

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1978

УДК 541.64 : 546.212 : 543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДЕКСТРАНА ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ПМР

*Цицишвили В. Г., Гринберг В. Я., Федин Э. И.,
Толстогузов В. Б.*

Импульсным методом ПМР определены коэффициенты диффузии воды в растворах декстранов с молекулярной массой от $18,5 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^5$. В интервале концентраций 0,1—1% концентрационные зависимости коэффициентов диффузии линейны в соответствии с теорией Ванга. На этом основании определены значения коэффициента иммобилизации воды макромолекулой декстрина в зависимости от ее массы, которые возрастают пропорционально $M^{0,29}$. Эта зависимость предсказана теоретически, исходя из элементарных представлений о структуре макромолекулы декстрина. По аналогии с понятиями, принятыми в вискозиметрии, введено понятие характеристического коэффициента диффузии растворителя в растворе полимера при бесконечном разбавлении. Теоретически и экспериментально показано, что этот параметр идентичен характеристической вязкости полимера. В интервале концентраций 10—25% концентрационные зависимости коэффициента диффузии согласуются с предсказанием модифицированной теории Фудзито — Кисимото. Если характерное время импульсного эксперимента превышает 10^{-1} сек., необходим учет эффекта «ограниченной» диффузии. Это позволяет оценить массу сегмента макромолекулы. Установлено, что при высоких концентрациях масса сегмента декстрина постоянна.

Изучение процессов диффузии воды в водных растворах полимеров дает ценную информацию о структуре этих систем. Подобные исследования удобно проводить импульсным методом ПМР. Этот метод позволяет определять коэффициенты диффузии вплоть до 10^{-7} — $10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек.}$

Мы использовали импульсный метод ПМР для исследования диффузии молекул воды в водных растворах декстранов с $M=1,85 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^5$. Концентрацию растворов варьировали в пределах 0,1—25%.

Препараты декстранов с различными молекулярными массами Д1 (Кох Лайт Лаборатории, Англия) с $M=18,5 \cdot 10^3$, Д2—Д4 (Польфа, ПНР) с $M=40 \cdot 10^3$, $80 \cdot 10^3$ и $110 \cdot 10^3$ соответственно, Д5 (Серва, ФРГ) с $M=500 \cdot 10^3$. Перед использованием препараты декстранов выдерживали в экскикаторе над безводным CaCl_2 в течение недели.

Растворы готовили в дистиллированной воде с концентрацией выше 1% — по весу, а с меньшей концентрацией — по объему из растворов, полученных в результате разбавления по весу 20%-ных запасных растворов. Перед измерениями растворы обязательно выдерживали в кипящей водяной бане в течение 30 мин. Как было показано [1], эта операция необходима для устранения температурно-временной предыстории растворов.

Определение коэффициентов диффузии молекул воды проводили на спектрометре SXP-100/15'' (Брукер Физик) с резонансной частотой 90 MHz при $28 \pm 0,1^\circ$. Для этого использовали методы Карра — Перселла — Мейбума — Гилла [2] и Хана [3]. Градиент поля G создавали с помощью системы шимм-магнита, причем подбирали характерный для линейного градиента вид спада индуцированного сигнала. Величину градиента рассчитывали непосредственно по форме сигнала эхо [4]

$$\gamma G = 7,664 / R \Delta t,$$

где γ — гиromагнитное отношение, Δt — расстояние между внутренними минимумами на сигнале эхо, R — радиус образца. При использовании образцов с радиусом 4—5 mm величина G составляла несколько э/см.

В контрольных опытах величину G определяли косвенно из измерений коэффициента самодиффузии чистой воды. При этом использовали значение этого коэффициента $D_0 = 2,33 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ по Симпсону – Карр [5]. Результаты определения G прямым и косвенным методами совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Погрешность определения коэффициентов диффузии составляла в среднем $\pm 1,5\%$. Высокая точность определения была достигнута благодаря применению фазового детектирования и многократного накопления сигналов эха. В большинстве случаев характерное время эксперимента t , т. е. время между 90° -импульсом и сигналом спинового эха, было достаточно малым для устранения эффектов «ограниченной диффузии».

На рис. 1, а представлены концентрационные зависимости отношения коэффициента диффузии молекул воды (D) в растворе декстрана к коэффициенту самодиффузии (D_0) чистой воды. С увеличением концентрации коэффициент диффузии молекул воды в растворе уменьшается, причем эта тенденция усиливается с увеличением ММ декстрана.

