

КРІОЖЕЛЮВАННЯ І ОТРИМАННЯ КРІОГЕЛІВ ТА КРІОНАНОКСИДІВ – ОГЛЯД ОСТАННІХ ДОСЯГНЕНЬ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

О.С. Ремез

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, remezoleg@ukr.net*

Проаналізовано проблеми синтезу та властивості криогелів і нанокомпозитів на їх основі. Показано основні закономірності формування криогелів, впливу на їх властивості природи вихідних матеріалів, температури та швидкості заморожування, а також кількості циклів заморожування–відтаювання. Наведено приклади синтезу криогелів та можливих шляхів їх застосування. Висвітлено деякі особливості формування крионанооксидів та вплив високого тиску на їх текстурні характеристики.

1. Вступ

Останнім часом увагу дослідників привертають полімерні криогелі – новий клас перспективних матеріалів які формуються із розчинів полімерів. Спочатку при температурі 0–20 °С утворюються гелі, а потім, під час циклічних процесів заморожування–розморожування гелі перетворюються в криогелі з високою пружністю та гарними механічними властивостями.

Термін “криогель” складається з двох слів – “cryo” від грецького кріос (кріос), що означає зв’язок із низькими температурами або льодом і “gel”, що означає колоїдний, напівм’який матеріал [1].

Кріожелювання – процес, в якому полімер чи мономер у водному розчиннику піддаються заморожуванню біля нуля градусів з утворенням гелю та формуванням кристалів льоду, які виступають у ролі пороутворювача.

Загалом, криогелі є підвидом гідрогелів, якщо такі утворюються в процесі заморозки [2]. Криогелі можуть бути розділені на 2 великі групи, в залежності від способу їх отримання – фізичні та хімічні. В перших молекули полімеру пов’язані між собою фізичними зв’язками, в других – хімічними.

В даний час слово криогель має три різних значення в науковій літературі й пов’язане з трьома чітко різними групами матеріалів [3]:

(1) драглистий осад що утворюється в процесі кріоосадження – процесу обробки плазми крові при охолодженні до 4 °С [4];

(2) полімерні й неорганічні криогелі отримані шляхом золь-гель технології з наступною сублімаційною сушкою; таким способом отримана велика кількість криогелів на основі індивідуальних і змішаних неорганічних оксидів, полімерів та вуглецю (методом карбонізації полімеру);

(3) синтетичні й природні полімерні криогелі, отримані в замороженому розчиннику, зазвичай у воді. Утворені під час заморожування кристали льоду виступають як пороутворювачі та вивільняються з утворених пор при таненні, а не шляхом сублімаційної сушки.

Метою даного огляду є аналіз інформації щодо способів отримання криогелів та крионанооксидів, шляхів та перспектив їх застосування.

Актуальність теми. Аналіз літератури по криогелям, опублікованої в останні роки, демонструє зростаючий інтерес до цих матеріалів. Згідно даних баз Science Direct (sciencedirect.com) у 1999–2002 роках, в середньому було 15 публікацій щорічно, у

2003–2005 роках ця кількість збільшилася до 24, а у 2008–2009 роках кількість публікацій досягла до 57 в рік. Кількість публікацій, зосереджена на розробці й дослідженні композитних кріогелів, різко зросла з 2007 року у зв'язку з широкими перспективами й потенційним застосуванням цих пористих матеріалів в різних областях науки та техніки.

Інформація про кріогелі представлена у базі даних Scopus (Scopus.com) є дещо ширшою. Так, з 1991 по 2017 роки опубліковано 3934 записів (запит від 19.10.2016), загальний розподіл наведений на рис. 1. Як бачимо, кількість публікацій невпинно зростає.

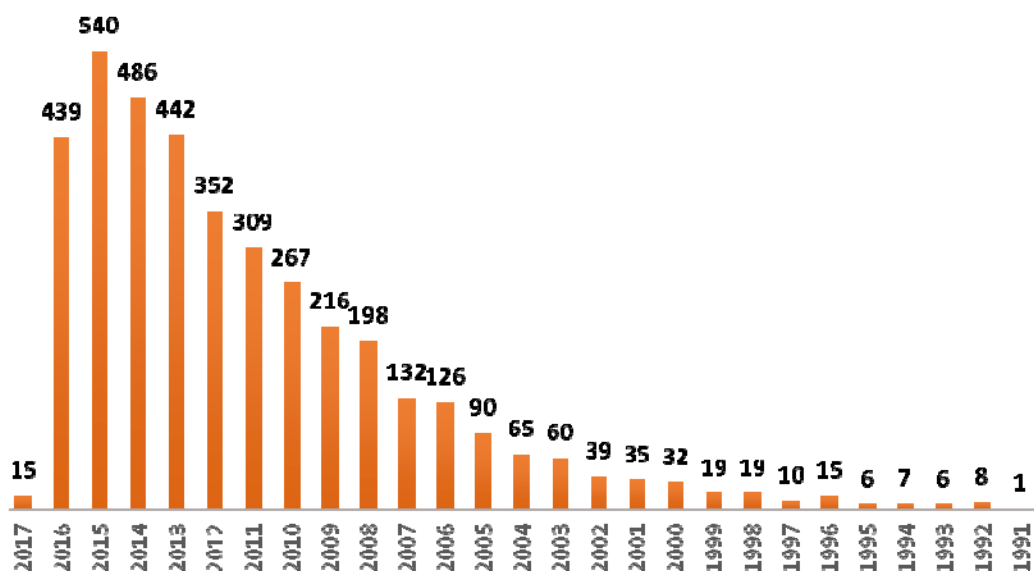


Рис. 1. Діаграма росту кількості публікацій в базі sciencedirect на запит "cryogel" у період з 1991 – 2017 рр.

Якщо прослідкувати походження за країною, то можна з'ясувати, що безперечним лідером в цій області по кількості публікацій є Китай (821 публікація). Далі розташовані США (578 публікацій), Туреччина (293 публікацій), Японія (248 публікацій), Індія (222 публікацій) та ін., тобто більшість промислово розвинених країн. Вочевидь, це пов'язано з високим попитом на дослідження у галузі розробки кріогелів.

Вперше кріогель на основі полівінілового спирту (ПВС) був синтезований в Японії [5]. У той час про унікальну пористу структуру кріогелю нічого не було відомо, і першим його застосуванням, захищеним патентами, була приманка для риболовлі. Після більш детального дослідження було встановлено, що кріогелі на основі ПВС характеризуються пружними характеристиками, подібними до людських тканин, що дозволило використати ці кріогелі для розробки таких моделей внутрішніх тканин, як коронарні артерії та уретра.

2. Синтез та характеристики кріогелів

Підходи до синтезу кріогелів, механізми та фактори що впливають на їх формування. Полімеризація при низькій температурі (кріополімеризація). При низькій температурі полімеризація відбувається значно повільніше, ніж в нормальних умовах. Проте кріоконцентрування компенсує часткове зниження швидкості полімеризації завдяки збільшенню концентрації реагуючих речовин. Полімерна сітка формується навколо кристалів льоду, які залишають великі взаємопроникні пори після відтаювання. На відміну від гомогенних гелів, отриманих при нормальних умовах, гелі, отримані під час полімеризації в напівзамороженому стані мають дуже неоднорідну

структуру з великими взаємопроникними порами розміром 1–100 мкм, оточеними тонкими стінками, які складаються з висококонцентрованого полімерного гелю [6]. Ця гетерогенна структура визначає унікальне поєднання таких властивостей, як висока механічна міцність поряд з можливістю перенесення рідини і розчинених речовин в системі взаємопов'язаних макропор.

Виробництво кріогелів є екологічно чистим процесом, оскільки не потребує таких енергоємних технологій, як сублімаційна сушка (freeze drying), що часто використовується для виробництва макропористих полімерних матеріалів. Загалом, макропористі кріогелі можуть бути отримані з будь-якої мономерної системи, яка здатна радикально полімеризуватись у водному розчині.

Розмір пор кріогелів контролюється природою й концентрацією мономера, а також температурою кріополімеризації [5, 7, 8]. Температура реакції впливає як на швидкість реакції і структуру, отриману шляхом впливу на кількість не замороженої мікрофази, так і на розмір кристалів льоду, що утворилися. Зниження температури призводить до прискорення заморожування.

Більша кількість зародків дає більше кристалів льоду, але вони стають меншими за розміром. Зазвичай кріогелі не утворюються, коли температура замерзання нижче евтектичної точки системи та відсутня рідка фаза, в якій може відбуватися кріополімеризація. Кристали льоду, що формуються під час кріожелювання витісняють високомолекулярні речовини в незаморожену фазу, де вони можуть бути зшиті.

Так, наприклад, поперечно-зшиті за допомогою глутаральдегіду білки, дають високопористу систему лише після того, як розтане лід [9]. Крім того, зростаючі кристали льоду витісняють в незаморожену фазу не тільки розчинені речовини, а й суспендовані частинки. Таким чином, додавання в цих умовах до полімеризаційної системи частинок може призводити до отримання композиційних матеріалів, які містять також біологічні об'єкти, наприклад клітини [10] або штучні синтетичні частинки [8, 11], вбудовані в пори кріогелю.

Нещодавно було продемонстровано, що синтетичні частинки і клітини можуть бути структуровані в мікропористу систему завдяки ковалентній зшивці в замороженому стані, без додавання будь-яких полімерів [12]. Крім того, можна створити вторинну структуру кріогелю всередині первинної, завдяки чому можна отримувати матеріали з точно заданими властивостями [13].

У статті [14] вивчали шляхи формування пор на прикладі гідрогелю на основі біополімерів хітозану, агарози та желатину (хітозан-агароза-желатин). Під час дослідження попередньо сформований каркас кріогелю хітозан-агароза-желатин просочувався деіонізованою водою з подальшим заморожуванням впродовж 12 год при $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сканування показало, що утворені в порах гідрогелю кристали льоду повільно збільшують попередньо сформовані в кріогелі пори. Варіації таких фізичних параметрів як пористість, об'ємний відсоток зразка та середній розмір пор були подібними в порівнянні з прямим методом.

Наприклад, термозворотні (thermoreversible) кріогелі ПВС, які можна отримати без зшиваючого агенту, мають розмір пор від 100 нм до 1 мкм, в той час як хімічно зшиті кріогелі ПВС мають пори від 1 мкм до 150 мкм. Деякі автори називають макропори такого розміру супермакропорами.

