poly(vinyl alcohol) gels induced by immersion in water // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1985. V. 23. № 9. P. 1803–1811.
<https://doi.org/10.1002/pol.1985.180230906>
63. *Nagura M., Hamano T., Ishikawa Y.* Structure of poly(vinyl alcohol) hydrogel prepared by repeated freezing and melting // *Polymer*. 1989. V. 30. P. 762–765.
64. *Hatakeyama T., Uno J., Yamada C., Kishi A., Hatakeyama H.* Gel-sol transition of poly(vinyl alcohol) hydrogels formed by freezing and thawing // *Thermochimica Acta*. 2005. V. 431. № 1–2. P. 144–148.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.062>
65. *Iijima M., Kosaka S., Hatakeyama T., Hatakeyama H.* Phase transition of poly(vinyl alcohol) hydrogel filled with micro-fibrillated cellulose // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. V. 123. P. 1809–1815.
<https://doi.org/10.1007/s10973-015-4725-7>

66. *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 // *Journal of Physical Chemistry*. 1954. V. 58. № 11. P. 992–995.

<https://doi.org/10.1021/j150521a013>

67. *Waresindo W.X., Luthfianti H.R., Priyanto A., Hapidin D.A., Edikresnha D., Aimon A.H., Suciati T., Khairurrijal K.* Freeze–thaw hydrogel fabrication method: basic principles, synthesis parameters, properties, and biomedical applications // *Materials Research Express*. 2023. V. 10. P. 024003.

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/acb98e>

68. *Фуфаева М.С., Алтунина Л.К.* Криогели для увеличения срока эксплуатации зимника // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»*. 2024. Т. 67. № 8. С. 29–35.

<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246708.13t>

69. *Лозинский В.И., Дамшкalin Л.Г., Шаскольский Б.Л., Бабушкина Т.А., Курочкин И.Н., Курочкин И.И.* Изучение криоструктурирования полимерных систем. 27. Физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта и особенности их морфологии // *Колоидный журнал*. 2007. Т. 69. № 6. С. 798–816. [*Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Shaskol'skii B.L., Babushkina T.A., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I.* Study of cryostructuring of polymer systems. Physicochemical properties of poly(vinyl alcohol) cryogels and features of their macroporous morphology. // *Colloid Journal*. 2007. V. 69. №6. P. 747–764.

<https://doi.org/10.1134/S1061933X07060117>

70. *Манжай В.Н., Савари-Завие М.Д., Фуфаева М.С.* Влияние pH среды раствора на реологические свойства криогелей // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2025. Т. 18. № 4. С. 533–543. [*Manzhay V.N., Savari-Zavie M.D.,*

Fufaeva M.S. The influence of pH of the solution on the rheological properties of cryogels // Journal Sibirain Fedederal University. Chemistry. 2025. V. 18. № 4. P. 533–543.]

71. *Gutierrez M.C., Aranz I., Ferrer M.L., del Monto F.* Production and properties of poly(vinyl alcohol) cryogels: Recent developments // In: Macroporous Polymers: Production, Properties and Biological/Biomedical Applications. Boca Raton: CRC Press. 2010. P. 83–115.
<https://doi.org/10.1201/9781420084627>

72. *Masri C., Chagnon G., Favier D.* Influence of processing parameters on the macroscopic mechanical behavior of PVA hydrogels // Materials Science and Engineering: C. 2017. V. 75. P. 769–776.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.045>

73. *Okay O.* Cryogelation reactions and cryogels: principles and challenges // Turkish Journal Chemistry. 2023. V. 47. № 5. P. 910–926.
<https://doi.org/10.55730/1300-0527.3586>

74. Фон Хиппель П.Х., Шлейх Т. Влияние нейтральных солей на структуру и конформационную стабильность макромолекул в растворе // В кн. Структура и стабильность биологических макромолекул. Москва: Мир. 1973. С. 320–480.

75. *Dai L.X., Ukai K., Shaheen S.M., Yamaura K.* Gelation of a new hydrogel system of *atactic*-poly(vinyl alcohol)/NaCl/H₂O // Polymer International. 2002. V. 51. № 8. P. 715–720.
<https://doi.org/10.1002/pi.951>

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Варианты введения растворимых добавок в матрицу криогелей ПВС: (I) внесение добавок в раствор полимера до криогенной обработки; (II) введение добавок в криогель методом насыщения.

Рис. 2. Относительное (%) изменение объема цилиндрических криогелей ПВС в результате их насыщения водными растворами разной концентрации хаотропов (а) и космотропов (б) (цифры над столбиками диаграмм соответствуют номерам образцов в Табл. 2).