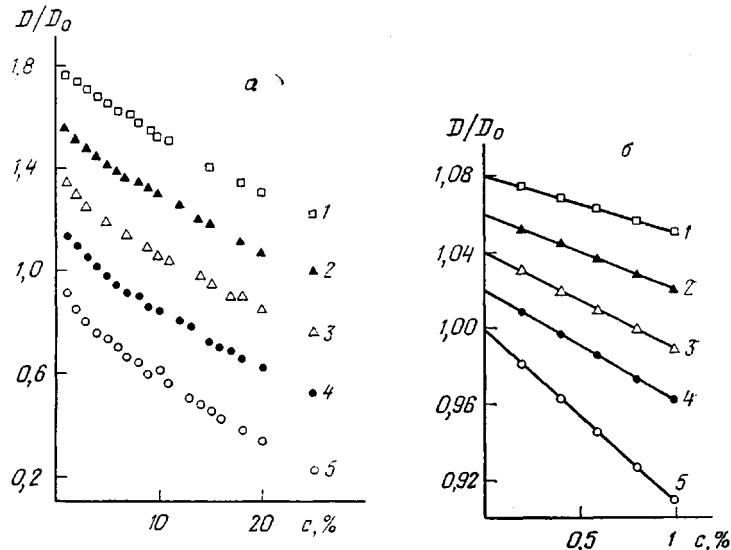


Рис. 1. Экспериментальные значения D молекул воды в растворах декстранов с разной ММ относительно D_0 в концентрированных (а) и разбавленных растворах (б). Здесь и на рис. 2–8 $M \cdot 10^{-4} = 18,5$ (1), 4 (2), 8 (3), 11 (4), 50 (5). Кривые сдвинуты относительно друг друга вдоль оси ординат.

В области достаточно малых концентраций возможна количественная интерпретация полученных данных на основе теории Ванга [6]. Согласно этой теории, уменьшение коэффициента диффузии молекул воды в растворах полимеров по сравнению с коэффициентом самодиффузии связано с двумя эффектами. Во-первых, поступательное движение молекул воды затруднено в силу наличия на их пути макромолекул, во-вторых, часть молекул воды движется вместе с макромолекулами, поскольку они входят в их гидродинамические сферы. В таком случае концентрационная зависимость коэффициента диффузии выражается следующим образом:

$$D = D_0 \left[1 - \bar{\alpha} \frac{v + H/\rho_0}{v + (1-c)/\rho_0 c} \right] \left[1 - \frac{Hc}{1-c} \right], \quad (1)$$

где $\bar{\alpha}$ — форма-фактор, равный 1,5 для сферы, ρ_0 — плотность воды, c и v — весовая концентрация и удельный объем полимера.

Величина H отражает степень иммобилизации воды макромолекулой, т. е. концентрацию воды в объеме эквивалентной гидродинамической сферы. Эта величина не тождественна степени гидратации в обычном понимании, определяемой из релаксационных измерений [1]. Из общих соображений можно предположить, что для гибких разветвленных макро-

молекул декстрана $H \approx 1$. В таком случае из уравнения (1) следует, что при малых концентрациях D/D_0 будет линейно уменьшаться с концентрацией. Этот вывод подтверждается экспериментом (рис. 1, б). Аппрокси- мируя макромолекулу сферой и используя табличные значения v и ρ_0 , не- трудно вычислить по экспериментальным данным значение H .

В работе Ванга [6] было высказано предположение, что величина H не зависит от ММ полимера. Однако это, видимо, справедливо только для плотных макромолекул — глобул. В случае гибких макромолекул H должна зависеть от молекулярной массы, так как с ростом степени полимеризации объем макромолекулы растет быстрее, чем ее масса. По определению объем эквивалентной гидродинамической сферы $V_e = V_s + V_w$, где

