

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

УДК 541.64:532.77

### ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА ГЕЛЛАНА И АГАРОЗЫ С ВОДОЙ И ДРУГ С ДРУГОМ

Л.В. Адамова, А. Манас Кызы, А.П. Сафронов

Уральский федеральный университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина

*Институт естественных наук и математики*

Изучена равновесная сорбция паров воды пленками полиакриламида (ПАА), агарозы, геллана и смесями ПАА-агароза, ПАА-геллан разных составов. Рассчитаны разности химических потенциалов воды  $\Delta\mu_1$ , полимерных компонентов  $\Delta\mu_2$ , средние удельные энергии Гиббса взаимодействия полимеров и смесей с водой  $\Delta g_m$  и друг с другом  $\Delta g_x$ . Определены теплоты смешения образцов с водой и ПАА с полисахаридами. Установлено, что энергия Гиббса смешения полимеров для обеих систем представляет собой знакопеременную зависимость. Полисахариды термодинамически совместимы с ПАА до содержания ~50% последнего ( $\Delta g_x < 0$ ). При большом содержании ПАА  $\Delta g_x > 0$ , что говорит о несовместимости полимеров. Обнаружено, что смешение полиакриламида с полисахаридами во всей области составов сопровождается экзотермическим тепловым эффектом. Энтропия смешения системы ПАА–агароза отрицательна для всех составов, для системы ПАА–геллан — меньше нуля для смесей, обогащенных ПАА.

**Ключевые слова:** полиакриламид, агароза, геллан, совместимость, термодинамика, сорбция.

DOI 10.26456/vtchem2019.4.17

Полиакриламид (ПАА) и его гидрогели являются одними из наиболее перспективных физиологически активных водорастворимых полимеров, широко применяющихся во многих областях медицины и микробиологии [1, 2]. В этом случае главным вопросом является биосовместимость полимеров, которую можно увеличить при создании композитов с применением природных полисахаридов.

Полисахариды являются возобновляемым сырьем, в отличие от большинства химически синтезированных полимеров биodeградируют и не наносят вреда окружающей среде. Одним из широко используемых полисахаридов, полученных из микроорганизмов, является геллан

(рис.1). Основные свойства геллана, которые делают этот полимер биоприменяемым, являются: биосовместимость, отсутствие токсичности, биоразлагаемость, стабильность к кислой среде, способность образовывать механически устойчивые гели, формировать пленки. Кроме того, геллан находит применение при создании систем направленной доставки лекарственных средств, имеющих контролируемое высвобождение и минимум побочных эффектов [3-5].

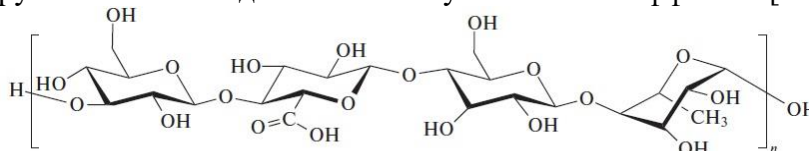


Рис. 1. Структурная формула макромолекулы геллана

Другим распространенным полисахаридом является агароза (рис.2), которая в водной среде образует гель с большими порами, размер которых определяется ее концентрацией [6]. Агароза находит широкое применение в биохимических исследованиях для фракционирования белков, нуклеиновых кислот и их характеристики [7, 8]. Перспективным направлением является использование агарозы в виде компонента биосовместимых систем.

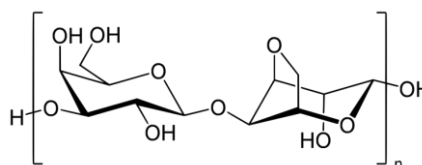


Рис. 2. Структурная формула молекулы агарозы

Большой практический интерес представляет получение композитных материалов, в которых несущей матрицей выступают полисахариды, в том числе геллан и агароза, а модифицирующим компонентом – синтетические полимеры, например полиакриламид [7]. Композиции, содержащие геллан и агарозу, в основном эксплуатируются в водных средах, поэтому очень важно исследовать их термодинамическое сродство к воде, которое зависит от химической природы компонентов и их соотношения.

