

FİZİKA

УДК 541.122:535.568

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДЕКСТРАНА

*Э.А.МАСИМОВ, *С.Я.ОДЖАГВЕРДИЕВА,
**Ф.А.ДЖАФАРОВА,*Н.Дж.МУСАЕВА,*Я.Х.ШАХВЕРДИЕВ

*Бакинский Государственный Университет

**Бакинский Инженерный Университет

fidan.ceferova91@gmail.com

Методами волюмометрии, рефрактометрии, поляриметрии, спектрофотометрии и вискозиметрии при 298,15К изучены водные растворы декстрана с молекулярной массой 40000 г/моль. Показано, что наличие минимума на кривой зависимости парциального мольного объема от концентрации может служить признаком образования в растворах более структурированных образований, что подтверждается результатами других методов физико-химического анализа. Анализ экспериментальных данных позволяют утверждать о существовании следующей границы разбавленных растворов - $W < 5\%$, в случае водных растворов декстрана с указанной молекулярной массой.

Ключевые слова: парциальный мольный объем, оптическая активность, оптическая плотность, характеристическая вязкость.

Хотя исследованию реологических и объемных свойств водных растворов декстранов уделяется достаточное внимание [1-4], некоторые другие свойства этих растворов, такие как показатель преломления (n_D), величина угла вращения плоскости поляризации (α_D), электронные спектры поглощения (оптическая плотность растворов) и т.д., недостаточно хорошо изучены. При исследовании растворов, для получения комплекса взаимосогласованных данных, важно использовать сравнительно широкий спектр различных методов физико-химического анализа. Данная работа посвящена исследованию водных растворов декстрана ($M=40000$ г/моль) методами волюмометрии, рефрактометрии, поляриметрии, спектрофотометрии и вискозиметрии. В относительно широком интервале концентраций ($W \leq 10$ вес. %) при

298,15K были определены плотность (ρ^{25}), показатель преломления (n_D^{25}), величина угла вращения плоскости поляризации (α_D^{25}), сняты электронные спектры поглощения водных растворов декстрана, а также измерена динамическая вязкость (η^{25}) водных растворов декстрана.

Материалы и методы исследования

Растворы готовили на бидистиллированной воде в мерных колбах на 25 мл, с предварительно установленными объемами с точностью $\pm 0,005$ мл, при температуре $298,15 \pm 0,02$ K. В работе использован декстран производства Бельгия (Chem-Lab NV). Измерения вязкости растворов декстрана проводились на приборе SVM 3000/G2 Stabinger Vis-kometr, Anton Paar (Австрия). Электронные спектры поглощения водных растворов декстрана были сняты на спектрофотометре SPEKORD 200 plus в интервале длин волн 190-1000 нм. Показатель преломления растворов определяли на рефрактометре марки ИРФ-454Б с точностью $\pm 0,0002$, а величину угла вращения плоскости поляризации растворов декстрана измеряли при D линии натрия ($\lambda = 589,3$ нм) на автоматическом поляриметре марки Autopol III производства Rudolph Analytical (USA) с точностью измерения $\pm 0,001$. Были вычислены молярный объем (V_M^{25}) растворов, парциальный молярный объем декстрана в водных растворах ($\bar{V}_D$), оптическая плотность при $\lambda_{max} = 278$ нм, удельное вращение $[\alpha_D^{25}]$ и приведенная вязкость ($\eta_{пр}^{25}$) приготовленных водных растворов декстрана.

Результаты исследования и их обсуждение

Прежде всего, отметим, что зависимости плотности (ρ) и показателя преломления водных (n_D) растворов декстрана от концентрации, выраженной в весовых процентах, хорошо описываются уравнением типа

$$\rho = \rho_0 + A W_D^B \quad (1)$$

которое можно привести к линейной зависимости

$$\ln \Delta \rho = \ln A + B \ln W_D \quad (2)$$

где $\Delta \rho = \rho - \rho_0$ (ρ_0 -плотность чистого растворителя), W_D - весовая доля декстрана в растворе.