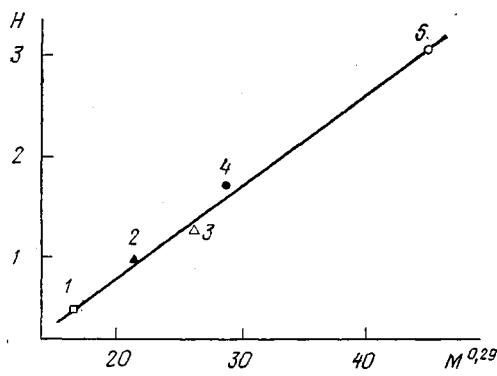


Рис. 2. Зависимость степени иммобилизации H от $M^{0,29}$

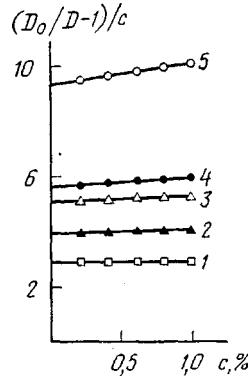


Рис. 3. Концентрационная зависимость $(D_0/D-1)/c$

V_s — суммарный объем сегментов, а V_w — суммарный объем молекул воды. Согласно теории Кирквуда — Райзмана [7], для достаточно больших макромолекул V_e пропорционален кубу радиуса инерции. По данным Сенти и сотр. [8], в случае декстрана $V_e \propto M^{1,29}$, где M — молекулярная масса. С другой стороны, очевидно, что $V_e \propto M$, а $V_w \propto H \cdot M$, поэтому $H \propto M^{0,29}$. На рис. 2 экспериментальные значения H представлены в зависимости от $M^{0,29}$. Видно, что H линейно возрастает с увеличением $M^{0,29}$. Этот результат свидетельствует о том, что описание гидродинамических свойств гибкой разветвленной макромолекулы в терминах модели эквивалентной сферы радиуса, пропорционального радиусу инерции макромолекулы, удовлетворительно соответствует реальным гидродинамическим взаимодействиям.

Если рассматривать молекулу воды как сферу радиуса r , движущуюся в среде с вязкостью η , то согласно Эйнштейну, коэффициент диффузии определяется как

$$D = kT / 6\pi\eta r \quad (2)$$

Концентрационная зависимость $\eta(c)$ может быть выражена через характеристическую вязкость $[\eta]$

$$\eta = \eta_0 (1 + [\eta]c + k'[\eta]^2 c^2) \quad (3)$$

где k' — константа Хаггинса, η_0 — вязкость чистой воды. Таким образом, можно провести интересную аналогию между характеристикской вязкостью полимера $[\eta]$ и характеристическим коэффициентом диффузии воды

$$[D] = \lim_{c \rightarrow 0} [(D_0/D-1)/c] \quad (4)$$

Из (2—4) следует, что

$$[D] = [\eta] \quad (5)$$

Определение $[D]$ не представляет особого труда, так как концентрационные зависимости $(D_0/D - 1)/c$ линейны (рис. 3).

На рис. 4 в координатах уравнения Марка — Хаувинка представлена зависимость $[D] = f(M)$ для декстрагана. Эта зависимость удовлетворяет уравнению

$$[D] = 6 \cdot 10^{-3} M^{0.25}$$

Полученное соотношение хорошо соответствует литературным данным. Так, по данным Граната [9], уравнение Марка — Хаувинка для декстрагана имеет вид

$$[\eta] = 3.5 \cdot 10^{-3} M^{0.27}$$

Таким образом, вискозиметрия и измерение коэффициентов диффузии молекул растворителя в разбавленных растворах полимеров дают сходную

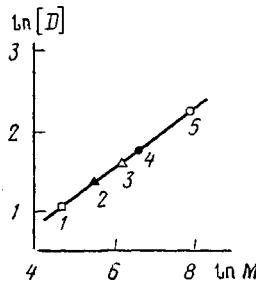


Рис. 4

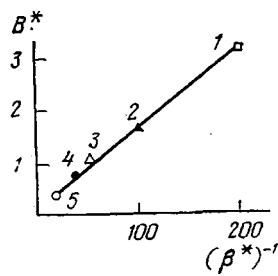


Рис. 6

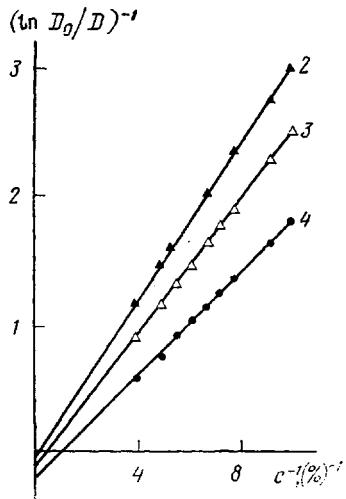


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость характеристического коэффициента диффузии молекул воды в растворах декстрагана от его ММ, представленная по Марку — Хаувинку

Рис. 5. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии воды в концентрированных растворах декстраганов с разной ММ, представленные по Фудзита — Кисимото

Рис. 6. Корреляция между величинами B^* и β^* , согласно уравнению (7)

информацию о гидродинамическом поведении изолированной макромолекулы. Несомненным преимуществом диффузионного метода является простота проведения измерений при высоких температурах, а также отсутствие возмущающего воздействия градиента сдвига.