Важной проблемой, возникающей при изготовлении материалов на основе нескольких полимеров, является получение устойчивых систем, обладающих высоким стабильным уровнем свойств. Термодинамический подход к изучению многокомпонентных полимерных систем связывает устойчивость композиции со знаком и величиной энергии Гиббса смешения компонентов  $\Delta g_x$  и её второй производной по составу. Этот подход позволяет также оценить

составляющие энергии Гиббса: энтальпии  $\Delta h_x$  и энтропии  $T\Delta s_x$  смешения полимеров.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение термодинамики взаимодействия компонентов системы – полисахарид – (геллан или агароза) и синтетический полимер – полиакриламид с водой и друг с другом.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись полисахариды геллан, агароза; ПАА и смеси ПАА- полисахарид разного состава.

Образцы готовили в виде пленок из 1% водных растворов, полученных смешением компонентов при температурах 70°C для геллана и его смесей и 95°C для агарозы и смесей на ее основе. Все пленки высушены на воздухе при 70°C, а затем при остаточном давлении  $10^3$  Па при температуре 25°C. Полноту удаления воды определяли гравиметрически. Толщина пленок составляла ~ 30 мкм.

На всех образцах изучена равновесная сорбция паров воды при 25°C объемным методом с помощью автоматического анализатора поверхности и пористости ASAP 2020 фирмы Micromeritics (США). Определены значения теплот взаимодействия ПАА, геллана, агарозы и их смесей с водой с помощью микрокалориметра типа Тиана-Кальве (ДАК 1-1).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены изотермы сорбции паров воды ПАА, полисахаридами и смесями ПАА-агароза (рис.3а) и ПАА геллан (рис. 3б). Из рисунка следует, что ПАА в наименьшей степени сорбирует пары воды, а полисахариды практически во всей области составов имеют наибольшую сорбционную способность. Сорбционная способность смесей немонотонно меняется с составом, что, очевидно, связано с разным взаимодействием полимеров друг с другом при разных соотношениях компонентов. Изотермы смесей, обогащенных полисахаридом, представляют собой S-образные кривые с выпуклым начальным участком. Изотермы образцов, обогащенных ПАА, имеют вид вогнутых кривых.

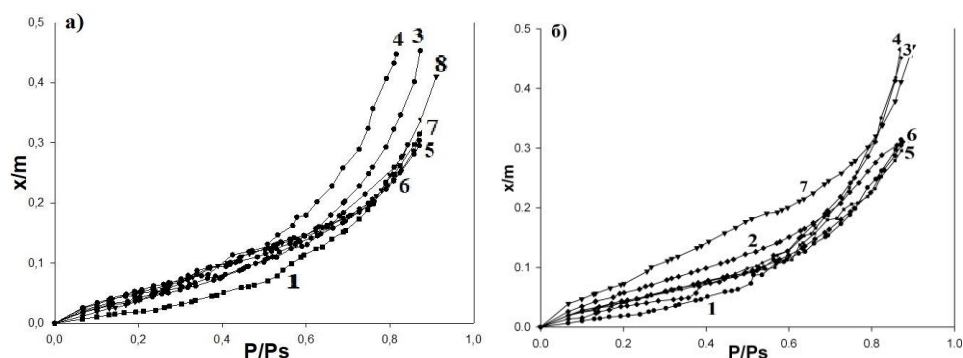


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды для систем а) ПАА -агароза; б) ПАА-геллан: ПАА (1), смеси ПАА-полисахарид: 8:2 (2), 7:3 (3), 6:4 (4), 5:5 (5), 4:6 (6), 3:7 (7), полисахарид (8)

На основании изотерм сорбции рассчитаны изменения химического потенциала воды  $\Delta\mu_1$ , полимерного компонента  $\Delta\mu_2$  и средние удельные энергии Гиббса смешения полимеров и смесей с водой  $\Delta g^m$  (рис. 4). Как видно из рисунка, энергии Гиббса смешения отрицательны ( $\Delta g^m < 0$ ) во всей исследованной области составов, а вторая производная энергии Гиббса по составу положительна ( $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 > 0$ ), что свидетельствует об образовании термодинамически устойчивых водных растворов [9]. Расположение кривых соответствует расположению изотерм сорбции: чем больше сорбционная способность полимера или смеси, тем более отрицательны величины  $\Delta g^m$ .