Эта зависимость $\ln \Delta \rho = f(\ln W_D)$ представлена на рисунке 1 и является линейной. Найдены константы этого уравнения: $A = 0,002775$ и $B = 1,1791$ ($R^2 = 0,9989$). Таким образом, зависимость плотности водных растворов декстрана от концентрации (W_D) может быть описана следующим соотношением

$$\rho = 0,9971 + 2,755 \cdot 10^{-3} \cdot W_D^{1,1791} \quad (3)$$

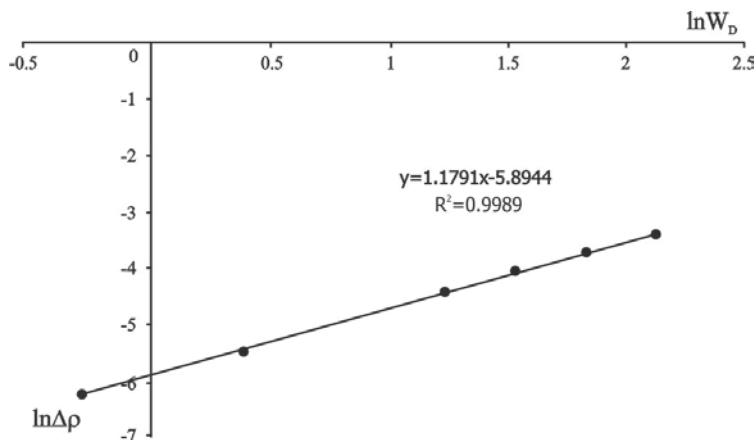


Рис.1. Зависимость $\ln \Delta \rho = f(\ln W_D)$ для водных растворов декстрана при 298,15K.

Аналогично, для зависимости показателя преломления водных растворов от концентрации декстрана было получено соотношение

$$n_D^{25} = 1,3325 + 1,75 \cdot 10^{-3} W_D^{0,9493} \quad (R^2 = 0,9995) \quad (4)$$

где W_D – весовая доля декстрана в растворе.

Были рассчитаны мольные объёмы указанных растворов (V_M^{25}), зависимость которого от концентрации декстрана, выраженной в мольных долях (X_D), представлена на рис.2. Как видно из рисунка, зависимость $V_M^{25} = f(x_D)$ является практически линейной и удовлетворительно описывается уравнением прямой ($R^2 = 0,9988$)

$$V_M^{25} = 18,085 + 24802x_2 \quad (5)$$

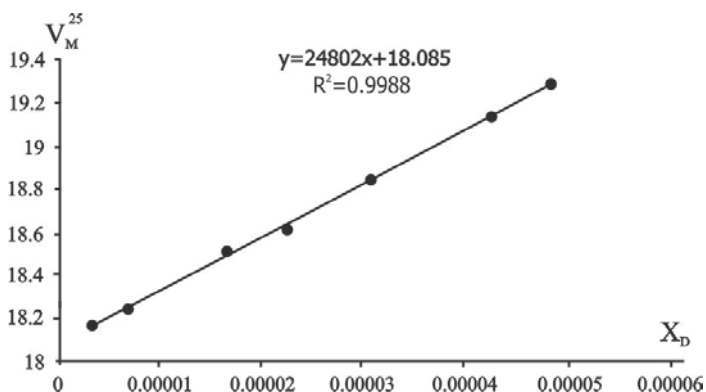


Рис.2. Зависимость мольного объема водных растворов от мольной доли декстрана.

Линейная зависимость мольного объема раствора от состава позволяет принять парциальный мольный объем воды в растворах ($\bar{V}_1$) равным 18,085 мл/моль и рассчитать через кажущиеся мольные объемы парциальные мольные объемы декстрана в водных растворах [5]. На рисунке 3 представлена зависимость парциального мольного объема декстрана ($\bar{V}_D$) в водных растворах от концентрации полисахарида (кривая $\bar{V}_D = f(m)$, m -моляльность раствора), которая хорошо описывается уравнением

$$\bar{V}_D = A + Bm + Cm^2 \quad (4)$$

где $A=30686$, $B=1270,910^4$, $C=52,49 \cdot 10^8$ ($R^2=0,9998$)