Синтез кріогелів. Формування композитних матеріалів з метою отримання нових матеріалів з унікальним набором властивостей в більшості випадків досягається шляхом об'єднання двох або більше компонентів з істотно різними властивостями.

Наповнені кріогелі отримують шляхом заповнення частинками іонітів або інших адсорбентів матриці кріогелю. Такі матеріали були розроблені для того, щоб поєднати в собі відмінні проточні властивості макропористих кріогелів з високою адсорбційною

здатністю та/або додатковими наповнювачами. Наприклад, матричні полімери можуть бути використані як наповнювачі. Для синтезу композиційного сорбенту, полімерні частинки суспендуються в суміші акриламиду з N,N'-метилен-біс-акриламідом. Вільнорадикальна полімеризація відбувається в частково замороженому стані при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ та призводить до утворення монолітних кріогельних сорбентів, які можуть працювати при високій швидкості потоку (до 50 мл хв^{-1} через $\varnothing 12\text{ мм} \times 13\text{ мм}$) і забезпечують високе вилучення забруднювачів навколишнього середовища [15]. Деякі інші екологічні застосування композитних кріогелів включають видалення іонів важких металів із стічних вод [16].

«Матричні» кріогелі – кріогелі, які використовуються як матриця для клітинної іммобілізації, часто виготовляють з ПВС або агарозних кріогелів та іммобілізованих бактеріальних, дріжджових клітин та рідше клітин ссавців [10].

Кріогелі на основі ПВС. Хімічна структура ПВС забезпечує стабілізацію клітин і білків при заморожуванні в розчині, причому цей ефект подібний до низькомолекулярних поліолів, включаючи цукри.

З метою застосування у біосепарації (біорозділення) був розроблений комплексний сорбент, що містить в пористій матриці кріогелю ПВС тверді аніонообмінні мікрочастинки. Його висока проникність щодо речовин з низькою молекулярною масою дозволила реалізувати швидку адсорбцію молочної кислоти з ферментної суміші. В цьому випадку інертний полімерний кріогель формував шар, який захищав іонообмінний матеріал від контакту з дріжджовими клітинами, запобігав їх скупченню і, відповідно, унеможлилював їх проникнення/вивільнення [17]. Як і багато інших подібних дисперсних наповнювачів, при 30 % наповненні матриці по масі/об'єму дрібні частинки іонообмінного матеріалу призводять до дво- або триразового збільшення міцності кріогелю. Як правило, пористі наповнювачі значно збільшують жорсткість композитних кріогелів завдяки проникненню матричного компонента в частинки наповнювача й формування взаємно проникаючих полімерних сіток. Жорсткість також зростає зі збільшенням об'ємного вмісту частинок в композитному матеріалі.

Водні розчин ПВС-вмісних клітинних суспензій неодноразово заморожували й розморожували для формування кріогелів. Композиційні матеріали з іммобілізованими клітинами можуть бути використані як біокатализатори або біореактори для виробництва позаклітинних білків або інших біополімерів, наприклад бета-циклодекстрину. Для успішного захоплення клітин діаметр пор кріогелю повинен бути менший, ніж їх лінійні розміри. Пори діаметром від 0,1 до 1 мкм, придатні для іммобілізації клітин, були отримані шляхом повторного заморожування-відтаювання суспендованих клітин у водному розчині ПВС, який мав високу ступінь омилення 98 % [18]. Подібно до «вбудованих» дрібних частинок адсорбентів захоплення дріжджових клітин проявлялось у збільшенні міцності кріогелю, навіть при низькому вмісті частинок в гелі (2–6 %). Присутність бактеріальних клітин прискорювало формування пористої структури композитного носія під час послідовних циклів розморожування-заморожування. Аналіз за допомогою растрового електронного мікроскопа показав, що мікробні клітини були приєднані до стінок пор кріогелю завдяки мікроскопічним ниткам й згусткам ПВС. Ці взаємодії сприяють розширенню жорсткості композиційного матеріалу.

Біокатализатори на основі кріогелів мають високу експлуатаційну стабільність впродовж багатьох місяців, тоді як звичайні Са-альгінатні і карагенанові полімерні гелі що використовуються для іммобілізації бактерій, мають тенденцію швидко розпадатися.

Вплив солей на властивості гідрогелів ПВС. Повідомлялося, що ПВС-гідрогелі змінюються при додаванні солей: NaCl, KCl, CsCl, Na_3PO_4 і Na_2SO_4 ; висихання гелю залежить від природи та концентрації солі. Про це свідчить осмотична стабільність

ПВС-гідрогелей і той факт, що вони зберігають свою пористу морфологію в процесі дисперсного твердіння. Усі ці властивості визначають ПВС-кріогелі як перспективні матеріали для іммобілізації клітин.

У статті [19] показана здатність гідрогелю ПВС змінювати свої властивості за допомогою різних типів солей: Na_2SO_4 , NaCl і NaNO_3 . Дослідження проведено з метою розширити кількість солей, які вже використовувалися для отримання плівок або гелів, а також з метою встановлення причин збільшення деформації плівок одночасно зі збільшенням їх кристалічності. З метою встановлення, чи впливає додавання солі до початкового водного розчину ПВС, гравіметричним методом вивчалась зміна таких властивостей ПВС-кріогелю, як кристалічність та пористість. Отримані дані свідчать про те, що присутні в розчині ПВС іони впливають на взаємодію між системами ПВС-вода і ПВС-ПВС; їх вплив на водні ПВС-гідрогелі відповідає ліотропному ряду Гофмейстера (Hofmeister).

Автори [20] досліджували нелінійно-пружні характеристики ПВС-кріогелю при одноосьовому розтягуванні, а також вплив інших параметрів цього процесу – концентрації, кількості термоциклів й швидкості розморожування. Зв'язок між властивостями матеріалу і параметрами обробки при одноосьовому розтягуванні вивчався з метою знайти набір параметрів, що максимально подібний до пружних властивостей коронарних артерій здорових свиней. Вивчено вплив радіації на пружну деформацію, електричні та магніторезонансні властивості кріогелю на основі полівінілового спирту. Показано, що після опромінення досліджуваних зразків показник деформації пружного опору цих матеріалів зменшувався приблизно до 14,6%, що свідчить про зміцнення матеріалу. Було встановлено, що час магніторезонансної релаксації може виступати альтернативним та безпечним методом для оцінки впливу радіації на кріогелі на основі ПВС. Електропровідність і постійна діелектрична проникність вихідних та опромінених зразків вивчалась на різних частотах в діапазоні від 40 Гц до 1 МГц. Результати показали, що провідність зростає на 50 % після опромінення на частотах більше 1 кГц для зразків, отриманих шляхом трьох циклів замороження-розтавання, і на 75 % для зразків, приготовлених впродовж шести циклів замороження-розтавання. Встановлено, що при такому опроміненні діелектрична проникність зменшується до 25 % та 35 % для відповідних зразків синтезованих матеріалів при частотах, менших 1 кГц [21].

Гідрогелі на основі полівінілового спирту були отримані шляхом заморожування (при $-22\text{ }^\circ\text{C}$) і розморожування (при $+25\text{ }^\circ\text{C}$), в ході чого відбувалося формування взаємопроникної полімерної сітки з сульфатованим поліестером. Зразки отриманого кріогелю були проаналізовані з точки зору його здатності поглинати воду в залежності від рН, температури та іонної сили. Всі досліджені зразки показали досить високу здатність до поглинання води та виявились чутливими до рН та іонної сили розчину. Залежність від рН та іонної сили пов'язана з дисоціацією іонізованих груп поліестеру.

Дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії ступеню кристалічності кріогелів показало, що він нижче, ніж у чистого полівінілового спирту. Крім того, спостерігалось зниження температури переходу в склоподібний стан в порівнянні з чистим полівініловим спиртом. Дані результати обумовлені взаємодією між полівініловим спиртом і поліестером, які призводять до збільшення ступеню аморфності гідрогелю. Результати вказують, що незважаючи на зміни в мікроструктурі гідрогелей завдяки присутності поліелектролітів кріогелі виявляють довгострокову стабільність [22].

Композитні кріогелі. Кріогелі на основі хітозану. Тривимірні (3D) біокомпозити на основі хітозану і кліноптілоліту були синтезовані шляхом кріожелювання. Досліджено потенційне застосування отриманих композитів як носіїв лікарських

засобів. Показано, що при зміні вмісту кліноптілоліту від 0 до 33 % по масі можна отримувати біокомпозити з гетерогенною морфологією, що складаються з хаотично розподілених пор. Кріогелі на основі композитів з хітозаном показали досить швидку відповідь при зміні рН від 1,2 до 7,4, а також високу стабільність впродовж, принаймні, чотирьох циклів контракції–набухання, що демонструє їх високий потенціал для доставки лікарських засобів [23] сид цинку – ПВС. Авторами [24] отриманий кріогель на основі полівінілового спирту шляхом багаторазового заморожування з подальшим його осадженням наночастинками оксиду цинку *in situ*. СЕМ-аналіз підтвердив, що кріогель має відмінну морфологію пор, тоді як ТЕМ-аналіз виявив добре розділені наночастинки оксиду цинку діаметром близько 100 нм. Синтезований нанокомпозит показав дуже високу антибактеріальну активність щодо грампозитивних і грампозитивних бактерій. Передбачається, що біосумісні та антибактеріальні властивості нанокомпозитів мають перспективи для медичного застосування.

Кріогелі на основі алюмінату цинку з різним молярним співвідношенням алюмінію та цинку (Al/Zn) синтезуються за золь-гель технологією, супроводжуваною вакуумною сублімаційною сушкою. Отримані структурні та оптичні властивості отриманого матеріалу є результатом порушення молярного співвідношення Al/Zn і високотемпературного відпалювання.

Кріогелі на основі нанокомпозитних оксидів синтезуються за золь-гель технологією з вакуумною сублімаційною сушкою. Стабільний золь з гомогенно диспергованими частинками (іони Al^{3+} і Zn^{2+}) був отриманий з використанням води як розчинника. Гелеутворення відбувалося після додавання основи-катализатора (сечовини) в результаті реакції конденсації алюмогеля з дисперсними частинками оксидами цинку, що сприяє утворенню гелю на основі оксидів алюмінію та цинку.

