

ДИФфуЗИЯ ФРАКЦИЙ ДЕКСТРАНА В ВОДЕ

Л. Ф. Шалаева

Основным объектом исследования в данной работе является высокомолекулярный полисахарид—декстран. В медицине декстран находит применение в качестве заменителя плазмы крови. Помимо практического значения декстран имеет важный научный интерес: молекулы естественного декстрана обладают очень большим молекулярным весом (до 600 млн) и имеют разветвленное строение.

Наиболее полно в научной литературе представлены вопросы связи молекулярного веса и характеристической вязкости водных растворов декстрана [1, 2, 3]. Оптические свойства (динамическое двойное лучепреломление) [4], диффузия [5] и седиментация [3, 5] исследовались

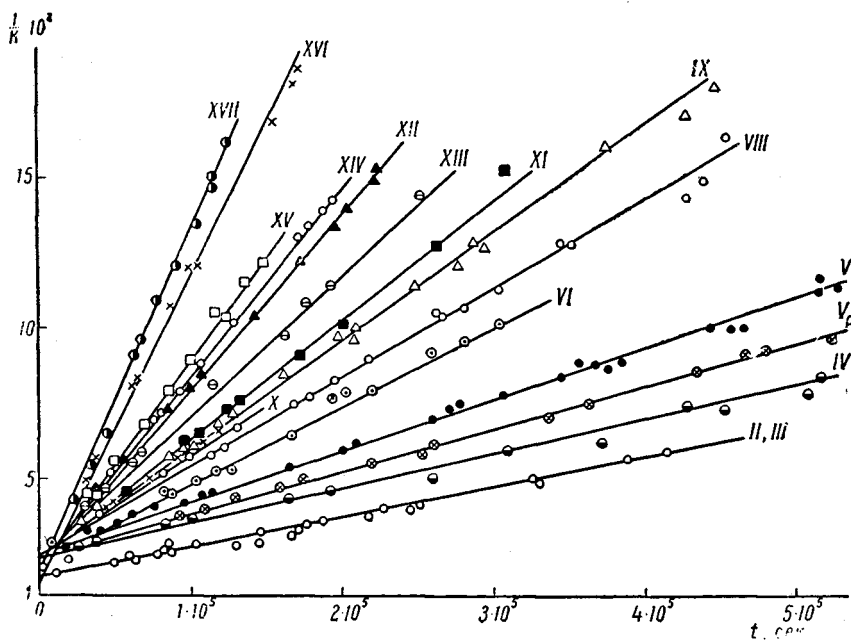


Рис. 1. Зависимость $1/k$ от t для фракций низкомолекулярного декстрана
Цифры на кривых соответствуют номерам фракций

меньше. Диффузия декстрана изучалась в единственной работе Ингельмана и Халлина [5], причем коэффициенты диффузии получены при больших концентрациях растворов (0,35—0,5%).

В данной работе коэффициенты поступательной диффузии декстрана были получены при помощи метода разработанного Цветковым [6], по-

звояющего получать наиболее точные и надежные значения D , так как этот метод применим к растворам с концентрацией до тысячных долей процента.

Исследовались фракции высоко- и низкомолекулярного декстрана, полученные методом дробного высаживания из водных растворов этиловым спиртом. Определение коэффициентов поступательной диффузии производилось при 24° . Измерялась диффузия из водного раствора декстрана концентрации $0,025\%$ в чистую воду. Экспериментальные кривые обрабатывались по методу площадей и максимальных ординат. Значения коэффициентов поступательной диффузии D определяли из графиков зависимости $1/k-4Dt$. Как видно из рис. 1, 2, а и б, ни одна из прямых $1/k$ от t не проходит через начало координат. Возможно, это вызвано конечной толщиной границы раздела раствор—растворитель.

