КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, Т. 88. № 4. С. 427–448

DOI: 10.31857/S0023291226040010 Оригинальная статья
УДК 541.64

Криоструктурирование полимерных систем. 73. Характер изменения физико-химических свойств криогелей поливинилового спирта в результате их инкубации в смесях воды с диметилсульфоксидом

Л.В. Баранникова[1], О.Ю. Колосова[1, *], И.А. Малышкина[2], В.Я. Гринберг[1], Н.В. Гринберг[1], Т.В. Бурова[1], В.И. Лозинский[1]

[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация*

[2]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Российская Федерация*

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

Аннотация. Замораживанием при −20°C в течение 12 ч растворов поливинилового спирта (ПВС) с концентрацией полимера 100 г/л в воде или в диметилсульфоксиде (ДМСО) и далее оттаиванием при нагревании образцов со скоростью 0.03°C/мин сформированы нековалентные криогели ПВС (КГПВС), которые затем инкубировались в среде смесей H_2O/ДМСО с разным их объемным соотношением. Методом диэлектрической спектрометрии определены значения диэлектрической проницаемости этих смешанных растворителей, характеризующей их полярность. Для обработанных такими смесями образцов КГПВС оценены изменения (по сравнению с исходными криогелями) объема, модуля упругости и теплофизические параметры их плавления. Показано, что в наибольшей степени сокращение объема (с параллельным возрастанием упругости и теплостойкости) было характерно для криогелей, проинкубированных в среде смешанного растворителя с соотношением ДМСО/H_2O = 66.4 : 33.6 (об. %), что отвечает составу оптимальному для существования нековалентных Н-связанных комплексов, включающих 1 молекулу диметилсульфоксида и 2 молекулы воды.

Ключевые слова: поливиниловый спирт (ПВС), растворы полимера в воде и диметилсульфоксиде, криотропное гелеобразование, криогели ПВС, влияние смесей растворителей, физико-химические свойства криогелей

Финансирование. Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2026-024 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.

Вклад авторов в публикацию. Планирование экспериментов — ЛВИ, КОЮ, ГВЯ, МИА; проведение экспериментов — БЛВ, КОЮ, ГНВ, БТВ, МИА; подготовка рукописи — БЛВ, КОЮ, ГВЯ, БТВ, МИА, ЛВИ; редактирование рукописи — ЛВИ, КОЮ, ГВЯ.

Благодарности. Авторы благодарят Курманову В.Е. (ИНЭОС РАН) за экспериментальное определение средне-вязкостной молекулярной массы использованного в работе полимера.

Ссылка для цитирования: Баранникова Л.В., Колосова О.Ю., Малышкина И.А., Гринберг В.Я., Гринберг Н.В., Бурова Т.В., Лозинский В.И. Криоструктурирование полимерных систем. 73. Характер изменения физико-химических свойств криогелей поливинилового спирта в результате их инкубации в смесях воды с диметилсульфоксидом. *Коллоидный журнал / Colloid Journal.* 2026. Т. 88. № 4. С. 427–448. https://doi.org/10.31857/S0023291226040010

© Баранникова Л.В., Колосова О.Ю., Малышкина И.А., Гринберг В.Я., Гринберг Н.В., Бурова Т.В., Лозинский В.И., 2026

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, vol. 88, no. 4, pp. 427–448

DOI: 10.31857/S0023291226040010 Original Article

Cryostructuring of Polymeric Systems. 73. Character of Variation of the Physicochemical Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Cryogels as a Result of Their Incubation in the Dimethylsulfoxide–Water Mixtures

L.V. Barannikova[1], O.Yu. Kolosova[1, *], I.A. Malyshkina[2], V.Ya. Grinberg[1], N.V. Grinberg[1], T.V. Burova[1], V.I. Lozinsky[1]

[1]A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Moscow, Russian Federation
[2]Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation
**E-mail: kolosova@ineos.ac.ru*

Abstract. Non-covalent PVA cryogels (PVACGs) were formed by freezing at −20°C for 12 h poly(vinyl alcohol) (PVA) solutions with a polymer concentration of 100 g/L in water or dimethyl sulfoxide (DMSO), followed by thawing while heating the samples at a rate of 0.03°C/min. These cryogels were then incubated in H_2O/DMSO mixtures with different volume ratios. Dielectric spectrometry was used to determine the dielectric permittivity of these mixed solvents, which characterizes their polarity. Changes (compared to the initial cryogels) in volume, elastic modulus, and thermophysical melting parameters were evaluated for PVACG samples treated with these mixtures. It was shown that the greatest degree of shrinkage (with a parallel increase in elasticity and heat endurance) was inherent in cryogels incubated in a mixed solvent medium with a ratio of DMSO/H_2O=66.4 : 33.6 (vol %), which corresponds to the optimal composition for the existence of non-covalent H-bonded complexes including 1 molecule of dimethyl sulfoxide and 2 molecules of water.

Keywords: poly(vinyl alcohol), polymer solutions in water and dimethyl sulfoxide, cryotropic gelation, solvation history, physicochemical properties of cryogels

Funding. This work was performed within the framework of the State order no. 075-03-2026-024 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Ethics declarations. This work does not contain any human or animal studies.

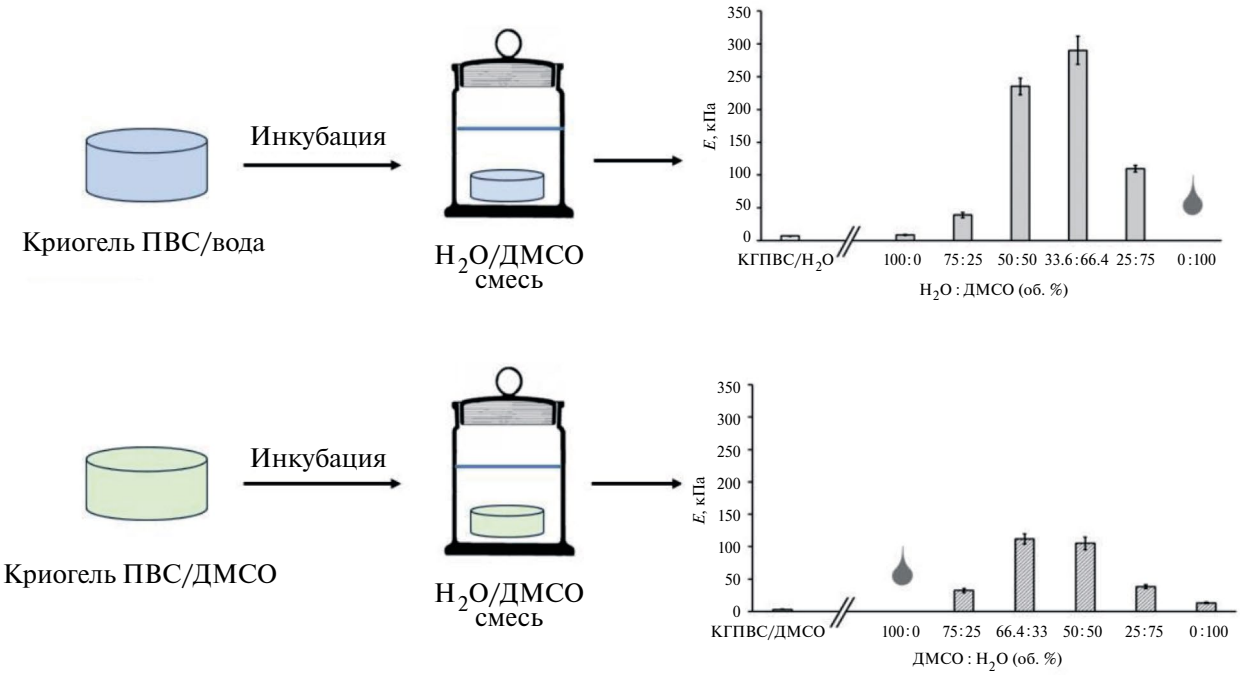
Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Planning of experiments — LVI, KOYu, GVYa, MIA; performing of experiments — BLV, KOYu, GNV, BTV, MIA; writing the manuscript — BLV, BTV, MIA, LVI; editing the manuscript — LVI, KOYu, GVYa.

Acknowledgments. The authors thank V.E. Kurmanova (INEOS RAS) for the experimental determination of the average viscosity molecular weight of the polymer used in the work.

For Citation: Barannikova L.V., Kolosova O.Yu., Malyshkina I.A., Grinberg V.Ya., Grinberg N.V., Burova T.V., Lozinsky V.I. Cryostructuring of Polymeric Systems. 73. Character of Variation of the Physicochemical Properties of Poly(vinyl alcohol) Cryogels as a Result of Their Incubation in the Dimethylsulfoxide-Water Mixtures. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal.* 2026;88(4):427–448. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226040010

© Barannikova L.V., Kolosova O.Yu., Malyshkina I.A., Grinberg V.Ya., Grinberg N.V., Burova T.V., Lozinsky V.I., 2026



ВВЕДЕНИЕ

Физические (т. е. нековалентные) полимерные гели, образующиеся в результате последовательного замораживания концентрированных растворов высоко деацилированного поливинилового спирта (ПВС), их выдерживания в замороженном состоянии и затем оттаивания, представляют значительный научный и практический интерес [1–7]. В целом, гелевые материалы, формирование которых происходит именно в замороженной среде, получили название криогели [8–13], в данном случае – криогели ПВС (сокращенно КГПВС), и такие гели в последние 2–3 десятилетия все более широко стали применяться при решении прикладных задач медицины [3, 6, 7, 10, 14–19], биотехнологии [3, 7, 10, 15, 20–23], экологии [24–26], строительной инженерии [27–29] и даже в качестве гелевых носителей средств, используемых для реставрации художественных произведений [30–32].

Наиболее часто для формирования криогелей ПВС применяют его водные растворы [1–7, 10, 15, 33], а также растворы этого полимера в диметилсульфоксиде (ДМСО) [3, 10, 15, 33–36]. Замораживание исходного раствора ПВС обычно осуществляют при температурах не ниже, чем на 10–40°C от точки кристаллизации чистого растворителя (вода: 0°C; ДМСО: +18.4°C [37]), когда наряду с твердой фазой закристаллизованного растворителя, который далее выполняет функцию порогена для формируемого криогеля [2–5, 38], в системе еще остается небольшой объем так называемой незамерзшей жидкой микрофазы (НЖМФ) [3, 39–41], в которой концентрируется ПВС, и где собственно и протекает криотропное гелеобразование [3, 42–44]. Его движущей силой является водородное связывание ОН-групп соседних цепей ПВС [2–4, 45–47], в итоге приводящее к образованию зон микрокристалличности, которые служат узлами пространственной надмолекулярной сетки в полученных после оттаивания криогелях [3, 4, 48–51].

Физико-химические свойства и макропористая морфология криогелей ПВС зависят от многих факторов, включая как характеристики самого полимера (его молекулярной массы, степени деацилирования, тактичности цепей) [3, 38, 52, 53], так и режимы криогенной обработки исходного раствора ПВС (скорость охлаждения при замораживании и его температура, продолжительность выдерживания образцов в замороженном состоянии, скорость нагревания замороженной системы в ходе оттаивания, а также число циклов замораживания–оттаивания) [1–7, 9, 38, 42, 48, 49, 54–57].

Еще одним фактором, способным оказывать заметное влияние на свойства и микроструктуру соответствующих образцов КГПВС, является наличие в системе некоторых растворимых добавок, если определенное количество таковых внесено в исходный ПВС-содержащий раствор до его криогенной обработки. При этом одни добавки могут затем промотировать образование криогелей ПВС и, как следствие, способствовать повышению их упругости и теплостойкости, а другие, напротив, оказывают негативное влияние на физико-химические характеристики КГПВС. К первому типу таких веществ относятся космотропные агенты [58], благоприятствующие водородному связыванию ПВС–ПВС [59–63], а также электролиты, проявляющие умеренное

высаливающее действие на ПВС в его растворах [64–67]. Соответственно, второй тип вышеуказанных добавок – это хаотропные агенты [58], ингибирующие образование Н-связей между гидроксильными группировками соседних цепей данного полимера [61, 64], или же амфифильные вещества (как, например, аминокислоты общей формулы $H_2N(CH_2)_nCOOH$ [68]), в своих молекулах содержащие гидрофобные участки, способные взаимодействовать с полиметиленовым остовом ПВС, тем самым стерически препятствуя необходимому для гелеобразования эффективному сближению соседних цепей полимера.

