

ПОЛИМЕРНЫЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГЕЛИ

УДК 541.64:532.77

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ГУАРА

Л.В. Адамова, В.Н. Евстифеева, Т.В. Терзиян
Уральский федеральный университет

Изучена равновесная сорбция паров воды пленками полиакриловой кислоты ПАК, гуара и смесями ПАК-гуар разного состава, приготовленными при 25 °С и 70 °С. Рассчитаны разности химических потенциалов воды $\Delta\mu_1$, полимерных компонентов $\Delta\mu_2$, средние удельные энергии Гиббса взаимодействия полимеров и смесей с водой Δg_m и друг с другом Δg_x . Установлено, что повышение температуры приготовления пленок значительно увеличивает их сорбционную способность по отношению к воде. Обнаружено, что энергии Гиббса смешения гуара с полиакриловой кислотой отрицательны при всех соотношениях компонентов ($\Delta g_x < 0$). Вторая производная энергии Гиббса по составу $\partial^2 g / \partial \omega_2^2$ имеет разные знаки, и в широкой области концентраций смеси она отрицательна. Это свидетельствует об отсутствии совместимости и образовании двухфазных коллоидных систем в смесях гуара с ПАК. При этом повышение температуры приготовления смесей приводит к усилению взаимодействия компонентов в двухфазной системе, что может быть связано с уменьшением размеров ассоциатов макромолекул гуара в водных растворах при повышении температуры.

Ключевые слова: полиакриловая кислота, гуар, совместимость, термодинамика, сорбция.

DOI: 10.26456/vtchem5

Полиэлектролитные гели представляют большой интерес с точки зрения их использования в биотехнологии и медицине. Перспективным материалом являются рН-чувствительные гели на основе полиакриловой кислоты, которые применяются в фармацевтике, а именно в области адресной доставки лекарств. Одним из способов расширения возможностей гелевых композиций, придания им биосовместимости, является создание комбинированных структур на основе смесей синтетических и биополимеров, в частности природных полисахаридов [1].

Применение полисахаридов в медицине в значительной мере определяется их биологической активностью. В фармацевтике они

используются в качестве основы для изготовления лекарственных форм, стабилизируют и пролонгируют действие лекарственных препаратов.

Одним из применяемых в медицине и фармацевтике полисахаридов является гелеобразующий полимер гуар. Гуар – это привитой сополимер, в котором от основной цепи, состоящей из звеньев маннозы, отходят боковые звенья галактозы. Причем одно звено галактозы приходится на два звена маннозы [2; 3].

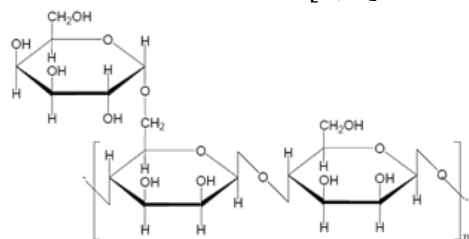


Рис. 1. Структурная формула гуара

В значительной степени свойства гелевых композиций определяются взаимодействием полимеров друг с другом. Эти свойства целесообразно изучать на модельных системах – смесях линейных полимеров.

Цель данной работы состоит в исследовании термодинамики взаимодействия биополимера – гуара и синтетического полимера – линейной полиакриловой кислоты (ПАК) – с водой и друг с другом, влияния температуры приготовления плёнок смесей ПАК-гуар на их сорбционную способность по отношению к воде и энергию Гиббса взаимодействия друг с другом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись пленки гуара, ПАК и смесей ПАК-гуар составов 0.2:0.8; 0.3:0.7; 0.5:0.5; 0.7:0.3; 0.8:0.2. Все образцы получены смешением 1% водных растворов компонентов, приготовлены и высушены при двух температурах – 70 °С и 25 °С – сначала на воздухе, а затем при остаточном давлении 10^{-1} атм. Полноту удаления воды определяли гравиметрически.