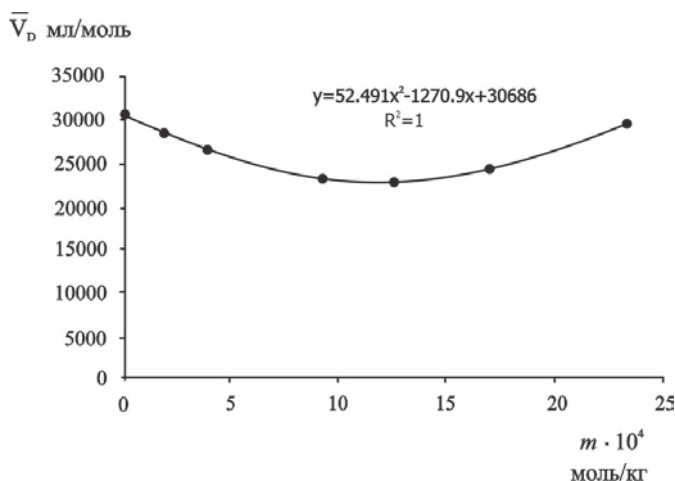


Рис.3. Зависимость парциального мольного объема декстрана в водных растворах от концентрации полисахарида при 298,15K

Как было показано в работе [3], для сильно разбавленных растворов (до 1 вес.%) парциальный мольный объем декстрана в водных растворах линейно уменьшается с концентрацией. Как видно из рисунка 3, в области сравнительно малых концентраций парциальный мольный объем декстрана также линейно уменьшается с увеличением содержания последнего. Уменьшение парциального мольного объема декстрана с концентрацией раствора должно быть связано с процессом структурирования растворителя – воды. Как видно из рисунка 3, кривая $\bar{V}_D = f(m)$ проходит через минимум. В работе [6] указывается на то, что возрастание энергии активации вязкого течения (E_a) с концентрацией связано с ростом структурированности растворов полимеров по сравнению с растворителем (водой). Как было показано в работах [7-8], увеличение содержания полимера в растворе приводит не только

к росту энергии активации вязкого течения, но также может привести к изменению наклона кривой $E_a = f(W)$, а появление минимума на кривой зависимости парциального мольного объема от концентрации может служить признаком возникновения в водных растворах полимеров более структурированных образований, что, по всей вероятности, является причиной увеличения парциального мольного объема декстрана при повышенных концентрациях. Сказанное также подтверждается анализом кривых зависимостей оптической плотности и приведенной вязкости растворов от концентрации полимера.

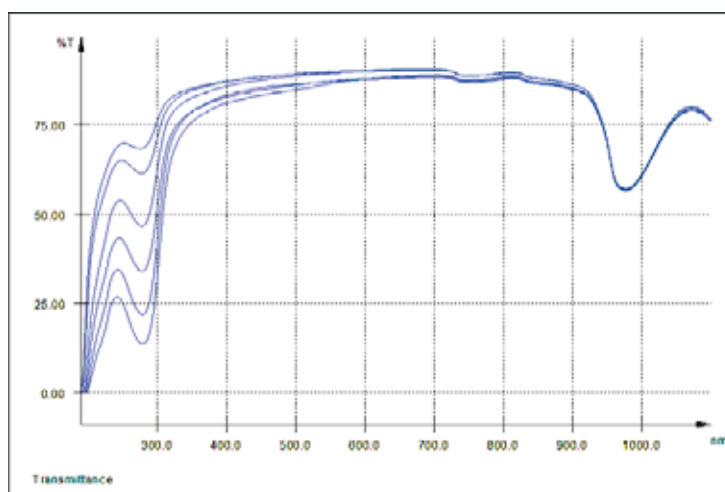


Рис.4. Электронный спектр поглощения водных растворов декстрана.
Концентрации декстрана в растворе (в вес. %) сверху вниз:
1,03; 1,683; 3,27; 4,834; 7,71; 10,54. $\lambda_{\max} = 278$ нм

Кривая зависимости оптической плотности водных растворов декстрана от концентрации (кривая $D = f(C_M)$ при $\lambda_{\max} = 278$ нм) может быть описана в зависимости от области концентрации двумя линейными уравнениями:

$$C_M \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \quad R^2 = 0,9999 \quad D = 0,0891 + 325,68 C_M \quad (5)$$

$$C_M \geq 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \quad R^2 = 0,9995 \quad D = 0,1424 + 293,56 C_M \quad (6)$$