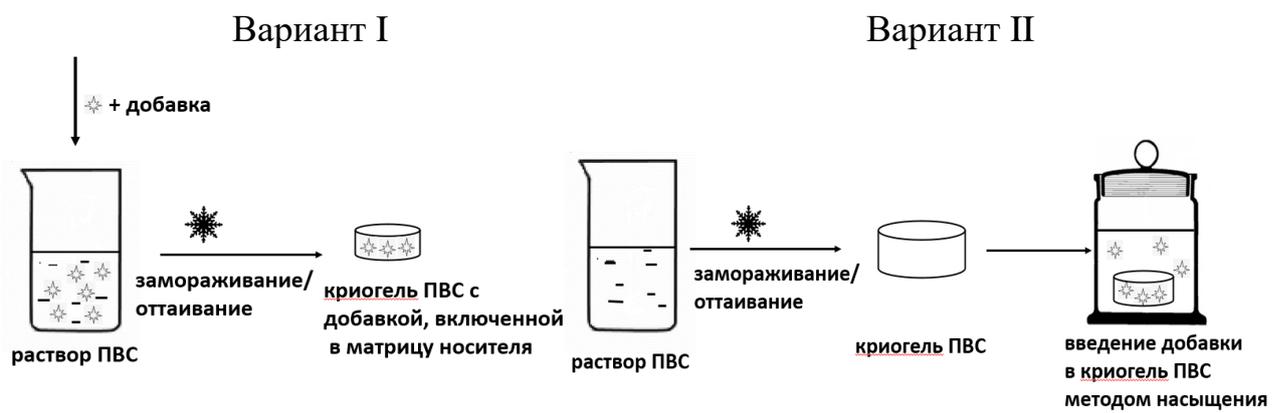


Рисунок 1. Колосова

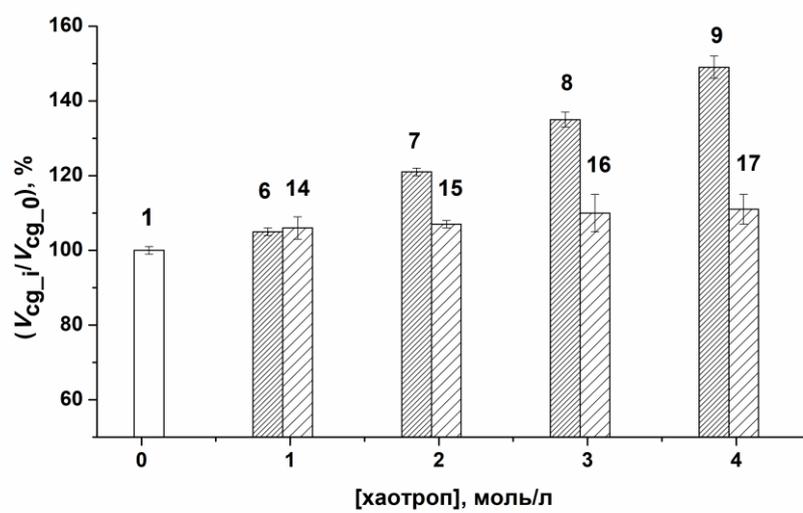


Рисунок 2а. Колосова

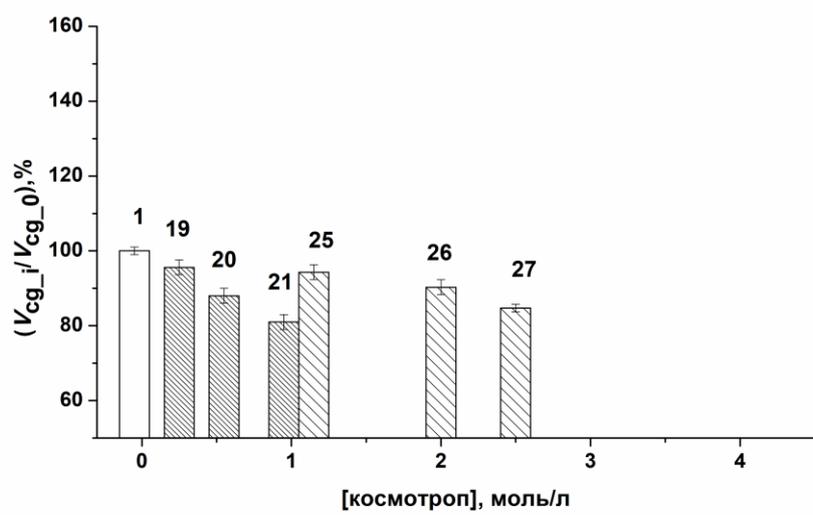


Рисунок 2б. Колосова