Равновесную изотермическую сорбцию паров воды изучали с помощью объёмного варианта сорбционного метода при 298 К, реализованного в автоматическом анализаторе удельной пористости и поверхности ASAP 2020 (Micromeritics).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью оценки влияния температуры приготовления на сорбционную способность полимеров была изучена сорбция воды ПАК,

гуаром и их смесями разных составов. Результаты представлены на рис. 2 и рис. 3, в виде изотерм сорбции в координатах: x/m – количество граммов воды, поглощенное 1г полимера, P/P_s – относительное давление паров воды, для образцов, приготовленных при 25 °С и 70 °С, соответственно. Видно, что для гуара и смесей с большим содержанием гуара изотермы при малых относительных давлениях имеют небольшой S-образный участок, характерный для рыхлоупакованных стеклообразных полимеров, и расположены выше, чем кривые для ПАК. Для пленок ПАК и смесей, обогащенных ПАК, изотермы имеют вид кривых, вогнутых к оси ординат во всей области давлений, что характерно для плотноупакованных полимеров [4]. Это связано с сильной самоассоциацией ПАК и образованием димеров, препятствующих образованию водородных связей с водой [5]. В области больших относительных давлений, где основную роль играет термодинамическое сродство полимеров к воде, большую сорбционную способность имеет ПАК.

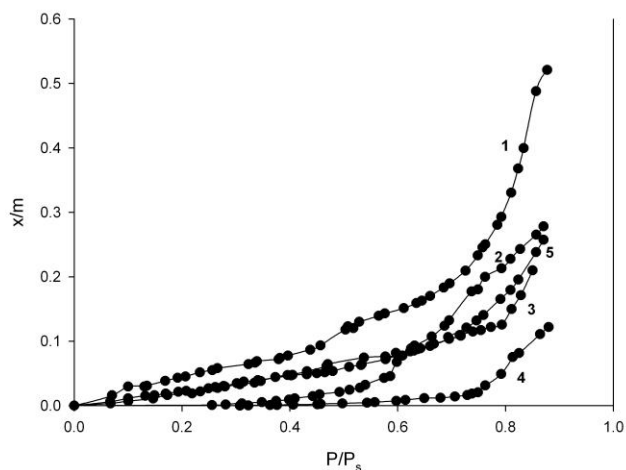


Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды гуаром (1), ПАК (2), смесей ПАК-гуар [0.5:0.5] (3), [0.8:0.2] (4) и [0.2:0.8] (5), приготовленных при 25 °С

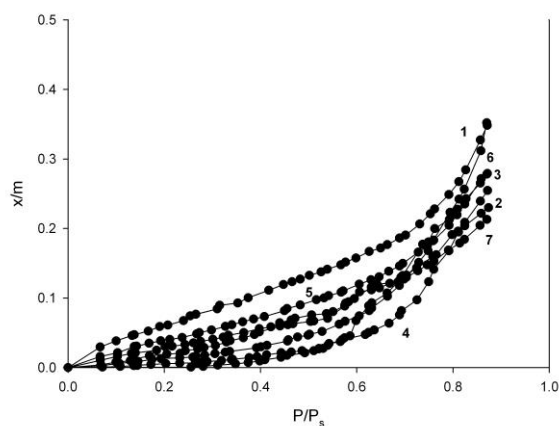


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды гуаром (1), ПАК (2), смесей ПАК-гуар [0.5:0.5] (3), [0.8:0.2] (4), [0.2:0.8] (5), [0.7:0.3] (6) и [0.3:0.7] (7), приготовленных при 70 °С

Рис. 4 и рис. 5 более наглядно демонстрируют влияние температуры приготовления на сорбционную способность исследуемых образцов. Как видно, повышение температуры значительно увеличивает сорбционную способность пленок по отношению к воде.

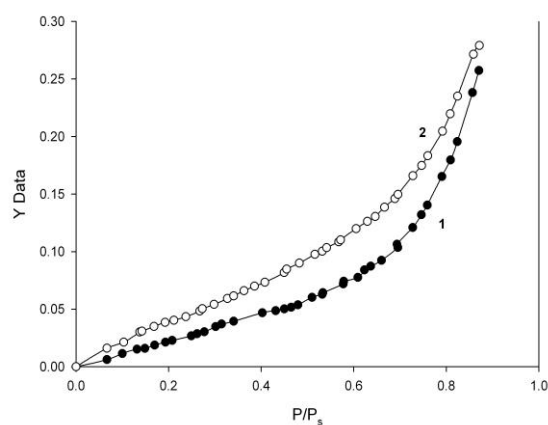


Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды смесей ПАК-гуар [0.2:0.8], приготовленных: 1 – при 25 °С, 2 – при 70 °С

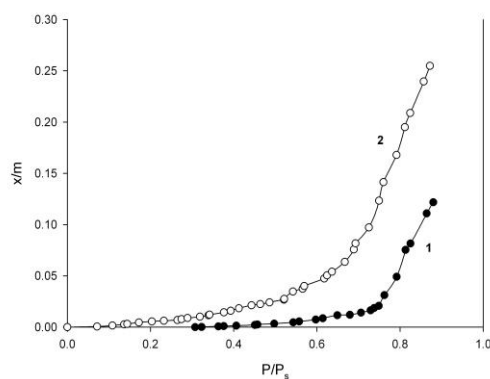


Рис. 5. Изотермы сорбции паров воды смесей ПАК-гуар [0.8:0.2], приготовленных: 1 – при 25 °С, 2 – при 70 °С