Следовательно, изменение молярного коэффициента поглощения водных растворов декстрана в зависимости от области концентрации подтверждает выводы волюмометрии о возникновении пространственных структурных образований в более концентрированных растворах. Была также изучена вязкость водных растворов декстрана. Получено

уравнение, которое хорошо описывает зависимость динамической вязкости от концентрации декстрана в растворе (W-вес. % декстрана) при 298,15 K

$$\eta^{25} = 0,8926e^{0,1712W} \quad (7)$$

Ниже, на рисунке 5 представлена зависимость приведенной вязкости водных растворов от концентрации декстрана, выраженной в числах граммов декстрана в 100 мл раствора

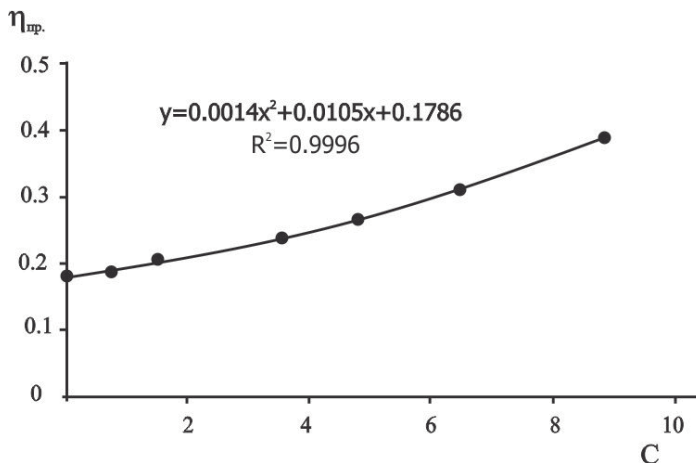


Рис.5. Зависимость приведенной вязкости водных растворов декстрана при 298,15K от концентрации раствора (C – число граммов декстрана в 100 мл раствора).

Отметим, что для более концентрированных водных растворов зависимость приведенной вязкости от концентрации декстрана ($W > 4,76$) может быть описана уравнением прямой, наклон которой превышает таковой для менее концентрированных растворов. Известно, что уравнение Марка-Хаувинка для зависимости характеристической вязкости от молярной массы декстрана, приведенное в работе (по данным Граната) [9] $[\eta] = 3,5 \cdot 10^{-3} M^{0,37}$, дает для молярной массы 40000 г/моль значение характеристической вязкости, равной 0,1765, что хорошо согласуется со значением, полученным нами ($[\eta] = 0,1786$)

$$\eta_{пр.} = 0,1786 + 0,0105C + 0,0014C^2 \quad (7)$$

($R^2=0,9996$). Значение константы Хаггинса согласно (7) равно $K_h = 0,329$.

Нами также была изучена оптическая активность водных растворов декстрана. Были измерены величина угла вращения плоскости по-

ляризации растворов α_D^{25} и вычислено удельное вращение $[\alpha_D^{25}]$ декстрана в этих растворах. Зависимость величины угла вращения плоскости поляризации света водных растворов декстрана является практически линейной функцией концентрации раствора (см. рис.6), что указывает на практическое постоянство удельного вращения растворов.

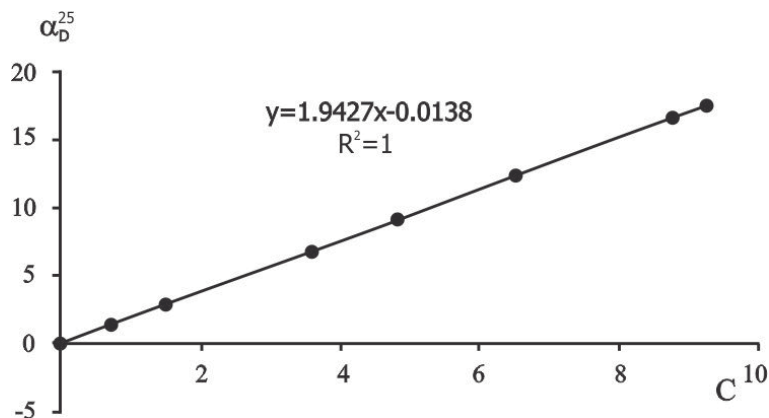


Рис.6. Зависимость величины вращения водных растворов от концентрации декстрана (C - число граммов декстрана в 100 мл раствора).

