

УДК 541.64:536.7:547.995.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 350 К¹

© 2007 г. А. Е. Мочалова*, Л. В. Никищенко**, Н. Н. Смирнова**, Л. А. Смирнова*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 11.05.2006 г.

Принята в печать 27.07.2006 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость теплоемкости, температуры и энタルпии физических превращений гидрогелей на основе сополимера акриламида с хитозаном и N,N-метилен-бис-акриламида в качестве сшивающего агента и на основе смеси гомополимеров поливинилпирролидона с хитозаном и глутаровым альдегидом в качестве сшивающего агента, а также обезвоженных гидрогелей в области 85–350 К с погрешностью около 0.2%, определены температуры и энталпии плавления свободной воды в гидрогелях. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции $C_p^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$, $G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$ для области температур от $T \rightarrow 0$ до 350 К. Калориметрически определено соотношение свободной и связанной воды в изученных гидрогелях.

История применения гидрогелей в медицине, сельском хозяйстве, технике насчитывает несколько десятилетий. Гидрогели представляют собой полимерные сшитые структуры, содержащие большое количество воды (до 2 кг на 1 г сухого полимера) [1]. Обычно их получают полимеризацией водорастворимых ненасыщенных соединений (винилпирролидона (ВП), акриламида, акриловой и метакриловой кислот) в присутствии бифункционального сшивающего агента (глутарового альдегида, N,N-метилен-бис-акриламида и т.д.) [2–4]. Проблема создания биосовместимых гидрогелей с заданным комплексом свойств в настоящее время весьма актуальна. Особый интерес представляют материалы природного происхождения (лигнин, хитозан и другие), обладающие высокой реакционной способностью, биодеградируемостью и отсутствием токсичности. Гидрогели на их основе могут быть использованы в качестве транспортных форм лекарственных препаратов различного назначения,

ранозаживляющих покрытий, имплантируемых протезов [5, 6]. В связи с этим изучение их pH и термочувствительности, физико-механических характеристик (модуля упругости, оптической прозрачности, напряжения на изгиб) является важной задачей. Вода, поглощенная гидрогелями, существенно влияет на их свойства. В составе гидрогеля выделяют “свободную” и “связанную” воду. “Свободная” вода не ассоциирована с молекулами полимера в гидрогелях и замерзает при обычной для воды температуре, “связанная” адсорбирована на полимерной матрице [7]. От того, как и в каком количестве вода “связана”, зависят транспортные и механические свойства гелевых мембранных. Одним из наиболее информативных методов исследования состояния воды в гидрогелях является изучение их термодинамических свойств [8].

Цель настоящей работы – калориметическое изучение температурных зависимостей теплоемкости, температур и энталпий физических превращений гидрогелей на основе хитозана с ПВП или ПАА и их полимерных составляющих; расчет по полученным экспериментальным данным количества связанной воды на условный моль полимерных систем и термодинамических функций

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32363).

E-mail: smirnova@ichem.unn.ru (Смирнова Наталья Николаевна).

гидрогелей $C_p^o(T)$, $H^o(T) - H^o(0)$, $S^o(T) - S^o(0)$, $G^o(T) - H^o(0)$ для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

В работе использовали хитозан (акционерное общество “Биопрогресс”, Московская обл.) с $M = 8.7 \times 10^4$ и степенью деацетилирования 0.8 без дополнительной очистки. Массовая доля минеральных веществ в хитозане не превышала 0.6%, влаги – 6%, нерастворимых веществ – 0.1%. ПВП получали радикальной полимеризацией ВП (содержание основного вещества по данным хроматографического анализа 98.9%) в растворе изопропилового спирта с инициатором ДАК (5×10^{-3} моль/л, 333 К), продукт высаждали гексаном. ПВП и хитозан сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы.

ММ хитозана и ПВП определяли вискозиметрическим методом на вискозиметре Уббелоде. Расчет проводили по формуле $[\eta] = kM^\alpha$, где для хитозана при 21°C в смеси 0.33 N CH₃COOH и 0.3 N NaCl $k = 3.41 \times 10^{-3}$, $\alpha = 1.02$ [9]; для ПВП при 24°C в воде $k = 1.4 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.7$ [10].

