

Visuelle Charakterisierung des Freeze-Thaw-Prozesses von PVA-Lösungen mittels integrierter DSC-Kamera

Claire Strasser, Product Line Manager Rheometry, und Yang Yang, Applications Laboratory Shanghai

Einleitung

Hydrogele aus Polyvinylalkohol (PVA) stoßen aufgrund ihrer Biokompatibilität, ihres hohen Wassergehalts und ihrer einstellbaren mechanischen Eigenschaften bei biomedizinischen Anwendungen wie Knorpelersatz, Tissue Engineering und weichen Biomaterialien auf großes Interesse. Ein weit verbreitetes Verfahren zur Herstellung von Hydrogelen ist die Freeze-Thaw-Technik, da sie physikalische Vernetzungen erzeugt, ohne dass chemische Vernetzungsmittel erforderlich sind. Während des Gefriervorgangs führt die Wasserkristallisation zu einer Konzentration der Polymerketten in den ungefrorenen Bereichen. Dies fördert die Bildung von PVA-Kristalliten, die als Verbindungspunkte innerhalb des Hydrogelnetzwerks fungieren. Wiederholte Freeze-Thaw-Zyklen verstärken die Netzwerkstruktur und erhöhen dadurch die mechanische Stabilität des Hydrogels.

Obwohl die dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC) häufig zur Untersuchung thermischer Übergänge während Freeze-Thaw-Prozessen eingesetzt wird, liefert die herkömmliche DSC nur begrenzt Informationen über die visuelle Entwicklung der Probe. Die DSC mit integrierter Videokamera kombiniert dagegen kalorimetrische Daten mit synchronisierter optischer Bildgebung. Dadurch ist die direkte Beobachtung von Kristallisations- und Schmelzphänomenen bei gleichzeitiger Quantifizierung thermischer Ereignisse möglich.

In dieser Studie wurde die DSC-Kamera eingesetzt, um das Freeze-Thaw-Verhalten von zwei wässrigen PVA-Lösungen mit einem Polymergehalt von 8 Gew.-% bzw. 15 Gew.-% zu untersuchen. Das Ziel war, das visuelle Erscheinungsbild der Proben mit den thermischen Übergängen zu korrelieren und den Einfluss der PVA-Konzentration sowie wiederholter Temperaturzyklen auf das Kristallisationsverhalten zu bewerten.

Materialien und Methoden

Es wurden zwei wässrige PVA-Lösungen mit Konzentrationen von 8 Gew.-% bzw. 15 Gew.-% hergestellt und mit der DSC 300 *Caliris*®, ausgestattet mit einem integrierten Kamerasystem (siehe Abbildung 1), analysiert.

Die Proben wurden wiederholten Abkühl- und Aufheizzyklen zwischen 40 °C und –25 °C mit einer konstanten Rate von 1 K/min unterzogen. DSC-Signal und synchronisierte Videobilder wurden in jedem Zyklus gleichzeitig erfasst.

Die Bewertung des thermischen Verhaltens erfolgte durch die Analyse der während des Abkühlens beobachteten Kristallisationspeaks. Das integrierte optische System ermöglichte die direkte Visualisierung der während der Kristallisation und des Schmelzens auftretenden Strukturveränderungen