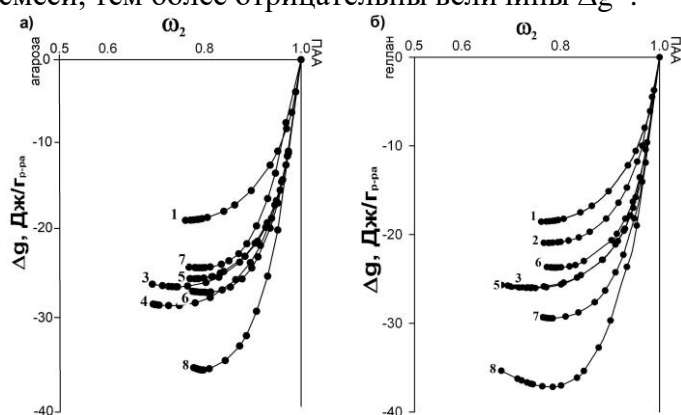
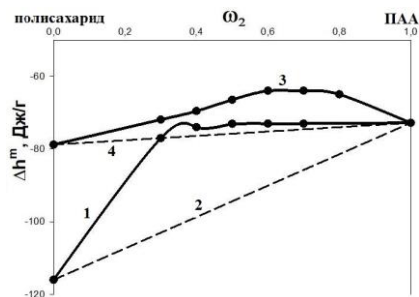


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса смешения с водой от весовой доли полимерного компонента для систем а) ПАА – агароза; б) ПАА- геллан: ПАА (1), смеси ПАА-полисахарид: 8:2 (2), 7:3 (3), 6:4 (4), 5:5 (5), 4:6 (6), 3:7 (7), полисахарид (8)

На рис. 5 представлены теплоты смешения с водой полисахаридов, ПАА и смесей ПАА-полисахарид. Результаты свидетельствуют о том, что энтальпии смешения всех исследованных систем имеют отрицательные значения. Для агарозы и для смесей,

содержащих агарозу, экзотермический эффект больше, чем для геллана и смесей на ее основе. Для обеих смесей во всей области составов характерны положительные отклонения от линии аддитивности, что свидетельствует о лучшем взаимодействии полимеров друг с другом, чем с водой.

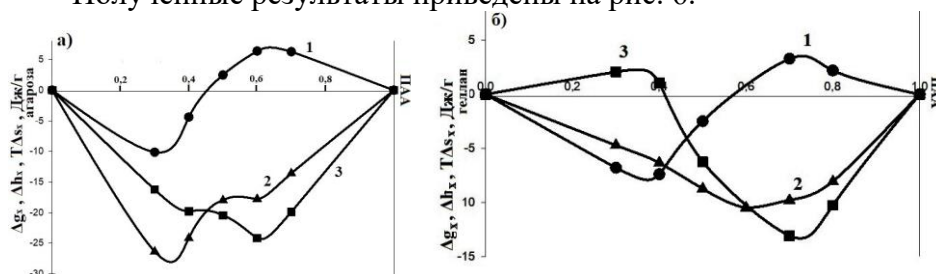


Р и с . 5. Зависимость энтальпии смешения с водой от состава смеси ПАА-агароза (1), ПАА-геллан (3) и аддитивные энтальпии смешения (2, 4)

Энергии Гиббса  $\Delta g_x$  и энтальпии смешения  $\Delta h_x$  ПАА с полисахаридами рассчитывали на основании данных о смешении индивидуальных полимеров и смесей с водой с помощью термодинамического цикла [10]. Энтропию смешения полимеров  $T\Delta s_x$  определяли по уравнению:

$$\Delta g_x = \Delta h_x - T\Delta s_x.$$

Полученные результаты приведены на рис. 6.



Р и с . 6. Концентрационные зависимости термодинамических параметров взаимодействия ПАА с агарозой (а); с гелланом (б): энергии Гиббса  $\Delta g_x$  (1), энтальпии  $\Delta h_x$  (2) и энтропии взаимодействия  $T\Delta s_x$  (3)

Из рис. 6 видно, что смешение ПАА с обоими полисахаридами сопровождается экзотермическим тепловым эффектом. При этом для смеси ПАА-агароза наблюдается уменьшение энтропии во всей области составов, а для смеси ПАА - геллан только в области составов, обогащенных ПАА. Энергия Гиббса смешения полимеров для обеих систем представляет собой знакопеременную зависимость. Полисахариды термодинамически совместимы с ПАА до содержания ~50% последнего ( $\Delta g_x < 0$ ). При большом содержании ПАА  $\Delta g_x > 0$ , что

говорит о несовместимости полимеров. Эти результаты коррелируют с результатами оценки энергии Гиббса в смесях полиамидов с полисахаридами [11, 12]: в области составов с преобладанием синтетического полимера  $\Delta g_x > 0$ , т.е. совместимость отсутствует.