Использовали акриламид, перекристаллизованный из бензола (содержание основного вещества 99.5%), персульфат аммония, N,N-метилен-бис-акриламид и глутаровый альдегид квалификации х.ч.

Полимерные гидрогели получали сополимеризацией акриламида в уксуснокислых растворах хитозана ([акриламид] : [звено глюкозамина] = 3, где концентрация соединений выражена в моль/л) в присутствии сивающего агента N,N-метилен-бис-акриламида (2.6×10^{-3} моль/л) с использованием в качестве инициатора полимеризации персульфата аммония при 323 К в течение 3 ч и прогреванием при 333 К в течение 1 ч (гидрогель хитозан–ПАА).

Гидрогели на основе хитозана и поливинилпирролидона получали нагреванием водного раствора (pH 4.5) смеси этих полимеров ([ВП] : [звено глюкозамина] = 0.45) в присутствии сивающего агента – глутарового альдегида (7.5×10^{-3} моль/л) при 313 К в течение 6 ч (гидрогель хитозан–ПВП).

Образец гидрогеля хитозан–ПВП (Г I) содержал 94.63 мас. % H₂O, 0.69 мас. % ПВП, 2.3 мас. % хитозана, 2.3 мас. % янтарной кислоты и 0.08 мас. % глутарового альдегида. Образец гидрогеля хитозан–ПАА (Г II) содержал 91.81 мас. % H₂O, 3.83 мас. % акриламида, 1.44 мас. % уксусной кислоты, 2.88 мас. % хитозана и 0.038 мас. % N,N-метилен-бис-акриламида. В расчете на условный моль в Г I содержится 99.26 мол.% воды, 0.26 мол.% звеньев глюкозамина, 0.12 мол.% звеньев ПВП, 0.36 мол.% янтарной кислоты и 0.014 мол.% глутарового альдегида; в Г II – 98.17 мол.% воды, 0.46 мол.% уксусной кислоты, 0.33 мол.% звеньев глюкозамина, 1.037 мол.% звеньев ПАА и 0.0048 мол.% N,N-метилен-бис-акриламида. Массу “условного моля” гидрогелей вычисляли способом, описанным в работе [11].

Ранее проведенные калориметрические измерения [12] показали, что в композициях ПВП–хитозан в широком интервале соотношения компонентов отсутствуют специфические взаимодействия между гомополимерами ($\Delta H_{cm} = 0$), а поскольку при растворении $\Delta S_{cm} > 0$, то $\Delta G_{cm} < 0$, т.е. образуется истинный раствор двух полимеров. Это согласуется с данными ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, которые показывают сохранение индивидуальной структуры упаковки хитозана и ПВП в пленках на основе их смеси. На основании приведенных данных полагаем, что гидрогель образуется по типу взаимопроникающей сетки, когда трехмерный каркас формируется путем сшивания цепей хитозана глутаровым альдегидом, а молекулы ПВП “растянуты” в нем.

Исследованные гидрогели представляли собой прозрачные, каучукоподобные материалы, обладающие упругими свойствами.

Обезвоженные (сухие) образцы I и II получали высушиванием соответственно Г I и Г II до постоянной массы при 373 К.

Аппаратура и методика измерений

Измерение теплоемкости, температур и энталпий плавления воды в гидрогелях в области 80–350 К проводили на теплофизической установке БКТ-3 – полностью автоматизированном адиабатическом вакуумном калориметре. Конструкция калориметра и методика работы описа-

ны ранее [13, 14]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ 11-4, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из анализа полученных результатов следует, что погрешность измерения C_p° при гелиевых температурах составляла около $\pm 2\%$; при повышении температуры до 40 К она уменьшалась до $\pm 0.5\%$ и при $T > 40$ К равна $\sim 0.2\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Теплоемкость

Массы образцов Г I, Г II, I, II, помещенных в калориметрическую ампулу, составляли 0.7067, 0.3089, 0.3030 и 0.3344 г соответственно. Для гидрогеля Г I в шести сериях измерений получено 187 экспериментальных значений C_p° в области 80–350 К, для гидрогеля Г II в четырех сериях – 110 в диапазоне 84–350 К, для образца I в пяти сериях – 135 в интервале 83–345 К, для образца II в шести сериях – 128 в области 83–355 К. Теплоемкость образцов I, II во всех опытах составляла $\sim 65\%$ от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Экспериментальные значения теплоемкости C_p° усредняли с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от сглаженной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало указанной погрешности измерений теплоемкости. В интервале 80–350 К оно составляло 0.1%.