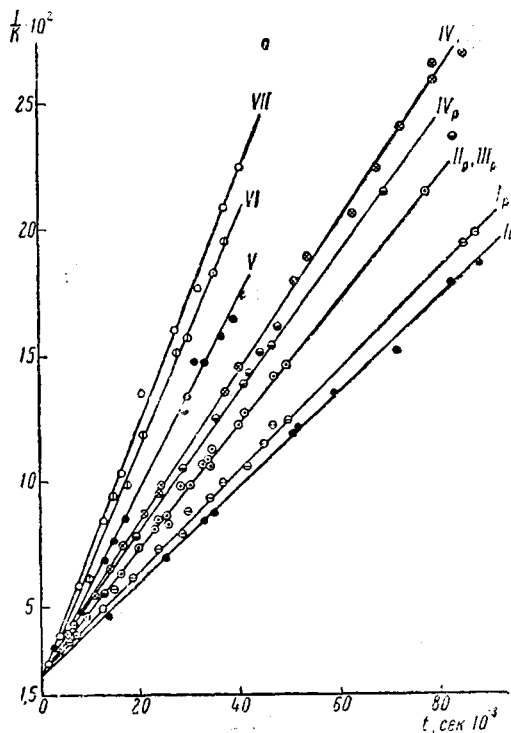


Рис. 2. Зависимость $1/k$ от t для фракций высокомолекулярного декстрана: а — для фракций I—VII

ционными, отличаясь в отдельных случаях лишь на $1-2\%$.

Значения коэффициентов поступательной диффузии для низко- и высокомолекулярного декстрана приводятся в колонках III и IV табл. 1 и 2. Там же приводятся значения характеристических вязкостей, определенные при 21° , и значения молекулярных весов.

Молекулярные веса фракций низкомолекулярного декстрана определялись нами по светорассеянию под 90° на поляризационном нефелометре [8].

Зависимость c/τ от c (где c — концентрация раствора, τ — мутность раствора за вычетом мутности растворителя) для фракций низкомолекулярного декстрана представлена на рис. 3.

Инкремент показателя преломления, определенный нами на рефрактометре ИРФ-23, имеет значение $\Delta n/c = 0,14$ для $\lambda = 546 \text{ м}\mu$. Соответственно константа H , необходимая для определения молекулярного веса

$$M = \frac{1}{(c/\tau)_{c=0} H}, \quad (2)$$

имела значение, равное $2,1 \cdot 10^{-6}$. Используя данные $[\eta]$ и M для низко-

молекулярного декстрана концентрации $0,025\%$ в чистую воду. Экспериментальные кривые обрабатывались по методу площадей и максимальных ординат. Значения коэффициентов поступательной диффузии D определяли из графиков зависимости $1/k-4Dt$. Как видно из рис. 1, 2, а и б, ни одна из прямых $1/k$ от t не проходит через начало координат. Возможно, это вызвано конечной толщиной границы раздела раствор—растворитель.

Мы ввели поправки, вызванные конечной толщиной граничного слоя, по формуле [7]

$$D' = D + \frac{\Delta^2}{2t} \quad (1)$$

где Δ — толщина граничного слоя; t — время, протекшее с начала опыта; D — исправленное значение коэффициента диффузии, получаемое экстраполяцией на $t = \infty$ зависимости D' от $1/t$.

Коэффициенты диффузии, получаемые нами из наклона $1/k$ от t , совпадали в большинстве случаев с D экстраполя-

молекулярного декстрана, мы получили (рис. 4) эмпирическое уравнение:

$$[\eta] = 1,8 \cdot 10^{-4} M^{0,62} \quad (3)$$

Показатель степени M , равный 0,62, указывает на линейную или, во всяком случае, чрезвычайно малоразветвленную структуру макромолекул низкомолекулярного декстрана.

Для нескольких фракций (XI—XVII) высокомолекулярного декстрана молекулярный вес, M , определенный нами по светорассеянию (рис. 5), имел значения порядка $(7-14) \cdot 10^5$.