Интерпретация данных по диффузии растворителя в умеренно концентрированных растворах полимеров возможна в рамках модифицированной теории Фудзита — Кисимото [10, 11]. Согласно этой теории, между отношением D_0/D объемной долей полимера ϕ и долей свободного объема чистого растворителя f_0 существует зависимость

$$\ln(D_0/D) = B^* \beta^* \phi / f_0 (f_0 - \beta^* \phi) \quad (6)$$

Параметр β^* определяется как разность свободных объемов чистых компонентов $\beta^* = f_0 - f'$, причем доля свободного объема полимера f' относится к гипотетическому состоянию сравнения, т. е. состоянию чистого полимера в виде неупорядоченной жидкости. Из общих соображений следует, что f' больше доли свободного объема твердого и частично упорядоченного полимера f^0 . Параметр B^* характеризует средний размер «дырки», необходимой для совершения элементарного акта диффузии. По определению и при некоторых реальных допущениях

$$B^* = B(1 + A/\beta^*), \quad (7)$$

где $A \neq f(M, \varphi)$, B — параметр «дырки» в чистом растворителе.

Зависимость (6) является прямой в координатах $(\ln[D_0/D])^{-1}$ от c^{-1} . Как показано на рис. 5, концентрационные зависимости коэффициента диффузии воды в концентрированных растворах ($c \geq 10\%$) декстранов с разной ММ, представленные в этих координатах, являются прямыми, причем соотношение между параметрами этих прямых β^* и B^* (рис. 6) удовлетворяет уравнению (7). Эти факты можно рассматривать как подтверждение реальности физических основ модифицированной теории Фудзита — Кисимото.

Параметры β^* и B^* являются функцией только ММ декстрана. С ее увеличением β^* растет, а B^* уменьшается, оставаясь, однако, значительно больше характерного параметра «дырки» в чистой воде.

Тот факт, что $B^* > B$, отражает корреляцию диффузионных движений молекул воды и сегментов полимера, причем вклад сегментальных движений является преобладающим. В случае гибких разветвленных макромолекул с ростом молекулярной массы уменьшается средняя длина статистического сегмента, а следовательно, должен уменьшаться параметр B^* . При таком подходе весьма существенным становится то, что B^* не зависит от концентрации. Это свидетельствует о неизменности размеров сегментов в исследованном интервале концентраций. Действительно, в достаточно концентрированных растворах ($c[\eta]_e > 1$) * размеры макромолекулы и, следовательно, ее гибкость не зависят от концентрации [12—15].

Увеличение β^* с ростом молекулярной массы вызвано уменьшением f' .

По определению f' обратно пропорциональна плотности упаковки сегментов полимера. Известно, что плотность упаковки сегментов полимера в жидком состоянии растет с увеличением его ММ [16]. Поэтому не удивительно, что с ростом молекулярной массы f' декстрана уменьшается.

При измерении коэффициентов диффузии воды в концентрированных растворах декстрана было отмечено, что при $t < 0,1$ сек., $D \neq f(t)$, но при $t > 0,1$ сек., $D \propto t^{-2}$. При любых t амплитуды сигналов спин-эхо изменялись пропорционально $\exp G^2$. Следовательно, во всех случаях амплитуда сигнала определялась процессами молекулярной диффузии.

Для объяснения отмеченной закономерности необходимо проанализировать условия импульсных экспериментов. В случае чистых жидкостей среднее смещение молекулы за время эксперимента много меньше размеров образца. Однако в ряде случаев, когда время эксперимента достаточно велико, среднее смещение молекулы может быть больше, чем размер образца.

Эти явления были установлены в модельных экспериментах по диффузии метана между узкими перегородками [17] и при изучении диффузии в клетках растений [18]. Измеренный в этих условиях коэффициент диффузии зависел от эффективных размеров образца.

Учет влияния «ограничений» диффузии (19) на результаты импульсных экспериментов приводит к следующим выражениям для вклада диф-

* $[\eta]_e$ — характеристическая вязкость в θ -условиях.