Экспериментальные значения C_p° вместе с усредняющими кривыми $C_p^\circ = f(T)$ приведены на рис. 1 для образцов Г I, I и II. Соответствующая температурная зависимость теплоемкости Г II аналогична приведенной на рис. 1а.

Термодинамические параметры плавления

Плавление гидрогелей, связанное с плавлением свободной закристаллизованной воды в гидрогелях, происходило в следующих интервалах температуры: 259–273.1 К и 262–273.1 К для образцов гидрогелей Г I и Г II соответственно. За температуру плавления принимали температуру,

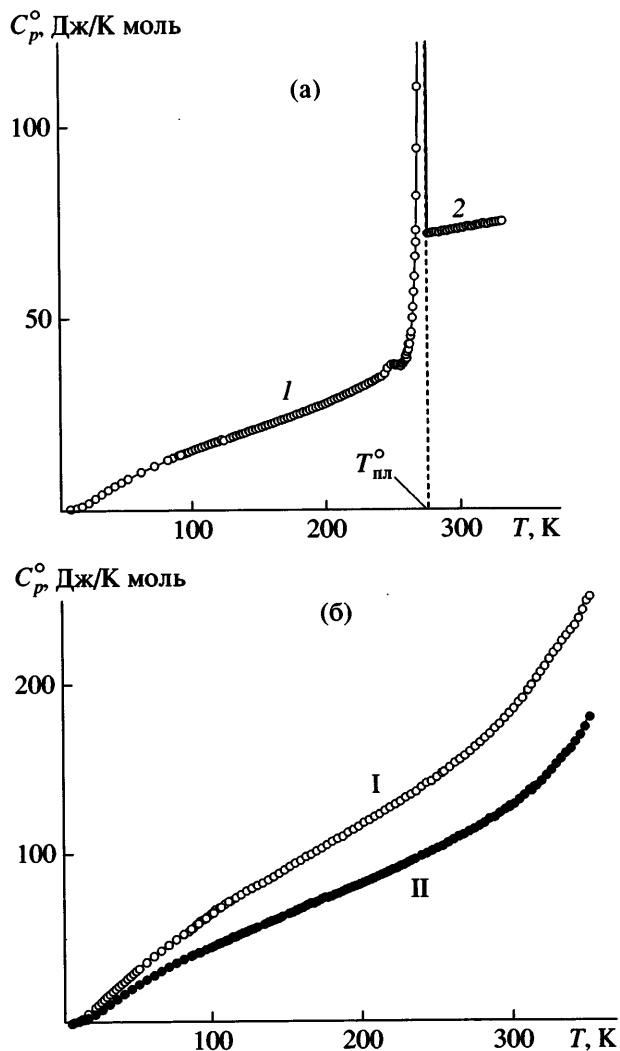


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости гидрогеля Г I (а) и стеклообразных обезвоженных гидрогелей I и II (б).

при которой наблюдалось максимальное значение кажущейся теплоемкости в интервале плавления. Получили $T_{\text{пл}}^\circ$ (Г I) = 272.7 ± 0.3 К, $T_{\text{пл}}^\circ$ (Г II) = 273.1 ± 0.3 К. Энталпии плавления измерены методом непрерывного ввода энергии [15, 16] в трех опытах для обоих исследуемых гидрогелей. Для образца Г I получено $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 5.927, 5.919, 5.917$ кДж/моль; для Г II – 5.154, 5.177, 5.197 кДж/моль. Все значения $\Delta H_{\text{пл}}^\circ$ приведены в расчете на 1 моль воды в составе соответствующего гидрогеля.

