

УДК 544.3.03

*О. В. Алексеева, О. В. Елисеева*

## **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ДЕКСТРАНА**

### **INFLUENCE OF SOLVENT ON THE PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF DEXTRANE**

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН  
153045 Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: ova@isc-ras.ru

*Представлены данные по исследованию плотности и вязкости растворов декстрана в воде, диметилсульфоксиде и формамиде. Из экспериментальных данных вычислены объемные и вязкостные характеристики декстрана в изученных растворителях. Полученные зависимости объяснены структурными перестройками, происходящими в растворах полимера.*

**Ключевые слова:** декстран, диметилсульфоксид, формамид, вода, плотность, вязкостные свойства, структура.

*Experimental data on density and viscosity of the dextrane solutions in water, dimethyl sulfoxide and formamide are presented. Volume and viscosity characteristics of polysaccharides in the above-mentioned solvents have been calculated. The concentration dependence is discussed in terms of structural in polymer solutions.*

**Key words:** dextrane, dimethyl sulfoxide, formamide, water, density, viscosity, structure.

#### **Введение**

В последние годы существенный интерес вызывают природные полимеры на основе бактериальных полисахаридов – декстранов, обладающих собственной физиологической активностью. Благодаря способности к биоразложению, они полностью выводятся из организма. Практическое использование данных полимеров в качестве плазмозаменителей протившокового и гемодинамического действия, а также пролонгаторов лекарственных средств делает актуальным комплексное исследование их физико-химических свойств в разбавленных растворах. К сожалению, в литературе имеются лишь отдельные сообщения, посвященные этой проблеме [1].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния природы растворителя на структурные характеристики и физико-химические свойства растворов декстрана.

#### **Экспериментальная часть**

Объектом исследования служил декстран с молекулярной массой 110000 марки «Fluka AG Buchs», который осушали в вакууме в течение 24 час. при температуре

330 К. Выбор образцов декстрана с данной молекулярной массой не случаен, поскольку растворы этого полимера имеют вязкость равную вязкости крови и широко применяются в лечебной практике. В качестве растворителей использовали воду – бидистиллят, который получали двойной перегонкой, формамид и диметилсульфоксид очищенные по стандартной методике [2]. Содержание воды в растворителях контролировали амперометрическим титрованием по методу Фишера и оно составляло  $\pm 0,002\%$ . Все растворы, используемые в работе, готовили гравиметрически на аналитических весах марки ВЛР 200 с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  г. Измерения плотности растворов декстрана в воде и ДМСО проводили на денсиметре фирмы Anton Paar марки DMA 4500 с точностью  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$  г·см<sup>-3</sup>, что позволило рассчитать объемные характеристики декстрана с достаточной степенью надежности  $\pm 0,2\%$ . Температурный ряд составлял 298,15 – 353,15 К с шагом 10 градусов. Интервал концентраций полимера ограничивался разбавленными растворами до  $1 \cdot 10^{-4}$  моль·кг<sup>-1</sup>. Плотность в системе декстран – формамид измеряли на вибрационном плотнометре при 298,15 К с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-6}$  г·см<sup>-3</sup>. Экспериментальные данные по плотности представлены в табл. 1.

Таблица 1

## Плотность растворов декстрана в воде при различных температурах

Концентрация декстрана, мас. %	298,15 К	308,15 К	318,15 К	328,15 К	338,15 К	348,15 К	353,15 К
<i>Вода</i>							
0	0,99707	0,99406	0,99024	0,98572	0,98057	0,97484	0,97178
0,2106	0,99782	0,99480	0,99097	0,98645	0,98130	0,97558	0,97253
0,3972	0,99848	0,99546	0,99163	0,98710	0,98195	0,97623	0,97317
0,6091	0,99924	0,99621	0,99237	0,98784	0,98269	0,97696	–
0,8044	0,99994	0,99691	0,99307	0,98853	0,98338	0,97765	–
0,9980	1,00061	0,99757	0,99373	0,98919	0,98403	0,97827	–
<i>ДМСО</i>							
0	1,09538	1,08533	1,07529	1,06524	1,05518	1,04511	1,04007
0,1994	1,09606	1,08601	1,07598	1,06595	1,05589	1,04582	1,04077
0,4022	1,09678	1,08674	1,07671	1,06667	1,05662	1,04656	1,04151
0,6068	1,09751	1,08748	1,07745	1,06742	1,05738	1,04731	1,04228
0,7939	1,09813	1,08810	1,07807	1,06805	1,05800	1,04795	1,04291
0,9956	1,09886	1,08884	1,07882	1,06880	1,05877	1,04872	1,04367
<i>Формамид</i>							
0	1,133191						
0,2	1,134005						
0,4	1,134748						
0,6	1,135375						
0,8	1,135927						
1,0	1,136495						

Измерения вязкости растворов полимеров проводили, используя капиллярный вискозиметр Уббелодде, при 293 – 303 К. Средняя квадратичная погрешность в измерении вязкости составила  $\pm 0,5\%$ .