На основании экспериментально полученных изотерм сорбции при $T=298$ К рассчитывали разности удельных химических потенциалов растворителя:

$$\Delta\mu_1 = (RT/M_1) * \ln(P/P_s). \quad (1)$$

Изменение химического потенциала полимерного компонента рассчитывалось по уравнению Гиббса – Дюгема:

$$\Delta\mu_2 = \int (\omega_1 / \omega_2) d(\Delta\mu_1). \quad (2)$$

Зная $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$, рассчитывали среднюю удельную энергию Гиббса смешения полимеров с водой:

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2. \quad (3)$$

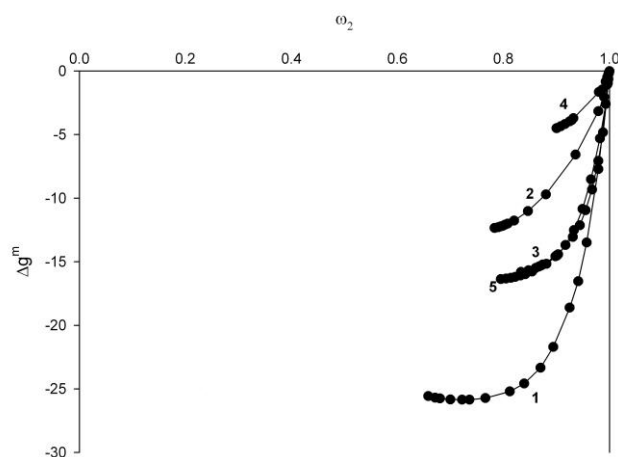


Рис. 6. Концентрационная зависимость средних удельных энергий Гиббса смешения с водой гуара (1), ПАК (2), смесей ПАК-гуар [0.5:0.5] (3), [0.8:0.2] (4) и [0.2:0.8] (5), приготовленных при 25 °С

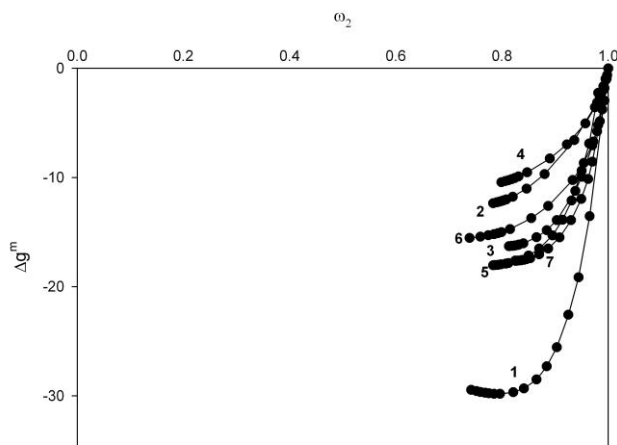


Рис. 7. Концентрационная зависимость средних удельных энергий Гиббса смешения с водой смесей ПАК-гуар [0.5:0.5] (1), [0.2:0.8] (2), [0.3:0.7] (3), [0.7:0.3] (4), [0.8:0.2] (5), гуара (6) и ПАК (7), приготовленных при 70 °С.

На рис. 6 и рис. 7 представлены концентрационные зависимости средних удельных энергий Гиббса смешения ПАК, гуара и смесей ПАК-гуар разного состава с водой, которые имеют отрицательные значения. Кривые $\Delta g^m = f(\omega_2)$ выпуклы книзу в изученной области составов, т.е. $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 > 0$, что говорит о термодинамической устойчивости систем. Расположение кривых соответствует расположению изотерм: чем больше сорбционная способность полимера (смеси) по отношению к воде, тем более отрицательна энергия Гиббса смешения их с водой во всей области составов.