Поэтому состав жидкой среды, где исходно растворен полимерный гелеобразователь, является существенным фактором для процессов формирования различных полимерных криогелей, естественно и физических криогелей ПВС в том числе [3, 4]. Особенно это важно, когда речь идет не о растворах с невысоким содержанием тех или иных низкомолекулярных добавок типа упоминавшихся выше солей, сахаров и др. [35, 58–68], а о гомогенных, т. е. без жидкофазного расслоения, смесях совместимых, но разных растворителей [36, 52, 69]. С одной стороны, для формирования криогелей ПВС на основе таких систем возникают трудности в отношении их замораживания при умеренных отрицательных температурах, как, например, в случае смесей тех же воды и ДМСО, обладающих хорошо известными криопротекторными свойствами [70, 71]. С другой стороны, базирующиеся на КГПВС гелевые носители, содержащие смешанные растворители, представляют прикладной интерес, например, в качестве средств для реставрационной расчистки произведений художественного искусства [30, 72]. Поэтому требуется альтернативный подход к приготовлению криогелей ПВС, которые не удается сформировать напрямую, т. е. просто замораживанием–оттаиванием исходных ПВС-содержащих растворов со «смешанным составом» исходного растворителя полимера.

Одним из вариантов таких подходов может быть двухстадийная схема, предусматривающая сначала формирование криогеля ПВС в среде индивидуального кристаллизующегося растворителя, в частности, или воды, или ДМСО, а затем насыщение такой гелевой матрицы бикомпонентным или даже многокомпонентным раствором, совместимым с КГПВС. Вполне очевидно, что эта вторая стадия данной схемы должна влиять на физико-химические характеристики криогелей, в частности, на их осмотические свойства, т. е. степень набухания трехмерной полимерной сетки, а также на упругость и теплостойкость образцов КГПВС в зависимости от композиции используемой смеси растворителей. В этой связи, целью настоящей работы как раз и являлось проверка возможности применения такой двухэтапной методики для получения криогелей состава ПВС–ДМСО-вода с последующим изучением влияния вариантов насыщения гелевой матрицы смесью растворителей, т. е. их влияния на физико-химические свойства и микроструктуру получающихся в результате образцов КГПВС. В этих исследованиях в качестве модельных жидких систем на стадии насыщения ими криогелей были использованы смеси с разным объемным соотношением воды и диметилсульфоксида, поскольку по отдельности они являются термодинамически хорошими растворителями для высоко деацилированных марок поливинилового спирта [73].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе без дополнительной очистки использовали поливиниловый спирт марки 17/99 (Dadao Chemicals Co., Ltd., Китай) со средне-вязкостной молекулярной массой 96 кДа и степенью деацетилирования 99%, а также диметилсульфоксид (х.ч., Компонент Реактив, Россия). При приготовлении H_2O-содержащих растворов применяли деионизированную воду.

Для растворения ПВС его сухой порошок диспергировали в расчетном объеме воды или ДМСО в таком количестве, чтобы концентрация полимера была 100 г/л. Суспензию нагревали 1 ч на кипящей водяной бане при перемешивании до полного растворения ПВС. Образцы взвешивали до и после нагревания, а фракцию испарившегося растворителя компенсировали. Приготовленные таким образом растворы для удаления из них пузырьков воздуха обрабатывали ультразвуком в течение 20 мин при комнатной температуре в ультразвуковой ванне UNITRA (Unitra, Польша).

Криогели ПВС формировали в разборных дуралюминовых цилиндрических контейнерах (внутренний диаметр 15 мм, высота 10 мм), куда разливали водные или ДМСО-растворы полимера, далее контейнеры помещали в камеру прецизионного программируемого криостата FP32HP (Julabo, Германия), где образцы замораживали и инкубировали в течение 12 ч при –20°C, а затем оттаивали нагреванием до +20°C со скоростью 0.03°C/мин, задаваемой микропроцессором криостата.

Изучение влияния обработки смешанными растворителями на свойства криогелей ПВС, сформированных замораживанием–оттаиванием водных или ДМСО-растворов данного полимера, проводили, используя насыщенные смесями вода/ДМСО цилиндрические КГПВС, схема приготовления которых приведена на рис. 1.

В этих экспериментах «отправными точками» и, соответственно, образцами сравнения были криогели состава H_2O/ПВС (**I**, рис. 1) и ДМСО/ПВС (**II**, рис. 1) с одинаковой (100 г/л) концентрацией полимера в исходных растворах сопоставляемых образцов. Далее каждый цилиндрический криогель инкубировали с периодическим перемешиванием в течение 48 ч при комнатной температуре в стеклянном бюксе с пятикратным избытком смешанного растворителя с процентным соотношением в нем объемов H_2O и ДМСО, равном либо 75 : 25 (**I-a** и **II-d**, рис. 1), либо 50 : 50 (**I-b** и **II-c**, рис. 1), либо 66.4 : 33.6 (**I-c** и **II-b**, рис. 1), либо 25 : 75 (**I-d** и **II-a**, рис. 1). Жидкую фазу заменяли один раз на свежую порцию через первые 24 ч инкубации.

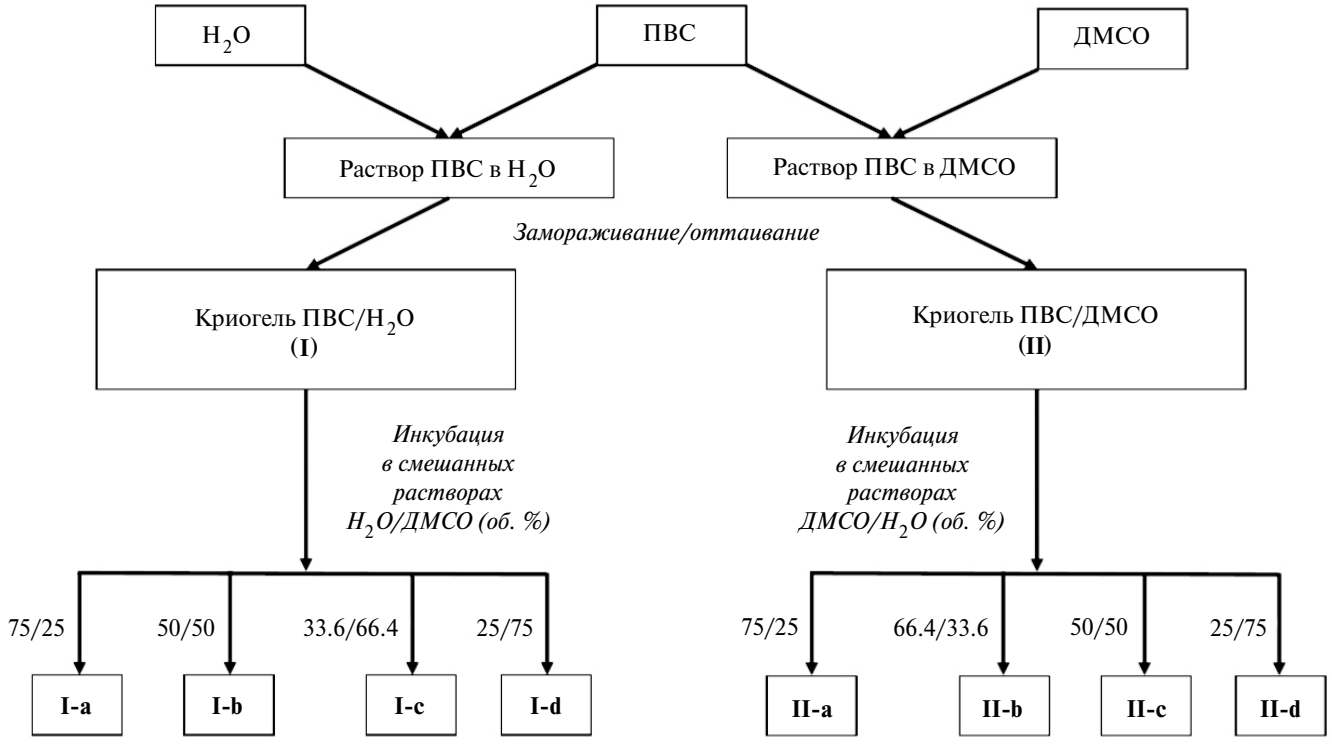


Рис. 1. Схема приготовления образцов КГПВС для изучения влияния их сольватационной истории на изменение физико-химических характеристик криогелей, проинкубированных в смесях воды с диметилсульфоксидом разного соотношения этих растворителей
Fig. 1. Scheme for the preparation of cryogels samples for studying the influence of their solvation history on the change in the physicochemical characteristics of cryogels incubated in mixtures of water with dimethyl sulfoxide of different ratios of these solvents

Полярность смешанных растворителей, использовавшихся для инкубации образцов КГПВС, оценивали по значениям их диэлектрической проницаемости (ε). Измерения проводили на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS Concept 40 (Novocontrol Technologies GmbH & Co., Германия) с использованием измерительной ячейки объемом 1140.4 мкл, оснащенной плоскопараллельными электродами из нержавеющей стали. Спектры действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ε'(*f*) регистрировали при комнатной температуре в диапазоне частот от 10^1 до 10^7 Гц. Значение диэлектрической проницаемости определяли по величине ε' на плато частотной зависимости, предшествующем низкочастотному росту [74]. Точность определения диэлектрической проницаемости составляла 3%.

Геометрические размеры (диаметр и высоту) образцов КГПВС измеряли с помощью штангенциркуля, после чего рассчитывали их объем (*V*) по формуле цилиндра.

Значения модуля Юнга (*E*) образцов полученных в работе криогелей определяли согласно известной методике [38, 61, 62, 68] с помощью автоматического анализатора текстуры TA-Plus (Lloyd Instruments, Великобритания) в режиме одноосного сжатия по линейному участку зависимости напряжения от деформации при скорости приложения нагрузки 0.2 мм/мин до степени деформации 30%.

Температуру плавления (T_f – fusion temperature) изучаемых образцов КГПВС измеряли в соответствии с методикой, опубликованной ранее [56]. С этой целью цилиндрический криогель помещали в пластиковую пробирку, после чего на верхней поверхности гелевого образца скальпелем наносили надрез, куда вставляли металлический шарик диаметром 3.5 мм. Пробирку герметизировали, погружали в водяную баню, где. нагревали со скоростью 0.4 ± 0.1°C/мин. Температуру, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на дно пробирки, принимали за значение T_f образца.

Значения величин *V*, *E* и T_f измеряли для трех параллельных образцов; образцы готовили в 3–5 независимых экспериментах, а полученные результаты усредняли.

Исследования термодинамических свойств криогелей ПВС проводили методом высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии (ВЧ-ДСК). При подготовке образцов КГПВС для калориметрических измерений гелевый материал сначала

разрезали на мелкие кусочки, их переносили в пробирку, которую помещали в ледяную баню и измельчали до состояния мелкодисперсной суспензии с помощью коллоидной мельницы Ultra-Turrax T8 (IKA, США). Измельчение проводили 3 раза циклами по 30 сек с перерывом в 3 мин. В результате получалась достаточно однородная и стабильная суспензия гелевых частиц. Далее такую суспензию центрифугировали при 5000 об/мин в течение 10 мин на центрифуге 70Р-72 (Hitachi, Япония), надосадочную жидкость удаляли и заменяли таким же объемом смешанного (H_2O/ДМСО) растворителя. Систему инкубировали в течение 20 ч при 4°С. Затем центрифугирование, промывку и инкубацию повторяли еще 3 раза. Суспензию выдерживали в смешанном растворителе в течение нескольких суток (от 6 до 24) для определения времени достижения равновесия. По данным ДСК равновесие процесса замены растворителя достигалось за первые 24 ч инкубации. Концентрацию ПВС в такой суспензии определяли по массе сухого остатка после высушивания образца при 105°С в течение 24 ч.