Після відпалу при 750 °С композитні матеріали набувають мезопористої структури з досить великою площею поверхні (137 м²/г). З СЕМ-мікрофотографій видно, що кристали $ZnAl_2O_4$ формували багаточарову структуру з залишковими частинками ZnO, які нанесені на неї. Крім того, максимальний коефіцієнт відбиття в інфрачервоному діапазоні становить приблизно 80 % з покращенням відбиття на 35 % в інфрачервоній області після відпалу при 950°C в порівнянні з 450 °С. Це вказує на те, що цей пористий кріогель можна використовувати як теплоізоляційний матеріал при високій температурі.

Виходячи з даних, отриманих з ІЧ-спектрів, та високої питомої площі поверхні, автори дійшли висновку, що зразок A5Z1 прокалений при 950 °С найбільш придатний для виготовлення теплоізоляційних матеріалів при високій температурі [25].

У роботі [26] показано, що наночастинки діоксиду кремнію з регульованою енергією поверхні можна використовувати як ефективний водний диспергатор для ОБНТ (одностінних вуглецевих нанотрубок). Подальше контрольоване випаровування розчинника призводить до утворення гібридного кріогелю на основі кремнезему. Було продемонстровано, що наночастинки діоксиду кремнію можна використовувати для розчинення ОБНТ у водних розчинниках. Кількість розчинених ОБНТ залежить від фізико-хімічних властивостей поверхні діоксиду кремнію. Кріогель, утворений шляхом сублімаційної сушки композитної дисперсії, має високий об'єм пор при збереженні високої питомої провідності.

Як адсорбенти для хроматографії кріогелі характеризуються цінними властивостями: хороша сумісність, пориста структура, гнучкість, швидка дифузія та стабільність. Такий набір характеристик кріогелів дозволяє сподіватися, що ці матеріали зможуть стати альтернативою традиційним хроматографічним наповнювачам та потенційно будуть використовуватися у технологіях розділення.

У дослідженні [27], було синтезовано мікрокульки на основі 2-

гідроксиетилметакрилату (PHEMA), які потім були функціоналізовані за допомогою барвників Reactive Red 120 (RR) і Reactive Green HE 4BD (RG) та іммобілізовані в супермакропори кріогелю. Було показано, що взаємодія барвників Reactive Red 120 і Reactive Green HE 4BD в композитах на основі кріогелю ефективно збільшує адсорбційну здатність. Результати дослідження показали, що іммобілізовані композиційні диски кріогелю мають питому площу поверхні $192,0 \text{ м}^2/\text{г}$ з максимальною адсорбційною здатністю $239,8 \text{ мг/г}$ щодо IgG (імуноглобуліну) для RR, функціоналізованих CCD, і 170 мг/г для RG-функціоналізованих CCD при pH 6,2. Отримані результати показали, що диски композитів кріогель-барвник можна буде використовувати як адсорбент для розділення IgG. Це дослідження демонструє успішне застосування композитів кріогель-барвник під час адсорбції та розділення IgG з плазми крові людини. Таким чином, отримані результати є дуже перспективними для створення хроматографічних колонок наповнених синтезованими композитами RR-CCD і RG-CCD, які можна буде застосовувати для розділення імуноглобуліну людини від інших видів тварин.

Дослідження [28] присвячене вивченню композитних матеріалів полісахарид-глина для видалення барвника метиленового синього. Композит альгінат-монтморилоніт був заморожений при $-21 \text{ }^\circ\text{C}$. Заморожування привело до значного збільшення адсорбційної здатності композиту за рахунок збільшення площі поверхні адсорбенту. Також досліджували вплив при обробці поверхні модифікаторами та при додаванні інших сорбентів. Перевагою запропонованого у [28] методу є простота, тому у майбутньому було б доцільним вивчити ефективність синтезованих систем щодо інших барвників. Дані результати відображають, що кульки з натуральних матеріалів (полісахаридів і глини) можуть бути використані як ефективні засоби видалення барвника.

Композити на основі мембран кріогелю 2-гідроксиетилметакрилату з вбудованими іонами були синтезовані з використанням функціонального мономеру гістидину, N-метакрилоїл-L-гістидину [29]. Максимальна адсорбційна ємність кріогелеподібних мембран в оптимальних умовах сягає $77,2 \text{ мг/г}$ і $182,7 \text{ мг/г}$ щодо Cu^{2+} для немагнітних і магнітних композитів кріогелей, відповідно.

Електропровідні композити. У дослідженні [30] за методикою кріополімерізації з акрилової кислоти синтезували абсолютно нову й особливу форму гідрогелю, відомого як кріогель з супер- та взаємопов'язаними порами. Потім суперпори кріогелю поліакрилової кислоти використовували як матрицю для синтезу провідних полімерів, таких як поліанілін, політіофен і поліпірол. Такий підхід *in situ* синтезу кріогелю поліакрилової кислоти з полімерами поліаніліном, політіофеном і поліпіролом може відкрити нові можливості застосування полімерів і композитів – як датчики при транспортуванні та для біомедичних пристроїв.

Вуглецеві кріогелі. У роботі [17] розроблено новий ієрархічний композитний матеріал, що здатен швидко й ефективно видаляти полярні органічні забруднення з води. Композитний матеріал виготовлено з вуглецевих мікрочастинок, отриманих піролізом фенольних смол, та кріогелю полівінілового спирту, що має контрольовану взаємопроникну пористу структуру й велику питому площу поверхні. Аналіз питомої площі поверхні шляхом адсорбції/десорбції азоту показав, що отриманий таким способом матеріал в основному є мікропористим сорбентом, з порами шириною $1,1\text{--}2,0 \text{ нм}$, і, отже, підходить для видалення гербіцидів.

У роботі [31] були створені композитні кріогелі на основі різних типів вуглецю, отриманого методом карбонізації з бавовняних волокон, резорцину та золю формальдегіду. Структура мезопор отриманих композитів вуглець-вуглець може контролюватися регулюванням співвідношення резорцин/бавовна або

резорцин/формальдегід. Отриманий композит – це ієрархічний матеріал, що містить вуглецеві мікрочастинки з макро-, мезо- і мікропорами, які відіграють важливу роль у видаленні забруднюючих речовин завдяки макропористому каркасу.

Висока адсорбційна здатність композиту зумовлена структурою фенольно-вуглецевих частинок, що характеризуються мікро- і мезопорами, високою питомою поверхнею та малим розміром. Дані щодо адсорбційної ємності вугілля щодо атразину (до 641 мг/г) та малатіону (591 мг/г) були отримані при динамічній адсорбції з водних розчинів (1,4 % етанолу) атразину та малатіону з концентраціями 32 мг/л та 16 мг/л, відповідно, при швидкості фільтрації 39 год⁻¹ [32].

Вуглецеві суперконденсатори на основі кріогелів. Композити вуглецевих кріогелів з діоксидом кремнію є хорошими анодними матеріалами для літій-іонних батарей з високою густиною енергії.

Суперконденсатори, відомі також як електрохімічні двошарові конденсатори, являють собою пристрої зберігання енергії й відмінно підходять для швидкого зберігання та вивільнення енергії. Їх унікальні електричні властивості обумовлені комбінацією надзвичайно малої відстані, яка розділяє протилежні заряди (визначається товщиною подвійного електричного шару), і високопористих вуглецевих електродів, які мають високу площу поверхні. Ці матеріали, як правило, отримують шляхом водної поліконденсації резорцину й формальдегіду з наступною сублимаційною сушкою отриманого гідрогелю та його карбонізації.

Вуглецеві кріогелі для зберігання водню. Матеріали цієї групи представлені пристроями низького тиску для зберігання водню.

Наноккомпозити вуглецевих кріогелів та аміноборану (BH₃NH₃) використовували як хімічні джерела гідридів. Вони показали високий потенціал для зберігання H₂, завдяки можливості вивільнення H₂ нижче температури 90 °C порівняно з 105 °C з чистим амінобораном [11]. Варто зазначити, що вуглецеві кріогелі не є кріогелями в строгому значенні цього слова, оскільки реакції поліконденсації не відбуваються в частково замороженому стані. Термін "вуглецевий кріогель" в основному використовується за традицією.

Кріогелі полі(2-гідроксиетил-метакрилату р(HEMA), поліакрилової кислоти, полі(3-сульфопропіл метакрилату), р(SPM), і полі (4-вінілпіридину) р(4-VP) з різними мономерами, що містять функціональні групи, такі як -COOH, -SO₃H, -OH, синтезуються шляхом вільнорадикальної полімеризації. Синтезовані кріогелі були використані як матриці для синтезу металевих наночастинок з використанням Co і Ni, а підготовлені композитні матеріали використовувалися в виробництві водню (H₂) в ході реакції гідролізу NaBH₄. Таким чином, було продемонстровано, що макропористі композитні кріогелі є дуже ефективними каталізаторами отримання H₂ з таких природних джерел, як морська вода. Було наочно продемонстровано, що композитний кріогель р(SPM)-Co має кращу каталітичну продуктивність для утворення H₂ при гідролізі NaBH₄ в морській воді в порівнянні з деіонізованою, що дозволяє використовувати цей композитний матеріал як енергоносі/джерело водню у морі.

Таким чином, використання композитних кріогелів NaBH₄ для виробництва H₂ навіть з розчинами морської води відкриває нові можливості та має великий практичний потенціал з точки зору економічної доцільності й прямого використання. Ці види суперпористих композитів дозволяють використовувати морську воду для отримання H₂ при гідролізі NaBH₄ в місцях, де існує дефіцит води, наприклад острови, які знаходяться далеко від материків і можуть внести свій вклад у сприяння використанню H₂, як екологічно чистого джерела енергії [33].

3. Морфологія, будова та інші властивості кріогелів. Морфологія і властивості кріогелів можуть бути наперед заданими для кожного конкретного застосування. Це –

гетерофазні, непрозорі, пористі матеріали з великими макропорами. Залежно від таких умов синтезу, як природа вихідного мономеру/полімеру, розчинника, ініціатора і зшиваючого агента, їх концентрації й співвідношення, температура та швидкість заморожування [8], розмір макропор варіюється в широкому діапазоні від субмікронів до сотень мікрметрів.