фузии в огибающую сигналов спин-эхо:

$$F(t) = \exp(-\gamma^2 G^2 D t^3 / 12) \text{ при } t \ll a^2 / \pi^2 D \quad (8)$$

$$F(t) = \exp[-a^4 \gamma^2 G^2 (t - 17a^2 / 56D) / 120D] \text{ при } t \gg 2a^2 / \pi^2 D \quad (9)$$

Здесь a — расстояние между «ограничениями». Выражения (8) и (9) хорошо описывают полученные экспериментальные данные (рис. 7) при $a \sim 10^{-3}$ см. Эта величина значительно меньше размеров образца, но в то же время намного превосходит среднее расстояние между сегментами в пределах одной макромолекулы. В данном случае можно считать, что параметр a

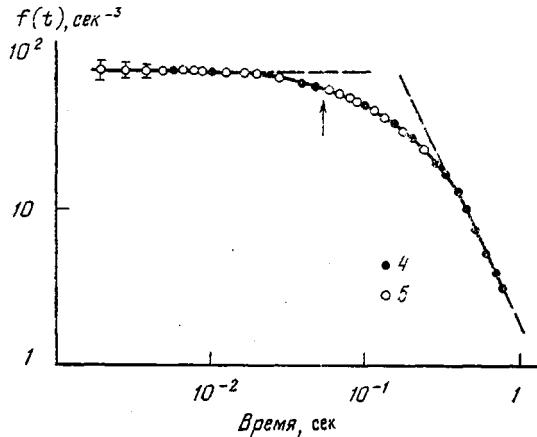


Рис. 7. Зависимость $f(t) = t^{-3} \ln [F(t, G)/F(t, 0)]$ от времени для типичного образца. Пунктирные линии соответствуют выражениям (8) и (9); стрелкой обозначено значение $t = a^2 / \pi^2 D$

соответствует среднеквадратичному расстоянию, проходимому молекулой воды без столкновения с сегментами макромолекулы. Эту величину можно рассчитать из общих статистических соображений [20]

$$a^2 = 2\lambda^2 = (V\bar{v}_0 / 2\pi^2 r^2 N\bar{v}_{\text{отн}})^2, \quad (10)$$

где λ — средняя длина пробега без столкновения, r — эффективный радиус столкновения, N/V — плотность «центров столкновения», \bar{v}_0 — средняя скорость молекулы воды, $\bar{v}_{\text{отн}}$ — средняя относительная скорость молекулы воды и сегмента макромолекулы.

Отношение $\bar{v}_0 / \bar{v}_{\text{отн}}$ можно в первом приближении рассчитать, используя максвелловские распределения по скоростям для молекул воды и сегментов полимера [20]. В таком случае, если m — масса молекулы воды, а M_s — масса сегмента, то

$$\bar{v}_0 / \bar{v}_{\text{отн}} = \sqrt{M_s} / (\sqrt{M_s} - \sqrt{m}) \quad (11)$$

За плотность «центров столкновения» можно принять плотность сегментов с учетом вероятности контакта сегмент — молекула растворителя. Используя понятие о гидратации W как о мере этой вероятности [1], можно допустить, что

$$N/V = (c/M_s) (W/W_0), \quad (12)$$

где W_0 — предельная гидратация.* Предлагаемое приближение реальных взаимодействий молекул растворителя с сегментами схемой соударений — контакта молекулы растворителя с сегментом — предполагает аппрок-

* $W_0 = \lim_{c \rightarrow 0} W(c)$ [1, 21].

c → 0

симацию молекул растворителя и «центров столкновения» в виде твердых сфер. В этом случае за эффективный радиус соударения можно принять радиус молекулы растворителя. Тогда из выражений (10)–(12) вытекает, что

$$a = (\sqrt{2}/4\pi) (M_s W_0 / r^2 c W) [\sqrt{M_s} / (\sqrt{M_s} - \sqrt{m})] \quad (13)$$

