

ПРОЯВЛЕНИЕ ГИСТЕРЕЗИСА В ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВАХ НАНОСИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ ВО ВЛАЖНЫХ G-СЕФАДЕКСАХ

© 2020 г. Н.А. Грунина*, Т.В. Белополюская**, Г.И. Церетели**, О.И. Смирнова**

*Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации,
196210, Санкт-Петербург, ул. Пилотов, 38

**Санкт-Петербургский государственный университет,
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Ульяновская ул., 1

E-mail: nagrunina@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2019 г.

После доработки 26.11.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

Продолжен цикл исследований тепловых свойств водных кластеров в системах «полисахарид–вода» (крахмал, сефадекс G-100) с низким содержанием вымораживаемой воды на примере еще одного модифицированного полисахарида — сефадекса G-25. Данный сефадекс обладает более жесткой пространственной структурой, по сравнению с сефадексом G-100. Главной особенностью данных, полученных для сефадекса G-25 методом дифференциальной сканирующей калориметрии, является дублетная структура кривой плавления кластеров воды, что свидетельствует о бимодальном характере их распределения по размерам. Наблюдаемое уменьшение температур и теплот плавления и кристаллизации водных кластеров с понижением влажности сефадекса G-25, как и в случае других полисахаридов, является типичным проявлением размерного эффекта для наносистем. При этом между температурами $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$, и теплотами $\Delta Q = Q_{пл} - Q_{кр}$, этих переходов существует гистерезис, что также характерно для низкоразмерных систем. Установлено, что в системе кластеров закристаллизованной переохлажденной воды в сефадексе G-25 с низкой влажностью при нагревании могут происходить процессы их трансформации (докристаллизация, реорганизация, изменение размеров) как ниже интервала плавления, так и внутри него, что свидетельствует о неравновесности исходного набора нанокластеров. Показано, что уменьшение $V_{нагр}$, а также отжиг внутри интервала плавления приводят к перераспределению кластеров по размерам и, согласно установленному размерному эффекту, к увеличению теплоты плавления. Вместе эти факты указывают на то, что неравновесность первоначально образованных при охлаждении кластеров и как следствие их способность к трансформации при повышении температуры безусловно играют важную, если не определяющую, роль в проявлении гистерезиса в тепловых свойствах нанокластеров воды.

Ключевые слова: калориметрия, нанокластеры воды, сефадексы, кристаллизация, плавление, трансформация, размерный эффект, гистерезис.

DOI: 10.31857/S0006302920010056

Исследование различных физико-химических свойств низкоразмерных кластеров (наночастиц) в настоящее время является одной из приоритетных областей естественных наук (см., например, обзор [1] и многочисленные ссылки в нем). Существенное увеличение отношения поверхности к объему в случае наночастиц по сравнению с макрообъектами наделяет их целым комплексом специфических свойств, отличающихся от свойств объемного вещества. Помимо чисто научного, огромный практический интерес к изуче-

нию наночастиц обусловлен широким успешным использованием их уникальных свойств в технологии изготовления разнообразных быстродействующих электронных устройств, а также при создании принципиально новых материалов.

Первые исследования влияния размерных эффектов на тепловые свойства наночастиц были проведены еще в начале прошлого века [2]. В 1970–80-е годы большое внимание уделялось зависимости температуры плавления неравновесных ламеллярных нанокристаллов синтетических полимеров от их размеров [3–8]. В последние десятилетия исследования связи температуры плав-

Сокращение: ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия.

ления, реже — теплоты плавления, с размерами кластеров составляют лишь незначительную часть от общего объема работ, посвященных в основном электронным и оптическим свойствам наночастиц металлов и простых соединений (см., например, работы [9–13]). В настоящее время тепловые свойства наночастиц активно изучаются методами компьютерного моделирования [14–19]. Кроме того, большое внимание уделяется экспериментальным исследованиям наночастиц, внедренных в твердотельные матрицы [20–23] или сформированных на специально выбранной твердой подложке [24–26]. Особое место при этом занимают работы, в которых рассматриваются кластеры (наночастицы), включенные не в твердотельные, а в гибкие подвижные матрицы [27–36]. Однако количество таких исследований невелико.

Предлагаемая работа относится именно к числу последних. В качестве гибкой матрицы здесь рассматриваются биополимеры (различные полисахариды) при температурах выше температуры их стеклования, а внедренными в них малоразмерными частицами являются водные кластеры. В работе продолжен цикл проведенных нами ранее исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) тепловых свойств переохлажденной воды, диспергированной во влажных природных и модифицированных полисахаридах [36–39].

К настоящему времени надежно установлено, что в биополимерах различных классов (белки, ДНК, полисахариды), содержащих лишь несколько процентов вымораживаемой воды, тепловые свойства водных кластеров демонстрируют размерный эффект [27–39]. Как и в случае металлических кластеров или наночастиц в твердотельных матрицах (см., например, работы [25, 26, 40, 41]), температура и теплота плавления водных кластеров в биополимерах зависят от размеров, заметно понижаясь с их уменьшением.

Более того, при ДСК-исследовании тепловых свойств водных кластеров двух систем «полисахарид–вода» (крахмалы и сефадекс G-100) [36–39] путем последовательной регистрации на одном и том же образце процессов плавления и кристаллизации вымораживаемой воды нами было установлено различие как между температурами, так и между теплотами этих переходов, т. е. существование, как и в других наносистемах [42–45], гистерезиса между этими процессами. Отметим, что хотя этот эффект многократно наблюдался для низкоразмерных частиц металлов и простых соединений, общепринятых представлений о причинах возникновения гистерезиса в тепловых свойствах нанокластеров до сих пор не существует, в литературе появляются лишь отдельные предположения. Различие между термическими параметрами кристаллизации и плавления наночастиц, отсутствующее в макроскопическом ве-

ществе, предсказывается, в частности, теоретическими исследованиями [14, 15]. В качестве основной причины появления гистерезиса при этом рассматривается сосуществование жидкой и твердой фаз в температурной области перехода [42–44]. В ряде работ в качестве причины наблюдаемого гистерезиса выдвигается существующее распределение кластеров по размерам. Именно эта причина возникновения гистерезиса, экспериментально наблюдаемого в зависимостях различных свойств металлических и органических нанокластеров от температуры при плавлении-отвердевании, предложена в работах [45, 46].

Информация, изложенная выше, относится к наночастицам, состоящим из низкомолекулярных веществ и погруженным в среду, отличающуюся от них по химическому составу. Другая ситуация возникает в случае включения низкоразмерных кластеров в матрицы того же химического состава. Это относится к многочисленным исследованиям тепловых свойств частично-кристаллических синтетических полимеров, в которых кристаллиты погружены в аморфную среду этого же полимера. В работах [3–8] было установлено, что в интервале плавления исходных кристаллитов наномасштаба происходит их реорганизация. Тот факт, что кристаллиты находятся в среде, абсолютно идентичной им по химическому составу, позволил для оценки их размеров использовать известную формулу Гиббса–Томсона [35]. В наиболее ярких случаях реорганизация проявляется в виде четко выраженных дублетных кривых плавления, причем соотношение компонент такого дублета зависит от условий нагревания [3–8]. При этом во всех обсуждаемых работах реорганизация рассматривается как следствие неравновесности исходных кристаллитов, образовавшихся при значительном переохлаждении относительно температуры плавления.