Зазвичай кріогелі з супермакропорами підібні до губчатих матеріалів із взаємозалежною пористою структурою. Властивості кріогелів залежать від їх пористої структури (розмір пор, розподіл пор за розмірами, взаємопроникність), товщини стінки і густини пор, яка виражається як концентрація полімеру в набухших стінках пор [34]. Розмір пор визначає загальний об'єм пор і, поряд із взаємопроникними порами, керує процесами перенесення в гелі [35]. Товщина стінок пор і їх щільність визначають макроскопічні механічні властивості кріогелів.

Кріогель може утримувати велику кількість води, яка є найбільш поширеним розчинником. У деяких матеріалах, вона становить 97 % від загальної маси. Загальний обсяг рідини всередині кріогелю складається з двох фракцій: (1) розчинник, пов'язаний полімером і (2) вільний розчинник, що міститься в порах [35]. Основна частина розчинника кріогелю знаходиться в капілярах. Він може бути легко видалений механічним способом зі сполучених пор кріогелю шляхом видавлювання гелю навіть при порівняно невеликому стисканні. Для прикладу, повністю гідратований поліакриламідний гель, отриманий з 5 %-ного розчину мономеру при $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ містить за вагою 4–5 % зв'язаної з полімером води і 90 % води в порах, 72–74 % якої може бути легко видалено.

Високопориста взаємопов'язана структура забезпечує безперешкодну дифузію всіх розчинених речовин, в тому числі макромолекул і навіть колоїдних частинок (білкових міцел і вірусів) в кріогелях з порами розміром більше 50 мкм [10]. Ця особливість робить їх привабливим матеріалом для розділення і культивування клітин [8, 36]. Для біосепарації монолітний кріогель може бути отриманий безпосередньо в хроматографічних колонках. Монолітні колонки показали дуже низький опір потоку навіть при використанні в'язких розчинів і таких суспензій частинок як гомогенати сирих клітин [1, 37].

Оскільки їх структура складається з великих взаємопов'язаних пор і щільних полімерних стінок, кріогель може висохнути без руйнування пористої структури. Вихідна структура повністю відновлюється швидким набуханням під час замочування в розчиннику. Повторне набухання займає від кількох до десятків секунд – це одна з найбільш важливих властивостей кріогелів, що допомагає зберігати їх в сухому стані й повторно відновлювати перед використанням.

Механічні властивості кріогелів. Кріогелі надзвичайно еластичні. Криві зміщення–навантаження, отримані для поліакриламідного кріогелю показали поведінку типову для високоеластичних матеріалів. Через еластичність й губчасту морфологію, кріогелі можуть витримувати великі деформації і можуть бути легко стиснуті до 80 % без помітних механічних пошкоджень. Також, як було сказано вище, кріогелі також мають властивості відновлення форми після стискання [38]. Після зняття навантаження, кріогелі миттєво повертаються до своєї вихідної форми. Завдяки механічній стабільності, повторне стискання кріогелів не викликає яких-небудь спотворень їх пористої структури.

Кріогелі, отримані із «розумних» полімерів, істотно змінюють ступінь набухання після невеликих змін навколишнього середовища, наприклад таких як температура, рН, або іонна сила розчину [38]. Час відповіді кріогелю швидший, ніж у звичайних гелів аналогічного хімічного складу, завдяки швидкому перенесенню маси і

тепла через короткі відстані в тонких стінках макропористої структури кріогелю в порівнянні з великими відстанями у звичайних гелях.

Методи дослідження кріогелів. Авторами [39] був розроблений кріогель на основі хітозану з метою дослідження характеристик утримання модельного інгредієнта. Було встановлено, що поведінку вивільнення речовини можна контролювати за допомогою шляху заморожування матриці кріогелю. Було встановлено, що вивільнення ферментів можна контролювати за допомогою шляху отримання матриці кріогелю, який свідчить про те, що процес заморожування контролює процес формування сітки гелю, яка впливає на характеристики вивільнення капсульованих ферментів з матриці гідрогелю. Відмінності сіткових структур, сформованих за допомогою гелю при різних умовах заморожування вивчалися методом малокутового розсіювання рентгенівських променів.

У статті [23] з метою з'ясування процесу формування кріогелю вперше була застосована мікрокомп'ютерна томографія (Мікро-КТ). Аналітичний метод Мікро-КТ в таких ситуаціях є найкращим варіантом, оскільки він дає докладне уявлення про кількісну та якісну тривимірну (3-D) морфологію зразка неруйнівним способом. Дослідження було виконано за допомогою двох різних методів: завдяки прямому спостереженню формування кріогелю в різні моменти під час проведення синтезу, а також внаслідок спостереження за розморожуванням повністю замороженого кріогелю на різних етапах.

Застосування кріогелів в біомедицині. Найбільш цікаві біоінженерні й біомедичні застосування кріогелів стали актуальними завдяки їх пористості в поєднанні з механічною міцністю. Розмір і взаємопов'язаність пор в діапазоні мікрометра і хороша біосумісність кріогелю забезпечують відповідний потенціал для іммобілізації та росту клітин, відкриваючи таким чином нові можливості для заміни пошкоджених внутрішніх органів і шкіри.

Застосування кріогелів в тканинній інженерії має більше запитань, ніж відповідей. Серед більшості важливих проблем – механізм кріожелювання, контроль здатності до розкладання кріогелю мікроорганізмами в біологічному середовищі, оптимізація структури пор щодо культивування й росту клітин тощо.

Кріогелі, що містять специфічні ліганди, здатні до селективного розпізнавання і/або хімічного зв'язування біомолекул, мають потенціал для застосування в галузі біотехнологій та біомедицини. Такі кріогелі можуть застосовуватися у біокаталізі, специфічній адсорбції та як каркаси у біорозподілі в інженерії тканини. Біоліганди вводяться в кріогель шляхом:

- кополімеризації структурних мономерів (акриламід, гідроксиетилметакрилат (HEMA), або DMAAm) з функціональними мономерами, що характеризуються реакційноздатними функціональними групами, такими як аллілгліцидиловий ефір, з наступною зміною функціональності, або

- пряму співполімеризацію з мономером, що вже містить необхідний ліганд. Наприклад, 1 (N,N-біскарбоксиметил аміно-3-аллілгліцерол) містить імінодіоцтове угруповання, яке використовується для створення носіїв з іммобілізованими металами в афінній хроматографії [8].

Поєднання унікальної макропористої структури, еластичності, а також можливість моделювати широкий діапазон параметрів (механічна міцність, форма, розмір пор, біохімія і поверхневі властивості стінок пор, швидкість розкладання і т.д.) відкриває можливості для успішного застосування кріогелів в двох основних областях біотехнології та біомедицини: 3D культивування клітин і розділення клітин, клітинних органел, плазмід і вірусів [9, 36, 40].

Швидко розвивається область тканинної інженерії на основі концепції культивування клітин в 3D-формах. В ідеалі, після імплантації в організм пацієнта, біоматеріал повинен поступово руйнуватися та замінюватися природною тканиною в організмі. Як альтернативу, каркаси імплантують в пошкоджену тканину, щоб стимулювати власні клітини організму до відновлення місцевої тканини. Висока пористість і великий розмір пор шарів кріогелю забезпечують структурний простір, придатний для розміщення клітин і їх міграції. Заморожування при помірних температурах дозволяє створювати шари кріогелів без зниження їх механічних властивостей. Такий спосіб є більш економічно ефективним, ніж процес сублімаційної сушки, який є одним з найбільш поширених методів, що використовуються для приготування шарів кріогелю [9]. Для приготування шаруватих кріогелів використовують широкий набір синтетичних і натуральних матеріалів, в тому числі PEG, полі-2-гідроксиетилметакрилат, желатин, хітозан, альбумін/хітозан, хітозан/желатин, декстран, альгінат і агароза.

Для того, щоб імітувати ситуацію в природних умовах й стимулювати особливості клітинних реакцій на молекулярному рівні, проводять поверхневу або об'ємну модифікацію кріогелю з позаклітинним матриксом білків, наприклад ламініну, фібронектину, колагену I або фібриногену [9,41]. Останній тип модифікації був використаний для синтезу кріогелю для штучної шкіри, в якому фібриноген в місці пошкодження, був зшитий з желатином в процесі виготовлення каркасу [9]. Шари мають відкриту пористу структуру з розміром пор до 120 мкм. Від ступеню зшивання сильно залежить кінетика набухання й деградації. Десятикратне збільшення ступеня зшивання призводить до зниження швидкості деструкції в присутності розчину протеази у майже вісімдесят разів.

Для заміни хрящів були розроблені й виготовлені кріогелі з різних комбінацій природних полімерів, таких як желатин, агароза, хітозан або альгінат [40]. Такі полімери, як агароза і альгінат, здатні зберегти фенотип хондроцитів і тому їх було включено в кріогелі. Желатин полегшує прикріплення клітин, а хітозан імітує хрящ. Механічні властивості кріогелів були оптимізовані таким чином, щоб матеріал мав достатню еластичність і не втрачав свою цілісність при впливі динамічної деформації в механічному біореакторі. Необмежені випробування на стискання показали значну еластичність кріогелю на основі хітозан-желатину, що зберігав свою фізичну цілісність навіть після стиснення до 80 % від його первісної довжини. Модуль пружності змінюється в діапазоні 36–39 кПа. Аналіз циклічної деформації здійснювався шляхом стиснення кріогелю на основі хітозан-желатину з різними навантаженнями (10 %, 20 % і 40 %), не показали будь-яких тріщин або істотної деформації. Біосумісність кріогелів тестували за їх впливом на ріст фібробластів [40].

4. Кріонанооксиди. Однією з найважливіших структурних характеристик колоїдних наноксидів є відсутність валентного зв'язку між первинними наночастинками в їх агрегатах і агломератах агрегатів [42–49]. Утворення агрегатів між такими частинками відбувається в основному за рахунок електростатичних, дисперсійних сил, або водневими зв'язками між гідроксильними групами поверхні сусідніх наночастинок. Адсорбована вода знаходиться в зонах контакту з поряд розташованими наночастинками та може відігравати певну роль в утворенні таких зв'язків [45]. Порошки наноксидів є досить "м'якими" матеріалами з низькою об'ємною густиною (наприклад, 0,04–0,13 г/см³ для різних нанокремнеземів) та з незначним вмістом води (0,5–3 % мас. для нанокремнеземів), що адсорбується з повітря [50, 51].