Калориметрические измерения проводили с помощью дифференциального адиабатического сканирующего микрокалориметра ДАСМ-4 («Биоприбор», РФ) в диапазоне температур 10–110°С при скорости нагрева 1.1 К·мин$^{-1}$ и избыточном давлении 0.25 МПа. Первичную обработку данных калориметрии выполняли с использованием программного обеспечения NAIRTA 2.0 (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова). Парциальные функции удельной теплоемкости были преобразованы в функции избыточной теплоемкости ($\overline{c}_p^E(T)$) стандартным методом [75], что позволяло определить параметры плавления криогеля: температуру (T_m) и энтальпию ($\Delta_m h$) плавления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Варианты получения криогелей ПВС в зависимости от типа используемого для их формирования исходного растворителя и состава смешанного растворителя для последующего замещения исходного

Как отмечено во введении этой статьи, наиболее часто криогели ПВС формируют из растворов данного полимера в воде [1–7, 10, 15, 33] и ДМСО [3, 10, 15, 33–36]. При этом образцы состава H_2O/ПВС (**I**, рис. 1) заметно более упругие и теплостойкие по сравнению с криогелями состава ДМСО/ПВС (**II**, рис. 1) с той же исходной концентрацией гелеобразующего полимера [35]. Это обусловлено тем, что ДМСО является более термодинамически хорошим растворителем для ПВС, чем вода [73], и поэтому полимерные цепи в криогелях **II** (рис. 1) сильнее сольватированы, а узлы трехмерной сетки, т. е. зоны микрокристалличности, менее упорядочены. При изменении полярности дисперсионной среды на основе смесей H_2O/ДМСО сродство растворителя к полимеру будет изменяться. В частности, ранее было показано [36], что если образцы КГПВС, сформированные из ДМСО-растворов полимера, промывать водой, то наблюдается уменьшение объема гелевого материала, поскольку имеет место ухудшение термодинамического качества растворителя в объеме геля. Если, к тому же, принять во внимание известный феномен [76–78] образования нековалентных Н-связанных комплексов 1 молекулы ДМСО и 2 молекул воды (рис. 2а) в их смесях, что отвечает объемному соотношению этих растворителей примерно 66.4% к 33.6%, то можно было предположить нелинейный (т. е. неаддитивный) характер зависимости полярности таких смесей от соотношения H_2O/ДМСО, а значит и их сродства к ПВС. Поэтому нами были определены значения диэлектрической проницаемости (ε) следующих жидкостей с объемным (в %) соотношением их компонентов, т. е. диметилсульфоксида и воды: 100 : 0, 75 : 25, 50 : 50, 66.4 : 33.6, 25 : 75 и 0 : 100 (рис. 2б).

Как известно [79], информацию о взаимодействии компонентов любой бинарной системы, полученной на основании зависимости любой физико-химической характеристики системы от ее состава, принято сводить к вычислению избыточной функции состояния системы. В общем виде эта процедура описывается уравнением:

$$f^E(\varphi_2) = f(\varphi_2) - \left[f_1^\circ(1 - \varphi_2) + f_2^\circ\varphi_2 \right],$$

где $f^E(\varphi_2)$ – избыточная функция состава; $f(\varphi_2)$ – экспериментальная функция состава; f_1° – значение функции состава для чистого компонента 1; f_2° – значение функции состава для чистого компонента 2; φ_2 – объемная доля компонента 2. Мы применили эту процедуру к полученной экспериментальной зависимости диэлектрической проницаемости системы ДМСО/H_2O от объемного содержания ДМСО и таким образом получили зависимость избыточной диэлектрической проницаемости этой системы от ее состава (рис. 2в). Этот график свидетельствует, что максимум на такой зависимости как раз и отвечает соотношению оптимальному для образования обсуждавшихся выше нековалентных молекулярных 1 : 2 комплексов ДМСО/H_2O. В этой связи вполне можно было ожидать, что влияние на физико-химические свойства криогелей ПВС сольватационных эффектов при инкубации гелевых образцов в таких смешанных растворителях в наибольшей мере будет проявляться в случае состава смесей именно в области существования подобных комплексов.

Влияние состава смешанного растворителя на осмотические характеристики криогелей ПВС

Простым и наглядным индикатором того влияния, которое переход от «первичного» (**I** и **II**, рис. 1) состава растворителя в образцах КГПВС к «вторичному» составу (**Ia**-**Id** и **IIa**-**IId**, рис. 1) оказывает на свойства таких гелевых матриц, может служить изменение объема криогелей. В частности, сравнение геометрических параметров соответствующих образцов позволило выявить интересные особенности осмотического поведения изучаемых КГПВС, обусловленные

различиями как природы первичного растворителя, так и соотношением воды и ДМСО во вторичной среде. Результаты этих экспериментов суммированы в виде диаграмм рис. 3, где по оси ординат приведено процентное отношение объемов вторичного (V_i) и первичного (V_0) криогелей, сформированных, соответственно, или из водных растворов ПВС (рис. 3а), или из ДМСО-растворов полимера (рис. 3б). Ось абсцисс на этих диаграммах отображает состав вторичных сред в виде процентного отношения в них объемов воды и диметилсульфоксида.

Прежде всего, нужно отметить, что первичные водные КГПВС (**I**, рис. 1) при замещении в них H_2O на 100% ДМСО сильно набухали и затем постепенно растворялись (значок капли, рис. 3а), тем самым делая невозможным измерение объема таких образцов. Если же растворитель в криогелях, сформированных из водного раствора ПВС (**I**, рис. 1), мы замещали смесями H_2O/ДМСО с соотношением компонентов от 75 : 25 до 25 : 75 об. %, то значения V_i/V_0 понижались, т. е. объем цилиндрических криогелей уменьшался, а зависимость такого снижения от состава смешанного растворителя имела вогнутый колоколообразный характер (рис. 3а) с минимум для состава смеси 33.6 об. % H_2O+66.4 об. % ДМСО, т. е. в области, оптимальной для образования комплексов 2 молекул воды и 1 молекулы ДМСО (рис. 2а), обсуждавшихся в предыдущем разделе. С точки зрения представлений о сродстве растворителя к ПВС этот результат, скорее всего, свидетельствует, что в данном случае подобное сродство было самым низким по сравнению с другими смесями воды и ДМСО. В отношении природы взаимодействия смешанного растворителя с сольватируемыми им ОН-группами ПВС в составе криогеля понятно, что чем меньше в среде присутствует молекул H_2O и ДМСО, не задействованных на их комплексообразование между собой, тем меньше в системе имеется «вакансий» для взаимодействий ПВС–растворитель, т. е. сродство последнего к полимеру будет ниже. Отсюда и наибольшее сокращение объема соответствующих криогелей при насыщении их матрицы именно такой смесью (**I-c**, рис. 1).

Когда аналогичная серия экспериментов по замене растворителя была проведена с криогелями ПВС, сформированными из раствора полимера в ДМСО (**II**, рис. 1), то в целом вогнутый колоколообразный характер зависимости значений V_i/V_0 от соотношения теперь уже ДМСО/H_2O замещающей среды и область минимума на этой зависимости сохранялись (рис. 3б). Однако образцы КГПВС, проинкубированные в смешанном растворителе состава 75 об. % ДМСО+25 об. % H_2O (**II-a**, рис. 1), не уменьшались в объеме, а набухали дополнительно примерно на 20% при сопоставлении с образцами сравнения, в этом случае, с криогелями состава ПВС/ДМСО (**II**, рис. 1). В результате оказалось, что, несмотря на введение в ДМСО этого количества воды, т. е. менее термодинамически хорошего для ПВС растворителя, трехмерная сетка его криогеля набухала в большей степени, чем в случае ПВС/ДМСО-криогеля.

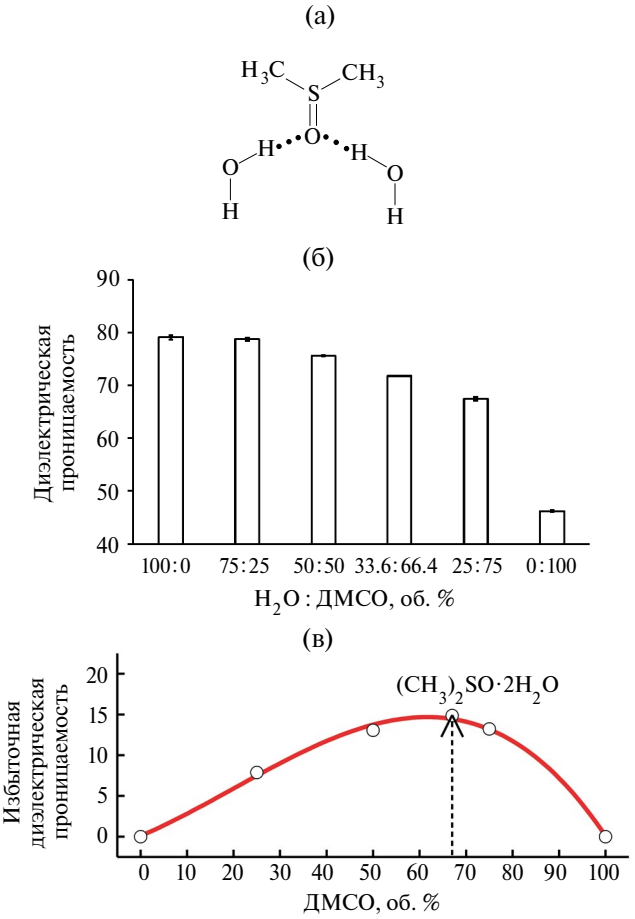


Рис. 2. (а) Структурная формула молекулярного комплекса ДМСО/H_2O (1:2) [76–78]; (б) диэлектрическая проницаемость системы ДМСО/H_2O в зависимости от ее состава; (в) избыточная диэлектрическая проницаемость системы ДМСО/H_2O в зависимости от ее состава (стрелкой отмечен состав системы, отвечающий стехиометрии 1:2 молекулярного комплекса ДМСО с водой)
Fig. 2. (а) Structural formula of the molecular complex DMSO/H_2O (1:2) [76–78]; (б) dielectric constant of the DMSO/H_2O system depending on its composition; (в) excessive dielectric constant of the DMSO/H_2O system depending on its composition (the arrow indicates the composition of the system corresponding to the 1:2 stoichiometry of the molecular complex of DMSO with water)

Причина этого эффекта пока недостаточно ясна и требует дополнительного изучения.

Зависимость физико-механических и теплофизических характеристик криогелей ПВС от их инкубации в среде смешанных растворителей

Сокращение объема или, напротив, разбухание обсуждаемых здесь криогелей ПВС в результате их инкубации в среде смесей воды и ДМСО (рис. 3) приводило также к заметным изменениям физико-механических характеристик соответствующих образцов КГПВС, в частности, их модуля упругости (рис. 4).

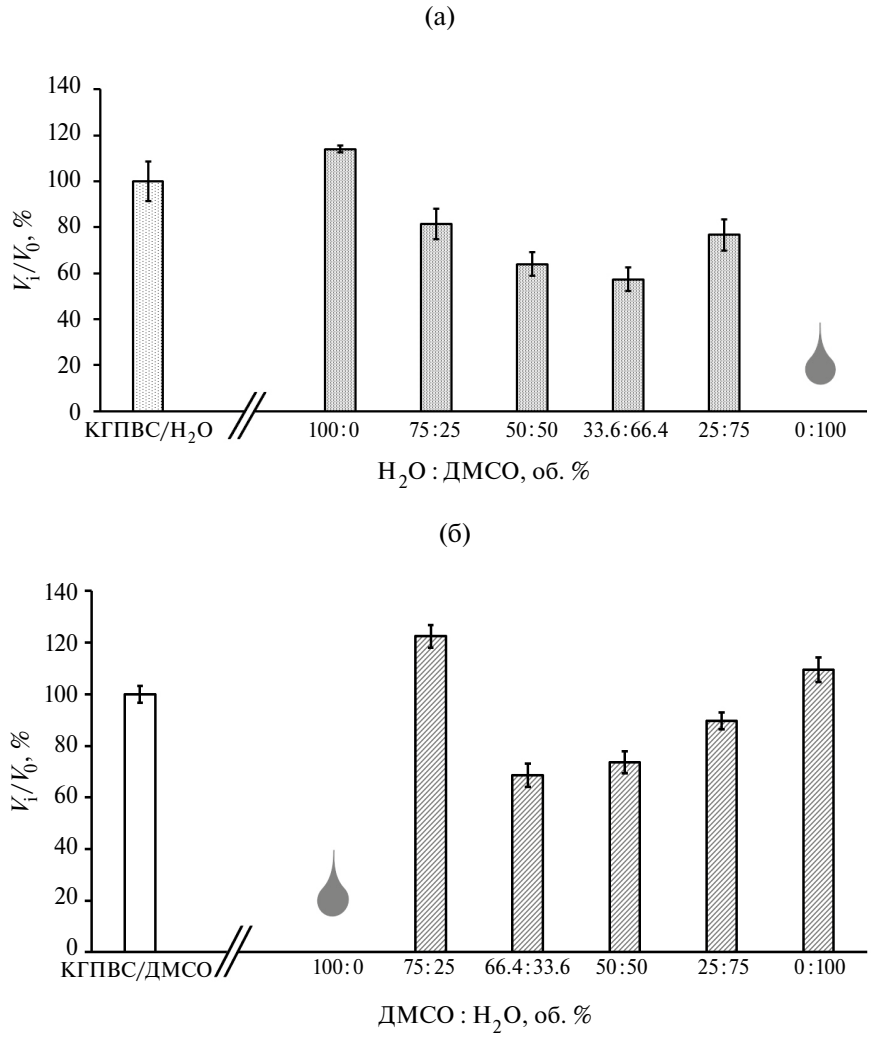


Рис. 3. Относительное изменение объема криогелей ПВС в результате их инкубации в смешанных растворителях с разным объемным соотношением H_2O : ДМСО. (а) Значения V_i/V_0 образцов КГПВС, сформированных из водных растворов полимера, в зависимости от состава смеси растворителей при инкубации криогелей. (б) Значения V_i/V_0 образцов КГПВС, сформированных из растворов полимера в ДМСО, в зависимости от состава смеси растворителей при инкубации криогелей

Fig. 3. Variations for the relative volume of PVA cryogels as a result of their incubation in mixed solvents with different H_2O : DMSO volume ratios. (a) V_i/V_0 values of PVACG samples formed originating from the aqueous polymer solutions, depending on the solvent mixture composition during incubation of cryogels. (б) V_i/V_0 values of PVACG samples formed originating from the polymer solutions in DMSO, depending on the solvent mixture composition during incubation of cryogels

Криогели ПВС, изначально сформированные из растворов с одинаковой (100 г/л) концентрацией полимера в воде (**I**, рис. 1) и ДМСО (**II**, рис. 1), заметно различались по своим физико-механическим показателям (значения их модуля упругости были, соответственно, 7.2 ± 0.6 и 3.0 ± 0.2 кПа), и эта тенденция сохранялась также для образцов, проинкубированных в смесях данных растворителей. Поэтому ось ординат диаграмм (а) и (б) на рис. 4 приведена в одинаковом масштабе для наглядности сравнения значений E криогелей, инкубировавшихся в одинаковых по составу смесях ДМСО/вода.

