

Манас Кызы А.^{1,2}, Черемных Л.А.¹, Сафронов А.П.¹,
Адамова Л.В.¹, Терзиян Т.В.¹

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ
ПОЛИАКРИЛАМИДА С ГЕЛЛАНОМ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА И ГЕЛЛАНА**

Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений

¹Уральский федеральный университет

²УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Екатеринбург, Российская Федерация

Manas Kyzy A.^{1,2}, Cheremnykh L.A.¹, Safronov A.P.¹,
Adamova L.V.¹, Terziyan T.V.¹

**THERMODYNAMIC COMPATIBILITY OF POLYACRYLAMIDE
WITH GELLAN AND MECHANICAL PROPERTIES OF GELS BASED
ON POLYACRYLAMIDE AND GELLAN**

Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds

¹Ural Federal University

²UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev. Institute of Metrology

Yekaterinburg, Russian Federation

E-mail: aiganysh9@gmail.com

Аннотация. Изучена равновесная сорбция паров воды пленками геллана, полиакриламида (ПАА) и смесями разных составов. Рассчитаны разности химических потенциалов полимерных компонентов, воды, средние удельные энергии Гиббса взаимодействия полимеров и смесей с водой и друг с другом. Энергии Гиббса растворения полимеров и смесей рассчитаны с учетом стеклообразного состояния и жесткости цепи. Установлено, что энергия Гиббса смешения полимеров представляет собой знакопеременную зависимость. ПАА термодинамически совместим с гелланом при содержании более ~50% последнего. При малых содержаниях геллана в смеси энергия Гиббса положительная, что говорит о несовместимости полимеров. Определены теплоты смешения всех образцов с водой и рассчитаны энтальпии взаимодействия ПАА с гелланом. Обнаружено, что смешение полиакриламида с гелланом во всей области составов сопровождается экзотермическим тепловым эффектом. Оценен энтропийный вклад в термодинамику смешения полимеров. Смеси, обогащенные ПАА, характеризуются уменьшением энтропии смешения. Синтезированы гели на основе ПАА и геллана, для которых определены степень набухания и модуль Юнга.

Annotation. The equilibrium sorption of water vapor by films of gellan, polyacrylamide (PAA) and mixtures of different compositions has been studied. The differences in the chemical potentials of polymer components, water, and the average

specific Gibbs energies of the interaction of polymers and mixtures with water and with each other are calculated. The Gibbs energies of dissolution of polymers and mixtures are calculated taking into account the glassy state and chain rigidity. It was found that the Gibbs energy of mixing of polymers is an alternating dependence. PAA is thermodynamically compatible with gellan at a content of more than ~ 50% of the latter. At low gellan contents in the mixture, the Gibbs energy is positive, which indicates the incompatibility of the polymers. The heats of mixing of all samples with water were determined, and the enthalpies of interaction of PAA with gellan were calculated. It was found that the mixing of polyacrylamide with gellan in the entire range of compositions is accompanied by an exothermic heat effect. The entropy contribution to the thermodynamics of polymer mixing is estimated. Mixtures enriched with PAA are characterized by a decrease in the entropy of mixing. Gels based on PAA and gellan were synthesized, for which the degree of swelling and Young's modulus were determined.

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

Key words: gellan, polyacrylamide, sorption, compatibility, thermodynamics.

Введение

На протяжении последних десятилетий неизменный интерес исследователей привлекают композиционные материалы на основе природных полимеров, применяемые в медицинской и косметической индустрии, благодаря их малой токсичности, биосовместимости, биodeградируемости и т.п. Одним из представителей природных полимеров, применяемых в пищевой и медицинской области, является геллан.

Геллан представляет собой линейный анионный гетерополисахарид и состоит из тетрасахаридных повторных единиц, включающих 1,3-β-D-глюкозу, 1,4-β-D-глюкуроновую кислоту, 1,4-β-D-глюкозу и 1,4-α-L-рамнозу. Основные свойства геллана, которые делают этот полимер биоприменяемым, являются: биосовместимость, отсутствие токсичности, биоразлагаемость, стабильность в кислых

средах, способность образовывать гели, а также пленки. Кроме того, геллан находит применение при создании систем направленной доставки лекарственных средств, имеющих контролируемое высвобождение и минимум побочных эффектов [1-3]. Однако геллан обладает низкой механической прочностью, плохой стабильностью в физиологических условиях, высокой температурой гелеобразования, поэтому его используют в составе смесей с различными полимерами, такими как агар, хитозан, целлюлоза, альгинат натрия. Также можно получать композиты и гели геллана в комплексе с синтетическим полимером, например полиакриламидом, что позволяет получать материалы, проявляющие механическую прочность, высокую инъекционную способность, эффективную антибактериальную активность и, следовательно, могут потенциально применены в костной инженерии и доставке лекарств [4-5].