Кріогелі на основі неорганічних матеріалів (в тому числі оксиди кремнію, алюмінію, титану), можуть бути синтезовані з використанням як низькомолекулярних

речовин (наприклад, тетраетилортосилікату, тетраізопропоксиду титану, хлоридів металів), так і речовин з високою молекулярною масою [52–73]. Наночастинки таких оксидів можна розглядати як аналоги полімерів з? поперечною зшивкою макромолекул, які використовуються для кріожелювання [52]. Зміна вмісту води у частинках наноксидів (кристали льоду відіграють роль пороутворювача), типу розчинника, часу, температури дозволяє варіювати текстурні і морфологічні характеристики неорганічних кріогелів [52–74].

Вплив особливостей синтезу на властивості кріонаноксидів. Останні дослідження показують, що властивості наноксидів, а саме структурні, текстурні, адсорбційні і релаксаційні характеристики, суттєво залежать від тиску, температури, складу наноксидів та способу їх синтезу.

У роботі [75] синтезували монооксидні кріогелі з різним вмістом колоїдного діоксиду кремнію марки А300 ($C_{A300}=5-20$ % мас.). Для цього кремнезем спочатку поміщали в водну суспензію, а потім заморожували при -14°C при різному тиску в реакторі з нержавіючої сталі (кріо-бомба) та сушили на повітрі при кімнатній температурі. Показано, що характеристики отриманих наноксидів сильно залежать від концентрації кремнезему у водних суспензіях. Найбільші зміни спостерігаються для наноксидів з найвищим вмістом кремнезему (суспензії з концентрацією кремнезему 20 % мас. в замороженому стані при 450 або 1000 атм, відповідно). Так, адсорбція води з повітря поверхнею кріонаноксиду з вмістом кремнезему 20 % мас. зростає в кілька разів у порівнянні з кріонаноксидами з меншим вмістом кремнезему (5, 10 або 15 мас.).

Встановлено, що питома площа поверхні наноксидів незначно зменшується під час кріожелювання при високому тиску за рахунок перегруповання наночастинок у вторинні структури (наприклад, агрегати), які є більш щільними, ніж вихідний порошок діоксиду кремнію. Проте структура первинних наночастинок відповідно до ПЕМ-зображень (рис. 2), змінюється у незначній мірі. Такі перегруповання призводять до зміни як якісних, так і кількісних текстурних характеристик (типів пор та їх кількості відповідно до розміру, наявності порожнин між наночастинками, розміру пор: нано-, мезо- чи макро) (рис. 3).

У роботі [74] було досліджено вплив кріожелювання при високому тиску на текстурні і морфологічні характеристики як моно оксидів, так і сумішей оксидів, а саме: пірогенні оксиди: нанокремнезем PS300 і PS100, наноксиди алюмінію, кремнію/титану і алюмінію/кремнію/титану. При проведенні експерименту використовували реактори високого тиску з нержавіючої сталі (кріо-бомби), що дозволяли створити тиск ~ 1000 атм при 208 або 260 К. Було встановлено, що кріожелювання при високому тиску водних (20 % мас.) суспензій досліджуваних наноксидів при/без додавання 0,1 М NaCl при 208 або 260 К призводить до значних змін текстурних характеристик висушених кріонаноксидів, а також до змін у кристалічності деяких оксидів.

Показано, що при застосуванні високого тиску найбільше змінюється питома площа поверхні трьохкомпонентної системи наноксидів алюмінію/кремнію/титану (АКТ), імовірно, за рахунок розкладу великих наночастинок (що складаються з нанокристалів, вкритих оболонкою) під час кріожелювання при високому тиску, причому ступінь кристалічності зростає приблизно на 10 % і з'являється нова фаза гідроксиду алюмінію (рис. 4). Додавання PS300 до АКТ (механічної суміші в співвідношенні по масі: 1:1) призводить до зменшення деструкції частинок АКТ під час кріожелювання при високому тиску. На відміну від дво- та трьохкомпонентних систем наноксидів застосування кріожелювання при високому тиску для нативних наноксидів призводить до зменшення їх питомої поверхні. Для всіх оброблених 0,1 М

NaCl зразків спостерігається значне зростання обсягу великих мезопор (при радіусі пор $5-10 \text{ nm} < R < 25 \text{ nm}$) і макропор ($25 \text{ nm} < R < 60-100 \text{ nm}$). Проте внесок нанопор ($R < 1 \text{ nm}$) і вузьких мезопор ($1 \text{ nm} < R < 5-10 \text{ nm}$) зменшується після кріожелювання при високому тиску за рахунок ущільнення наночастинок в агрегатах.

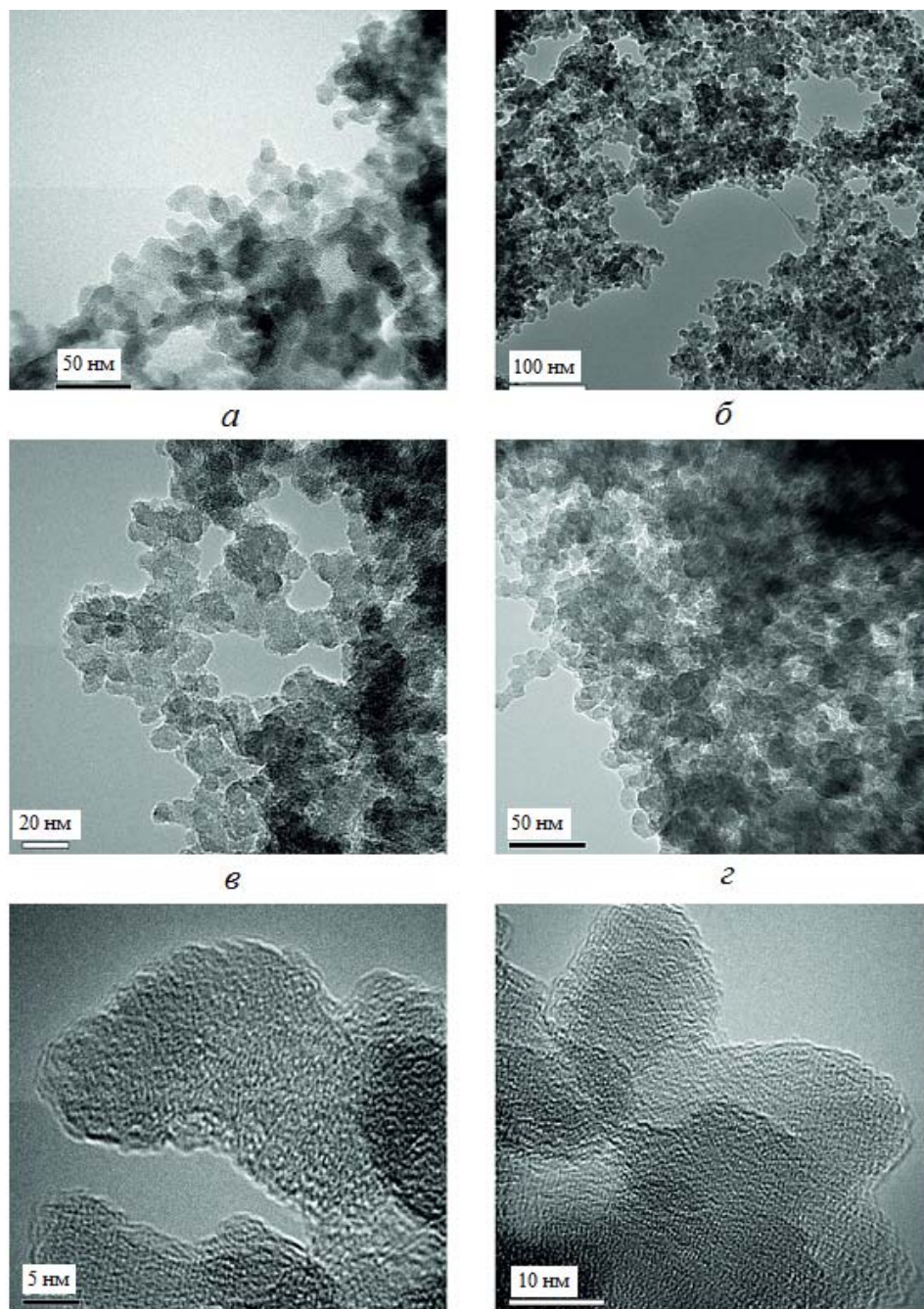


Рис. 2. ПЕМ-зображення вихідного наноксиду А300 ((а) – (в)) та кріонаноксиду з вмістом кремнезему 20 % мас. при різних збільшеннях ((г) – (е)) (наближення: 100 нм (г), 50 нм (а) і (е), 20 нм (б), 10 нм (е) і 5 нм (в)) [75].