Полученные в этих экспериментах данные показали насколько сильно 40–50-процентное уменьшение объема (рис. 3) образцов КГПВС **I-b**, **I-c** и **II-b**, **II-c** (рис. 1), проинкубированных в смесях ДМСО–вода состава 50 : 50 и 66.4 : 33.6 (об. %), приводила к повышению жесткости указанных криогелей (рис. 4). В частности, модуль упругости образцов ПВС/H_2O (**I**, рис. 1) возрастал в 32.6–40.3. раз от 7.2 ± 0.6 кПа до, соответственно, 235 ± 13 и 290 ± 22 кПа (рис. 4а). В случае криогелей ПВС/ДМСО (**II**, рис. 1) после их обработки теми же смешанными растворителями значения модуля Юнга повышались от 3.0 ± 0.2 кПа до, соответственно, 105 ± 10 и 112 ± 8 кПа (рис. 4б), т. е. в 35–37.3 раз. Столь существенные изменения упругости таких криогелей обусловлены, во-первых, вызываемым уменьшением объема геля пропорциональным

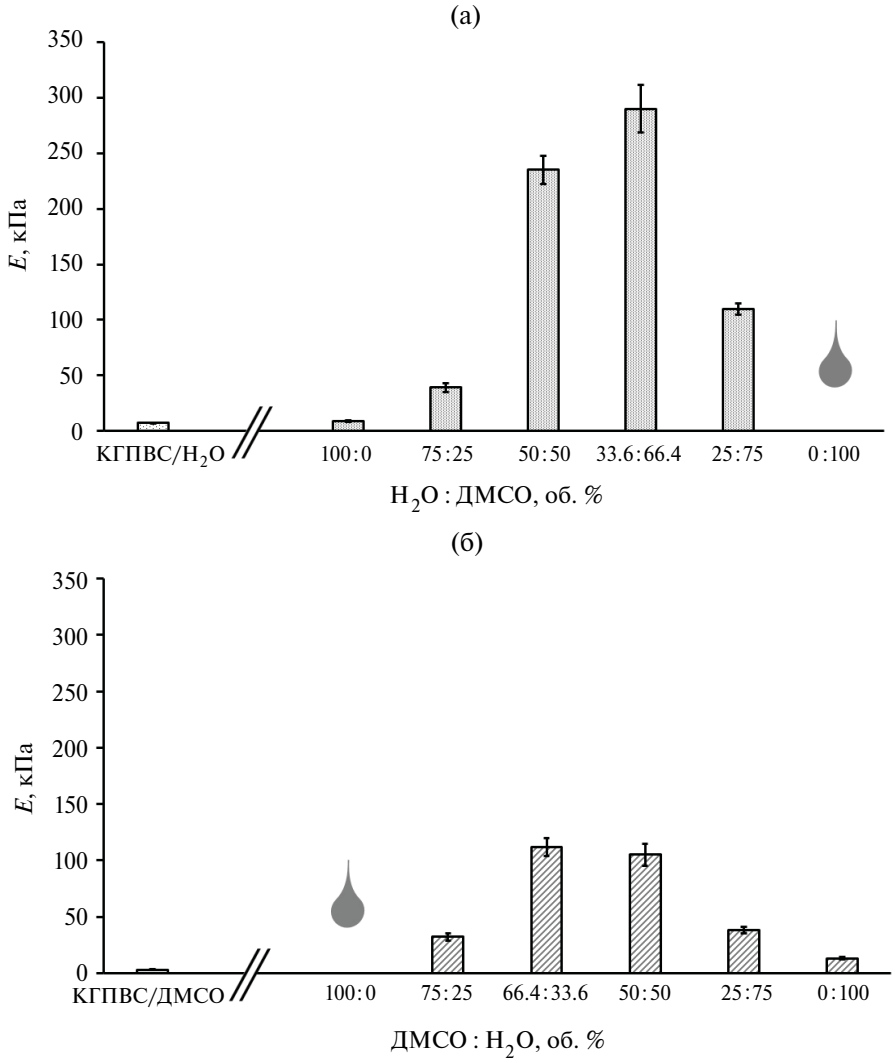


Рис. 4. Значения модуля Юнга (*E*) образцов КГПВС после инкубации их в смеси растворителей различного состава. (а) Значения *E* для сформированных из водных растворов полимера образцов КГПВС, в зависимости от состава смеси растворителей при инкубации криогелей. (б) Значения *E* для сформированных из растворов полимера в ДМСО образцов КГПВС в зависимости от состава смеси растворителей при инкубации криогелей
Fig. 4. The values of Young's modulus (*E*) for the PVACG samples after their incubation in solvent mixtures of varying compositions. (a) The values of *E* for the PVACG samples formed originating from the aqueous polymer solutions, depending on the solvent mixture composition during incubation of cryogels. (б) The values of *E* for the PVACG samples formed originating from the DMSO polymer solutions, depending on the solvent mixture composition during incubation of cryogels

повышением в нем концентрации полимера [3, 4, 38, 49, 80] и, во-вторых, возможностью образования дополнительных межмолекулярных водородных связей ПВС–ПВС вследствие пространственного сближения цепей при снижении набухаемости полимерной сетки гелевой матрицы. Характерно, что эффекты повышения значений *E* в наибольшей степени проявлялись для криогелей ПВС, сформированных и из водного, и из ДМСО-раствора полимера (образцы КГПВС **I** и **II** типов (рис. 1) соответственно), после обработки криогелей смесью ДМСО/H_2O именно состава 66.4 : 33.6 (об. %) (рис. 4), оптимального для образования нековалентных 1 : 2 комплексов молекул этих растворителей (рис. 2а), но, тем самым, существенно понижающего сродство такого смешанного растворителя по отношению к ПВС. При других соотношениях ДМСО и H_2O в среде для инкубации образцов КГПВС, упругость криогелей обоих типов после такой обработки была заметно ниже (рис. 4а, б).

Замещение воды или диметилсульфоксида в криогелях, соответственно, **I** или **II** типов (рис. 1) на смешанные растворители с разным объемным соотношением их компонентов, наряду с изменениями объема (рис. 3) и упругости (рис. 4) гелевых образцов,

также влияло и на теплофизические свойства таких КГПВС, в частности, на их теплостойкость, в данном случае, на значения температуры плавления (T_f) обсуждаемых криогелей (рис. 5).

На качественном уровне характер изменения значений модуля упругости (рис. 4) и теплостойкости (рис. 6) образцов КГПВС в зависимости от состава среды, где они инкубировались, был аналогичным, т. е. более высокомодульные криогели плавились при более высоких температурах. При этом, именно КГПВС, сформированные как из водного раствора полимера (**I**, рис. 1), так и образцы, приготовленные криогенной обработкой раствора ПВС в ДМСО (**II**, рис. 1), после обработки смесью ДМСО/H_2O состава 66.4 : 33.6 (об. %), т. е. гелевые матрицы **I-c** и **II-b** (рис. 1), в результате приобретали самую высокую теплостойкость. Температуры их плавления составляли, соответственно, 93.8 ± 0.4 и 92.0±0.9°C (рис. 5) по сравнению со значениями T_f, равными 70.1 ± 0.4 и 40.0 ± 1.0°C (рис. 5) для «исходных» криогелей **I** и **II** типов (рис. 1). Такая существенная разница в теплостойкости физических (нековалентных) гелей вообще [81, 82] и криогелей ПВС, в частности [2–4, 45–47], узлы пространственной сетки которых поддерживаются за счет нековалентных водородных связей, вполне очевидно свидетельствует о значительном повышении количества межмолекулярных Н-связей, индуцируемом инкубацией образцов КГПВС в среде смесей с разным соотношением воды и диметилсульфоксида. И чем ниже сродство смешанного растворителя к ПВС, особенно в области образования молекулярных 2 : 1 комплексов вода–ДМСО (рис. 2а), тем сильнее происходит сокращение объема криогелей (рис. 3) и выше их модуль упругости (рис. 4), а также теплостойкость (рис. 5).

Влияние на кооперативную микроструктуру криогелей ПВС их инкубации в среде смешанных растворителей

Для выяснения механизмов влияния сольватационной предыстории на описанные выше механические свойства КГПВС представляло интерес получить информацию о микроструктуре криогелей, проинкубированных в среде различных по составу смесей ДМСО–вода. Поскольку ПВС полукристаллический полимер [73], одним из показателей состояния трехмерной микроструктуры его криогелей является степень их кристалличности [49–51], т. к. узлы сетки образованы микрокристаллитами. Как известно, энергетика плавления гелей полукристаллических полимеров коррелирует со степенью кристалличности узлов сетки геля [51, 83]. Поэтому суспензии КГПВС были исследованы методом высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии. Диспергирование криогелей проводилось при строго комнатной температуре с постоянным ее контролем, т. е. гораздо ниже температуры плавления кристаллической фазы криогелей. Механическое воздействие на образец для его измельчения с помощью устройства типа обычной лабораторной мешалки с верхним электроприводом (см. Экспериментальную часть) принципиально не могло вызвать разрушение областей кристаллической структуры образца. Это воздействие просто разрушало сплошность макроструктуры геля. В результате макроскопический образец геля превращался в тонкую суспензию гелевых частиц в иммерсионной жидкости. Для калориметрического исследования в качестве примеров были взяты образцы КГПВС, сформированные из растворов полимера в воде и в ДМСО, а затем проинкубированные в смешанном растворителем ДМСО/H_2O состава 50 : 50 об. %. Следует заметить, что продолжительность инкубации криогелей в данном смешанном растворителе в пределах от 6 до 24 сут не влияла существенно на данные калориметрии. Термограммы плавления криогелей приведены на рис. 6.

Плавление криогеля, приготовленного и затем суспендированного в воде, представляла собой низкокооперативный, практически вырожденный, переход (*1*, рис. 6). В свою очередь, на термограмме такого же криогеля, но проинкубированного в смешанном растворителе, имелся масштабный пик плавления при ~70°C (*2*, рис. 6). Сходный по величине и положению пик плавления наблюдался и для криогеля, сформированного из ДМСО-раствора полимера, а затем проинкубированного в смешанном растворителе (*3*, рис. 6). Значения термодинамических параметров плавления исследованных образцов КГПВС приведены в табл. 1.