Согласно работам [17, 18], отношение мольной энталпии плавления воды в гидрогеле к мольной энталпии плавления чистой воды дает долю свободной воды и соответственно позволя-

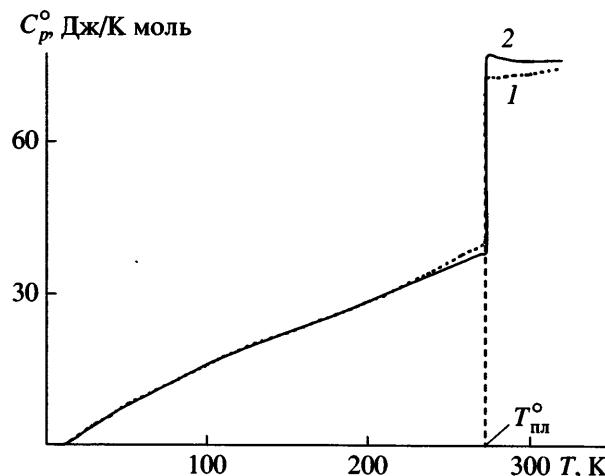


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости: гидрогеля Г I (0.9946 моля H_2O , 0.074 сухого остатка) (1) и аддитивных смесей аналогичного состава (2).

ет рассчитать долю связанной воды – адсорбированной на макромолекулах рассматриваемых сополимеров. Для ясности приведем пример расчета энталпии плавления воды $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$, полученной в третьем опыте по определению свободной воды в гидрогеле Г I. Образец этого гидрогеля содержал 95 мас. % воды (0.993 моля). Некоторая часть воды связана с сополимером и она не кристаллизуется. Измеренную энталпию плавления закристаллизованной воды отнесли к значению, полученному для всего количества H_2O в гидрогеле Г I (0.993 моля), а затем пересчитали полученное значение на 1 моль воды с тем, чтобы сравнить его с мольной энталпиией плавления чистой воды. В данном конкретном случае получили 5.917 кДж/моль для плавления воды в гидрогеле Г I и 6.01 ± 0.01 кДж/моль плавления чистой воды. Видно, что для гидрогеля энталпия плавления H_2O на 0.093 кДж/моль меньше. Это, по-видимому, объясняется наличием в Г I воды, связанной с сополимером. Аналогичные расчеты выполнены для каждого измерения энталпий плавления обоих гидрогелей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость образцов I и II в интервале 80–280 К монотонно увеличивается с повышением температуры (рис. 1б). Наблюдающееся при $T = 280$ –340 К более резкое возрастание теплоем-

кости I и II связано с началом расстекловывания. Характер температурной зависимости теплоемкости Г I и Г II одинаков: их теплоемкость плавно увеличивается с повышением температуры в области от 80 до 260 К, последующий резкий ее рост и разрыв графика $C_p^{\circ} - T$ в интервале 260–273 К связан с плавлением свободной воды; при $T > T_{\text{пл}}^{\circ}$ также не выявлено каких-либо особенностей: происходит лишь незначительное увеличение теплоемкости с ростом температуры для гидрогелей Г I и Г II. Однако на кривой зависимости $C_p^{\circ} - f(T)$ для гидрогеля Г I (рис. 1а) наблюдается аномальное изменение теплоемкости в области 245–255 К, которое, по-видимому, связано с расстекловыванием компонентов, входящих в состав гидрогеля. Это явление, скорее всего, объясняется тем, что наличие в геле большого количества растворителя существенно понижает температуру стеклования полимеров, что обусловлено влиянием растворителя на сегментальную подвижность [18].

Представлялось интересным сравнить теплоемкость гидрогелей Г I и Г II с соответствующими ее значениями, рассчитанными по аддитивной схеме, исходя из C_p° чистой воды, а также образцов I и II соответственно. Результаты сравнения представлены на рис. 2. Видно, что при $T < 200$ К измеренная и вычисленная теплоемкость практически совпадают, в интервале от 200 К до $T_{\text{пл}}^{\circ}$ величина C_p° гидрогелей больше, чем аддитивной смеси, что, вероятно, обусловлено эффектом предплавления в образцах гидрогелей. При этом различие достигает 3% при $T_{\text{пл}}^{\circ}$. При $T > T_{\text{пл}}^{\circ}$, напротив, теплоемкость аддитивной смеси превышает теплоемкость гидрогеля, и разница достигает 6%. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с наличием в составе гидрогеля связанной воды, теплоемкость которой близка к C_p° воды в кристаллическом состоянии и, вероятно, намного меньше, чем теплоемкость свободной жидкой воды, которая учитывалась при расчете теплоемкости аддитивной смеси.