Исследуемые нами влажные полисахариды можно рассматривать как промежуточные между этими двумя типами матриц. В системах полисахарид–вода водные кластеры находятся в полимерной матрице, стенки пор которой покрыты невымораживаемой водой, т. е. кластеры воды погружены во влажную среду.

В наших работах [37–39], где был экспериментально установлен гистерезис между процессами плавления и кристаллизации водных нанокластеров в полисахаридах, было показано, что в ходе нагревания в закристаллизованной переохлажденной воде в температурной области, предшествующей плавлению, также могут происходить процессы трансформации (реорганизации) исходных кластеров, образовавшихся при охлаждении. В крахмалах [37, 38] предположение об их возможной трансформации было выдвинуто на основании анализа и сопоставления абсолютных значений теплоемкости биополимера в нативном и аморфном состояниях. Позже при исследова-

нии тепловых свойств модифицированного полисахарида сефадекса G-100 [39] было показано, что наблюдаемое на термограммах нагревания выделение тепла докристаллизации водных кластеров в виде четко выраженного минимума в области до начала интервала плавления также является непосредственным проявлением их трансформации.

В настоящей работе исследование процессов кристаллизации переохлажденных водных нанокластеров и их последующего плавления при вариации термических режимов ДСК-измерений и влажности образца продолжено на примере еще одного сефадекса – G-25 – с другой, более жесткой по сравнению с G-100, пространственной структурой полисахаридных цепей. При этом мы надеялись получить дополнительную информацию о процессах трансформации при нагревании первоначально закристаллизованных во время охлаждения водных кластеров и, обобщив с полученными ранее сведениями, предложить возможное объяснение причин появления гистерезиса между термическими параметрами их плавления и кристаллизации. Как и в случае нанокристаллитов полимеров, одной из причин гистерезиса, на наш взгляд, может быть неравновесность нанокластеров воды, формирующихся в системах «полисахарид–вода» с низким содержанием вымораживаемой воды.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Измерения выполнены с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-111 (SETARAM Instrumentation, Франция), чувствительность которого составляет $3 \cdot 10^{-5}$ Дж/с. Для исследования процессов кристаллизации и плавления водных кластеров в сефадексах с фиксированной влажностью были проведены многократные циклические измерения в режиме охлаждения/нагревания в области температур от 25 до -60°C . Шкала температур калориметра в обоих режимах сканирования прокалибрована по температурам реперных веществ – индия, воды и ртути. Скорость нагревания и охлаждения образцов в большинстве опытов была одинаковой и равнялась 5 град/мин. В отдельных экспериментах использовались $V_{\text{нагр}} = 1$ и 2 град/мин. Введение температурных поправок, зависящих от $V_{\text{нагр}}$ и массы образца, в температурной области вне фазовых переходов было проведено в соответствии с разработанной фирмой-производителем процедурой обработки данных. Процедура введения поправок к значениям температур максимумов фазовых переходов, экспериментально получаемых в режиме нагревания, подробно описана в предыдущих работах [36, 37]. С учетом поправок ошибка в определении температур исследуемых переходов составила $\pm 1^\circ\text{C}$ (для $V_{\text{нагр}} = 5$ град/мин).

Ошибка в определении теплоты плавления для $V_{\text{нагр}} = 5$ град/мин составляла $\pm 5\%$, теплоты кристаллизации – $\pm 10\%$.

Отметим, что ошибка при определении абсолютных значений теплоемкости, C_p , различается для режимов нагревания и охлаждения и зависит от области температур. В режиме нагревания при температурах выше 0°C она составляла $\pm 5\%$, в области ниже 0°C – $\pm 7,5\%$. В режиме охлаждения ошибка в значении C_p составила $\pm 10\%$. При понижении используемых скоростей нагревания/охлаждения ошибки при определении C_p значительно возрастают. В связи с этим представленные в работе кривые зависимости теплоемкости от температуры для $V_{\text{нагр}} = 1$ и 2 град/мин получены в результате усреднения трех термограмм, зарегистрированных непосредственно друг за другом. Такая процедура вполне правомерна, поскольку ошибка при воспроизведении экспериментальных результатов с помощью DSC-111 на одном образце с фиксированной влажностью в несколько раз меньше стандартной ошибки для разных образцов той же влажности. Добавим, что воспроизводимость приведенных результатов, полученных в разное время (иногда с интервалом один-два года) также очень высока.

В качестве исследуемого был выбран сефадекс марки G-25 фирмы «Pharmacia Fine Chemicals, Швеция». Полученные в работе данные о тепловых свойствах вымораживаемой воды в G-25 сопоставлены с аналогичными результатами для G-100 [39]. Как известно, в сефадексах отдельные цепи полисахаридов сшиты поперечными глицериновыми мостиками. G-25 отличается от G-100 большей степенью их связанности [47]. Разная степень сшивания, приводя к изменению пространственной структуры сефадексов, определяет также их различную способность к набуханию в водной среде. Известно, что водный гель на основе сефадексов используется в биохимии в качестве молекулярных сит для разделения биополимеров по молекулярным массам [48]. Объем полного набухания сефадекса по отношению к сухому веществу тем больше, чем меньше в нем сшивок. При этом каждая глобула сефадекса представляет собой полимерную матрицу, в которую внедрены кластеры воды, размер которых увеличивается с ростом влажности системы. Важно, что эта система полностью проницаема для молекул воды.

Для исследования тепловых свойств низкоразмерных водных кластеров в работе использованы только начальные степени набухания, $C_{\text{H}_2\text{O}} \leq 55\%$. Общее содержание воды, включая вымораживаемую и невымораживаемую воду, в исследуемом G-25 варьировало от 10 до 55%. Необходимую концентрацию воды в образцах в различных экспериментах задавали как с помощью

их выдерживания во влажной воздушной среде (до $\approx 40\%$), так и путем высушивания набухшего водного геля при $T_{\text{комн}}$. Предварительно с помощью вакуумирования контрольных образцов при $T = 105^\circ\text{C}$ до достижения постоянной массы была определена исходная влажность препарата, которая для G-25 составила 9,6%. При приготовлении образцов сефадекса с разной степенью гидратации масса исходных сухих образцов во всех случаях была практически одинаковой (~ 30 мг), что позволяло считать, что в процессе увлажнения количество исходных примесей в сефадексе, от которых сложно избавиться, оставалось неизменным. Для установления равномерной влажности образцы, помещенные в стальные герметичные ампулы, выдерживали в течение суток при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе получены зависимости от влажности температур и теплот процессов плавления и кристаллизации включенных в структуру сефадекса G-25 водных кластеров разного размера, а также связь между их относительными изменениями. Все закономерности установлены на основе анализа полученных ДСК-термограмм охлаждения/нагрева образцов с различной влажностью (10–55% воды) в широкой области температур (от -60 до $+25^\circ\text{C}$). При этом помимо непосредственно плавления и кристаллизации водных кластеров особое внимание было уделено процессам, происходящим при нагревании в температурной области до начала плавления. В работе также были проведены опыты, демонстрирующие влияние на изучаемые переходы скорости сканирования по температуре, а также остановки в ходе ДСК измерения. Полученные для водных кластеров в G-25 новые данные сопоставлены с аналогичными результатами для G-100 при близких влажностях и условиях измерения.