Полиакриламид (ПАА) – водорастворимый полимер с гидрофобной основной цепью и гидрофильными боковыми группами, молекулы которого имеют линейное строение. ПАА и его гидрогели являются одними из наиболее перспективных физиологически активных водорастворимых полимеров, широко применяющихся во многих областях медицины и микробиологии [6].

В большинстве случаев обсуждаемые композиции 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 совместимых с точки зрения термодинамики систем, обладающих высоким стабильным уровнем свойств. Термодинамический подход к изучению многокомпонентных полимерных систем связывает устойчивость композита со знаком и величиной энергии Гиббса смешения компонентов и её второй производной по составу. Этот подход позволяет также оценить составляющие энергии Гиббса: энтальпии и энтропии смешения полимеров.

Цель исследования – изучение термодинамической совместимости взаимодействия компонентов системы ПАА – геллан с водой и друг с другом, а также исследование механических свойств гелей на основе ПАА и геллана.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования являлись пленки геллана, ПАА и смесей ПАА - геллан разного состава. Образцы готовили в виде пленок из 1% водных растворов, полученных смешением компонентов при температуре 70°C. 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 на автоматическом сорботометре ASAP 2020 (США). Определены значения теплот взаимодействия ПАА, геллана и их смесей с водой на микрокалориметре типа Тиана-Кальве (ДАК 1-1).

Синтез гелей ПАА с гелланом проводили в растворе акриламида с концентрацией 1,6 М. Для этого готовили растворы полисахарида различных концентраций: 1,5%, 1%, 0,5% и 0,1% в диссольвере с частотой работы фрезы ~2000 об/мин. Навески акриламида и метилendiакриламида помещали в пластиковые цилиндры и растворяли в небольшом количестве воды (1-2 мл), затем добавляли по 4,5 г раствора геллана необходимой концентрации. Приливали 0,3 мл свежеприготовленного раствора персульфата аммония с концентрацией 0,1 М, доводили объем реакционной смеси до 6 мл. Синтез проводили в пластиковых формах при температурах 60-80 °С в течение 60 минут. Полученные гели извлекали из форм и помещали в дистиллированную воду до достижения равновесной степени набухания.

Степень набухания гелей определяли весовым методом: находили отношение массы поглощенной полимером (смесью) жидкости к массе полимера (смеси).

Для определения способности гелей к упругой деформации и построения деформационных кривых проводили испытание гелей на сжатие. Для этого гель в виде небольшого цилиндра высотой около 70 – 100 мм помещали в дистиллированную воду под поршень, поршень нагружали разновесами и по фотографиям деформированных гелей определяли относительную деформацию, затем строили деформационную кривую. По начальному прямолинейному участку деформационной кривой, используя уравнение Гука, методом линейной аппроксимации определяли модуль Юнга (модуль упругости) полученных гелей.

Результаты исследования и их обсуждение

Изотермы сорбции воды образцами свидетельствуют о том, что ПАА в наименьшей степени сорбирует пары воды, а геллан практически во всей области давлений имеет наибольшую сорбционную способность. Сорбционная способность смесей немонотонно меняется с составом, что, вероятно, 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.

На основании изотерм сорбции рассчитаны изменения химического потенциала воды, полимерного компонента и средние удельные энергии Гиббса растворения полимеров и смесей. При этом в расчетах использована модель, учитывающая стеклообразное состояние полимеров, а также жесткость цепи. Энергии Гиббса смешения отрицательны во всей области составов, а ее вторая производная по составу положительна, что свидетельствует об образовании термодинамически устойчивых водных растворов.

Энтальпии растворения ПАА и геллана имеют отрицательные значения. Во всей области составов наблюдаются положительные отклонения от линии аддитивности, что свидетельствует о лучшем взаимодействии полимеров друг с другом, чем с водой.