1 DSC-Zelle der DSC 300 *Caliris*® mit Kameraoption

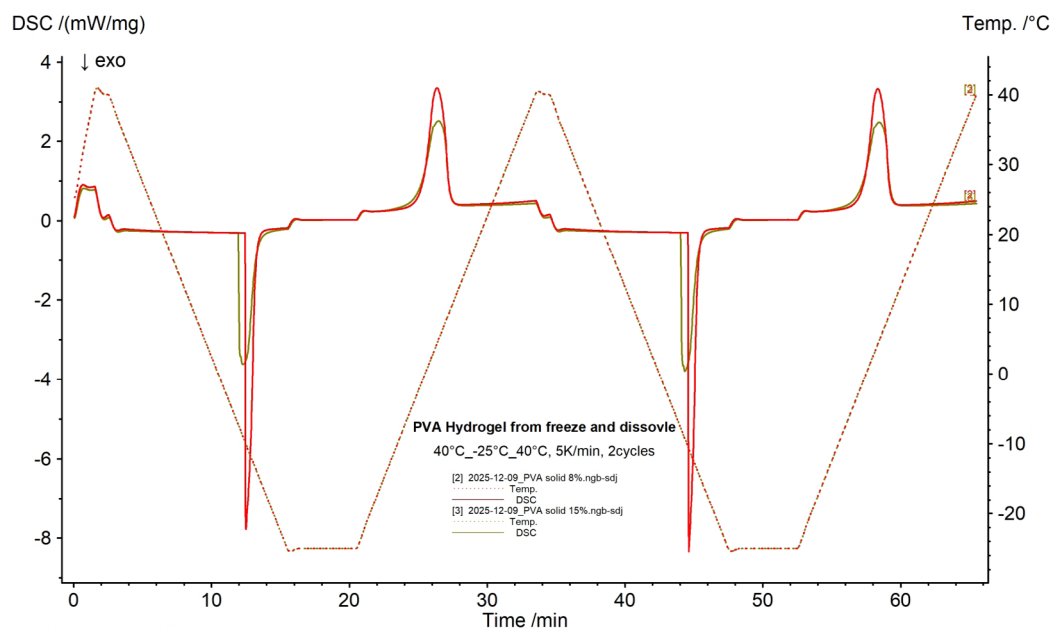
Ergebnisse und Diskussion

Kristallisationsverhalten während dem Abkühlen

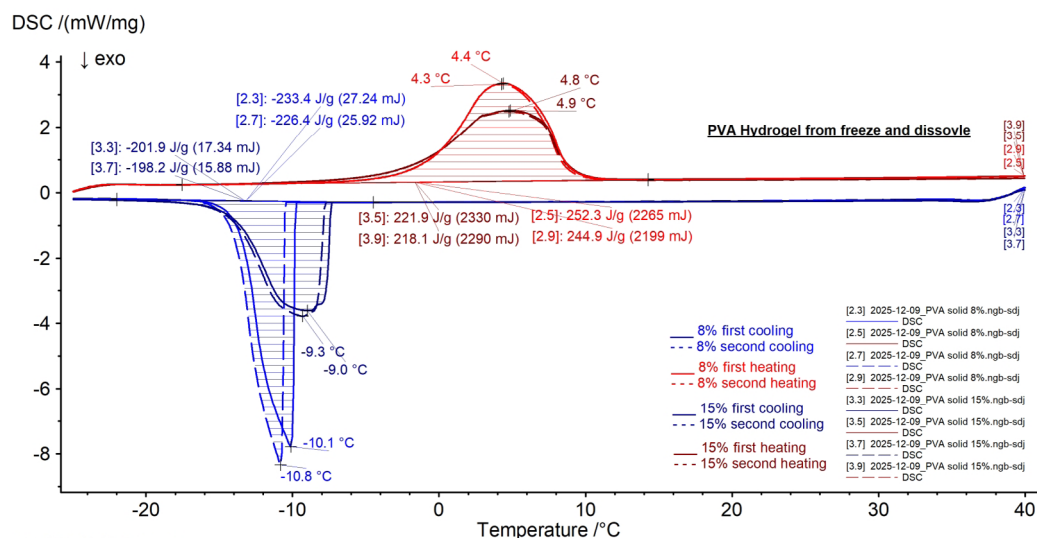
In Abbildung 2 sind die DSC-Kurven beider Hydrogele während zweier Abkühl- und Aufheizzyklen dargestellt. Beide PVA-Hydrogele weisen während der Abkühlung einen ausgeprägten exothermen Peak bei etwa -10 °C auf. Dies deutet auf die Kristallisation des im PVA-Hydrogel enthaltenen Wassers hin.