Принято считать, что наблюдаемая кривая плавления вымораживаемой воды отражает распределение водных кластеров по размерам [35–39]. Однако поскольку в предыдущих исследованиях крахмалов и сефадекса G-100 [38, 39] было обнаружено, что до начала плавления при нагревании может происходить реорганизация исходных кластеров воды, возникает вопрос, какое именно распределение фиксируется при тепловом разрушении в интервале перехода — сформированное первоначально в процессе кристаллизации при охлаждении или образовавшееся в области температур, предшествующей плавлению, при нагревании. Полученные в работе данные позволяют, на наш взгляд, внести ясность в этот вопрос. Ответ на него также связан с пониманием происхождения гистерезиса между процессами плавления и кристаллизации водных нанокластеров.

Дублетная кривая плавления водных кластеров. Основная особенность полученных для сефадекса G-25 калориметрических данных заключается в том, что наблюдаемые кривые плавления вымораживаемой воды практически при всех рассмотренных влажностях являются бимодальными (рис. 1), в отличие от соответствующих одномодальных кривых в G-100. В то же время процесс кристаллизации вымораживаемой воды при охлаждении для этих же влажностей и в G-25, и в G-100 проявляется в виде одномодальных кривых (рис. 1).

Было получено, что два максимума кривой плавления отчетливо различаются при концентрации воды в образце в интервале 38–53%. При этом интенсивность первого, низкотемпературного пика по величине значительно меньше высокотемпературного максимума во всем диапазоне влажностей.

Начало кривой плавления вымораживаемой воды характеризует минимальный размер кластеров, формирующихся в рассматриваемых системах. В то же время температура максимума кривой соответствует плавлению кластеров наиболее вероятного размера. Согласно полученным данным, в случае G-25 в системе формируются два набора кластеров с разными наиболее вероятными размерами. Для оценки этих размеров можно, как уже упоминалось, использовать формулу Гиббса–Томсона, поскольку водные кластеры находятся во влажной матрице полимера, т. е. наблюдается их абсолютное смачивание и $\cos\Theta = 1$ [35]. Проведенная нами оценка размеров водных кластеров в G-25 по температуре их плавления показала, что в зависимости от влажности сефадекса в исследуемом диапазоне речь идет о плавлении наборов кластеров с двумя наиболее вероятными размерами — ~ 2 нм и ~ 5 –15 нм.

Полученные дублетные кривые плавления вымораживаемой воды в сефадексе G-25 указывают на появление дополнительного по отношению к G-100 количества водных кластеров малого размера. Их появление можно связать с большим числом поперечных швов между полисахаридными цепями и соответственно уменьшением размеров молекулярных сит в G-25 по сравнению с G-100. Получено, что с увеличением влажности G-25 до $\sim 55\%$ и температура, и теплота плавления имеющихся двух наборов кластеров изменяются по-разному. В то время как термические параметры плавления кластеров воды меньших размеров (первый максимум) при увеличении влажности сефадекса остаются практически, в пределах ошибки, неизменными, теплота и температура второго максимума меняются значительно.

Далее обсудим более детально полученные зависимости основных параметров плавления и кристаллизации водных нанокластеров от влажности сефадекса G-25.

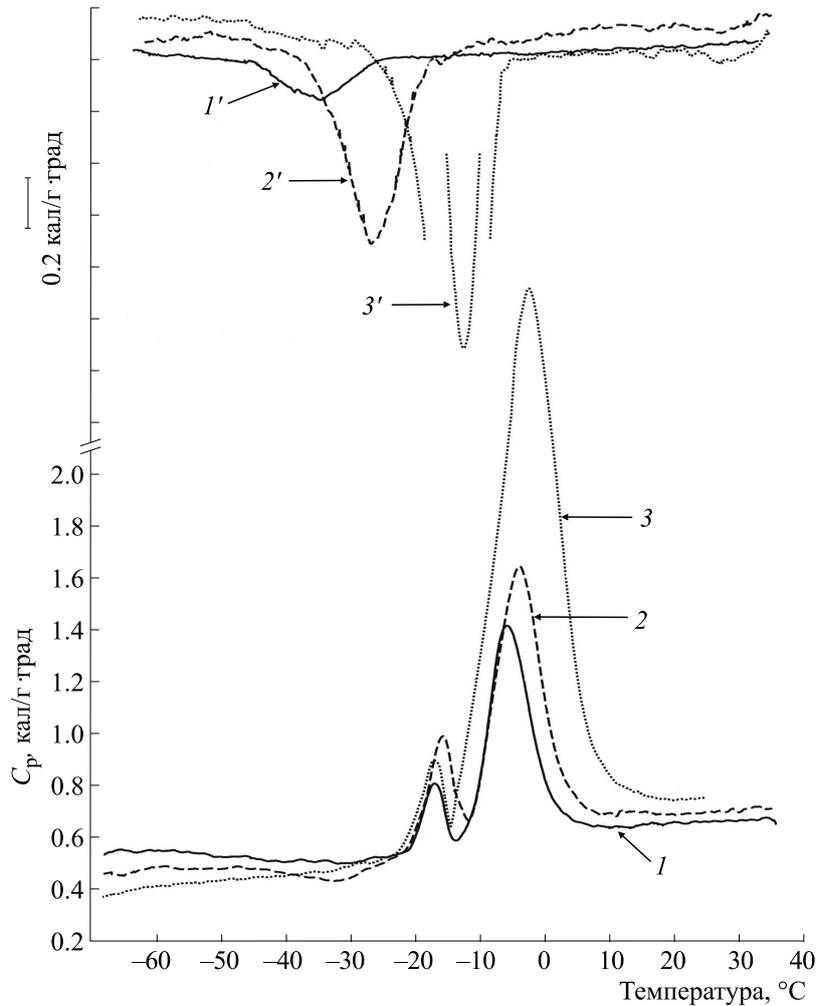


Рис. 1. Термограммы охлаждения и нагревания в области кристаллизации ($1'$, $2'$, $3'$) и плавления (1 , 2 , 3) вымораживаемой воды в сефадексе G-25 различной влажности: 1 – 38,3% (сплошная линия), 2 – 44,5% (пунктирная линия), 3 – 53,0% (точечная линия); $V_{\text{нагр}} = V_{\text{охл}} = 5$ град/мин.

Температуры плавления и кристаллизации водных нанокластеров. На рис. 2 приведены значения температур плавления и кристаллизации водных кластеров, а также температур стеклования собственно полимерной матрицы при разном содержании воды в G-25 в интервале 25–55%. При этом важно отметить, что в интервале влажностей образцов, в котором наблюдается дублетная структура кривой плавления, на графике нанесены значения $T_{\text{пл}}$ только основного высокотемпературного максимума. На этом же рисунке для сопоставления также помещены полученные ранее аналогичные результаты для G-100.