Для уменьшения погрешности в расчетах парциальные и кажущиеся мольные объемы вычисляли непосредственно из экспериментальных данных по плотности по уравнению из работы [3].

$$V_2 = \frac{M_2}{\rho} - \frac{(1000 + mM_2)}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial m} \quad (1)$$

$$V_\phi = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m\rho\rho_0} + \frac{M_2}{\rho}, \quad (2)$$

где  $V_2$  – парциальный мольный объем растворенного вещества,  $V_\phi$  – кажущийся мольный объем растворенного вещества,  $M_2$  – молекулярная масса растворенного вещества,  $\rho$  – плотность раствора,  $\rho_0$  – плотность чистого растворителя,  $m$  – молярная концентрация раствора.

Вискозиметрическую константу Хаггинса определяли по уравнению из работы [4]:

$$\frac{\eta_{\text{уд.}}}{c} = [\eta] + K_x c [\eta]^2, \quad (3)$$

где  $K_x$  – константа Хаггинса, которая характеризует взаимодействие сегментов макромолекул полимера с растворителем,  $[\eta]$  – характеристическая вязкость.

Величину объема макромолекулы полимера ( $V_m$ ) и среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекул полимера  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ , рассчитывали по формулам из работ [5, 6]:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M_2}, \quad (4)$$

где  $\Phi$  – коэффициент Флори, учитывающий отклонение фактического объема макромолекул от сферического и частичную проницаемость клубка для растворителя.

$$[\eta] = 2.5 N_a \frac{V_m}{M_2}, \quad (5)$$

где 2,5 – фактор формы сферической частицы,  $N_a$  – число Авогадро.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены объемные характеристики растворов декстрана в воде, формамиде и ДМСО при 298,15 К. Как видно из рис. 1, с увеличением полярности растворителя парциальные мольные объемы макромолекул полимера возрастают. При этом, по-видимому, существенное влияние на структуру растворов декстранов оказывают процессы сольватации и гидратации. В водных растворах образующиеся гидраты сначала увеличивают объем клубка за счет набухания и гидратации, а затем происходит их уменьшение, обусловленное образованием более плотных структур. Иная картина наблюдается в неводных растворителях. Образование сольватов в растворах полимера в ДМСО и ФА, приводит к росту значений объемных характеристик. Пересечение зави-

симостей  $V_2 = f(C)$  при концентрации 0,4 мас. % (рис. 1), возможно, связано с процессами пересольватации, происходящими в жидкофазных системах [7].

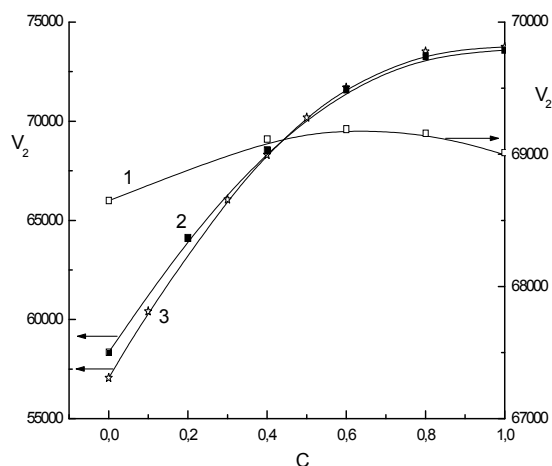


Рис. 1. Зависимость парциальных мольных объемов декстрана ( $V_2$ ,  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) от концентрации ( $C$ , мас.%) для воды (1), формамида (2) и диметилсульфоксида (3) при 298 К

Для подтверждения выдвинутых ранее гипотез были исследованы вязкостные свойства растворов декстрана. Известно, что термодинамическое качество растворителя может быть косвенно оценено по данным вискозиметрических измерений.

Таблица 2

**Гидродинамические характеристики макромолекул декстрана в воде, диметилсульфоксиде и формамиде**

Т, К	$[\eta]$ , $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$	$Kx$	$(\bar{h}^2)^{1/2}$ , нм	$V_m \cdot 10^{22}$ , $\text{м}^3$
<i>Вода</i>				
293	0,025	1,009	22,87	0,183
298	0,022	1,115	21,91	0,161
303	0,017	1,679	20,11	0,124
308	0,014	1,802	18,85	0,102
<i>ДМСО</i>				
293	0,043	0,623	27,40	0,314
298	0,040	0,659	26,74	0,292
303	0,038	0,707	26,29	0,278
308	0,037	0,813	26,06	0,270
<i>Формамид</i>				
293	0,0331	0,840	25,11	24,19
298	0,0301	0,890	24,33	22,00
303	0,0288	0,950	23,97	21,05
308	0,0231	0,980	22,27	16,88

В табл. 2 приведены значения характеристической вязкости, константы Хаггинса, объема макромолекулы и среднеквадратичного расстояния между концами цепи макромолекул декстрана в различных растворителях.