Температура перехода около 70°C характеризует плавление кристаллических областей надмолекулярной сетки криогеля, в то время как переход в области 60°C относится к узлам сетки, имеющим вырожденную кристаллическую структуру [83]. В свою очередь, криогель, проинкубированный просто в воде, плавился при 60.9°C с очень низкой энтальпией – 2.6 Дж/г, что отражает существенно аморфную структуру такого «водного» КГПВС, тогда как криогели, выдержанные в смеси ДМСО/вода, плавились выше 70°C и с высокой энтальпией ~40 Дж/г независимо от того, в среде какого растворителя они были сформированы. Это указывает на развитую микрокристаллическую структуру сетки таких криогелей, очевидно приобретенную при смене хорошего для ПВС растворителя (вода или ДМСО) на плохой (смесь ДМСО/вода с составом, близким к оптимальному для эффективного взаимодействия этих двух компонентов смешанного растворителя). Оказалось, что после инкубации в плохом для ПВС растворителе ДМСО/вода калориметрические параметры плавления криогелей, предварительно полученных в воде и в ДМСО, сближаются по величине (табл. 1). Таким образом, можно заключить, что на этапе инкубации образцов КГПВС в смешанных растворителях степень кристалличности микроструктур в таких криогелях значительно возрастает, приближаясь к постоянному пределу, определяемому степенью кристалличности исходного полимера в твердом состоянии. Согласно работе [84] равновесная степень кристалличности чистого ПВС в твердом состоянии равна 27 ± 4%. В этом

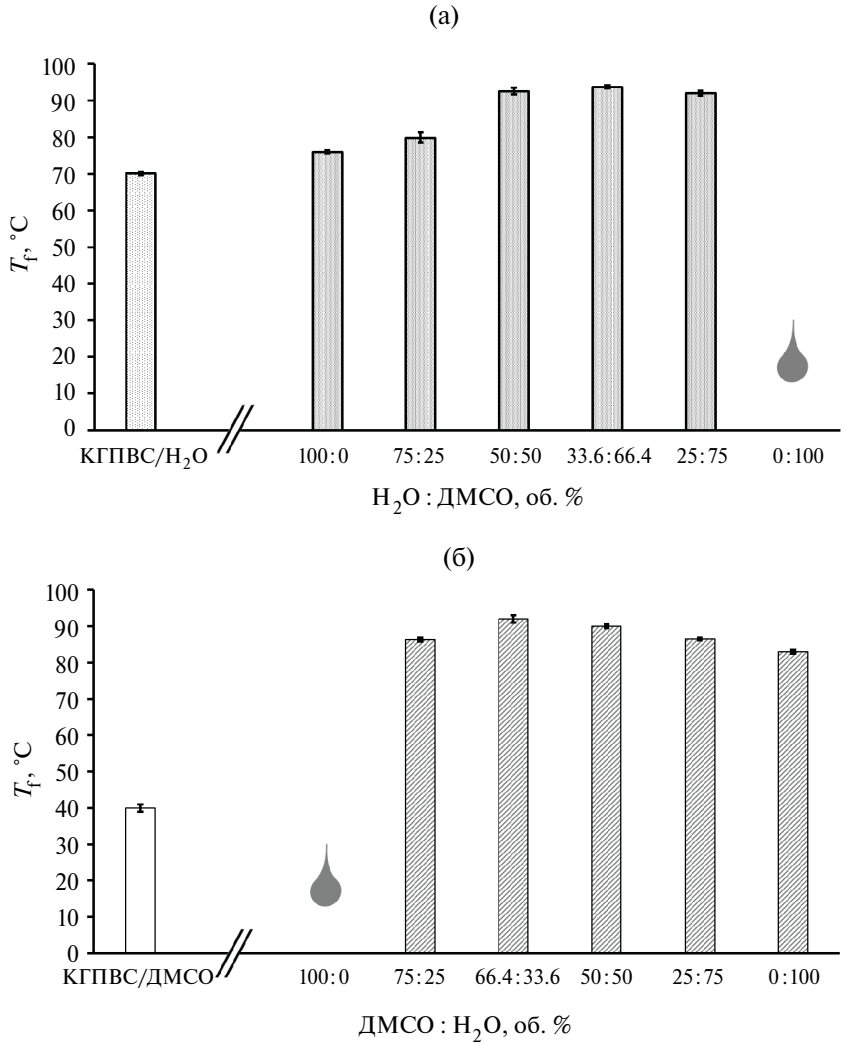


Рис. 5. Влияние сольватационной истории экспозиции криогелей ПВС в среде смешанных растворителей на температуру плавления (T_f) образцов КГПВС. (а) Значения T_f для криогелей **I** типа, сформированных из водного раствора полимера и далее проинкубированных в смесях с разным соотношением воды и ДМСО. (б) Значения T_f для криогелей **II** типа, сформированных из раствора полимера в диметилсульфоксиде и далее проинкубированных в смесях с разным соотношением ДМСО и воды

Fig. 5. The effect of the solvation history of PVA cryogels exposed to mixed solvents on the melting point (T_f) of PVACG samples. (a) The values of T_f for the type **I** cryogels formed originating from the aqueous polymer solution and then incubated in mixtures with different water-to-DMSO ratios. (б) The values of T_f for the type **II** cryogels formed originating from the polymer solution in dimethyl sulfoxide and then incubated in mixtures with different DMSO-to-water ratios

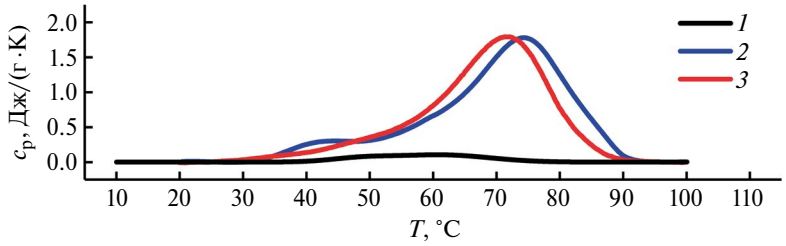


Рис. 6. Функции избыточной теплоемкости КГПВС, сформированных в воде (*1*, *2*) и в ДМСО (*3*), а затем проинкубированных в течение 6 дней в воде (*1*) или в смеси ДМСО/H_2O состава 50 : 50 (об. %) (*2*, *3*)

Fig. 6. The functions of excessive heat capacity for the PVACG formed in water (*1*, *2*) and DMSO (*3*) and then incubated for 6 days in water (*1*) or in a 50 : 50 (vol %) DMSO/H_2O mixture (*2*, *3*)

Таблица 1. Калориметрические параметры плавления образцов КГПВС
Table 1. Calorimetric parameters of melting of PVACG samples

КГПВС	Растворитель ПВС при формировании криогеля	Инкубационная среда	T_m, °C[а]	$\Delta_m h$, Дж/г[б]
1	H_2O	H_2O	60.9 ± 1.5	2.6 ± 0.8
2	H_2O	ДМСО/H_2O 50 : 50 (об. %)	73.1 ± 0.7	46.3 ± 4.1
3	ДМСО	ДМСО/H_2O 50 : 50 (об. %)	71.3 ± 0.5	39.3 ± 3.7

[а]Температура плавления образца криогеля.
[б]Энтальпия плавления.

исследовании детально рассмотрены все проблемы определения степени кристалличности ПВС по данным сканирующей калориметрии, связанные с разложением полимера при нагревании до высоких температур. Указанное значение степени кристалличности было получено авторами методом сверхбыстрой сканирующей калориметрии, позволяющей свести к минимум разложение полимера в ходе эксперимента.

Эти особенности механизма структурирования подобных криогелей, наряду с варьированием условий процессов замораживания–оттаивания [1–7], открывают перспективы для регулирования функциональных свойств получаемых образцов КГПВС соответствующим выбором среды их последующего инкубирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физические криогели на основе поливинилового спирта, образующиеся в результате замораживания концентрированных растворов данного полимера, далее их инкубации в замороженном состоянии и последующего оттаивания, представляют существенный научный и прикладной интерес. Поэтому необходимо иметь информацию о возможных изменениях физико-химических характеристик соответствующих криогелей при воздействии внешних факторов, например свойств жидкой среды, когда таковая присутствует в окружающей полимерный материал системе во время его эксплуатации.

В данной работе проведено исследование влияния на осмотические, физико-механические и теплофизические свойства криогелей ПВС, сформированных из 100 г/л растворов полимера в воде и диметилсульфоксиде, которое на такие гели оказывала их инкубация в смесях воды с диметилсульфоксидом. Показано, что соотношение этих растворителей в таких смесях имеет принципиальное значение в отношении изменения характеристик соответствующих криогелей. В наиболее существенной степени указанные эффекты проявлялись, когда гелевые образцы инкубировали в смесях ДМСО/H_2O состава 66.4 : 33.6 об. %, отвечающему оптимуму образования 1 : 2 молекулярных комплексов этих жидкостей. Объем соответствующих криогелей в этом случае сокращался в наибольшей степени, а их упругость и теплостойкость значительно возрастали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 南部 昌生 [Масао Намбу]. ゴム状高含水ポリ (ビニルアルコール) ゲル [Резиноподобный гель на основе поли(винилового спирта)]. 高分子論文集 [*Сборник статей по полимерам*]. 1990. Т. 47. № 9. С. 695–703. (На яп. яз.) https://doi.org/10.1295/koron.47.695
2. Peppas N.A., Stauffer S.R. Reinforced uncrosslinked poly(vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes: a short review. *J. Control. Release*. 1991. Vol. 16. no. 3. Pp. 305–310. https://doi.org/10.1016/0168-3659(91)90007-Z
3. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта. *Успехи химии*. 1998. Т. 67. № 7. С. 641–655. 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. *Adv. Polym. Sci*. 2000. Vol. 153. Pp. 37–65. https://doi.org/10.1007/3-540-46414-X_2
5. Gutiérrez M.C., Aranaz I., Ferrer M.L. et al. Production and properties of poly(vinyl alcohol) cryogels: Recent developments. In: Mattiasson B., Kumar A., Galeaev I.Yu. (eds.). *Macroporous Polymers: Production, Properties and Biological/Biomedical Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2009. Pp. 83–115. https://doi.org/10.1201/9781420084627
6. Adelnia H., Ensandoost R., Moonshi S.S. et al. Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future. *Eur. Polym. J*. 2022. Vol. 164. P. 110974. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110974
7. Xiaoxu Liang, Hai-Jing Zhong, Hongyao Ding et al. Polyvinyl alcohol (PVA)-based hydrogels: Recent progress in fabrication, properties, and multifunctional applications. *Polymers*. 2024. Vol. 16. no. 19. P. 2755. https://doi.org/10.3390/polym16192755
8. Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Korotaeva G.F. et al. Study of cryostructurization of polymer systems. III. Cryostructurization in organic media. *Colloid Polym. Sci*. 1984. Vol. 262. no. 8. Pp. 617–622. https://doi.org/10.1007/BF01452452
9. Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhalovsky S.V. Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterization. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2013. Vol. 187–188. Pp. 1–46. https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.11.001
10. Lozinsky V.I. A brief history of polymeric cryogels. *Adv. Polym. Sci*. 2014. Vol. 263. Pp. 1–48. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_1
11. Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymer systems. 50. Cryogels and cryotropic gel-formation: Terms and definitions. *Gels*. 2018. Vol. 4. no. 3. P. 77. https://doi.org/10.3390/gels4030077
12. Okay O. Cryogelation reactions and cryogels: principles and challenges. *Turk. J. Chem*. 2023. Vol. 47. no. 5. Pp. 910–926. https://doi.org/10.55730/1300-0527.3586
13. Holkar K., Kaixiang Zhang, Mishra Tiwari R. et al. Emerging trends in cryogelation: key factors influencing cryotropic gelation processes. *J. Polym. Eng*. 2025. Vol. 45. no. 7. Pp. 576–596. https://doi.org/10.1515/polyeng-2025-0046
14. Wan Waiken, Bannerman A.D., Yang Lifang et al. Poly(vinyl alcohol) cryogels for biomedical applications. *Adv. Polym. Sci*. 2014. Vol. 263. Pp. 283–321. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_8
15. 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. Vol. 6. no. 3. P. 29. https://doi.org/10.3390/gels6030029
16. Bercea M. Recent advances in poly(vinyl alcohol)-based hydrogels. *Polymers*. 2024. Vol. 16. no. 14. P. 2921. https://doi.org/10.3390/polym16142021
17. Федорова К.О., Шайхалиев А.И., Краснов М.С. и др. Антибактериальные криогелевые материалы для ран. Часть 1. *Стоматология для всех*. 2024. № 1. С. 37–43. https://doi.org/10.35556/idr-2024-1(106)37-43
18. Khan M.M.R., Rumon M.H. Synthesis of PVA-based hydrogels for biomedical applications: Recent trends and advances. *Gels*. 2025. Vol. 11. no. 2. P. 88. https://doi.org/10.3390/gels11020088
19. Vogt I., Volk M., Kulzer E.-L. et al. Microwave-assisted optimization of polyvinyl alcohol cryogel (PVA-C) manufacturing for MRI phantom production. *Bioengineering*. 2025. Vol. 12. no. 2. P. 171. https://doi.org/10.3390/bioengineering12020171
20. Lozinsky V.I., Galaev I.Y., Plieva F.M. et al. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnol*. 2003. Vol. 21. no. 10. Pp. 445–451. https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2003.08.002
21. Stanescu M.D., Fogorasi M., Gavrilas S. et al. New potential biocatalysts by laccase immobilization in PVA cryogel type carrier. *Appl. Biochem. Biotechnol*. 2010. Vol. 160. no. 7. Pp. 1947–1954. https://doi.org/10.1007/s12010-009-8755-0
22. Mattiasson B. Cryogels for biotechnological applications. *Adv. Polym. Sci*. 2014. Vol. 263. Pp. 245–281. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_7

23. Berillo D., Turganova M., Baimakhanova B.B. et al. An overview of microorganisms immobilized in a gel structure for the production of precursors, antibiotics, and valuable products. *Gels*. 2024. Vol. 10. no. 10. P. 646. https://doi.org/10.3390/gels10100646

24. Алтунина Л.К., Фуфаева М.С., Филатов Д.А. и др. Применение криогеля для стабилизации почв, подверженных дефляции. *Криосфера земли*. 2013. Т. XVII. № 3. С. 83–88.