Таблица 1. Термодинамические характеристики плавления закристаллизованной воды в изученных гидрогелях в расчете на 1 моль воды

| Вещество | Состав “условного моля” гидрогеля, моли | | | | | $T_{\text{пл}}^{\circ}$, К | $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$, кДж/моль | $\Delta S_{\text{пл}}^{\circ}$, Дж/К моль |
|--|---|-----------------------------------|---------------------------------|--|--|-----------------------------|---|--|
| | H_2O | ПВП | хитозан | янтарная кислота | глутаровый альдегид | | | |
| Г I (95 мас. % H_2O) | 0.9926 H_2O | 1.2×10^{-3} Акриламид | 2.6×10^{-3} Хитозан | 3.6×10^{-3} Уксусная кислота | 0.1×10^{-3} N,N -метилен-бис-акриламид | 272.7 ± 0.3 | 5.92 ± 0.02 | 21.7 ± 0.1 |
| Г II (96 мас. % H_2O) | 0.9817 | 1.04×10^{-2} | 3.3×10^{-3} | 4.6×10^{-3} | 0.05×10^{-3} | 273.1 ± 0.3 | 5.38 ± 0.02 | 19.7 ± 0.1 |
| Вода [19] | 1.0 | — | — | — | — | 273.16 ± 0.01 | 6.01 ± 0.01 | 22.0 ± 0.1 |

Термодинамика плавления

Результаты экспериментальных измерений характеристик плавления и их обработки представлены в табл. 1. Как видно, различие $T_{\text{пл}}^{\circ}$ воды в гидрогелях Г I и Г II, содержание H_2O в которых отличается лишь на 1 мас. %, составляет 0.4 ± 0.2 К. Указанное значение $T_{\text{пл}}^{\circ}$ для Г I меньше по сравнению с $T_{\text{пл}}^{\circ}$ чистой воды. Понижение $T_{\text{пл}}^{\circ}$ льда в гидрогеле может быть обусловлено, с одной стороны, криоскопическим эффектом из-за присутствия в гидрогеле сополимеров, а с другой – наличием некоторого давления на плавящуюся систему вследствие их взаимодействия с H_2O .

Последнее, по-видимому, обусловлено образованием армирующей сетки сополимера с адсорбированной H_2O , разделяющей весь объем гидрогеля на отдельные блоки, внутри которых содержится либо жидкая вода, либо кристаллы льда в зависимости от температуры. Согласно уравнению Клапейрона $dT_{\text{пл}}/dp = T_{\text{пл}}(\Delta V_{\text{пл}}/\Delta H_{\text{пл}})$ [17], указанное давление приводит к снижению $T_{\text{пл}}$, поскольку для процесса плавления льда $\Delta V_{\text{пл}} < 0$, а $\Delta H_{\text{пл}} > 0$, при этом $p > p^0$ (стандартное давление) температура плавления понижается.

Мольные энталпии плавления льда в гидрогелях убывают от Г I к Г II, что, вероятно, связано с повышением количества адсорбированной (“связанной”) сополимером хитозан–ПАА воды. В том же порядке изменяются и энтропии плавления.

Сопоставление результатов измерений энталпии плавления закристаллизованной воды с мольной энталпиией плавления чистой воды позволяет сделать заключение о наличии воды, “связанной” с полимером. Расчеты показывают, что в гидрогеле хитозан–ПВП ее количество составляет 2 мас. %, а в хитозан–ПАА – 11 мас. %. Такое различие в содержании “связанной” воды, по-видимому, объясняется особенностями структуры рассматриваемых гидрогелей. В случае гидрогеля хитозан–ПВП возможна более плотная упаковка макромолекул в результате механического переплетения линейных цепей ПВП и трехмерной сетки хитозана, сшитого глутаровым альдегидом. В случае гидрогеля хитозан–ПАА, образованного цепями привитых сополимеров хитозана с акриламидом, сшитых N,N -метилен-бис-акриламидом, образуется более рыхлая полимерная сетка. Привитые цепи ПАА препятствуют плотной упаковке макромолекул, выступая в качестве “распорок” между ними, и доля сольватированных цепей становится выше.