Представляет интерес сопоставление молекулярных характеристик растворов декстранов в формамиде, воде и ДМСО.

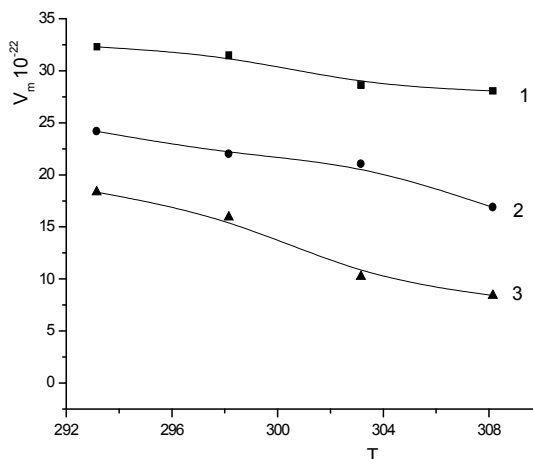


Рис. 2. Зависимость объема макромолекулы ( $V_m$ ,  $m^3$ ) декстрана в диметилсульфоксиде (1), формамиде (2) и воде (3) от температуры ( $T$ , К)

Сравнительный анализ экспериментальных данных, приведенных в табл. 2, на рис. 2 показал, что наибольшие значения характеристической вязкости, константы Хаггинса и размеров молекулярного клубка наблюдаются в системе декстран – ДМСО, а наименьшие – в воде. Очевидно, в системе декстран – ДМСО происходит значительное набухание молекулярных клубков, способствующее их растворению. Такие различия в гидродинамических характеристиках, по-видимому, связаны с различным механизмом сольватации макроцепей полимера молекулами ФА, воды и ДМСО и являются следствием структурных особенностей как растворителей, так и растворенных макромолекул. Данные о структуре воды и ФА предполагают возможность ассоциации, или кластеризации, за счет образования Н-связей и диполь-дипольных взаимодействий. Можно предположить, что в воде и ФА существуют ассоциаты, образованные посредством Н-связей между молекулами растворителя. Диметилсульфоксид – ассоциированная жидкость, состоящая из кластеров [8]. При наличии неподеленной пары электронов молекулы ДМСО могут вступать во взаимодействие как с полярными молекулами (ионными соединениями), так и с неполярными, поэтому молекулы декстрана легко встраиваются в структуру ДМСО (требуется меньше энергетических затрат по сравнению с водой) и образуют с кластерами ДМСО прочные соединения. При этом увеличиваются размеры макромолекулярного клубка, и образуется развитая пространственная система межмолекулярных связей. Увеличение характеристической вязкости и среднестатистических размеров макромолекул декстрана в данном случае может быть обусловлено как снижением термодинамической гибкости молекулярного клубка, так и изменением конформации (переход в более развернутое состояние) за счет образования новых межмолекулярных комплексов полимер – ДМСО.



### Заключение

Изучено влияние природы растворителей на вязкостные и объемные свойства растворов декстрана. Выявленные отличия в поведении декстрана объяснены различным механизмом сольватации макроцепей полимера в данных растворителях.

### Список литературы

1. *Вирник А. Д., Хомяков К. П., Соколова И. Ф.* // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 7. С. 1280 – 1307.
2. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М. : Мир, 1976. 541 с.
3. *Колкер А. М., Сафонова Л. П.* Ионная сольватация. М. : Наука, 1987. С. 199 – 226.
4. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров. М. : Мир, 1983. Т. 1. 480 с.
5. *Байклз Н., Сегал Л.* Целлюлоза и ее производные. М. : Мир, 1974. 500 с.
6. *Павлова С. А.* // Методы исследования целлюлозы / под ред. В. П. Карливанна. Рига : Зинатне, 1981. С. 179 – 191.
7. *Абросимов В. К., Агафонов А. В., Чумакова Р. В. и др.* Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М. : Наука, 2001. 403 с.
8. *Yoshikata Koga, Yasutoshi Kaasahara, Kasumi Yoshino, Keiko Nishikawa* // J. of Solution Chemistry. 2001. Vol. 30. № 10. P. 885 – 893.

Поступила в редакцию 3.12.2009 г.