Ввиду того что эти величины превышают возможный предел определения M на поляризационном нефелометре без учета поправок на асимметрию светорассеяния, мы проводили оценку молекулярных весов всех фракций

(I—XVII) высокомолекулярного декстрана по характеристическим вязкостям. Для этой цели мы использовали литературные данные по $[\eta]$ и M [3, 9], построив криволинейную зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$. При помощи этой зависимости определяли графические молекулярные веса

по $[\eta]$ исследованных нами высокомолекулярных фракций декстрана.

Для низкомолекулярного декстрана, исходя из рис. 6, а, мы получили эмпирическое уравнение

$$D = 2,82 \cdot 10^{-4} M^{-0,52} \quad (4)$$

Для высокомолекулярного декстрана связь D и M , определенного по характеристическим вязкостям, имеет вид (рис. 6, б):

$$D = 0,2 \cdot 10^{-4} M^{-0,34} \quad (5)$$

Эти два соотношения (4) и (5) иллюстрируют заметную разницу в гидродинамическом поведении низко- и высокомолекулярного декстрана. Показатель степени M в (5) меньше 0,5. Подобное уменьшение показателя степени наблюдалось при исследовании связи $[\eta] = f(M)$ у сильно разветвленных полимеров. Таким образом, исследованный нами высоко-

молекулярный декстран, по-видимому, обладает значительной разветвленностью. Ввиду того что $[\eta]$, M и D для низкомолекулярного декстрана определены нами тремя независимыми методами, мы можем оценить константу A :

$$A = \frac{([\eta] M^{1/2} D \eta_0)}{T} = \frac{(\Phi')^{1/2}}{P'} k, \quad (6)$$

где η_0 — вязкость растворителя; $[\eta]$ — характеристическая вязкость; T —

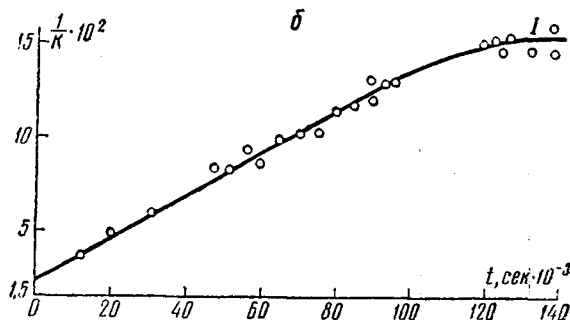


Рис. 2, б — для фракции I

Таблица 1

Низкомолекулярный декстран

№ по пор.	I	II	III	IV	V
Фракции	$[\eta] \frac{100 \text{ см}^3}{\text{г}}$	$M_{\text{свет}} \cdot 10^{-3}$	$D \cdot 10^7 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	$A \cdot 10^{+6}$	$\sqrt{R} \cdot \text{Å}$
I	0,45	1760	3,2	8,9	243
I p	0,37	250	4,6	6,4	119
II p	0,29	122	6,5	6,5	86
III p	0,25	115	6,5	6,1	81
IV p	0,23	102	6,5	5,7	75
V p	0,20	97	7,6	6,2	71
IV	0,19	60	7,8	5,7	59
VI	0,15	56	10,0	6,2	53
V	0,13	48	12,0	6,6	48
VII	0,11	33	13,0	6,0	40

абсолютная температура; k — константа Больцмана; Φ' — константа Флори; P' — константа в уравнении

$$P' \sqrt{\overline{R^2}} = \frac{kT}{D\eta_0}, \quad (7)$$

$\overline{R^2}$ — среднеквадратичный радиус вращения макромолекулы.