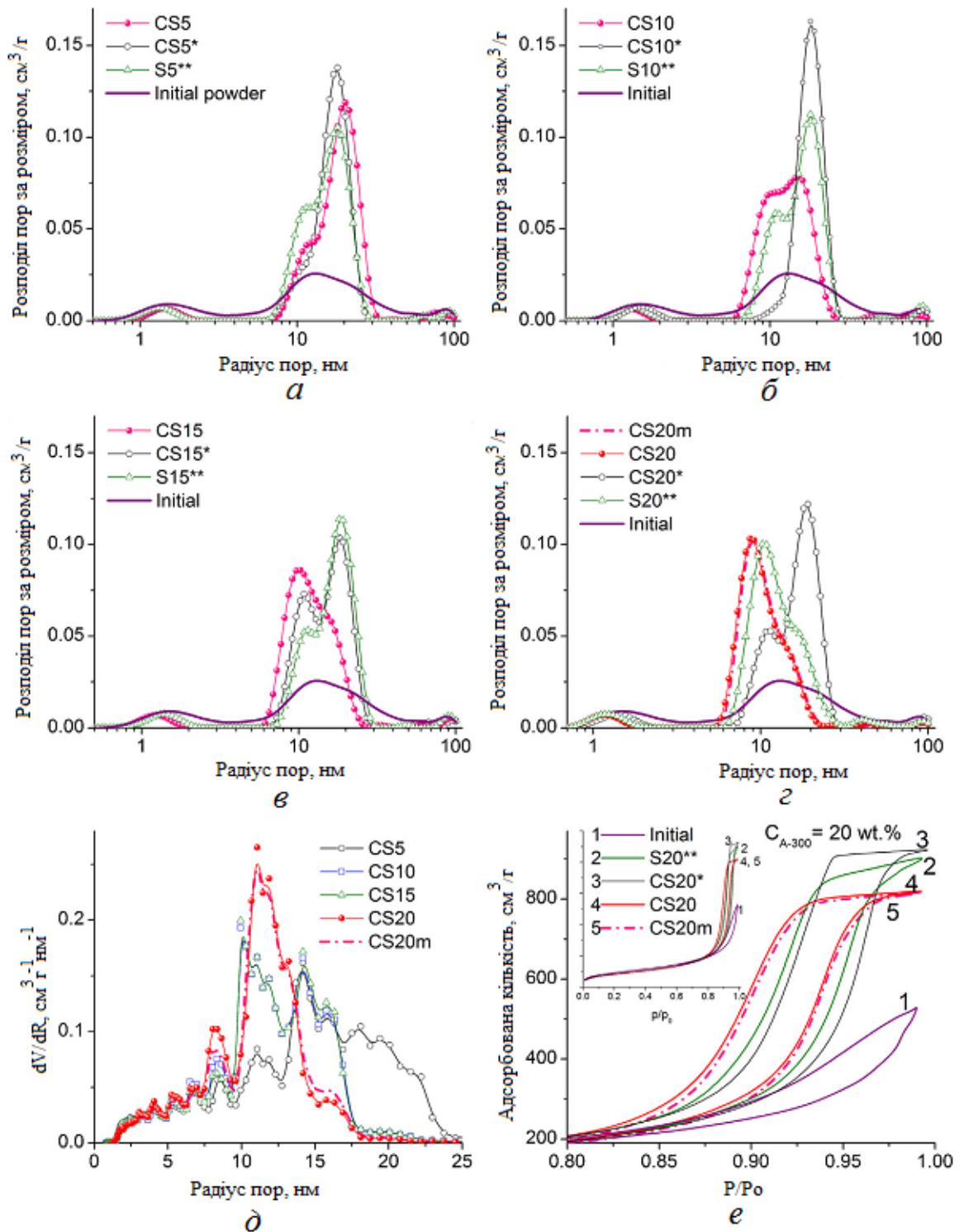


Рис. 3. Розподіл пор за розміром для вихідного порошку А300 і наноксидів з концентрацією: а – 5, б – 10, в – 15, г – 20 % мас. у водних суспензіях при різних умовах: заморожений при високому тиску (450 атм) або при максимально високому тиску (1000 атм), заморожений при нормальному тиску (*), зважених в нормальних умовах (**), а також вихідний кремнезем А300 (порошок), кріонанокремнеземи, приготовані з концентрацією від 5 до 20 % мас. у суспензії (д); ізотерми адсорбції-десорбції азоту по-різному оброблених зразків з концентрацією кремнезему 20 % мас. (е) [75].

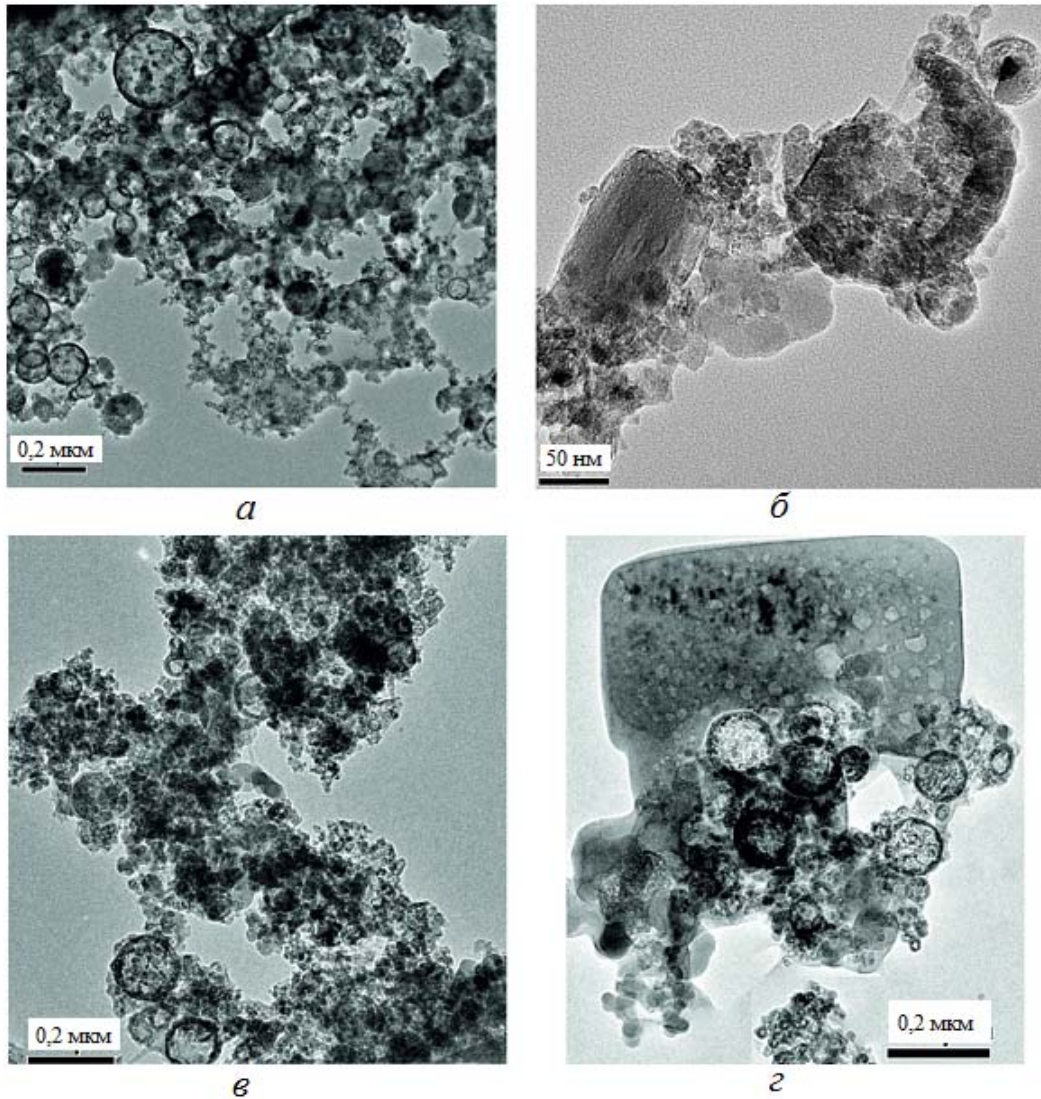


Рис. 4. ПЕМ-зображення АКТ (а), криогелю АКТ (б) та криогелю АКТ з додаванням NaCl (0,1 М) (в, г) [74].

Таким чином, такі індивідуальні наноксиди у вигляді аморфного кремнезему і кристалічного наноксиду алюмінію морфологічно більш стабільні під час криожелювання при високому тиску, ніж складні дво- та трьохкомпонентні наноксиди. Авторами [74] показано, що максимальна перебудова агрегатів і агломератів під час криожелювання при високому тиску спостерігається для нанокремнезему PS300, який характеризується найбільшим значенням $S_{\text{БЕТ}}$ серед досліджених оксидів і найменшим розміром первинних наночастинок, що забезпечує максимальну гнучкість вторинних структур матеріалу (рис. 5).

Авторами [74] було доказано, що додавання NaCl (0,1 М) у водні суспензії наноксидів перед проведенням криожелювання при високому тиску, значно впливає на текстурні та структурні характеристики крионаноксидів. Цей вплив відбувається за рахунок створення додаткового тиску та формування нанокристалів хлориду натрію в процесі криожелювання та висушування оксидів, що може впливати на взаємодії між їх частинками.