25. Алтунина Л.К., Фуфаева М.С., Филатов Д.А. и др. Изменение свойств почвы под влиянием криогеля. *Почвоведение*. 2014. № 5. С. 563–570. https://doi.org/10.7868/s0032180x1401002x

26. Baimenov A., Berillo D.A., Poulopoulos S.G. et al. A review of cryogels synthesis, characterization and applications on the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2020. Vol. 276. P. 102088. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102088

27. Vasiliev N.K., Pronk A.D.C., Shatalina I.N. et al. A review on the development of reinforced ice for use as a building material in cold regions. *Cold Reg. Sci. Technol*. 2015. Vol. 115. Pp. 56–63. https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2015.03.006

28. Jian Xie, Ming-Liang Yan, Jia-Bao Yan. Experimental study on PVA reinforced salt-water ice under uniaxial compression at arctic low temperatures. *Cold Reg. Sci. Technol.* 2023. Vol. 206. P. 103751. https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2022.103751

29. 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

30. Casini A., Chelazzi D., Baglioni P. Advanced methodologies for the cleaning of works of art. *Sci. China Technol. Sci*. 2023. Vol. 66. Pp. 2162–2182. https://doi.org/10.1007/s11431-022-2348-7

31. Bandelli D., Mastrangelo R., Poggi G. et al. New sustainable polymers and oligomers for cultural heritage conservation. *Chem. Sci.* 2024. Vol. 15. no. 7. P. 2443. https://doi.org/10.1039/D3SC03909A

32. Mastrangelo R., Guaragnone T., Casini A. et al. "Twin-chain" hydrogels with tailored porosity, surface roughness, and cleaning capabilities. *Langmuir*. 2025. Vol. 41. no. 16. Pp. 10238–10249. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c05381

33. Рогожин С.В., Лозинский В.И., Вайнерман Е.С. и др. Нековалентное криоструктурирование в полимерных системах. *Доклады АН СССР*. 1984. Т. 278. № 1. С. 129–133.

34. Hyon S.H., Cha W.I., Ikada Y. Preparation of transparent poly(vinyl alcohol) hydrogel. *Polym. Bull*. 1989. Vol. 22. Pp. 119–122. https://doi.org/10.1007/BF00255200

35. Лозинский В.И., Леонова И.М., Иванов Р.В. и др. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 46. Физико-химические 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. https://doi.org/10.7868/S0023291217060088

36. Мичуров Д.А., Колосова О.Ю., Лозинский В.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 66. Свойства и микроструктура криогелей поливинилового спирта, сформированных в замороженном диметилсульфоксиде с добавками мочевины и далее гидратированных замещением органической среды на воду. *Коллоидный журнал*. 2023. Т. 85. № 6. С. 768–780. https://doi.org/10.31857/S0023291223600669

37. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография*. Москва: Мир, 1976.

38. Лозинский В.И., Дамшкалн Л.Г., Шаскольский Б.Л. и др. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 27. Физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта и особенности их морфологии. *Колоидный журнал*. 2007. Т. 69. № 6. С. 798–816.

39. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Реакции в многокомпонентных замороженных системах. *Успехи химии*. 1976. Т. 45. № 5. С. 391–408. https://doi.org/10.1070/RC1976v045n05ABEH002644

40. Gusev D.G., Lozinsky V.I., Vainerman E.S. et al. Study of the frozen water-poly(vinyl alcohol) system by ^{2}H and ^{13}C NMR spectroscopy. *Magn. Reson. Chem*. 1990. Vol. 28. no. 7. Pp. 651–655. https://doi.org/10.1002/mrc.1260280717

41. Mikhalev O.I., Serpinski M., Lozinsky V.I. et al. Method for determination of liquid microphase volume: application to the investigation of frozen H_2O-poly(vinyl alcohol) system. *CryoLetters*. 1991. Vol. 12. no. 4. Pp. 197–206.
42. Домотенко Л.В., Лозинский В.И., Вайнерман Е.С. и др. Влияние режимов замораживания водных растворов поливинилового спирта и условий размораживания образцов на свойства получающихся при этом криогелей. *Высокомолекулекулярные соединения. Серия А*. 1988. Т. 30. № 8. С. 1661–1666.
43. Lozinsky V.I., Okay O. Basic principles of cryotropic gelation. *Adv. Polym. Sci*. 2014. Vol. 263. Pp. 49–101. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_2
44. De Rosa C., Auriemma F., Di Girolamo R. Kinetic analysis of cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol)/water solutions by small-angle neutron scattering. *Adv. Polym. Sci*. 2014. Vol. 263. Pp. 159–197. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_4
45. Nishinari K., Watase M., Tanaka F. Structure of junction zones in poly (vinyl alcohol) gels by rheological and thermal studies. *J. Chim. Phys*. 1996. Vol. 93. Pp. 880–886. https://doi.org/10.1051/jcp/1996930880
46. Masuda K., Horii F. CP/MAS ^{13}C NMR analyses of the chain conformation and hydrogen bonding for frozen poly(vinyl alcohol) solutions. *Macromolecules*. 1998. Vol. 31. no. 17. Pp. 5810–5817. https://doi.org/10.1021/ma9801265
47. Kobayashi M., Ando I., Ishii T. et al. Structural and dynamical studies of poly(vinyl alcohol) gels by high-resolution solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *J. Mol. Struct.* 1998. Vol. 440. nos. 1–3. Pp. 155–164. https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00238-X
48. Yokoyama F., Masada I., Shimamura K. et al. Morphology and structure of highly elastic poly(vinyl alcohol) hydrogel prepared by repeated freezing-and-melting. *Colloid Polym. Sci*. 1986. Vol. 264. no. 7. Pp. 595–601. https://doi.org/10.1007/BF01412597
49. Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels. *Macromolecules*. 2000. Vol. 33. no. 7. Pp. 2472–2479. https://doi.org/10.1021/ma9907587
50. Ricciardi R., Auriemma F., Rosa C.D. et al. X-ray diffraction analysis of poly(vinyl alcohol) hydrogels obtained by freezing and thawing techniques. *Macromolecules*. 2004. Vol. 37. no. 5. Pp. 1921–1927. https://doi.org/10.1021/ma035663q
51. Ricciardi R., Auriemma F., Gaillet C. et al. Investigation of the crystallinity of freeze/thaw poly(vinyl alcohol) hydrogels by different techniques. *Macromolecules*. 2004. Vol. 37. no. 25. Pp. 9510–9516. https://doi.org/10.1021/ma048418v
52. Yamaura K., Katoh H., Tanigami T. et al. Gels of syndiotacticity-rich poly(vinyl alcohol)–water/dimethyl sulfoxide or –water/ethylene glycol solutions. *J. Appl. Polym. Sci*. 1987. Vol. 34. no. 7. Pp. 2347–2354. https://doi.org/10.1002/app.1987.070340701
53. Watase M., Nishinari K. Effect of the degree of saponification on the rheological and thermal properties of poly(vinyl alcohol) gels. *Makromol. Chem*. 1989. Vol. 190. no. 1. Pp. 155–163. https://doi.org/10.1002/macp.1989.021900117
54. Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Domotenko L.V. et al. Study of cryostructurization of polymer systems. VII. Structure formation under freezing of poly(vinyl alcohol) aqueous solutions. *Colloid Polym. Sci*. 1986. Vol. 264. no. 1. Pp. 19–24. https://doi.org/10.1007/BF01410304
55. Trieu H., Qutubuddin S. Poly(vinyl alcohol) hydrogels. 2. Effects of processing parameters on structure and properties. *Polymer*. 1995. Vol. 36. no. 13. Pp. 2531–2539. https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)91198-G
56. Лозинский В.И., Дамшкалн Л.Г., Курочкин И.Н. и др. 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.
57. Лозинский В.И., Дамшкалн Л.Г., Курочкин И.Н. и др. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 33. Влияние скорости охлаждения водных растворов поливинилового спирта при их замораживании на физико-химические свойства и пористую морфологию криогелей, получающихся после оттаивания. *Коллоидный журнал*. 2012. Т. 74. № 3. С. 343–352.
58. Введение в физическую химию формирования текстуры гетерогенных катализаторов (часть III). URL: https://vunivere.ru/work17671/page19?ysclid=mm36vkaf78926060658 (дата обращения: 15.01.2026)
59. Lozinsky V.I., Solodova E.V., Zubov A.L. et al. Study of cryostructuration of polymer systems. XI. The formation of PVA cryogels by freezing-thawing the polymer aqueous solutions containing additives of some polyols. *J. Appl. Polym. Sci*. 1995. Vol. 58. no. 1. Pp. 171–177. https://doi.org/10.1002/app.1995.070580119

60. Yamaura K., Mitsuishi M., Fukuda M. et al. Effect of addition of saccharose on gelation of aqueous poly(viny1 alcohol) solutions. *J. Appl. Polym. Sci*. 1995. Vol. 56. no. 6. Pp. 653–659. https://doi.org/10.1002/app.1995.070560602

61. Kolosova O.Yu., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I. et al. Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic chaotropes and kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions. *Eur. Polym. J*. 2018. Vol. 102. Pp. 169–177. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.010

62. Lozinsky V.I., Kolosova O.Yu., Michurov D.A. et al. Cryostructuring of polymeric systems. 49. Unexpected "kosmotropic-like" impact of organic chaotropes on the PVA freeze-thaw-induced gelation in DMSO. *Gels*. 2018. Vol. 4. no. 4. P. 81. https://doi.org/10.3390/gels4040081

63. Jumin Yang, Cristian V., Anjie Dong et al. A facile strategy to achieve synergistic multiple hydrogen bonding interactions for constructing robust hydrogels with self-healing capability, shape transformation and actuation function. *Macromol. Chem. Phys*. 2021. Vol. 222. no. 6. P. 2000429. https://doi.org/10.1002/macp.202000429

64. Lozinsky V.I., Domotenko L.V., Zubov A.L. et al. Study of cryostructuration of polymer systems. XII. Poly(vinyl alcohol) cryogels: influence of low-molecular electrolytes. *J. Appl. Polym. Sci*. 1996. Vol. 61. no. 11. Pp. 1991–1998. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960912)61:11<1991::AID-APP13>3.0.CO;2-2

65. Dai L.X., Ukai K., Shaheen S.M. et al. Gelation of a new hydrogel system of *atactic*-poly(vinyl alcohol)/NaCl/H_2O. *Polym. Int*. 2002. Vol. 51. no. 8. Pp. 715–720. https://doi.org/10.1002/pi.951

66. Hassan C.M., Peppas N.A. Cellular PVA hydrogels produced by freeze/thawing. *J. Appl. Polym. Sci*. 2000. Vol. 76. no. 14. Pp. 2075–2079. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000628)76:14%3C2075::AID-APP11%3E3.0.CO;2-V

67. Patachia S., Florea C., Freidrich C. et al. Tailoring of poly(vinyl alcohol) cryogels properties by salts addition. *Express Polym. Lett.* 2009. Vol. 3. no. 5. Pp. 320–331. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.40

68. Kolosova O.Yu., Karelina, P.A., Vasil'ev V.G. et al. Cryostructuring of polymeric systems. 58. Influence of the H_2N-$(CH_2)_n$-COOH–type amino acid additives on formation, properties, microstructure and drug release behaviour of poly(vinyl alcohol) cryogels. *React. Funct. Polym*. 2021. Vol. 167. P. 105010. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105010

69. Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N. et al. Cryostructuring of polymeric systems. 36. Poly(vinyl alcohol) cryogels prepared from solutions of the polymer in water/low-molecular alcohol mixtures. *Eur. Polym. J*. 2014. Vol. 53. Pp. 189–205. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.020

70. Rasmussen D.H., MacKenzie A.P. Phase diagram for system water–dimethylsulfoxide. *Nature*. 1968. Vol. 220. Pp. 1315–1317. https://doi.org/10.1038/2201315a0

71. Jacob S.W., Rosenbaum E.E., Wood D.C. (Eds.). *Dimethyl Sulfoxide. Vol. 1: Basic Concepts of DMSO*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1971.