Обращают на себя внимание положительные значения энергии Гиббса смешения геллана с ПАА при больших содержаниях полиакриламида в то время, как энтропия и энтальпия систем отрицательны. Это означает, что между компонентами наблюдается сильное энергетическое взаимодействие, однако при этом происходит резкое уменьшение энтропии системы, которое приводит к несовместимости компонентов. Это отвечает представлениям о конкурентном влиянии энтальпии и энтропии смешения, которое препятствует совместимости даже у сильно энергетически взаимодействующих полимеров [9,10].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 18-19-00090

#### Список литературы

1. Штильман М.И. // Полимеры медико-биологического назначения. М.: ИКЦ Академкнига, 2006. 400 с.
2. Gelinsky M. // Biopolymer hydrogel bioniks 2018. P. 125–136.
3. Iurciuc C.E., Lungu C., Martin P., Popa M. // Cellulose Chemistry Technology. 2017. V. 51 (3-4). P. 187–202.
4. Hasheminya S. M., Dehghannya J. // International Journal of Agriculture and Crop Sciences. 2013. V. 5 (24), Pt 3. P. 3016–3019.
5. Jansson P. E., Lindberg B., Sandford P. A. // Carbohydrate Research. 1983. V.124, №1. P.135–139.
6. Штильман М.И [и др.]. // Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения. М.: Лаборатория знаний, 2016. 331 с.
7. Guilliat A.M. // PCR Mutation Detection Protocols. Methods in Molecular Biology. 2002. V.187. P. 138.
8. Simionescu V.C., Ivanov D. // Antoniac I. (eds) Handbook of Bioceramics and Biocomposites. Springer, Cham. 2015. P. 233-286
9. Тагер А. А. // Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
10. Тагер А. А. // Высокомолекулярные соединения. А. 1972. Т. 14, № 12. С. 2690–2706.
11. Бочек А. М., Забивалова Н. М., Гаврилова И. И., Гофман И. В., Абалов И. В. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 2014. Т. 56, №2. С. 158–169.
12. Safronov A. P., Suvorova A. I., Tyukova I. S., Smirnova Y. A. // Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 2016. P. 2603–2613

## THE THERMODYNAMICS OF INTERACTION OF POLYACRYLAMIDE, GELLAN AND AGAROSE WITH WATER AND WITH EACH OTHER

L. V. Adamova, A. Manas Kyzy, A. P. Safronov

Ural Federal University  
Institute of Natural Sciences and Mathematics

The water sorption of the films of polyacrylamide (PAA), gellan gum, agarose and PAA-gellan, PAA-agarose mixtures of different compositions 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  $\Delta g_m$ , the average Gibbs mixing energy  $\Delta g_x$ , enthalpy  $\Delta h_x$  and entropy  $\Delta s_x$  of PAA and polysaccharides have been determined. It is determined that the Gibbs mixing energy of PAA with polysaccharides are different signs in the concentration range. The entropy of the mixing system PAA-agarose is negative for all compositions. In the system PAA – gellan the entropy is negative for mixtures enriched with PAA. The mixture of polyacrylamide with polysaccharides in the entire composition range is accompanied by an exothermic thermal effect.

**Keywords:** *polyacrylamide, gellan, agarose, compatibility, thermodynamics, water sorption.*

Об авторах:

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

МАНАС КЫЗЫ Айганыш – магистрант кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений ИЕНиМ УрФУ, e-mail: [aiganysh9@gmail.com](mailto:aiganysh9@gmail.com).

САФРОНОВ Александр Петрович – профессор, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник института электрофизики УРО РАН, г. Екатеринбург, e-mail: [Alexander.Safronov@urfu.ru](mailto:Alexander.Safronov@urfu.ru).

Поступила в редакцию 25 марта 2019 г.