Из полученных данных (рис. 2, кривая 1) следует, что $T_{\text{пл}}$ водных кластеров уменьшается с понижением влажности G-25, что является типичным проявлением размерного эффекта для наносистем. При этом $T_{\text{кр}}$, которая при всех исследованных влажностях меньше $T_{\text{пл}}$, понижа-

ется еще быстрее (рис. 2, кривая 2), т.е. разрыв между значениями температур плавления и кристаллизации – гистерезис – растет с уменьшением размера кластера. Это явление также считается важнейшим свойством низкоразмерных систем. Обращает на себя внимание тот факт, что при влажностях сефадекса ниже 35% кристаллизация вымораживаемой воды при охлаждении вплоть до -60°C не наблюдается, что обусловлено близостью к области стеклования полимера. В то же время при последующем нагревании кривые плавления вымораживаемой воды на термограммах присутствуют. Полученная зависимость температуры стеклования $T_{\text{ст}}$ от влажности G-25 (рис. 2, кривая 3) показывает, насколько близки при этих концентрациях воды области стеклования полимера и возможной кристаллизации вымораживаемой воды. Это означает, что процесс кристаллизации водных кластеров в этой области

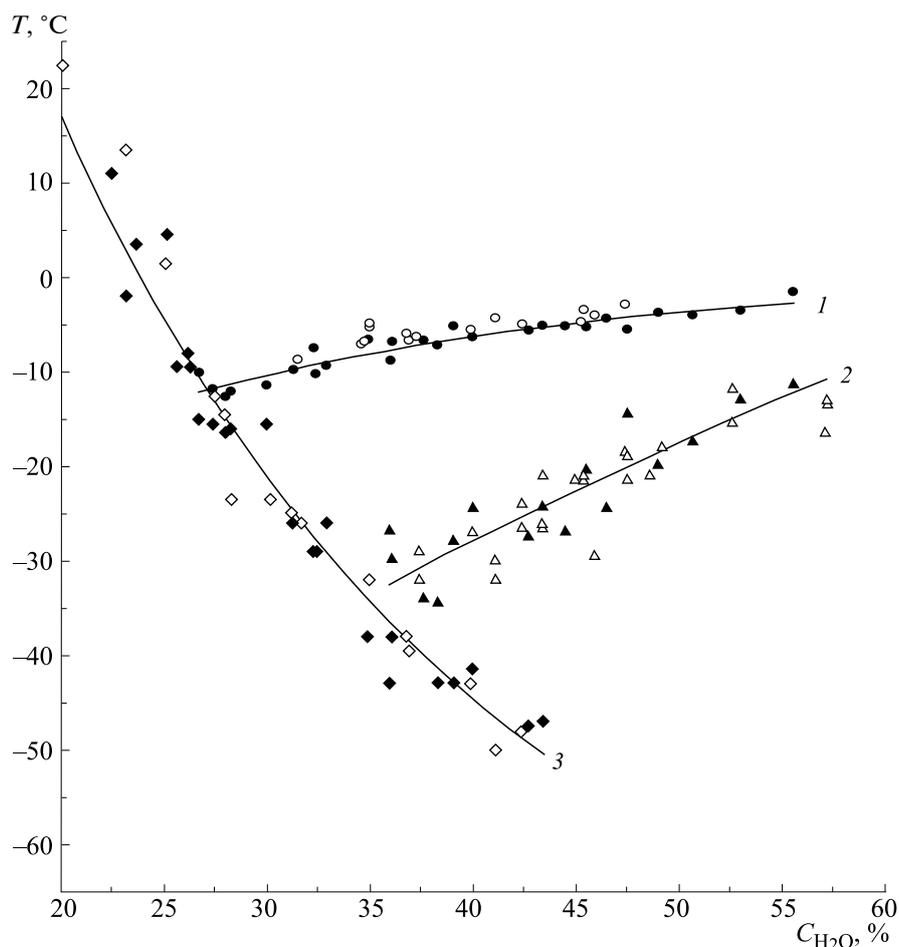


Рис. 2. Зависимости температур плавления (1) и кристаллизации (2) водных кластеров, а также температуры стеклования полимера (3) от влажности сефадексов G-25 (сплошные символы) и G-100 (незакрашенные символы) [39].

температур ограничен молекулярной подвижностью собственно полимерной матрицы.

Видно, что полученные для G-25 зависимости $T_{пл}$, $T_{кр}$, а также $T_{ст}$ кластеров воды от влажности полимера практически совпадают с соответствующими результатами для ранее исследованного сефадекса G-100 [39].

Теплоты кристаллизации и плавления кластеров воды. Рис. 3 и 4 демонстрируют полученные зависимости теплот плавления $Q_{пл}$ и кристаллизации $Q_{кр}$ вымораживаемой воды в G-25 от влажности. Приведенные на этих рисунках значения теплот отражают результаты обработки одних и тех же данных, но с помощью различной нормировки. На рис. 3 теплоты исследуемых процессов нормированы непосредственно на массу вымораживаемой воды, что позволяет получить собственно значения $Q_{пл}$ и $Q_{кр}$ нанокластеров воды при разных влажностях сефадекса. Для этого предварительно была определена пограничная концентрация между вымораживаемой и невымораживаемой

водой в G-25, ниже которой на термограммах нагревания исчезает относящийся к плавлению вымораживаемой воды эндотермический максимум. Эта концентрация составила 25%. Определение границы между вымораживаемой и невымораживаемой водой было выполнено на используемой в основном в работе скорости нагревания 5 град/мин. На рис. 4 данные по теплотам исследуемых переходов представлены как результат нормировки на массу всего образца для удобства сопоставления с ранее полученными аналогичными результатами для G-100 и крахмалов [37, 39].

Отметим также, что в обоих способах обработки для расчетов $Q_{пл}$ водных кластеров в случае бимодальной кривой плавления были использованы суммарные теплоты соответствующих двух максимумов.

Как видно из представленных на рис. 3 данных, $Q_{пл}$ и $Q_{кр}$ водных кластеров в G-25 с влажностью ниже 55% по величине существенно мень-

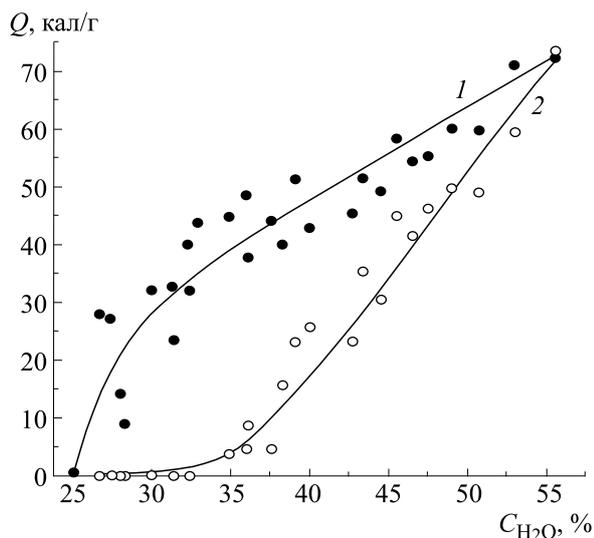


Рис. 3. Зависимости теплот плавления (1) и кристаллизации (2) водных кластеров в сефадексе G-25 от его влажности. Приведенные значения теплот нормированы на массу вымораживаемой воды; $V_{\text{нагр}} = V_{\text{охл}} = 5$ град/мин.

ше, чем у объемной воды. При этом теплоты обоих переходов уменьшаются с понижением содержания воды в сефадексе (рис. 3 и 4). Наблюдаемое уменьшение $Q_{\text{пл}}$ кластеров воды, как и их $T_{\text{пл}}$, связано с типичным проявлением размерного эффекта, характерного для наносистем [25, 26, 36, 39–41]. При этом в случае нормировки на массу вымораживаемой воды (рис. 3) этот эффект очевиден, в то время как при нормировке данных на полную массу образца (рис. 4) о существовании размерного эффекта в $Q_{\text{пл}}$ собственно кластеров воды можно судить лишь, если мысленно представить имеющуюся нелинейную зависимость $Q_{\text{пл}}(C_{\text{H}_2\text{O}})$ в виде двух, в первом приближении, прямых с разными углами наклона, экстраполированными к 100% воды (например, как в работе [49]).