Соотношение (13) позволяет проследить тенденцию изменения величины статистического сегмента декстрана с увеличением концентрации раствора. Для этого необходимо привлечь данные о концентрационной зависимости степени гидратации декстрана, полученные методом ПМ-релаксации [21]. Согласно (13), aW является линейной функцией c^{-1} , если принять, что величина сегмента неизменна в достаточно концентрированных растворах.* Как видно из рис. 8, экспериментальные данные удовлетворяют этим условиям. Расчет показывает, что $M_s = 1300^{+100}_{-500}$ г/моль. Эта величина соответствует приблизительно восьми мономерным единицам декстрана. Таким образом, в достаточно концентрированном растворе величина статистического сегмента, а следовательно, и размеры макромолекулы декстрана не зависят от его концентрации. Этот результат находится в соответствии с известной точкой зрения [12–15], согласно которой в хорошем или сольватирующем растворителе с увеличением концентрации до $c=1/[\eta]_0$ размеры макромолекулы уменьшаются, а при больших концентрациях (вплоть до чистого аморфного полимера) они неизменны.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. I. Fedin, V. G. Tsitsishvili, V. Ya. Grinberg, T. I. Bakari, V. B. Tolstoguzov, Carbohydrate Res., 39, 193, 1975.
2. S. Meiboom, D. Gill, Rev. Scient. Instrum., 29, 688, 1958.
3. E. L. Hahn, Phys. Rev., 80, 580, 1950.
4. H. Y. Carr, E. M. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
5. J. H. Simpson, H. Y. Carr, Phys. Rev., 111, 1201, 1958.
6. J. H. Wang, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4755, 1954.
7. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
8. F. R. Senti, N. N. Helman, N. H. Ludwig, G. F. Babcock, R. Tobin, C. Glass, B. L. Lamberts, J. Polymer Sci., 17, 527, 1955.
9. K. A. Granath, J. Colloid. Sci., 13, 308, 1958.
10. H. Fujita, A. Kishimoto, J. Chem. Phys., 34, 393, 1961.
11. О. Ф. Берзуков, В. П. Будгов, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., А13, 876, 1971.
12. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 87.
13. P. J. Flory, Polymer Preprints, 15, 2, 1974.
14. H. Hayashi, F. Hamada, A. Nakajima, Macromolecules, 7, 959, 1974.
15. S. F. Edwards, J. Phys. A: Math. Gen., 10, 1670, 1975.
16. I. Prigogine, The molecular theory of solutions, Amsterdam, 1957, Chapt. XVII.
17. R. C. Wayne, R. M. Cotts, Phys. Rev., 151, 264, 1966.
18. E. O. Stejskal, J. E. Tanner, J. Chem. Phys., 49, 1768, 1968.
19. B. Robertson, Phys. Rev., 151, 273, 1966.
20. Р. Кубо, Статистическая механика, «Мир», 1967, стр. 45, 387.
21. В. Г. Цицишвили, Кандидатская диссертация, Тбилисский ун-т, 1975.

* Здесь понятие концентрированный раствор означает, что $c > 1/[\eta]_0$.

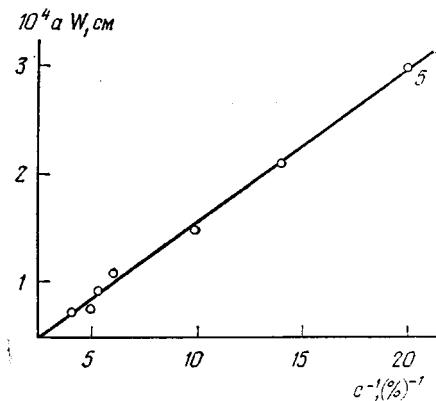


Рис. 8. Зависимость произведения aW от концентрации растворов, обобщенная по всем образцам, согласно уравнению (13)

**THE DIFFUSION OF WATER MOLECULES IN WATER SOLUTIONS
OF DEXTRANE AS STUDIED BY THE IMPULSE PMR METHOD**

Tsitsishvili V. G., Grinberg V. Ya., Fedin E. I., Tolstoguzov V. B.

Summary

The coefficients of water diffusion in the solutions of dextrans with the molecular mass from $18.5 \cdot 10^3$ to $5 \cdot 10^5$ have been determined by the impulse PMR method. In the range of concentrations from 0.1 to 1% the concentrational relationships are linear for the diffusion coefficients as predicted by the Wang theory. On this ground the values of the coefficient of water immobilization by a dextrane macromolecule have been obtained depending on its mass. These increase is proportional to $M^{0.29}$. This relationship has been predicted theoretically starting from elementary notions about a structure of dextrane macromolecule. By analogy with the concepts accepted in viscosimetry the idea about the intrinsic coefficient of the diffusion of a solvent in a polymer solution at the infinite dilution is introduced. It is shown both theoretically and experimentally that this parameter is identical to the intrinsic viscosity of polymer. In the range of concentrations from 10 to 25% the concentrational relationships for the diffusion coefficient coincide with those predicted by the Fujita - Kishimoto modified theory. If the characteristic time of an impulse experiment exceeds 10^{-1} sec, then it is necessary to allow for the effect of «confined» diffusion. It permits to estimate the mass of a macromolecular segment. It has been found that for high concentrations the mass of dextrane segment is constant.