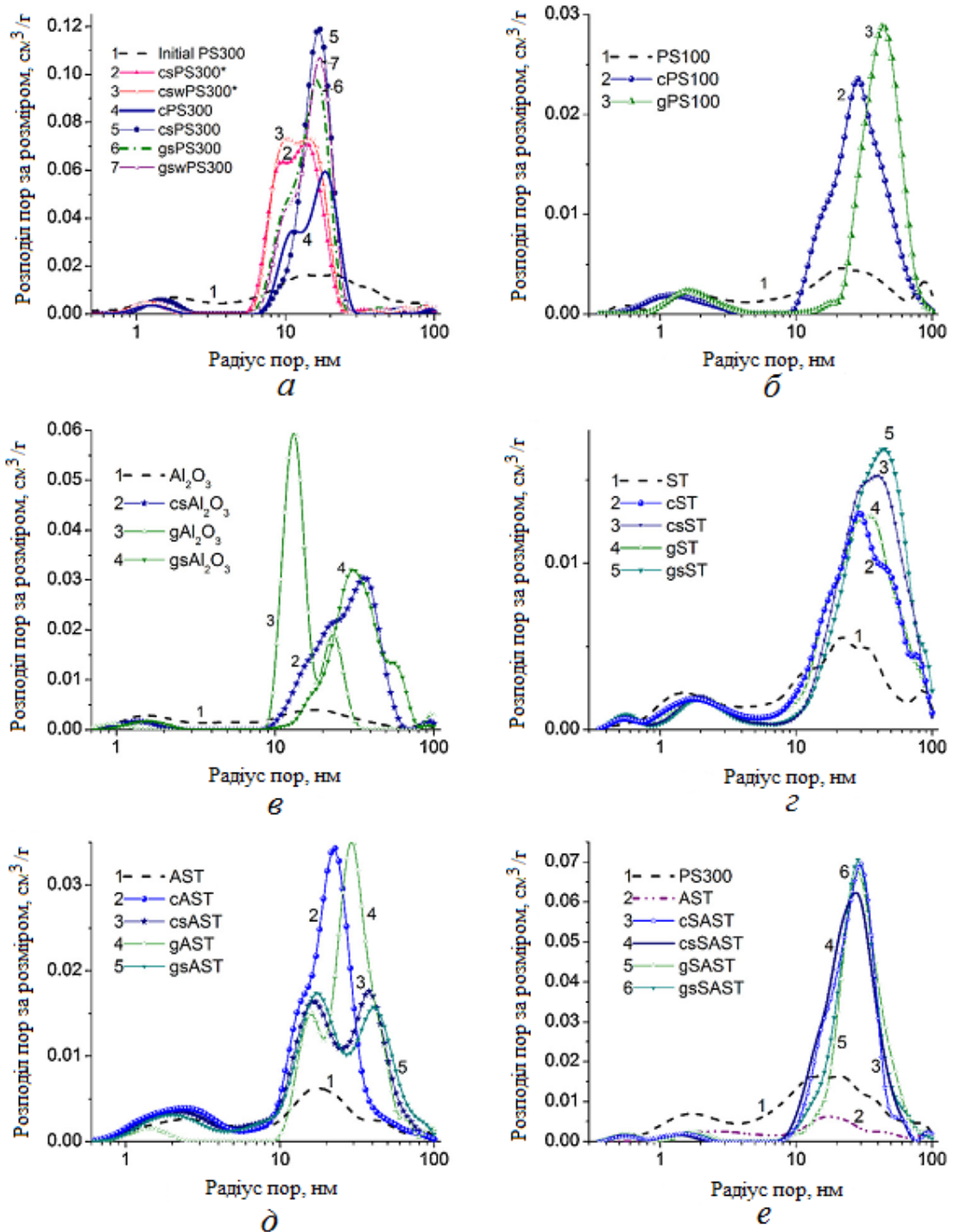


Рис. 5. Розподіл пор за розміром для кремнеземів PS300 (а) і PS100 (б), оксиду алюмінію (в), діоксидів кремнію/титану (г), оксидів алюмінію/кремнію/титану (д), і суміші PS300 + АКТ (1:1) (е): вихідний порошок і по-різному оброблені наноксиди: криожелювання в чистій воді при 208 К, в 0,1 М розчині NaCl при 260 К або 208 К, суспендованих у воді або у 0,1 М розчині NaCl, і висушені при кімнатній температурі та нормальному тиску [74].

5. Висновок

Розробка нових методів синтезу криогелів є актуальним та важливим науково-практичним завданням. Про це свідчить зростаюча кількість публікацій в провідних наукометричних базах світу. Серед лідерів розвитку наукових досліджень по темі криогелів – промислово розвинені держави.

Значна увага до цієї теми пов'язана з практичним значенням та застосуванням нанокомпозитів на основі кріогелів. Висока механічна міцність, екологічність синтезу, низька собівартість, адсорбція барвників, важких металів, інших забруднюючих речовин – все це переваги кріогелів. Важливе значення має можливість використання кріогелів для зберігання, а також генерації водню.

Показано, що поруватість наноккомпозитних кріогелів можна регулювати концентрацією мономера, температурою заморозки та швидкістю заморожування. Встановлено, що шляхом радіаційного опромінення можна регулювати провідність кріогелів на основі ПВС. Показано, що заморожування композитів біополімер-природний мінерал майже завжди призводить до збільшення площі поверхні композитів, що в свою чергу впливає на покращення їх адсорбційної здатності. Таким чином, кріогелі є надзвичайно цікавим об'єктом дослідження, але їх властивості все ще потребують детального вивчення.

Показано що кріожелювання трьохкомпонентних наноксидів при високому тиску призводить до суттєвого зменшення питомої площі поверхні в порівнянні з одноконпонентними наноксидами.

Література

1. 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. – P. 445–451.
2. Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhalovsky S.V. Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterization // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2013. – V. 187–188. – P. 1–46.
3. Mikhalovsky S.V., Savina I.N., Dainiak M., Ivanov A.E., Galaev I.Y. Biomaterials/cryogels enabling technologies – Amsterdam: Elsevier, 2011. – P. 11-22.
4. Nosé Y., Horiuchi T., Malchesky P.S. Therapeutic cryogel removal in autoimmune disease: What is cryogel? // *Therapeutic Apheresis*. – 2002. – V. 4. – P. 138–143.
5. Mattiasson B., Kumar A., Galaev I.Yu. Macroporous polymers. Production, properties and biotechnological/biomedical application. - FL: CRC Press, 2009. – 525 p.
6. Kirsebom H., Rata G., Topgaard D. Mechanism of cryopolymerization: diffusion-controlled polymerization in a non-frozen microphase. An NMR study // *Macromolecules*. - 2009. – V. 42. – P. 5208–5214.
7. Kirsebom H., Topgaard D., Galaev I.Yu., Mattiasson B. Modulating the porosity of cryogels by influencing the non-frozen liquid phase through addition of inert solutes // *Langmuir*. - 2010. – V. 26, N. 20. - P. 16129–16133.
8. Plieva F.M., Galaev I.Yu., Mattiasson B. Macroporous gels prepared at subzero temperatures as novel materials for chromatography of particulate-containing fluids and cell culture applications // *Journal of Separation Science*. - 2007. – V. 30. – P. 1657–1671.
9. Dainiak M.B., Allan I.U., Savina I.N. Gelatin–fibrinogen cryogel dermal matrices for wound repair: preparation, optimisation and in vitro study // *Biomaterials*. – 2010. – V. 31. – P. 67–76.
10. Plieva F.M., Galaev I.Yu., Noppe W., Mattiasson B. Cryogel applications in microbiology // *Trends in Microbiology*. – 2008. – V. 16. – P. 543–551.
11. Feaver A., Sepehri S., Shamberger P. Coherent carbon cryogel–ammonia borane nanocomposites for H₂ storage // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – P. 7469–7472.
12. Kirsebom H., Mattiasson B., Galaev I.Yu. Building macroporous materials from microgels and microbes via a one-step cryogelation // *Langmuir*. - 2009. – V. 25. – P. 8462–8465.
13. Plieva F.M., Ekström P., Galaev I.Yu., Mattiasson B. Monolithic cryogels with open porous structure and unique double-continuous macroporous networks // *Soft Matter*. - 2008. – V. 12. – P. 2418–2428.

14. Kumar A., Mishra R., Reinwald Y., Bhat S. Cryogels: Freezing unveiled by thawing // *Mater Today*. – 2010. - V. 13, N. 11. – P. 42–44.
15. Le Noir M., Plieva F., Hey T. Macroporous molecularly imprinted polymer/cryogel composite systems, for the removal of endocrine disrupting trace contaminants // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – V. 1154. – P. 158–164.
16. Wee K.H., Ting Y.P., Chen J.P. Biosorption of copper by immobilized marine algal biomass // *Chemical Engineering Journal*. – 2008. – V. 136. – P. 156–163.
17. Savina I.N., Hanora A., Plieva F.M. Poly(vinyl alcohol) cryogels filled with particles of a strong anion-exchanger: Properties of the composite materials and potential applications // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. V. 95. – P. 529–538.
18. Lozinsky V.I., Zubov A.L., Titova E.F. Entrapped cells resemble porous fillers in their effects on the properties of PVA-cryogel carrier // *Enzyme and Microbial Technology*. – 1997. – V. 20. – P. 182–190.
19. Pațachia S., Florea C., Friedrich C., Thomann Y. Tailoring of poly(vinyl alcohol) cryogels properties by salts addition // *Express Polymer Letters*. – 2009. – V. 3, N. 5. – P. 320–331.
20. Pazos V., Mongrain R., Tardif J.C. Polyvinyl alcohol cryogel: Optimizing the parameters of cryogenic treatment using hyperelastic models // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. - 2009. – V. 2, N. 5. – P. 542–549.
21. Goharian M., Moran G.R., Wilson K., Seymour C., Jegatheesan A., Hill M., Campbell G. Modifying the MRI, elastic stiffness and electrical properties of polyvinyl alcohol cryogel using irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research // Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. - 2007. – V. 263, N. 1. – P. 239–244.
22. Tecnologia C.D., Luiz R.W. Poly(vinyl alcohol)/sulfonated polyester hydrogels produced by freezing and thawing technique: preparation and characterization // *Mat. Res.* – 2007. – V. 10, N. 1. – P. 43–46.
23. Dinu M.V., Cocarta A.I., Dragan E.S. Synthesis, characterization and drug release properties of 3D chitosan/clinoptilolite biocomposite cryogels // *Carbohydr. Polym.* – 2016. – V. 153. – P. 203–211.
24. Chaturvedi A., Bajpai A.K., Bajpai J., Singh S.K. Evaluation of poly (vinyl alcohol) based cryogel-zinc oxide nanocomposites for possible applications as wound dressing materials // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2016. – V. 65. – P. 408–418.
25. Su L., Miao L., Miao J., Zheng Z., Yang B., Xia R., Chen P., Qian J. Synthesis and optical property of zinc aluminate spinel cryogels // *J. Asian Ceram. Soc.* - 2016. – V. 4, N. 2. – P. 185–190.
26. Bharti B., Kukobat R., Minami D., Kaneko K. Modulating SWCNT-silica interactions for enhanced dispersibility and hybrid cryogel formation // *Colloids Interface Sci. Commun.* - 2014. – V. 3. – P. 13–17.
27. Huseynli S., Baydemir G., Sari E., Elkak A., Denizli A. Affinity composite cryogel discs functionalized with Reactive Red 120 and Green HE 4BD dye ligands: Application on the separation of human immunoglobulin G subclasses // *Mater. Sci. Eng. C* – 2015. – V. 46. - P. 77–85.
28. Uyar G., Kaygusuz H., Erim F.B. Methylene blue removal by alginate–clay quasi-cryogel beads // *React. Funct. Polym.* – 2016. – V. 10. – P. 61–67.
29. Jalilzadeh M., Şenel S.. Removal of Cu(II) ions from water by ion-imprinted magnetic and non-magnetic cryogels: A comparison of their selective Cu(II) removal performances // *J. Water Process Eng.* – 2016. – V. 131. – P. 43–52.
30. Sahiner N., Demirci S. Conducting semi-interpenetrating polymeric composites via the preparation of poly(aniline), poly(thiophene) and poly(pyrrole) polymers within superporous poly(acrylic acid) cryogels // *React. Funct. Polym.* – 2016. – V. 105. – P. 60–65.
31. Kraiwattanawong K., Sano N., Tamon H. Investigation on porous properties of carbon/carbon composite cryogels by using weighted arithmetic mean // *Microporous Mesoporous Mater.* - 2016. – V. 231. – P. 57–65.