Энергии Гиббса и энтальпии смешения ПАА с гелланом рассчитаны на основании данных о смешении индивидуальных полимеров и смесей с водой с помощью термодинамического цикла. Смешение ПАА с гелланом сопровождается экзотермическим тепловым эффектом во всей области составов. Энергия Гиббса смешения полимеров представляет собой знакопеременную зависимость (рис. 1).

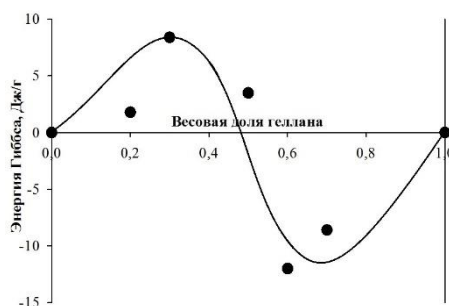


Рис. 1. Концентрационная зависимость энергии Гиббса смешения ПАА с гелланом

Полисахарид термодинамически совместим с ПАА до содержания ~50% последнего ($\Delta g_x < 0$). При большем содержании ПАА $\Delta g_x > 0$, что говорит о несовместимости полимеров. Энтропии смешения ПАА с гелланом отрицательны при содержании ПАА более ~50 % ($T\Delta s_x < 0$). При образовании смесей, обогащенных гелланом, энтропия возрастает ($T\Delta s_x > 0$).

Набухание гелей коррелирует с увеличением сорбционной способности смесей при увеличении содержания геллана (рис.2 кривая 2).

Независимость модуля упругости гелей от содержания геллана (рис. 2 кривая 1) может быть связана со структурированием системы, о котором свидетельствует отрицательный знак энтропии смешения полимеров в этой области составов

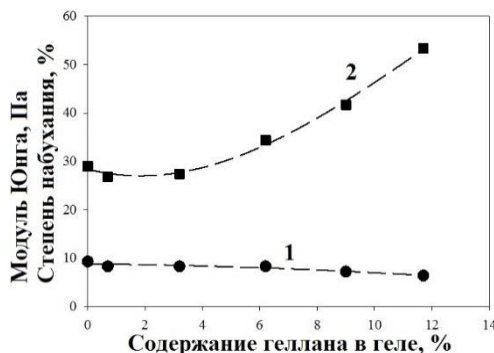


Рис. 2. Концентрационная зависимость модуля Юнга (кривая 1) и степени набухания (кривая 2) гелей ПАА-геллан

Выводы:

1. Обнаружено, что полиакриламид проявляет термодинамическую совместимость с гелланом при содержаниях до ~50%.
2. Установлено, что введение полисахарида в гель ПАА практически не влияет на механические свойства гелей.
3. Показано, что степень набухания гелей ПАА-геллан возрастает с увеличением содержания геллана и коррелирует с сорбционной способностью смесей по отношению к воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-12-00031.

Список литературы:

1. Palumbo F. S. Gellan gum-based delivery systems of therapeutic agents and cells / F. S. Palumbo, S. Federico, G. Pitarresi et al. // Carbohydrate Polymers – 2020. – № 229. – P. 1-19.
2. Das M., Giri T. K. Hydrogels based on gellan gum in cell delivery and drug delivery / M. Das, T. K. Giri // Journal of Drug Delivery Science and Technology – 2020. – № 56. – P. 1-13.
3. Pareek R. Co-polymerized Gellan Gum: A Carrier for Controlled Drug Delivery / R. Pareek, S. Verma, V. Lather, D. Pandita // Drug Delivery Letters – 2015 – № 5, – P. 153-162.
4. Zia K. M. Recent trends on gellan gum blends with natural and synthetic polymers: A review / K. M. Zia, S. Tabasum, M. Faris Khan et al. // International Journal of Biological Macromolecules – 2018. – № 109. – P. 1-20.
5. Chen Q., Polymeric prodrug for bio-controllable gene and drug co-delivery / Q. Chen, L. Zhu, H. Chen, H. Yan et al. // Science China Chemistry. – 2016. – V. 59, № 11. – P. 1397 – 1404.
6. Штильман М.И. // Полимеры медико-биологического назначения. – Москва: ИКЦ Академкнига, 2006. – 400 с.

УДК 61: 001.891.32

Мацко М.Я., Гайнетдинов М.Р., Гаврилова К.А., Макеев О.Г.
ОЧАГОВЫЕ ПАРАЗИТАРНЫЕ ЗАБОЛЕВАНИЯ