Термодинамическую совместимость компонентов оценивали знаком и величиной энергии Гиббса их смешения Δg_x , которую определяли с помощью термодинамического цикла, основанного на независимости параметра от пути процесса. Δg_x рассчитывалась по уравнению [4]:

$$\Delta g_x = \Delta G_3 - (\omega_1 * \Delta G_1 + \omega_2 * \Delta G_2). \quad (4)$$

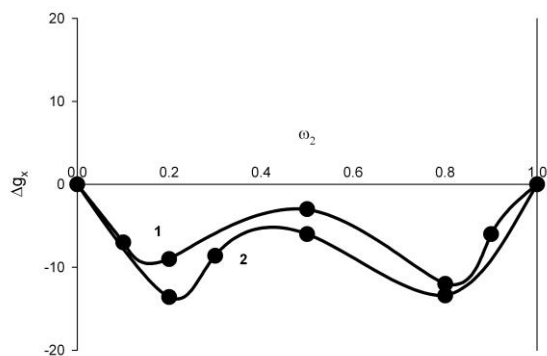


Рис. 8. Концентрационная зависимость средних удельных энергий Гиббса взаимодействия гуара с ПАК для плёнок, приготовленных: 1 – при 25°C, 2 – при 70 °С.

Как видно на рис. 8, независимо от температуры приготовления смесей энергии Гиббса смешения гуара с полиакриловой кислотой отрицательны при всех соотношениях компонентов ($\Delta g_x < 0$). Вторая производная энергии Гиббса по составу $\partial^2 g / \partial \omega_2^2$ имеет разные знаки, и в широкой области концентраций смеси она отрицательна. Это свидетельствует об отсутствии совместности и образовании двухфазных коллоидных систем в смесях гуара с ПАК. При этом для пленок, приготовленных при 70 °С, энергии Гиббса смешения более отрицательны во всей области составов, что свидетельствует о большем термодинамическом взаимодействии компонентов в двухфазной системе. Это, по-видимому, связано с уменьшением размеров ассоциатов макромолекул гуара в водных растворах при повышении температуры, что согласуется с литературными данными [6].

Список литературы

1. Li X., Wu W., Wang J., Duan Y. The swelling behavior and network parameters of guar gum/poly(acrylic acid) semi-interpenetrating polymer network hydrogels // Carbohydrate Polymers. 2006. V. 66. P. 473–479.
2. Tripathy S., Das K.M. Guar gum: Present status and applications // J. of Pharmaceutical and Scientific Innovation. 2013. V. 2, № 4. P.24–28.
3. Jana S. Natural Polymers and their Application in Drug Delivery and Biomedical Field / S. Jana, A. Gandhi, K. K. Sen [et al.] // J. of PharmaSciTech. 2011. V. 1. №1. P. 16–27.
4. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

5. Вшивков С.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П. Термодинамика полимерных систем. Екатеринбург, 2011. 480 с.

6. Ma X. Intrinsic viscosities and Huggins constants of guar gum in alkali metal chloride solutions/ X. Ma, M. Pawlik // Carbohydrate Polymers. 2007. V. 70. P. 15–24.

THERMODYNAMICS OF INTERACTION OF POLY(ACRYLIC ACID) AND GUAR GUM

L.V. Adamova, V.N. Evstifeeva, T.V. Terzian

Ural Federal University

The water sorption of the films of polyacrylic acid, guar gum and PAA-guar mixtures of different compositions, prepared at 25°C and 70°C, was studied. The chemical potentials of water $\Delta\mu_1$, polymer component $\Delta\mu_2$, the average Gibbs energy of interaction of polymers and mixtures with water Δg_m , the average Gibbs mixing energy of PAA and guar Δg_x have been determined. It is established that the increase in the preparation temperature significantly enhances the films' sorption capacity in relation to water. It is determined that the Gibbs mixing energy of polyacrylic acid with guar is negative for all component ratios ($\Delta g_x < 0$). The second derivative of Gibbs energy has different signs, and in a wide range of concentrations of the mixture it is negative. This indicates the absence of compatibility and the formation of two-phase colloidal systems in mixtures of guar with PAA. The increase in the preparation temperature of mixtures leads to an increase in the interaction of the components in the two-phase system, which may be related to the reduction in size of the associates of macromolecules of guar in aqueous solutions.

Keywords: *poly(acrylic acid), guar gum, compatibility, thermodynamics, water sorption.*

Сведения об авторах:

АДАМОВА Лидия Владимировна – доцент, кандидат химических наук,
доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений
ИЕНиМ УрФУ, e-mail: lidia.adamova@urfu.ru.

ЕВСТИФЕЕВА Вера Николаевна – магистрант кафедры органической химии и
высокомолекулярных соединений ИЕНиМ УрФУ,
e-mail: verabox2015@yandex.ru.

ТЕРЗИАН Татьяна Вячеславовна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений ИЕНиМ УрФУ, e-mail: Tatiana.terzian@urfu.ru.

Поступила в редакцию 26 декабря 2017 года