Значения A приведены в табл. 1. Среднее значение константы A рав-

Таблица 2

Высокомолекулярный декстран

№ по пор.	I	II	III	IV	№ по пор.	I	II	III	IV
	$[\eta] \frac{100 \text{ см}^3}{\text{г}}$	$M_{\text{свет}} \cdot 10^{-4}$	$M_{\text{вязк}} \cdot 10^{-4}$	$D \cdot 10^7 \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$		$[\eta] \frac{100 \text{ см}^3}{\text{г}}$	$M_{\text{свет}} \cdot 10^{-4}$	$M_{\text{вязк}} \cdot 10^{-4}$	$D \cdot 10^7 \text{ см}^2 \text{сек}^{-1}$
I	1,54	—	234	—	VII	1,08	—	26,9	—
II	1,50	—	195	0,27	VIII	1,05	—	22,4	0,71
III	1,48	—	177,8	0,27	IX	0,97	—	13,8	0,86
I _p	1,29	—	79	—	X	0,95	—	12,3	0,95
II _p	1,41	—	144,5	—	XI	0,88	—	7,6	1,00
III _p	1,42	—	135	—	XII	0,78	140	3,9	1,10
IV _p	1,37	—	114,8	—	XIII	0,75	140	2,9	1,20
V _p	1,23	—	60,3	0,35	XIV	0,68	95	1,5	1,95
IV	1,20	—	51,3	0,27	XV	0,57	68,5	0,794	1,8
V	1,12	—	33,1	0,40	XVI	0,43	—	0,316	2,7
VI	1,09	—	28,8	0,62	XVII	0,37	35,8	0,200	3,1

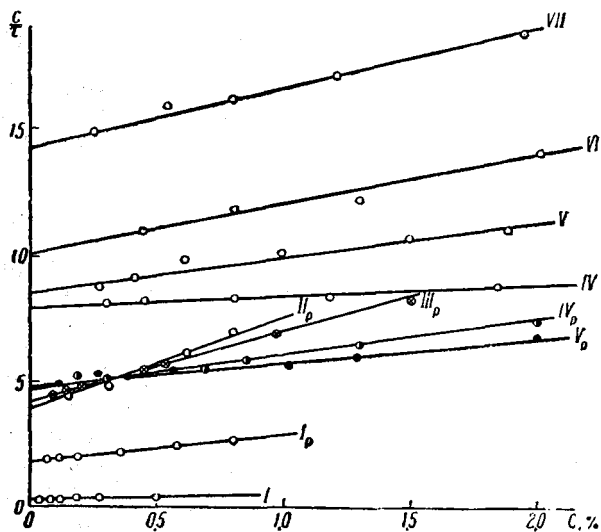


Рис. 3. Зависимость c/τ от c для фракций I — VII, I_p — V_p низкомолекулярного декстрана

но $6,1 \cdot 10^{-10}$ (исключая I фракцию, которая, как видно из криволинейного хода на рис. 2, б, является очень полидисперсной). К сожалению, мы не можем непосредственно сравнить константу A , полученную нами, с константой A , полученной Сенти и Гельманом [3], так как они определяли коэффициенты седиментации при 20° , а мы — коэффициенты диффузии при 24° . Косвенно можно сравнить значения этих констант, если воспользоваться данными Ингельмана и Халлина [5], которые определял

коэффициенты диффузии при 20°. Если сравнить (рис. 7) зависимость D и $[\eta]$ для низкомолекулярного декстрана, исходя из наших данных и из данных Ингельмана, Халлина, то можно записать:

$$D_{24^\circ} \approx 2D_{20^\circ} \quad (8)$$

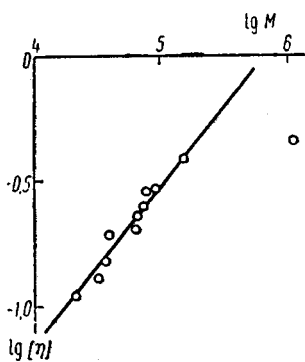


Рис. 4

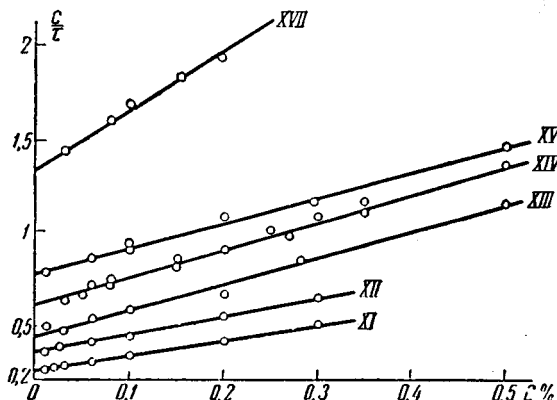


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $\lg M$ от $\lg [\eta]$ для фракций низкомолекулярного декстрана
Рис. 5. Зависимость c/ξ от c для фракций XI — XVII высокомолекулярного декстрана

Тогда для перевода значения нашей константы A_{24° к A_{20° необходимо провести расчет:

$$A_{20^\circ} = \frac{A_{24^\circ} T_{24^\circ} \eta_{020^\circ}}{2 T_{20^\circ} \eta_{024^\circ}} = \frac{6,1 \cdot 10^{-10} \times 297 \times 1,002 \cdot 10^{-2}}{2 \times 293 \times 0,9142 \cdot 10^{-2}} = 3,4 \cdot 10^{-10} \quad (9)$$

По данным Сенти, Гельмана $A_{20^\circ} = (2,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$, что несколько отличается от нашего A_{20° , которое близко по своему значению к A для

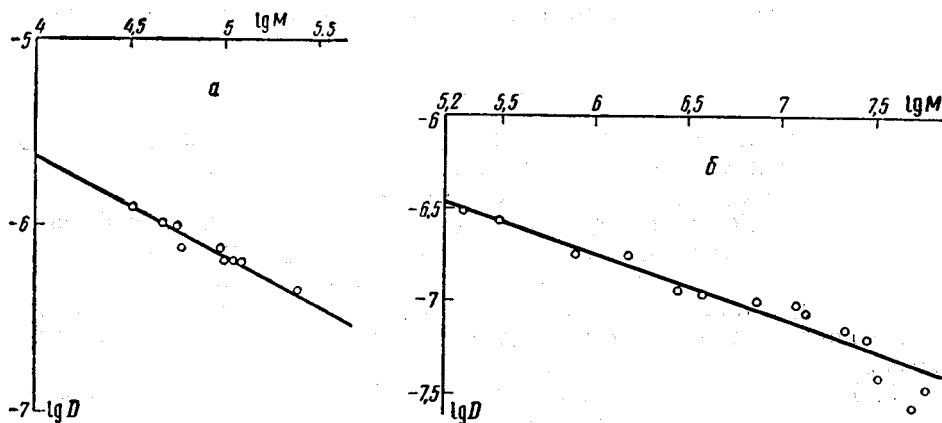


Рис. 6. Зависимость молекулярного веса и коэффициента поступательной диффузии: а — для низкомолекулярного декстрана, б — для высокомолекулярного декстрана

линейных полимеров. Тем не менее, для оценки среднеквадратичного радиуса вращения фракций низкомолекулярного декстрана по формуле

$$\overline{R^2} = \left(\frac{[\eta] M}{\Phi} \right)^{2/3} \quad (10)$$

мы взяли значение константы Флори не $30,8 \cdot 10^{21}$ для случая линейных макромолекул, а $\Phi' = 55,2 \cdot 10^{21}$, полученное Сенти и Гельманом для разветвленного декстрана. Подсчитанные значения $\sqrt{\bar{R}^2}$ приводятся в

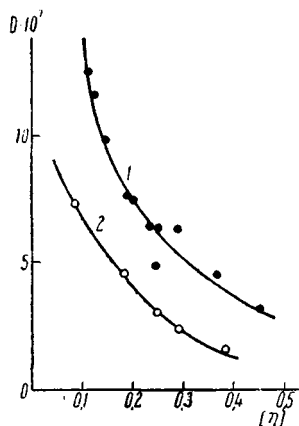


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость коэффициента поступательной диффузии D и характеристической вязкости $[\eta]$:

1 — для низкомолекулярного декстрана (24°); 2 — по данным Ингельмана и Халлина (20°)

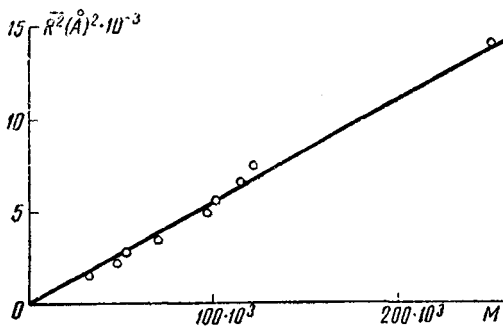


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость среднеквадратичного радиуса вращения от молекулярного веса для низкомолекулярного декстрана

колонке V табл. 1. Зависимость между размерами и молекулярным весом, изображенная на рис. 8, имеет вид:

$$\sqrt{\bar{R}^2} = 0,24 M^{0,5} \quad (11)$$

Таким образом, низкомолекулярный декстран, судя по связи D и M , $\sqrt{\bar{R}^2}$ и M , является линейным или весьма малоразветвленным полимером.

Выводы

1. Определены коэффициенты поступательной диффузии, характеристические вязкости и молекулярные веса фракций декстрана в широком диапазоне молекулярных весов ($40 \cdot 10^3 - 234 \cdot 10^6$).

2. Получена связь между коэффициентом поступательной диффузии и молекулярным весом для низко- и высокомолекулярного декстрана.

Для низкомолекулярного декстрана эта связь аналогична связи между D и M для линейных макромолекул. Для высокомолекулярного декстрана показатель степени $M < 0,5$, что указывает, по-видимому, на значительную разветвленность такого продукта.

3. Получено эмпирическое уравнение $[\eta] = f(M)$ для низкомолекулярного декстрана. Показатель степени M этого уравнения 0,62 указывает на линейную структуру низкомолекулярного декстрана. Кроме того, значение константы A , полученное нами для низкомолекулярного декстрана, по величине ближе к значению этой константы для линейных полимеров, чем для сильно разветвленного декстрана, как это сообщалось Сенти и Гельманом.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Waller, P. A. Marshall, J. Polymer Sci., 10, 229, 1953.
2. H. P. Frank, H. Mark, Monatshefte für chemie, 85, 307, 1954.
3. F. P. Senty, N. N. Hellman, J. Polymer Sci., 17, 527, 1955.
4. Jen Tsi Gang, J. F. Foster, J. Polymer Sci., 18, 1, 1955.
5. B. Ingelman, M. S. Halling, Arkiv för Kemi, 1, 61, 1949.
6. В. Н. Цветков, Ж. эксп. теор. физики, 21, 701, 1951.
7. К. В. Чмутов, И. Я. Слоним, Ж. физ. химии, 24, 1383, 1950.
8. Э. В. Фрисман, К. Г. Киселева, Докл. АН СССР, 74, 221, 1950.
9. L. H. Arond, H. P. Frank, J. Phys. Chem., 58, 953, 1954.

DIFFUSION OF DEXTRAN FRACTIONS IN WATER

L. F. Shalaeva

Summary

The values for the coefficients of translational diffusion, intrinsic viscosities and molecular weights of dextran fractions have been obtained over a wide range of molecular weights ($40 \cdot 10^3$ — $234 \cdot 10^6$). On the basis of the data obtained a relation has been found between the diffusion coefficient and molecular weight which for the high molecular fraction has an exponent of 0.34. The constant $A = \frac{(\Phi')^{1/2}}{P'} k$ has been calculated for the low molecular fraction. Its value is close to that for linear polymers.