Что касается уменьшения $Q_{\text{кр}}$ с понижением концентрации воды, то оно отчетливо проявляется при любом способе нормировки (рис. 3 и 4). При этом следует учесть, что в G-25 до

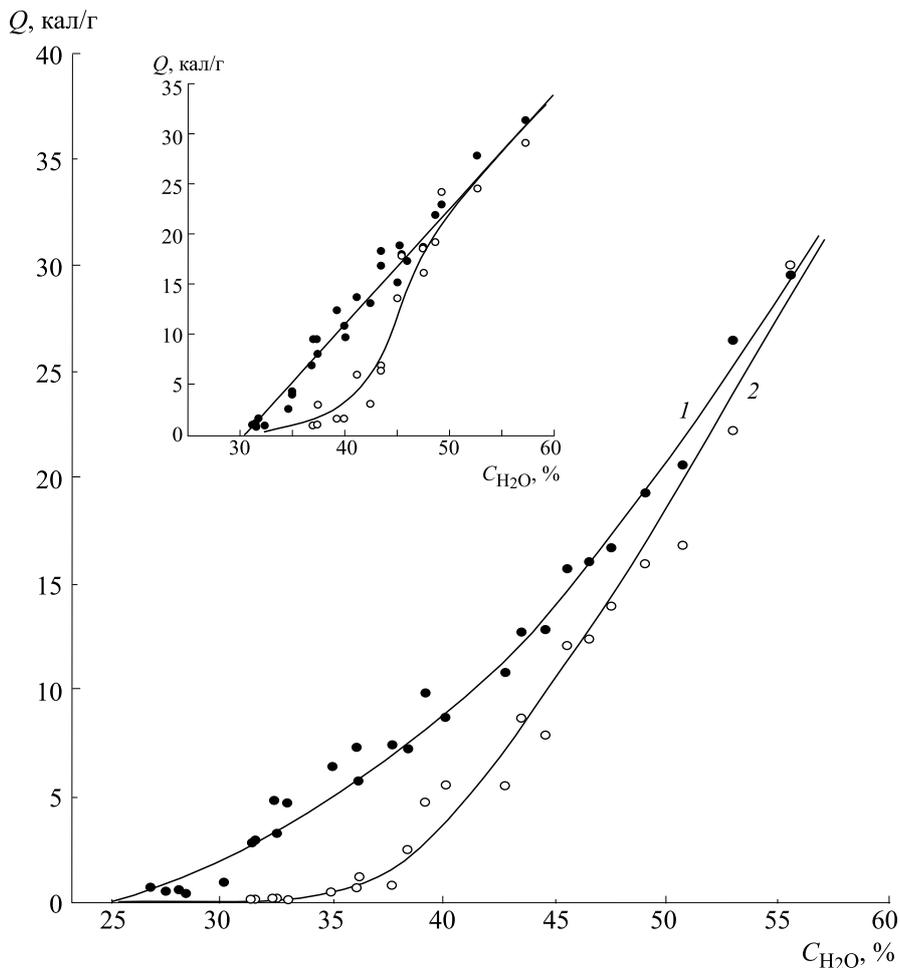


Рис. 4. Зависимости теплот плавления (1) и кристаллизации (2) водных кластеров в сефадексе G-25 от общего содержания воды в образце. Приведенные значения теплот нормированы на массу образца. На врезке: аналогичные зависимости для сефадекса G-100 [39].

$C_{H_2O} \sim 35\%$ в условиях проведенного эксперимента процесс кристаллизации вымораживаемой воды вообще не был зарегистрирован ($Q_{кр} = 0$). Таким образом $Q_{кр}$, как и $Q_{пл}$, тем меньше, чем меньше влажность G-25, а следовательно, и размер формирующихся в системе кластеров воды.

Подчеркнем, что сведения о зависимости теплоты кристаллизации от размера наночастиц в литературе практически отсутствуют. Тем более это относится к прямому, проведенному в одном эксперименте измерению теплот плавления и кристаллизации нанокластеров. Тот факт, что в данной работе и в работах [37–39] с помощью метода ДСК эти данные были получены, в значительной мере объясняется выбором объекта исследования, а именно нанокластеров воды, — процессы плавления и кристаллизации которых происходят в удобном, доступном для экспериментаторов диапазоне температур.

Сравнение полученных зависимостей теплот плавления $Q_{пл}$ и кристаллизации $Q_{кр}$ водных кластеров в G-25 и G-100 [39] от влажности, в дополнение к $T_{пл}$ и $T_{кр}$, свидетельствует о том, что на относительно низких степенях набухания тепловые свойства кластеров воды в обоих сефадексах мало отличаются, несмотря на различие пространственных структур составляющих их глобул, каждую из которых можно рассматривать как одну гигантскую макромолекулу.

Классическое проявление гистерезиса. Приведенные на рис. 3 и 4 данные свидетельствуют также о том, что $Q_{кр}$ вымораживаемой воды понижается быстрее, чем $Q_{пл}$, и разница между значениями теплот плавления и кристаллизации — гистерезис — растет с уменьшением размера кластера.

Итак, выше показано, что для обоих сефадексов, как и для других полисахаридов (крахмалов) [37, 38], существует гистерезис как между температурами плавления и кристаллизации нанокластеров воды, $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$, так и между теплотами этих переходов, $\Delta Q = Q_{пл} - Q_{кр}$. При этом в исследованном интервале влажностей $T_{пл} > T_{кр}$, а $Q_{пл} > Q_{кр}$. Наиболее ярко гистерезис между параметрами исследуемых процессов проявляется при влажности сефадекса в диапазоне 35–40%. При влажности $\sim 55\%$, согласно полученным данным, наблюдаемый гистерезис $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$ существенно уменьшается (рис. 2), а $\Delta Q = Q_{пл} - Q_{кр}$ становится практически незаметным (см. рис. 3 и 4). При дальнейшем увеличении влажности сефадекса $> 55\%$ параметры плавления и кристаллизации вымораживаемой воды стремятся к соответствующим значениям для объемной воды. Сравнение данных, касающихся проявления гистерезиса в тепловых свойствах водных нанокла-

стеров в G-25 и G-100 [39], показывает также их близость друг к другу.

Процессы трансформации водных нанокластеров в полисахаридах. В тепловом поведении двух сравниваемых систем было, однако, обнаружено и различие. Наряду с полученной для G-25 дублетной структурой кривых плавления вымораживаемой воды оно проявляется в характере дополнительной кристаллизации переохлажденных кластеров воды в процессе нагревания. Как было показано ранее, докристаллизация при нагревании первоначально закристаллизованных кластеров в G-100 фиксируется в виде четкого минимума, причем теплота этого процесса вполне сопоставима с теплотой начальной кристаллизации при охлаждении (для 40% $Q_{кр} = 4$ кал/г, $Q_{докрист} \cong 4$ кал/г, $Q_{пл} = 12$ кал/г) [39]. Иными словами, было установлено, что к сформировавшимся при охлаждении кластерам льда в процессе последующего нагревания добавляется новая кристаллическая фаза воды.