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции гидрогеля Г I и Г II, обезвоженных гидрогелей I и II (в стеклообразном состоянии) при 298.15 К (на “условный моль”)

| T , К | C_p° , Дж/К моль | $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, кДж/моль | $S^{\circ}(T) - S^{\circ}(0)$, Дж/К моль | $-(G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0))$, кДж/моль |
|---------|---------------------------|--|---|---|
| Г I | 73.55 | 6.945 | 44.69 | 6.379 |
| Г II | 72.94 | 7.253 | 44.56 | 6.033 |
| I | 183.1 | 26.54 | 172.9 | 25.00 |
| II | 127.0 | 18.64 | 119.9 | 17.09 |

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

В табл. 2 приведены стандартные термодинамические функции образцов Г I, Г II, I и II. Для расчета термодинамических функций температурные зависимости теплоемкости экстраполировали от температур начала измерения до гелиевых температур по методу Кели–Паркса. При расчете теплоемкости в качестве стандартных веществ были приняты вода, ПВП и ПАА в случае гидрогеля, образцов I и II соответственно. Здесь же представлены стандартные термодинамические функции для $T = 298.15$ К. Расчет энталпий $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и энтропий $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ выполнен численным интегрированием зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ [16], функция Гиббса вычислена по значениям энталпии и энтропии при соответствующих температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Филиппова О.Е. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
- Kumbar S.G., Kulkarni A.R., Aminabhavi T.M. // J. Microencapsulation. 2002. V. 19. № 2. P. 173.
- Kousaku O., Hideki T., Hiroyuki Y., Ronbunshu K. // Jpn. J. Polym. Sci. and Technol. 1999. V. 56. № 10. P. 583.
- Tanaka Y., Ping Gong J., Osada Y. // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. № 1. P. 1.
- Berger J., Reist M., Mayer J.M., Felt O., Peppas N.A., Gurny R. // Eur. J. Pharmaceutics Biopharmaceutics. 2004. V. 57. № 1. P. 19.
- Лопатин В.В., Аскадский А.А., Перегудов А.С., Берестнев В.А., Шехтер А.Б. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2079.
- Hoffman A.S. // Adv. Drug Delivery Rev. 2002. V. 43. № 1. P. 3.
- Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984.
- Погодина Н.В., Павлов Г.М., Бушин С.В., Мельников А.В., Лысенков Е.Б., Нудьга Л.А., Маршева В.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 232.
- Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
- Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Коригодский А.Р., Санина Н.Н., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1552.
- Woo L.J., Yeon K.S., Soo K.S., Moo L.Y., Hyun L.K., Seon K. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 73. № 1. P. 113.
- Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
- Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
- Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975.
- Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
- Зарудаева С.С., Рабинович И.Б., Хлюстова Т.Б. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Горький, 1976. С. 82.
- Абрамова Л.И., Байдуков Т.А., Гаспарян Э.П. Полиакриламид. М.: Химия, 1992.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под. ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1978. Т. 1.

Thermodynamic Properties of Chitosan-Based Hydrogels in the Range from $T \rightarrow 0$ to 350 K

A. E. Mochalova^a, L. V. Nikishchenkova^b, N. N. Smirnova^b, and L. A. Smirnova^a

^a Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia
^b Research Institute of Chemistry, Lobachevskii State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia
e-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

Abstract—The temperature dependence of heat capacity, temperature, and enthalpy of physical transformations of hydrogels based on the copolymer of acrylamide and chitosan with N,N-methylene-bis(acrylamide) as a crosslinking agent, hydrogels based on the mixture of poly(vinylpyrrolidone) and chitosan with glutaric aldehyde as the crosslinking agent, and dehydrated hydrogels in the range 85–350 K with an error of about 0.2% has been studied with the use of adiabatic vacuum calorimetry. The temperatures and enthalpies of melting of free water in hydrogels have been determined. From the experimental data obtained, the thermodynamic functions $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$, and $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ have been calculated for the temperature range from $T \rightarrow 0$ to 350 K. The ratio of free and bound water in the hydrogels under study has been determined by calorimetry.