32. Busquets R., Ivanov A.E., Mbundi L., Hörberg S., Kozynchenko O.P., Cragg P.J., Savina I.N., Whitby R.L.D., Mikhalovsky S.V., Tennison S.R., Jungvid H., Cundy A.B. Carbon-cryogel hierarchical composites as effective and scalable filters for removal of trace organic pollutants from water // *J. Environ. Manage.* - 2016. – V. 182. – P. 141–148.
33. Sahiner N., Yildiz S., Sahiner M., Issa Z.A., Al-Lohedan H. Macroporous cryogel metal nanoparticle composites for H₂ generation from NaBH₄ hydrolysis in seawater // *Appl. Surf. Sci.* - 2015. – V. 354. – P. 388–396.
34. Plieva F.M., Karlsson M., Aguilar M.-R. Pore structure in supermacroporous polyacrylamide based cryogels // *Soft. Matter.* – 2006. – V. 4. – P. 303–330.
35. Gunko V.M., Mikhalovska L.I., Savina I.N. The hierarchy of pore sizes in hydrogel tissue engineering scaffolds and its effects on interactions with proteins and human skin fibroblasts // *Soft Matter.* – 2010. – V. 6. – P. 5351–5358.
36. Dainiak M.B., Galaev I.Yu., Kumar A. Chromatography of living cells using supermacroporous hydrogels, cryogels // *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology.* – 2007. – V. 106. – P. 1–18.
37. Hanora A., Savina I.N., Plieva F.M. Direct capture of bacterial plasmid DNA from unclarified cell lysate using supermacroporous cryogel monolith columns grafted with polycations // *Journal Biotechnology.* – 2006. – V. 123. – P. 343–355.
38. Savina I.N., Cnudde V., D'Hollander S. Cryogels from poly(2-hydroxyethyl methacrylate): Macroporous, interconnected materials with potential as cell scaffolds // *Soft Matter.* – 2007. – V. 3. – P. 1176–1184.
39. Nakagawa K., Nishimoto N. Cryotropic gel formation for food nutrients encapsulation - a controllable processing of hydrogel by freezing // *Procedia Food Sci.* – 2011. – V. 119. – P. 68–72.
40. Dainiak M.B., Kumar A., Galaev I.Yu., Mattiasson B. Cryogels as matrices for cell separation and cell cultivation. In: Mattiasson B., Kumar A., Galaev I.Yu. (eds.) *Macroporous polymers. Production properties and biotechnological/biomedical applications.* - Boca Raton, FL: CRC Press, 2009. - P. 363–405.
41. Dainiak M.B., Savina I., Musolino I. Biomimetic macroporous hydrogel scaffolds in a high throughput screening format for cell-based assays // *Biotechnology Progress.* – 2008. – V. 24. – P. 1373–1383.
42. Iler R.K. *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica.* - Chichester: Wiley, 1979. - 896 p.
43. Legrand A.P. *The surface properties of silicas.* - New York: Wiley, 1998. – 494 p.
44. *Basic Characteristics of Aerosil, Technical Bulletin Pigments, N. 11,* - Hanau: Degussa AG, 1997.
45. Gun'ko V.M., Turov V.V. *Nuclear magnetic resonance studies of interfacial phenomena.* - Boca Raton: CRC Press, 2013.
46. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Leboda R., Chibowski E. Aqueous suspensions of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2001. – V. 91. – P. 1–112.
47. Чуйко А.А. *Медицинская химия и применение кремнезема.* – Київ: Наукова думка, 2003.
48. Auner N., Weis J. *Organosilicon chemistry II. From molecules to materials.* – Weinheim: VCH, 1996.
49. Bergna H.E. *Colloidal silica: fundamentals and applications.* – Salisbury: Taylor & Francis LLC, 2005.
50. Mironyuk I.F., Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J. Characterization of fumed silicas and their interaction with water and dissolved proteins // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* - 2001. – V. 180. – P. 87–101.
51. Gun'ko V.M., Mironyuk I.F., Zarko V.I., Turov V.V., Voronin E.F., Pakhlov E.M., Goncharuk E.V., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Janusz W., Chibowski S., Levchuk

- Yu.N., Klyueva A.V. Fumed silicas possessing different morphology and hydrophilicity // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – V. 2001. – P. 90–103.
52. Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhailovsky S.V. Cryogels: morphological, structural and adsorption characterisation // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2013. – V. 187–188. – P. 1–46.
 53. Mills A. The freezing bomb // *Phys. Education.* – 2010. – V. 45. – P. 153–157.
 54. Nishihara H., Mukai S.R., Fujii Y., Tago T., Masuda T., Tamon H. Preparation of monolithic SiO₂-Al₂O₃ cryogels with interconnected macropores through ice templating // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 3231–3236.
 55. Nishihara H., Iwamura S., Kyotani T. Synthesis of silica-based porous monoliths with straight nanochannels using an ice-rod nanoarray as a template // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18. – P. 3662–3670.
 56. Mukai S.R., Nishihara H., Tamon H. Porous microfibers and microhoneycombs synthesized by ice templating // *Catal. Surv. Asia* – 2006. – V. 10. – P. 161–171.
 57. Nishihara H., Mukai S.R., Shichi S., Tamon H. Preparation of titania–silica cryogels with controlled shapes and photocatalysis through unidirectional freezing // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64. – P. 959–961.
 58. Qian L., Zhang H. Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-/nanostructured materials // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2011. – V. 86. – P. 172–184.
 59. Klotz M., Amirouche I., Guizard C., Viazzi C., Deville S. Ice templating-an alter-native technology to produce micromonoliths // *Adv. Eng. Mater.* – 2012. – V. 14. – P. 1123–1127.
 60. Deville S. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues // *Adv. Eng. Mater.* – 2008. – V. 10. – P. 155–169.
 61. Niu T., Shen L.M., Liu Y. Preparation of meso-macroporous α -alumina using carbon nanotube as the template for the mesopore and their application to the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases // *J. Porous Mater.* – 2013. – V. 20. – P. 789–798.
 62. Ruzimuradov O., Nurmanov S., Kodani Y., Takahashi R., Yamada I. Morphology and dispersion control of titania–silica monolith with macro–mesopore system // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2012. – V. 64. – P. 684–693.
 63. Zhang M., Li Y., Uchaker E., Candelaria S., Shen L., Wang T., Cao G. Homogenous incorporation of SnO₂ nanoparticles in carbon cryogels via the thermal decomposition of stannous sulfate and their enhanced lithium-ion intercalation properties // *Nano Energy* – 2013. – V. 2. – P. 769–778.
 64. Shlyakhtin O.A., Oh Y.-J. Inorganic cryogels for energy saving and conversion. // *J. Electroceram* – 2009. – V. 23. – P. 452–461.
 65. Mukai S.R., Nishihara H., Shichi S., Tamon H. Preparation of porous TiO₂ cryogel fibers through unidirectional freezing of hydrogel followed by freeze-drying // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 4987–4991.
 66. Pons A., Casas Ll., Estop E., Molins E., Harris K.D.M., Xu M. A new route to aerogels: monolithic silica cryogels // *J. Non-Crystal. Solid* – 2012. – V. 358. – P. 461–469.
 67. Tamon H., Akatsuka T., Mori H., Sano N. Synthesis of zeolite monolith with hierarchical micro/macropores by ice-templating and steam-assisted crystallization // *Chem. Eng. Trans.* – 2013. – V. 32. – P. 2059–2064.
 68. Babi'c B., Kokune'soski M., Miljkovi'c M., Prekajski M., Matovi'c B., Gulicovski J., Bu'cevac D. Synthesis and characterization of the SBA-15/carbon cryogel nanocomposites // *Ceramic Int.* – 2012. – V. 38. – P. 4875–4883.
 69. Zhang H., Long J., Cooper A.I. Aligned porous materials by directional freezing of solutions in liquid CO₂ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – P. 13482–13483.
 70. Kim J.W., Tazumi K., Okaji R., Ohshima M. Honeycomb monolith structured silica with highly ordered, three-dimensional interconnected macroporous walls // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 3476–3478.

71. Hong C., Zhang X., Han J., Du J., Zhang W. Camphene-based freeze cast ZrO₂ foam with high compressive strength // Mater. Chem. Phys. – 2010. – V. 119. – P. 359–362.
72. Yoon B.-H., Lee E.-J., Kim H.-E. Highly aligned porous silicon carbide ceramics by freezing polycarbosilane/camphene solution // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – V. 90. – P. 1753–1759.
73. Sinkó K. Gel-derived porous alumina systems // Mater. Lett. – 2013. – V. 107. – P. 344–347.
74. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Pakhlov E.M., Matkovsky A.K., Oranska O.I., Palyanytsya B.B., Remez O.S., Nychiporuk Y.M., Ptushinskii Y.G., Leboda R., Skubiszewska-Zieba // J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects – 2014. – V. 456. – P. 261–272.
75. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I., Pakhlov E.M., Prykhod'ko G.P., Remez O.S., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Blitz J.P. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects – 2013. – V. 436. – P. 618–632.

КРИОЖЕЛИРОВАНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ КРИОГЕЛЕЙ И КРИОНАНООКСИДОВ – ОБЗОР ПОСЛЕДНИХ ДОСТИЖЕНИЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ

О.С. Ремез

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, remezoleg@ukr.net*

Проанализировано проблемы синтеза и свойства криогелей и нанокomпозитов на их основе. Показаны основные закономерности формирования криогелей, влияние на их свойства природы исходных материалов, температуры и скорости замораживания, а также количества циклов замораживания–оттаивания. Показаны примеры синтеза криогелей и возможных путей их применения. Представлены некоторые особенности формирования крионанооксидов и влияние высокого давления на их текстурные характеристики.

CRYOGELING AND PREPARATION OF CRYOGELS AND CRYONANOOXIDES – THE REVIEW OF RECENT ACHIEVEMENTS AND PROSPECTIVES

O.S. Remez

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: remezoleg@ukr.net*

Peculiarities of synthesis and properties of cryogels, as well as nanocomposites its bases were studied. The main features of cryogels formation, the impact of nature of initial materials, temperature, freezing speed and the number of cycles of freezing and thawing were investigated to its properties. Examples of synthesis of cryogels and possible ways of its application were shown. The peculiarities of synthesis of cryonanooxides and the influence of high temperature on its textural characteristics are presented.