На термограммах нагревания G-25 также наблюдаются минимумы, отражающие трансформацию первоначально сформировавшихся кристаллитов воды (например, кривая 2 на рис. 1). Однако связанная с этим процессом теплота в G-25 значительно меньше, чем в сефадексе G-100, т. е. в G-25 этот процесс идет менее интенсивно. Для примера, при сопоставимых влажностях значения $Q_{кр}$, $Q_{докрист}$ и $Q_{пл}$ в G-25 составляют 4 кал/г, ~ 1 кал/г, 10 кал/г соответственно (экспериментальные значения нормированы на массу образца). При этом в сефадексе G-25 наблюдается другое, гораздо более яркое проявление трансформации исходных кристаллитов воды, о чем свидетельствуют следующие эксперименты.

Рис. 5 демонстрирует влияние скорости нагревания, с учетом введенных температурных поправок, на изучаемые процессы во влажном сефадексе G-25. Для скорости нагревания 1 град/мин приведены, как отмечалось выше, результаты усреднения трехкратного нагревания образца. Видно, что уменьшение скорости нагревания с 5 до 1 град/мин приводит к существенному изменению формы дублетной кривой плавления кластеров воды в G-25, а именно, к лучшему разрешению максимумов наблюдаемого дублета, к углублению минимума между ними, что, в свою очередь, свидетельствует о выделении тепла внутри интервала плавления. Кроме того, с низкотемпературной стороны у второго максимума появляется плечо. Как итог этих изменений, происходит увеличение площади второго максимума. В результате при уменьшении скорости нагревания общая теплота плавления кластеров воды $Q_{пл}$ увеличивается (на ~ 3 кал/г на фоне ~ 12 –13 кал/г при $C_{H_2O} = 43,4\%$).

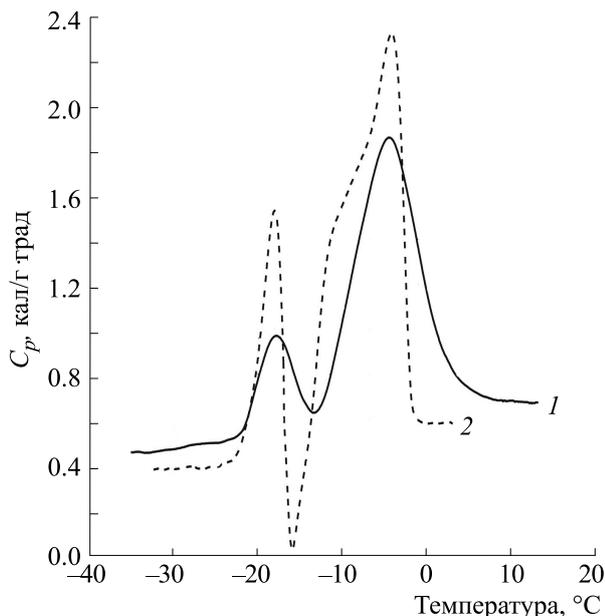


Рис. 5. Кривая плавления водных кластеров в сефадексе G-25 на разных скоростях нагревания: 1 – 5 град/мин, 2 – 1 град/мин; $C_{H_2O} = 43.4\%$.

Наблюдаемые процессы можно объяснить следующим образом. В начале интервала плавления вблизи -23°C плавятся кристаллы воды наименьшего размера (рис. 1). Их величина, определенная на основе уравнения Гиббса–Томсона, составляет 1–2 нм. Далее в образовавшемся расплаве водные нанокластеры вновь кристаллизуются, присоединяясь к кластерам большего размера и увеличивая тем самым их количество, что и отражается в появлении плеча у второго максимума бимодальной кривой плавления со стороны низких температур (рис. 5). Поскольку $Q_{пл}$ водных нанокластеров существенно зависит от их размера (рис. 3), результирующая $Q_{пл}$ при этом увеличивается.

Таким образом, проведенный эксперимент показал, что обнаруженное увеличение $Q_{пл}$ при уменьшении $V_{нагр}$ может быть объяснено в рамках существующей зависимости $Q_{пл}$ от размера кластера, т. е. размерного эффекта. Это же объяснение применимо, на наш взгляд, и для понимания происхождения гистерезиса между параметрами плавления и кристаллизации водных кластеров в целом.

Подтверждением такого вывода может дополнительно служить другой проведенный в работе опыт, демонстрирующий влияние на получаемое значение $Q_{пл}$ нанокластеров воды разных режимов термообработки образцов, в частности, остановки сканирования и отжига в интервале плавления (рис. 6). Кривые 1 и 2 на рис. 6 относятся к стандартному циклу охлаждения-нагревания об-

разца, при котором, подчеркнем, все процессы полностью воспроизводятся при воспроизведении режимов изменения температуры. В результате термостатирования (отжига) закристаллизованного при охлаждении образца при температуре, близкой к минимуму на дублете, в течение 30 мин форма полученной при последующем нагревании от -60°C кривой плавления изменяется (кривая 3). Имевший место ранее первый максимум дублетной кривой исчезает. При этом видно, что на полученной в результате отжига кривой плавления со стороны низких температур появляется плечо, как и в предыдущем опыте с низкой скоростью нагревания, что указывает на увеличение в первоначальном распределении количества укрупненных кластеров воды. Теплота плавления $Q_{пл}$ водных нанокластеров после такой термообработки также увеличивается (на $\sim 4,5$ кал/г на фоне ~ 14 кал/г при $C_{H_2O} = 44,5\%$). Таким образом, в результате проведенного отжига сефадекса G-25 исходное распределение кластеров по размерам продолжило существенно меняться. При нагревании мелкие кристаллиты воды исчезли, при отжиге водные кластеры присоединились к более крупным, отчего результирующая $Q_{пл}$ увеличилась.

Наблюдаемые изменения свидетельствуют о том, что система кластеров переохлажденной воды в сефадексе является неравновесной и все время трансформируется при нагревании в области температур ниже 0°C как до интервала плавления, так и внутри него. Все эти процессы вносят вклад в величину гистерезиса между параметрами плавления и кристаллизации. При этом важно подчеркнуть, что обсуждаемая трансформация (реорганизация, изменение размеров) водных кластеров в полисахаридах происходит на наноуровне. В этом случае после завершения первоначального плавления повторные кристаллизация и плавление кристаллитов воды демонстрируют воспроизведение термограмм стандартного цикла ($V_{нагр} = V_{охл}$) и полное стирание памяти о режиме предыдущего теплового тестирования. Этим реорганизация на наноуровне существенно отличается от исследованной оптическими методами необратимой трансформации кластеров в крахмалосодержащих продуктах, происходящей на микроуровне [50].