Einfluss der PVA-Konzentration

Abbildung 3 zeigt einen Vergleich der DSC-Kurven beider Proben. Zwischen den beiden Formulierungen wurde ein signifikanter Unterschied festgestellt. Die Probe mit 8 Gew.-% PVA wies eine höhere Kristallisationsenthalpie auf als die Probe mit 15 Gew.-%.



2 DSC-Kurven von 8 Gew.-% und 15 Gew.-% PVA während zweier Abkühl- und Aufheizzyklen, zeitskaliert.



3 DSC-Kurven von 8 Gew.-% und 15 Gew.-% PVA während zweier Abkühl- und Aufheizzyklen, temperaturskaliert.

APPLICATIONNOTE Visuelle Charakterisierung des Freeze-Thaw-Prozesses von PVA-Lösungen mittels integrierter DSC-Kamera

Dieses Verhalten lässt sich durch die unterschiedlichen Anteile an gefrierbarem Wasser in den Systemen erklären. Bei einer geringeren Polymerkonzentration ist das während des Freeze-Thaw-Prozesses gebildete Netzwerk weniger dicht, und ein größerer Anteil des Wassers bleibt beweglich. Folglich ist eine größere Wassermenge an der Eiskristallisation beteiligt und trägt zur gemessenen Enthalpie bei.

Im Gegensatz dazu führt die höhere Polymerkonzentration in der 15 Gew.-%-Probe zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und den Hydroxylgruppen des PVA. Ein größerer Anteil des Wassers wird in den polymerreichen Bereichen gebunden oder eingeschlossen und kristallisiert daher nicht so leicht. Infolgedessen nimmt die Menge an gefrierbarem Wasser ab, und es wird eine geringere Kristallisationsenthalpie beobachtet. Ähnliche konzentrationsabhängige Effekte wurden für PVA-Hydrogele beschrieben, bei denen niedrigere Polymerkonzentrationen aufgrund des höheren Gehalts an gefrierbarem Wasser größere Schmelz- und Kristallisationspeakflächen aufweisen.

Einfluss des wiederholten Freeze-Thaw-Zyklus

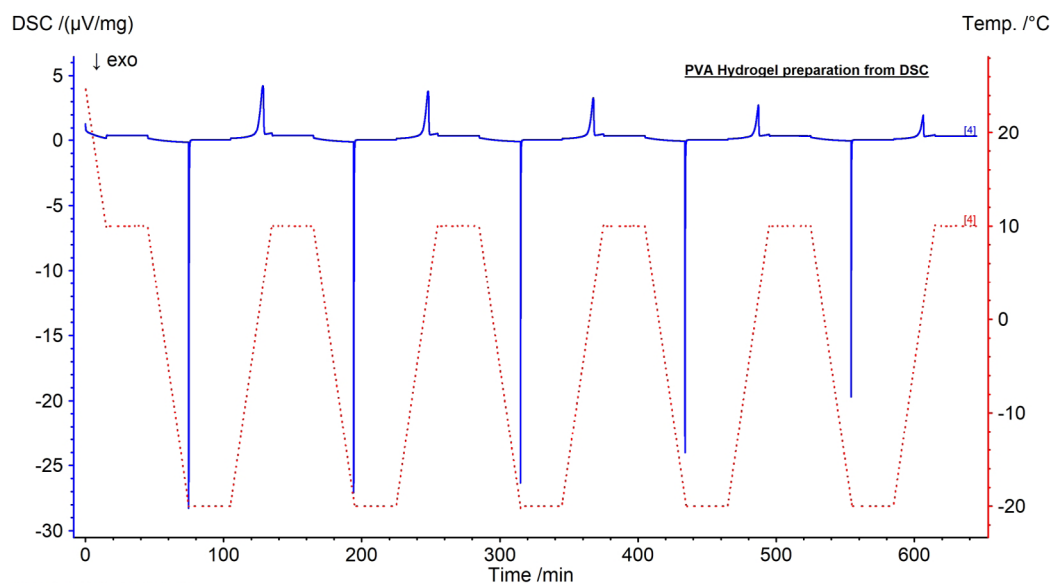
Abbildung 4 zeigt die Temperatur- und DSC-Kurven einer Probe mit 8-Gew.-%-PVA für fünf Heiz-/Kühlzyklen. Die Kristallisationsenthalpie nahm mit steigender Zyklusanzahl allmählich ab.