72. Mastrangelo R., Montis C., Bonelli N. et al. Surface cleaning of artworks: structure and dynamics of nanostructured fluids confined in a polymeric hydrogel networks. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2017. Vol. 19. Pp. 23762–23772. https://doi.org/10.1039/C7CP02662E

73. Pritchard J.G. *Poly(vinyl alcohol): Basic Properties and Uses*. London: Gordon and Breach, 1970.

74. Kremer F., Schönhals A. (Eds.). *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2003.

75. Privalov P.L., Potekhin S.A. Scanning microcalorimetry in studying temperature-induced changes in proteins. *Methods Enzymol*. 1986. Vol. 131. Pp. 4–51. https://doi.org/10.1016/0076-6879(86)31033-4

76. Cowie J.M.G., Toporowski P.M. Association in the binary liquid system dimethyl sulphoxide–water. *Can. J. Chem*. 1961. Vol. 39. no. 11. P. 2240–2243. http://doi.org/10.1139/v61-296

77. Cabral J.T., Luzar A., Teixeira J. Single-particle dynamics in dimethyl–sulfoxide/water eutectic mixture by neutron scattering. *J. Chem. Phys*. 2000. Vol. 113. Pp. 8736–8745. https://doi.org/10.1063/1.1315333

78. Shin D.N., Wijnen J.W., Engberts J.B.F.N. et al. On the origin of microheterogeneity: Mass spectrometric studies of icetonitrile-water and dimethyl sulfoxide-water binary mixtures (Part 2). *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106. no. 23. Pp. 6014–6020. https://doi.org/10.1021/jp020414+
79. Пригожин И., Дефей Р. *Химическая термодинамика*. Новосибирск: Наука, 1966. С. 361–371.
80. Mori Y., Tokura H., Yoshikawa M. Properties of hydrogels synthesized by freezing and thawing aqueous poly(vinyl alcohol) solutions and their applications. *J. Mater. Sci.* 1997. Vol. 32. Pp. 491–496. https://doi.org/10.1023/A:1018586307534
81. 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. Vol. 58. no. 11. Pp. 992–995. https://doi.org/10.1021/j150521a013
82. Miles M.J. Gelation. In: *Developments in Crystalline Polymers*. Bassett D.C. (Ed.). London–New York: Elsevier Applied Science. 1988. Vol. 2. Pp. 233–295. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1341-7_5
83. Watase M., Nishinari K. Rheological and DSC changes in poly(vinyl alcohol) gels indused by immersion in water. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed*. 1985. Vol. 23. no. 9. Pp. 1803–1811. https://doi.org/10.1002/pol.1985.180230906
84. Thomas D., Zhuravlev E., Wurm A. et al. Fundamental thermal properties of polyvinyl alcohol by fast scanning calorimetry. *Polymer*. 2018. Vol. 137. Pp. 145–155. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.004

REFERENCES

1. 南部 昌生 [Nambu M.]. ゴム状高含水ポリ (ビニルアルコール) ゲル [Rubber-like poly(vinyl alcohol) gel]. 高分子論文集 = *Kobunshi Ronbunshu*. 1990;**47**(9):695–703. (In Japanese) https://doi.org/10.1295/koron.47.695
2. Peppas N.A., Stauffer S.R. Reinforced uncrosslinked poly(vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes: a short review. *J. Control. Release*. 1991;**16**(3):305–310. https://doi.org/10.1016/0168-3659(91)90007-Z
3. Lozinsky V.I. Cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol) solutions. *Russ. Chem. Rev*. 1998;**67**(7):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. *Adv. Polym. Sci*. 2000;**153**:37–65. https://doi.org/10.1007/3-540-46414-X_2
5. Gutiérrez M.C., Aranaz I., Ferrer M.L. et al. Production and properties of poly(vinyl alcohol) cryogels: Recent developments. In: Mattiasson B., Kumar A., Galeaev I.Yu. (eds.). *Macroporous Polymers: Production, Properties and Biological/Biomedical Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2009:83–115. https://doi.org/10.1201/9781420084627
6. Adelnia H., Ensandoost R., Moonshi S.S. et al. Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future. *Eur. Polym. J*. 2022;**164**:110974. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110974
7. Xiaoxu Liang, Hai-Jing Zhong, Hongyao Ding et al. Polyvinyl alcohol (PVA)-based hydrogels: Recent progress in fabrication, properties, and multifunctional applications. *Polymers*. 2024;**16**(19):2755. https://doi.org/10.3390/polym16192755
8. Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Korotaeva G.F. et al. Study of cryostructurization of polymer systems. III. Cryostructurization in organic media. *Colloid Polym. Sci*. 1984;**262**(8):617–622. https://doi.org/10.1007/BF01452452
9. Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhalovsky S.V. Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterization. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2013;**187–188**:1–46. https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.11.001
10. Lozinsky V.I. A brief history of polymeric cryogels. *Adv. Polym. Sci*. 2014;**263**:1–48. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_1
11. Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymer systems. 50. Cryogels and cryotropic gel-formation: Terms and definitions. *Gels*. 2018;**4**(3):77. https://doi.org/10.3390/gels4030077

12. Okay O. Cryogelation reactions and cryogels: principles and challenges. *Turk. J. Chem.* 2023;**47**(5):910–926. https://doi.org/10.55730/1300-0527.3586
13. Holkar K., Kaixiang Zhang, Mishra Tiwari R. et al. Emerging trends in cryogelation: key factors influencing cryotropic gelation processes. *J. Polym. Eng.* 2025;**45**(7):576–596. https://doi.org/10.1515/polyeng-2025-0046
14. Wan Waiken, Bannerman A.D., Yang Lifang et al. Poly(vinyl alcohol) cryogels for biomedical applications. *Adv. Polym. Sci.* 2014;**263**:283–321. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_8
15. 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;**6**(3):29. https://doi.org/10.3390/gels6030029
16. Bercea M. Recent advances in poly(vinyl alcohol)-based hydrogels. *Polymers.* 2024;**16**(14):2921. https://doi.org/10.3390/polym16142021
17. Fedorova K.O., Shaihaliev A.I., Krasnov M.S. et al. Antibakterialnye kriogelevye materialy dlia ran. Chast 1 [Antibacterial cryogel materials for wounds. Part 1]. *Stomatologiia dlia vsekh*. 2024;(1):37–43. https://doi.org/10.35556/idr-2024-1(106)37-43
18. Khan M.M.R., Rumon M.H. Synthesis of PVA-based hydrogels for biomedical applications: Recent trends and advances. *Gels.* 2025;**11**(2):88. https://doi.org/10.3390/gels11020088
19. Vogt I., Volk M., Kulzer E.-L. et al. Microwave-assisted optimization of polyvinyl alcohol cryogel (PVA-C) manufacturing for MRI phantom production. *Bioengineering.* 2025;**12**(2):171. https://doi.org/10.3390/bioengineering12020171
20. Lozinsky V.I., Galaev I.Y., Plieva F.M. et al. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnol.* 2003;**21**(10):445–451. https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2003.08.002
21. Stanescu M.D., Fogorasi M., Gavrilas S. et al. New potential biocatalysts by laccase immobilization in PVA cryogel type carrier. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2010;**160**(7):1947–1954. https://doi.org/10.1007/s12010-009-8755-0
22. Mattiasson B. Cryogels for biotechnological applications. *Adv. Polym. Sci.* 2014;**263**:245–281. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_7
23. Berillo D., Turganova M., Baimakhanova B.B. et al. An overview of microorganisms immobilized in a gel structure for the production of precursors, antibiotics, and valuable products. *Gels.* 2024;**10**(10):646. https://doi.org/10.3390/gels10100646
24. Altunina L.K., Fufaeva M.S., Filatov D.A. et al. Primenenie kriogelia dlia stabilizatsii pochv, podverzhennykh defliatsii [Application of cryogel for stabilizing soils under deflation]. *Kriosfera zemli.* 2013;**XVII**(3):83–88.
25. Altunina L.K., Fufaeva M.S., Filatov D.A. et al. Effect of cryogel on soil properties. *Eurasian Soil Sci.* 2014;**47**:425–431. https://doi.org/10.1134/S1064229314010025
26. Baimenov A., Berillo D.A., Poulopoulos S.G. et al. A review of cryogels synthesis, characterization and applications on the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020;**276**:102088. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102088
27. Vasiliev N.K., Pronk A.D.C., Shatalina I.N. et al. A review on the development of reinforced ice for use as a building material in cold regions. *Cold Reg. Sci. Technol.* 2015;**115**:56–63. https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2015.03.006
28. Jian Xie, Ming-Liang Yan, Jia-Bao Yan. Experimental study on PVA reinforced salt-water ice under uniaxial compression at arctic low temperatures. *Cold Reg. Sci. Technol.* 2023;**206**:103751. https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2022.103751
29. Fufaeva M.S., Altunina L.K. Kriogeli dlia uvelicheniia sroka ekspluatatsii zimnika [Cryogels to extend the life of the winter garden]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriia "Khimiia i khimicheskaia tekhnologiia".* 2024;**67**(8):29–35. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246708.13t
30. Casini A., Chelazzi D., Baglioni P. Advanced methodologies for the cleaning of works of art. *Sci. China Technol. Sci.* 2023;**66**:2162–2182. https://doi.org/10.1007/s11431-022-2348-7

31. Bandelli D., Mastrangelo R., Poggi G. et al. New sustainable polymers and oligomers for cultural heritage conservation. *Chem. Sci.* 2024;**15**(7):2443. https://doi.org/10.1039/D3SC03909A
32. Mastrangelo R., Guaragnone T., Casini A. et al. "Twin-chain" hydrogels with tailored porosity, surface roughness, and cleaning capabilities. *Langmuir*. 2025;**41**(16):10238–10249. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c05381
33. Rogozhin S.V., Lozinsky V.I., Vainerman E.S. et al. Nekovalentnoe kriostrukturirovanie v polimernykh sistemakh [Noncovalent cryostructurization in polymer systems]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1984;**278**(1):129–133.
34. Hyon S.H., Cha W.I., Ikada Y. Preparation of transparent poly(vinyl alcohol) hydrogel. *Polym. Bull*. 1989;**22**:119–122. https://doi.org/10.1007/BF00255200
35. Lozinsky V.I., Leonova I.M., Ivanov R.V. et al. 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 J*. 2017;**79**(6):788–796. https://doi.org/10.1134/S1061933X17060114
36. Michurov D.A., Kolosova O.Y., Lozinsky V.I. Study of cryostructuring of polymer system. 66. Properties and microstructure of poly(vinyl alcohol) cryogels formed in frozen dimethyl sulfoxide with additives of urea and then hydrated by replacing organic medium with water. *Colloid J*. 2023;**85**(6):949–960**.** https://doi.org/10.1134/S1061933X23600665
37. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*. New York: Wiley, 1973.
38. Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Shaskol'skii B.L. et al. Study of cryostructuring of polymer systems: 27. Physicochemical properties of poly(vinyl alcohol) cryogels and specific features of their macroporous morphology. *Colloid J*. 2007;**69**(6):798–816. https://doi.org/10.1134/S1061933X07060117
39. Sergeev G.B., Batyuk V.A. Reactions in frozen multicomponent systems. *Russ. Chem. Rev*. 1976;**45**(5):391–408. https://doi.org/10.1070/RC1976v045n05ABEH002644
40. Gusev D.G., Lozinsky V.I., Vainerman E.S. et al. Study of the frozen water-poly(vinyl alcohol) system by ^{2}H and ^{13}C NMR spectroscopy. *Magn. Reson. Chem*. 1990;**28**(7):651–655. https://doi.org/10.1002/mrc.1260280717
41. Mikhalev O.I., Serpinski M., Lozinsky V.I. et al. Method for determination of liquid microphase volume: application to the investigation of frozen H_2O-poly(vinyl alcohol) system. *CryoLetters*. 1991;**12**(4):197–206.
42. Domotenko L.V., Lozinskii V.I., Vainerman Ye.S. et al. Effect of freezing conditions of dilute solutions of polyvinyl alcohol and conditions of defreezing samples on properties of cryogels obtained. *Polymer Science U.S.S.R*. 1988;**30**(8):1758–1764.
43. Lozinsky V.I., Okay O. Basic principles of cryotropic gelation. *Adv. Polym. Sci*. 2014;**263**:49–101. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_2
44. De Rosa C., Auriemma F., Di Girolamo R. Kinetic analysis of cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol)/water solutions by small-angle neutron scattering. *Adv. Polym. Sci*. 2014;**263**:159–197. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05846-7_4
45. Nishinari K., Watase M., Tanaka F. Structure of junction zones in poly (vinyl alcohol) gels by rheological and thermal studies. *J. Chim. Phys*. 1996;**93**:880–886. https://doi.org/10.1051/jcp/1996930880
46. Masuda K., Horii F. CP/MAS ^{13}C NMR analyses of the chain conformation and hydrogen bonding for frozen poly(vinyl alcohol) solutions. *Macromolecules*. 1998;**31**(17):5810–5817. https://doi.org/10.1021/ma9801265
47. Kobayashi M., Ando I., Ishii T. et al. Structural and dynamical studies of poly(vinyl alcohol) gels by high-resolution solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *J. Mol. Struct.* 1998;**440**(1–3):155–164. https://doi.org/10.1016/S0022-2860(97)00238-X
48. Yokoyama F., Masada I., Shimamura K. et al. Morphology and structure of highly elastic poly(vinyl alcohol) hydrogel prepared by repeated freezing-and-melting. *Colloid Polym. Sci*. 1986;**264**(7):595–601. https://doi.org/10.1007/BF01412597
49. Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels. *Macromolecules*. 2000;**33**(7):2472–2479. https://doi.org/10.1021/ma9907587