ВЫВОДЫ

В работе продолжен начатый ранее цикл исследований тепловых свойств водных кластеров в системах «полисахарид–вода» (крахмал, сефадекс G-100) с низким содержанием вымораживаемой воды. Выполненное ДСК-исследование на примере еще одного модифицированного полисахарида с другой пространственной структурой – сефадекса G-25 – позволило не только устано-

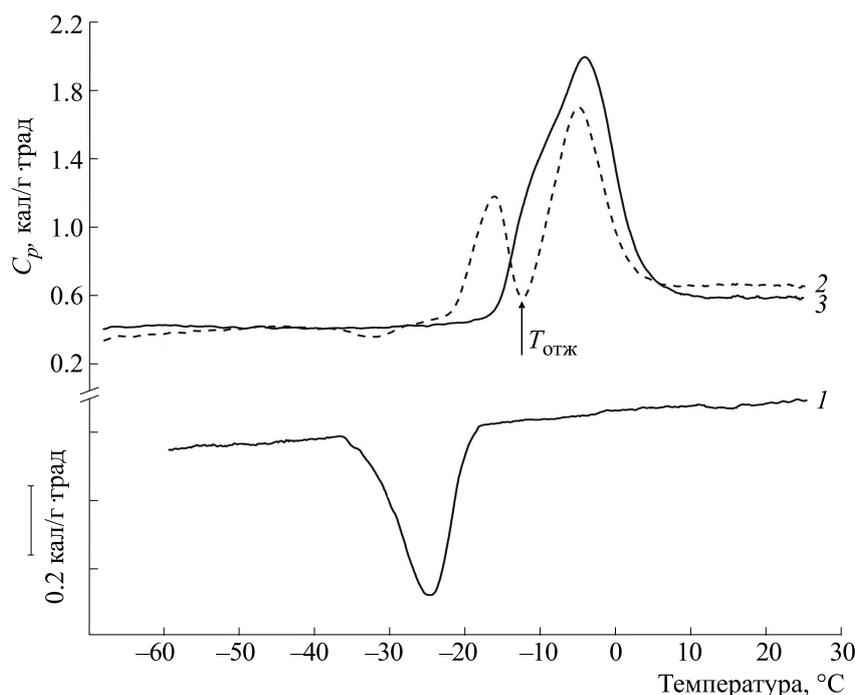


Рис. 6. Влияние отжига на структуру дублетной кривой плавления нанокластеров воды в сефадексе G-25. $C_{H_2O} = 44.5\%$; 1 и 2 – охлаждение и последующее нагревание (стандартный цикл), 3 – нагревание образца после отжига при $T = -12^\circ\text{C}$, $t = 30$ мин, $V_{\text{нагр}} = V_{\text{охл}} = 5$ град/мин.

вить ряд отличительных особенностей процессов кристаллизации и плавления вымораживаемой воды в G-25, но и обобщить полученные в целом данные о тепловом поведении кластеров воды во влажных полисахаридах.

Главная особенность полученных для сефадекса G-25 калориметрических данных состоит в том, что наблюдаемые кривые плавления кластеров воды имеют дублетную структуру практически при всех (за исключением самых низких) рассмотренных в работе влажностях, в отличие от соответствующих одномодальных кривых в G-100. Этот факт отражает бимодальное распределение кластеров по размерам, т.е. возможность формирования в G-25 с его более жесткой, по сравнению с G-100, пространственной организацией двух наборов кластеров воды с разными наиболее вероятными размерами (~ 2 нм и 5–15 нм в зависимости от влажности сефадекса). В то же время процесс кристаллизации вымораживаемой воды при охлаждении для этих же значений влажности и в G-25, и в G-100 проявляется в виде одномодальных кривых.

Более того, различие в пространственных структурах G-25 и G-100 практически не оказывает влияния на проявление размерного эффекта, характерного для малых систем, в полученных зависимостях температур и теплот плавления и кристаллизации водных нанокластеров от влажности сефадекса. Кроме того, установленный для нано-

кластеров воды в обоих сефадексах, так же как и в крахмале, гистерезис между температурами их плавления и кристаллизации, $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$, и между теплотами этих переходов, $\Delta Q = Q_{\text{пл}} - Q_{\text{кр}}$, также демонстрирует их близость друг к другу по характеру изменения от влажности.

Общим оказалось и то, что в системе кластеров закристаллизованной переохлажденной воды во всех исследованных полисахаридах с низкой влажностью при нагревании происходят процессы их трансформации как ниже интервала плавления, так и внутри него. В области до начала плавления реорганизация может проявляться либо в виде размытого понижения абсолютных значений теплоемкости, как при аморфизации нативного крахмала, либо, как в случае G-25 и G-100, в виде дополнительного четко выраженного экзотермического максимума на термограммах нагревания. Иными словами, в виде добавления новой кристаллической фазы воды при нагревании в области до начала плавления. Заметим, что в сефадексах с низким содержанием вымораживаемой воды первый этап ее кристаллизации при охлаждении происходит вблизи температуры стеклования, когда уменьшается подвижность собственно макромолекулярной матрицы. Именно поэтому в G-25 при влажности ниже 35% кристаллизация кластеров воды не фиксируется. При повышении влажности сефадекса и, соответственно, удалении от температу-

ры стеклования возрастающая подвижность полисахаридных цепей обеспечивает достаточную и для кристаллизации при охлаждении, и для докристаллизации при нагревании подвижность мелких водных кластеров, свободно перемещающихся между отдельными ячейками молекулярного сита.

Наиболее ярко процессы реорганизации кластеров воды, первоначально закристаллизованных при охлаждении, проявляются в сефадексе G-25 в интервале их плавления. Их проявление зависит от условий нагревания. Во-первых, при уменьшении $V_{\text{нагр}}$ наблюдается изменение интенсивностей компонент дублетной кривой плавления. Во-вторых, при отжиге внутри интервала плавления происходит укрупнение мелких кластеров и, соответственно, согласно установленному размерному эффекту, увеличение теплоты плавления. Следует отметить, что зафиксировать эти изменения оказалось возможным, по-видимому, потому, что скорости рассматриваемых процессов трансформации кластеров сопоставимы с величинами используемых в работе скоростей нагревания.

Все эти процессы вместе и в отдельности свидетельствуют о неравновесности исходного набора закристаллизованных при охлаждении нанокластеров воды в сефадексе. Напомним, что близкий по характеру процесс реорганизации нанокристаллитов, наблюдавшийся в синтетических полимерах, также рассматривался как следствие неравновесности исходных кристаллитов, образовавшихся при значительном переохлаждении относительно температуры плавления.

Таким образом, именно неравновесность переохлажденных водных кластеров во всех исследованных нами системах полисахарид-вода и, как следствие, их способность к трансформации при повышении температуры вплоть до плавления является, на наш взгляд, одной из возможных, если не главной, причиной обсуждавшихся выше гистерезисных явлений. Полученные в работе результаты демонстрируют, что трансформация, приводящая к увеличению размеров исходно сформировавшихся при охлаждении кристаллитов и, соответственно, к наблюдаемому повышению температур и теплот их плавления, безусловно является важным фактором в проявлении гистерезиса в тепловых свойствах нанокластеров воды.