Die Abnahme der Kristallisationsenthalpie deutet auf die fortschreitende strukturelle Entwicklung des Materials im Freeze-Thaw-Prozess hin. Im ersten Gefrierzyklus bewirkt die Wasserkristallisation eine Phasentrennung und lokale Anreicherung der PVA-Ketten. Beim Auftauen können sich diese Ketten neu ordnen und kristalline Domänen bilden, die als physikalische Vernetzungspunkte im entstehenden Hydrogelnetzwerk wirken.

Mit jedem weiteren Freeze-Thaw-Zyklus nimmt der Vernetzungsgrad zu. Die wachsende Anzahl von PVA-Kristalliten schränkt die Wasserbeweglichkeit ein und wandelt mehr und mehr freies Wasser in gebundenes oder eingeschlossenes Wasser um. Infolgedessen steht während der nachfolgenden Abkühlschritte weniger Wasser für die Kristallisation zur Verfügung, was zu einer allmählichen Abnahme der Kristallisationsenthalpie führt.

Korrelation zwischen thermischen und visuellen Informationen

Ein wesentlicher Vorteil der DSC mit integrierter Videokamera ist die Möglichkeit, thermische Ereignisse mit beobachtbaren Strukturveränderungen zu korrelieren. Die exothermen Kristallisationspeaks konnten direkt mit der Eiskeimbildung und dem -wachstum innerhalb der Proben in Verbindung gebracht werden, wodurch sich die Art des thermischen Übergangs bestätigte. Gleichzeitig aufgezeichnete Videos ([→Link](#)) zeigten das Entstehen und Wachstum kristalliner Bereiche bei den entsprechenden Temperaturen (exotherme DSC-Signale, Abbildung 4).



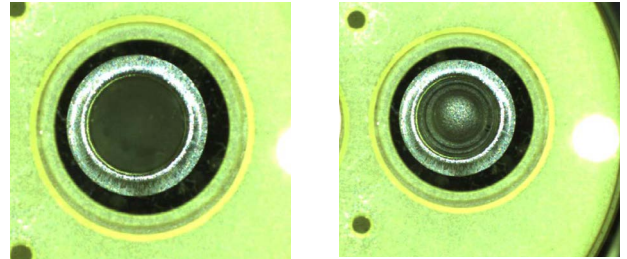
4 Freeze-Thaw-Zyklen von 8 Gew.-% PVA in der DSC 300 Caliris® Supreme

APPLICATIONNOTE Visuelle Charakterisierung des Freeze-Thaw-Prozesses von PVA-Lösungen mittels integrierter DSC-Kamera

Der parallel beobachtete Rückgang der Kristallisationsenthalpie und die sichtbare Kristallbildung über mehrere Zyklen hinweg sprechen dafür, dass der Freeze-Thaw-Prozess die Hydrogelbildung durch fortschreitende physikalische Vernetzung unterstützt. Somit ermöglicht die Kombination aus Videokamera und DSC 300 *Caliris*® einen einzigartigen Einblick in die thermodynamische und morphologische Entwicklung von PVA-Systemen während der Hydrogelherstellung.

Fazit

Die Kombination aus kalorimetrischen und optischen Informationen zeigt, dass DSC mit integrierter Videokamera ein leistungsstarkes Werkzeug zur Untersuchung der Hydrogelbildung ist und wertvolle Einblicke in den Zusammenhang zwischen thermischen Übergängen, Wasserkristallisation und Netzwerkentwicklung in PVA-basierten Systemen liefert.



5 Standbilder aus einem Video, das während der DSC-Messung von 8 Gew.-% PVA aufgenommen wurde. Während der Aufheizung geht das Hydrogel vom festen Zustand (links) in den flüssigen Zustand (rechts) über.