50. Ricciardi R., Auriemma F., Rosa C.D. et al. X-ray diffraction analysis of poly(vinyl alcohol) hydrogels obtained by freezing and thawing techniques. *Macromolecules*. 2004;**37**(5):1921–1927. https://doi.org/10.1021/ma035663q
51. Ricciardi R., Auriemma F., Gaillet C. et al. Investigation of the crystallinity of freeze/thaw poly(vinyl alcohol) hydrogels by different techniques. *Macromolecules*. 2004;**37**(25):9510–9516. https://doi.org/10.1021/ma048418v
52. Yamaura K., Katoh H., Tanigami T. et al. Gels of syndiotacticity-rich poly(vinyl alcohol)–water/dimethyl sulfoxide or –water/ethylene glycol solutions. *J. Appl. Polym. Sci*. 1987;**34**(7):2347–2354. https://doi.org/10.1002/app.1987.070340701
53. Watase M., Nishinari K. Effect of the degree of saponification on the rheological and thermal properties of poly(vinyl alcohol) gels. *Makromol. Chem*. 1989;**190**(1):155–163. https://doi.org/10.1002/macp.1989.021900117
54. Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Domotenko L.V. et al. Study of cryostructurization of polymer systems. VII. Structure formation under freezing of poly(vinyl alcohol) aqueous solutions. *Colloid Polym. Sci*. 1986;**264**(1):19–24. https://doi.org/10.1007/BF01410304
55. Trieu H., Qutubuddin S. Poly(vinyl alcohol) hydrogels. 2. Effects of processing parameters on structure and properties. *Polymer*. 1995;**36**(13):2531–2539. https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)91198-G
56. Lozinsky, V.I., Damshkaln, L.G., Kurochkin, I.N. et al. Study of cryostructuring of polymer systems: 28. Physicochemical properties and morphology of poly(vinyl alcohol) cryogels formed by multiple freezing–thawing. *Colloid J*. 2008;**70**(2):189–198. https://doi.org/10.1134/S1061933X08020117
57. Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N. et al. Study of cryostructuring of polymer systems. 33. Effect of rate of chilling aqueous poly(vinyl alcohol) solutions during their freezing on physicochemical properties and porous structure of resulting cryogels. *Colloid J*. 2012;74(3):319–327. https://doi.org/10.1134/S1061933X12030088
58. Vvedenie v fizicheskuiu khimiiu formirovaniia tekstury geterogennykh katalizatorov (chast III) [Introduction to the physical chemistry of heterogeneous catalyst texture formation (part III)]. URL: https://vunivere.ru/work17671/page19?ysclid=mm36vkaf78926060658 (Accessed: 15.01.2026) (In Russ.)
59. Lozinsky V.I., Solodova E.V., Zubov A.L. et al. Study of cryostructuration of polymer systems. XI. The formation of PVA cryogels by freezing-thawing the polymer aqueous solutions containing additives of some polyols. *J. Appl. Polym. Sci*. 1995;**58**(1):171–177. https://doi.org/10.1002/app.1995.070580119
60. Yamaura K., Mitsuishi M., Fukuda M. et al. Effect of addition of saccharose on gelation of aqueous poly(viny1 alcohol) solutions. *J. Appl. Polym. Sci*. 1995;**56**(6):653–659. https://doi.org/10.1002/app.1995.070560602
61. Kolosova O.Yu., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I. et al. Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic chaotropes and kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions. *Eur. Polym. J*. 2018;**102**:169–177. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.010
62. Lozinsky V.I., Kolosova O.Yu., Michurov D.A. et al. Cryostructuring of polymeric systems. 49. Unexpected "kosmotropic-like" impact of organic chaotropes on the PVA freeze-thaw-induced gelation in DMSO. *Gels*. 2018;**4**(4):81. https://doi.org/10.3390/gels4040081
63. Jumin Yang, Cristian V., Anjie Dong et al. A facile strategy to achieve synergistic multiple hydrogen bonding interactions for constructing robust hydrogels with self-healing capability, shape transformation and actuation function. *Macromol. Chem. Phys*. 2021;**222**(6):2000429. https://doi.org/10.1002/macp.202000429
64. Lozinsky V.I., Domotenko L.V., Zubov A.L. et al. Study of cryostructuration of polymer systems. XII. Poly(vinyl alcohol) cryogels: influence of low-molecular electrolytes. *J. Appl. Polym. Sci*. 1996;**61**(11):1991–1998. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960912)61:11<1991::AID-APP13>3.0.CO;2-2
65. Dai L.X., Ukai K., Shaheen S.M. et al. Gelation of a new hydrogel system of *atactic*-poly(vinyl alcohol)/NaCl/H_2O. *Polym. Int*. 2002;**51**(8):715–720. https://doi.org/10.1002/pi.951
66. Hassan C.M., Peppas N.A. Cellular PVA hydrogels produced by freeze/thawing. *J. Appl. Polym. Sci*. 2000;**76**(14):2075–2079. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000628)76:14%3C2075::AID-APP11%3E3.0.CO;2-V

67. Patachia S., Florea C., Freidrich C. et al. Tailoring of poly(vinyl alcohol) cryogels properties by salts addition. *Express Polym. Lett.* 2009;**3**(5):320–331. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.40

68. Kolosova O.Yu., Karelina, P.A., Vasil'ev V.G. et al. Cryostructuring of polymeric systems. 58. Influence of the H_2N-$(CH_2)_n$-COOH–type amino acid additives on formation, properties, microstructure and drug release behaviour of poly(vinyl alcohol) cryogels. *React. Funct. Polym.* 2021;**167**:105010. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105010

69. Lozinsky V.I., Damshkaln L.G., Kurochkin I.N. et al. Cryostructuring of polymeric systems. 36. Poly(vinyl alcohol) cryogels prepared from solutions of the polymer in water/low-molecular alcohol mixtures. *Eur. Polym. J.* 2014;**53**:189–205. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.020

70. Rasmussen D.H., MacKenzie A.P. Phase diagram for system water–dimethylsulfoxide. *Nature*. 1968;**220**:1315–1317. https://doi.org/10.1038/2201315a0

71. Jacob S.W., Rosenbaum E.E., Wood D.C. (Eds.). *Dimethyl Sulfoxide. Vol. 1: Basic Concepts of DMSO*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1971.

72. Mastrangelo R., Montis C., Bonelli N. et al. Surface cleaning of artworks: structure and dynamics of nanostructured fluids confined in a polymeric hydrogel networks. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017;**19**:23762–23772. https://doi.org/10.1039/C7CP02662E

73. Pritchard J.G. *Poly(vinyl alcohol): Basic Properties and Uses*. London: Gordon and Breach, 1970.

74. Kremer F., Schönhals A. (Eds.). *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2003.

75. Privalov P.L., Potekhin S.A. Scanning microcalorimetry in studying temperature-induced changes in proteins. *Methods Enzymol.* 1986;**131**:4–51. https://doi.org/10.1016/0076-6879(86)31033-4

76. Cowie J.M.G., Toporowski P.M. Association in the binary liquid system dimethyl sulphoxide–water. *Can. J. Chem.* 1961;**39**(11):2240–2243. http://doi.org/10.1139/v61-296

77. Cabral J.T., Luzar A., Teixeira J. Single-particle dynamics in dimethyl–sulfoxide/water eutectic mixture by neutron scattering. *J. Chem. Phys.* 2000;**113**:8736–8745. https://doi.org/10.1063/1.1315333

78. Shin D.N., Wijnen J.W., Engberts J.B.F.N. et al. On the origin of microheterogeneity: Mass spectrometric studies of icetonitrile-water and dimethyl sulfoxide-water binary mixtures (Part 2). *J. Phys. Chem. B.* 2002;**106**(23):6014–6020. https://doi.org/10.1021/jp020414+

79. Prigogine I., Defay R. *Chemical Thermodynamics*. New York: Wiley, 1962.

80. Mori Y., Tokura H., Yoshikawa M. Properties of hydrogels synthesized by freezing and thawing aqueous poly(vinyl alcohol) solutions and their applications. *J. Mater. Sci.* 1997;**32**:491–496. https://doi.org/10.1023/A:1018586307534

81. 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. https://doi.org/10.1021/j150521a013

82. Miles M.J. Gelation. In: *Developments in Crystalline Polymers*. Bassett D.C. (Ed.). London–New York: Elsevier Applied Science. 1988;**2**:233–295. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1341-7_5

83. Watase M., Nishinari K. Rheological and DSC changes in poly(vinyl alcohol) gels indused by immersion in water. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1985;**23**(9):1803–1811. https://doi.org/10.1002/pol.1985.180230906

84. Thomas D., Zhuravlev E., Wurm A. et al. Fundamental thermal properties of polyvinyl alcohol by fast scanning calorimetry. *Polymer*. 2018;**137**:145–155. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.004

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Баранникова Лада Владимировна — асп.; мл. науч. сотр., Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: ladabar2000@mail.ru
https://orcid.org/0000-0001-5192-5781

Колосова Ольга Юрьевна — канд. хим. наук; ст. науч. сотр., Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: kolosova@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0002-0378-3464

Малышкина Инна Александровна — канд. физ.-мат. наук; доц., факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация
E-mail: malysh@polly.phys.msu.ru
https://orcid.org/0000-0001-6387-3923

Гринберг Валерий Яковлевич — д-р хим. наук; вед. науч. сотр., Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: grinberg@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0002-5948-6004

Гринберг Наталия Васильевна — науч. сотр., Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: ngrinberg@ineos.ac.ru

Бурова Татьяна Васильевна — канд. хим. наук; науч. сотр., Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: burova@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0001-6280-837X

Лозинский Владимир Иосифович — д-р хим. наук; гл. науч. сотр., Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: loz@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0002-8111-1161

ABOUT THE AUTHORS

Barannikova, Lada V. — Postgraduate; Junior Researcher, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: ladabar2000@mail.ru
https://orcid.org/0000-0001-5192-5781

Kolosova, Olga Yu. — Cand. Sc. (Chemistry); Senior Research Officer, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: kolosova@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0002-0378-3464

Malyshkina, Inna A. — Cand. Sc. (Physics and Mathematics); Associate Professor, Faculty of Fundamental Physcial and Chemical Engineering, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation
E-mail: malysh@polly.phys.msu.ru
https://orcid.org/0000-0001-6387-3923

Grinberg, Valery Ya. — Ph.D. (Chemistry); Leading Researcher, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: grinberg@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0002-5948-6004

Grinberg, Natalia V. — Research Officer, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: ngrinberg@ineos.ac.ru

Burova, Tatiana V. — Cand. Sc. (Chemistry); Research Officer, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: burova@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0001-6280-837X

Lozinsky, Vladimir I. — Ph.D. (Chemistry); Chief Researcher, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: loz@ineos.ac.ru
https://orcid.org/0000-0002-8111-1161

Поступила в редакцию 20.03.2026
После доработки 18.05.2026
Принята к публикации 19.05.2026

Received March 20, 2026
Revised May 18, 2026
Accepted May 19, 2026