В заключение подчеркнем, что в результате проведенных исследований был получен однозначный ответ на поставленный в начале исследования вопрос о том, какое именно распределение закристаллизованных водных кластеров в сефадексе плавится в интервале перехода. Было надежно установлено, что наблюдаемая кривая плавления отражает тепловое разрушение не исходного, а нового, возникшего в результате раз-

ного рода перестроечных процессов (докристаллизации, реорганизации, изменения размеров), набора водных нанокластеров.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая работа не содержит описания каких-либо исследований с использованием людей и животных в качестве объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. Н. Макаров, *Успехи физ. наук* **180**, 185 (2010).
2. P. Pawlow, *Z. Phys. Chem.* **65**, 545 (1909).
3. И. В. Сочава, Г. И. Церетели и О. И. Смирнова, *Физика твердого тела* **14** (2), 553 (1972).
4. Б. Вундерлих, *Физика макромолекул* (Мир, М., 1984), Т. 3.
5. Ю. К. Годовский, *Теплофизические методы исследования полимеров* (Химия, М., 1976).
6. В. А. Берштейн и В. М. Егоров, *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров* (Химия, Л., 1990).
7. И. В. Сочава и Г. И. Церетели, *Высокомолекуляр. соединения* **13** (2) 155 (1971).
8. Г. И. Церетели и И. В. Сочава, *Высокомолекуляр. соединения* **13** (11) 2612 (1971).
9. H. Haberland, et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 035701 (2005).
10. M. Schmidt, et al., *Nature* **393**, 238 (1998).
11. M. Schmidt, et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1191 (2001).
12. R. Berry, in *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Springer-Verlag, Berlin, 1994), Ch. 2.8.
13. G. A. Breaux, et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 173401 (2005).
14. P. С. Берри и Б. М. Смирнов, *Успехи физ. наук* **175**, 367 (2005).
15. P. С. Берри и Б. М. Смирнов, *Успехи физ. наук* **179**, 147 (2009).
16. D. J. Wales and R. S. Berry, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2875 (1994).
17. R. S. Berry, *Nature* **393**, 212 (1998).
18. D. J. Wales, *Adv. Chem. Phys.* **115**, 1 (2000).
19. P. С. Берри и Б. М. Смирнов, *Журн. эксперим. и теорет. физики* **127**, 1282 (2005).
20. F. Caupin, *Phys. Rev. B* **77**, 184108 (2008).
21. C. Alba-Simionesco, B. Coasne, et al., *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, R15 (2006).
22. В. F. Borisov, E. V. Charnaya, P. G. Plotnikov, et al., *Phys. Rev. B*, **58** (9), 5329 (1998).
23. G. Kellermann and A. F. Craevich, *Phys. Rev. B* **65**, 134204 (2002).
24. S. L. Lai, et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 99 (1996).
25. H. M. Lu, F. Q. Han, and X. K. Mong, *J. Phys. Chem. B* **112**, 9444 (2008).
26. A. Moitra, et al., *J. Phys. D* **41**, 185406 (2008).

27. *Water Relationships in Foods*, Ed. by H. Levine and L. Slade (Plenum Press, N.-Y., 1991).
28. Г. М. Мревлишвили, *Низкотемпературная калориметрия биологических макромолекул* (Мецниереба, Тбилиси, 1984).
29. Г. И. Церетели, Т. В. Белопольская и Т. Н. Мельник, *Биофизика* **42** (1), 68 (1997).
30. T. V. Belopolskaya, G. I. Tsereteli, N. A. Grunina, et al., in *Starch: Recent Advances in Biopolymer Science and Technology*, Ed. by M. Fiedorowicz and E. Bertoft (Polish Society of Food Technologists, Malopolska Branch, 2010), pp. 29–44.
31. T. V. Belopolskaya, G. I. Tsereteli, N. A. Grunina, et al., in *Starch Science Progress*, Ed. by L. A. Wasserman, G. E. Zaikov, P. Tomasik, et al. (Nova Science Publ., N.-Y., 2011), pp. 1–15.
32. K. Tananuwong and D. S. Reid, *Carbohydrate Polym.* **58**, 345 (2004).
33. S. Suzuki and S. Kitamura, *Food Hydrocolloids* **22**, 862 (2008).
34. T. Tran, K. Thitiphunkul, K. Piyachomkwan, et al., *Starch/Stärk* **60**, 61 (2008).
35. S. Park, R. A. Venditti, H. Jameel, et al., *Carbohydrate Polym.* **66**, 97 (2006).
36. N. A. Grunina, G. I. Tsereteli, T. V. Belopolskaya, and O. I. Smirnova, *Carbohydrate Polymers* **132**, 499 (2015).
37. Г. И. Церетели, Т. В. Белопольская, Н. А. Грунина и др., *Биофизика* **62** (1) 53 (2017).
38. Т. В. Белопольская, Г. И. Церетели, Н. А. Грунина и др., *Биофизика* **62** (5) 852 (2017).
39. Г. И. Церетели, Т. В. Белопольская, Н. А. Грунина и др., *Биофизика* **64** (1) 21 (2019).
40. W. Hu, et al., *Eur. Phys. J. B* **45**, 547 (2005)
41. M. Binnewies and E Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds* (Wiley-VCH, Weinheim, 1999), p. 871.
42. T. L. Beck, J. Jellinek, and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **87**, 545 (1987).
43. H. L. Davis, J. Jellinek, and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **86**, 6456 (1987).
44. Б. М. Смирнов, *Успехи физ. наук* **177**, 369 (2007).
45. A. M. Malvezzi, et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 087401 (2002).
46. T. Vachels, H.-J. Güntherodt, and R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1250 (2000).
47. Т. Дэвени и Я. Гергей, *Аминокислоты, пептиды и белки* (Мир, М., 1976).
48. Т. Г. Плаченнов и С. Д. Колосенцев, *Порометрия* (Химия, Л., 1988).
49. N. A. Grunina, G. I. Tsereteli, T. V. Belopolskaya, et al., in *Starch Science and Technology*, Ed. by V. P. Yuriev, P. Tomasik, et al. (Nova Science Publ., Inc., N.-Y., 2008), pp. 77–87.
50. H. D. Goff, in *Starch in food: Structure, function and application*, Ed. by A.-C. Eliasson (Woodhead Publ. Ltd., Cambridge, 2004), pp. 425–427.

Hysteresis Manifestation in the Thermal Properties of Nanosystems on the Example of Supercooled Water Clusters in Wet G-Sephadex

N.A. Grunina*, T.V. Belopolskaya**, G.I. Tsereteli**, and O.I. Smirnova**

*St. Petersburg State University of Civil Aviation, ul. Pilotov 38, St. Petersburg, 196210 Russia

**St. Petersburg State University, Ulyanovskaya ul. 1, St. Petersburg, Staryi Peterhof, 198504 Russia

The study continues a series of DSC investigations dedicated to the thermal properties of water clusters in polysaccharide-water systems (starch, Sephadex G-100) with a low content of frozen water. In this study, another modified polysaccharide, Sephadex G-25, is employed that has a more rigid spatial structure in comparison to Sephadex G-100. The main feature of the data obtained for G-25 by differential scanning calorimetry is the doublet structure of the melting curve of water clusters, which indicates the bimodal character of their size distribution. The observed decrease of melting temperatures as well as heats of melting and crystallization of water clusters as G-25 humidity decreases is a typical manifestation of the size effect for nanosystems, as in the case of the other polysaccharides. Importantly, a hysteresis is observed between the temperatures, $\Delta T = T_m - T_{cr}$, and the heats, $\Delta Q = Q_m - Q_{cr}$, of these transitions, which is also typical of low-dimensional systems. It has been established that clusters of crystallized supercooled water in G-25 with low humidity can undergo various transformation processes (additional crystallization, reorganization, size change) upon heating, which may occur both below and within the melting interval, indicating non-equilibrium character of the initial set of nanoclusters. It has been shown that a decrease in Q_{heat} as well as annealing within the melting interval lead to a size redistribution of water clusters increasing the heat of melting in accordance with the established size effect. Altogether, these findings suggest that the non-equilibrium character of the water clusters formed upon initial cooling and, hence, their ability to transform as the temperature increases undoubtedly play an important if not pivotal role for the hysteresis manifestation in the thermal properties of water nanoclusters.

Keywords: calorimetry, water nanoclusters, Sephadex, crystallization, melting, transformation, size effect, hysteresis