Известно, что оптическая активность весьма чувствительна к тонким деталям структуры, межмолекулярному взаимодействию, влиянию среды (растворителя) [10-12]. Тот факт, что величина удельного вращения практически не зависит от концентрации декстрана в растворе, указывает на неизменность состояния гидроксильных групп у 2, 3 и 4-го асимметрических углеродных атомов, а также кислорода α-1,6-глюкозидных связей. Такая неизменность окружения гидроксильных групп может быть объяснена, тем обстоятельством, что в сравнительно разбавленных водных растворах декстрана, наряду с водородными связями, образуемыми между гидроксильными группами α-глюкозидного звена и свободными молекулами воды, имеет место образование внутримолекулярных водородных связей между гидроксильными группами различных звеньев макромолекулы, приводящее к образованию макромолекулярных клубков. По мере увеличения концентрации декстрана в растворе и возникновения контактов между макромолекулами полисахарида, внутримолекулярные водородные связи замещаются на водородные связи, образуемые между гидроксильными группами различных макромолекул, что в конечном итоге может приводить к образованию сравнительно устойчивых пространственных структур с межмолекулярными водородными связями. Следует также отметить, что

градиент показателя преломления водных растворов декстрана (dn/dc) также меняется с концентрацией, оставаясь практически постоянным при повышенных концентрациях ($W \geq 5$ вес. %). Таким образом, общий анализ результатов различных методов физико-химического анализа: волнометрии, рефрактометрии, спектрофотометрии и вискозиметрии, указывает на образовании в сравнительно концентрированных водных растворах декстрана относительно стабильных пространственных структур с кооперативными водородными связями. В разбавленных растворах полимеров характеристическая вязкость используется в качестве критерия при оценке концентрации раствора: раствор считается разбавленным, если $C < \frac{1}{[\eta]}$ [13]. В случае водных растворов декстрана с молекулярной массой 40.000 г/моль, величина обратная характеристической вязкости $\frac{1}{[\eta]}$ и результаты волнометрии, рефрактометрии и спектрофотометрии позволяют утверждать о существовании такой границы разбавленных растворов ($W < 5$ вес. %) в случае водных растворов декстрана с молекулярной массой 40.000 г/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вирник А.Д., Хомяков К.П., Скокова И.Ф. // Успехи химии, - 1975, - т.44, - №7, - с.1280-1307.
2. Толмачев В.Н., Луговая З.А., Половинкина Л.И., Понамарева Е.И. // Высокомолекулярные соединения. - 1982, - т.24, - серия Б, - №4, - с.255–258.
3. Алексеева О.В., Елисеева О.В. Химия и химическая технология. - 2007, - т.50, - вып.12, - с.118-120.
4. Алексеева О.В., Елисеева О.В. В сборнике: Актуальные проблемы химической науки, практики и образования. - Курск, - 2009, - с.74-75.
5. Bares J., Cerny C., Fried V., Pick J. Recueil de promblems de chimie physique. Gauthier – Villars. Paris, - 1966, - p. 236–238 .
6. Шуляк И.В., Грушова Е.И., Семенченко А.М. // Журнал физ. химии. - 2011, - т.85, - №3, - с.485-488.
7. Масимов Э.А., Багиров Т.О., Оджагвердиева С.Я. // Фундаментальные исследования, - 2014, - №11, - 2411–2415 с.
8. Масимов Э.А., Оджагвердиева С.Я., Шахвердиев Я.Х., Багиров Т.О. // J. Baku Engineering University, - v.1, - №2, - 2017, - p.193–198.
9. Цицашвили В.Г., Гринберг В.Я., Федин Э. И, Толстогузов В.Б. // Высокомолекулярные соединения, А. - 1978, - т.20, - № 11, - с.2573-2580.
10. Волькенштейн М.В. // Известия АН СССР, - 1953, - т.17, - №5, - с.574-580.
11. Баженов Н.М., Волькенштейн М.В. // Журнал физической химии. - 1954, - т.28, - в.7, - с.1299-1309.
12. Шахвердиев Я.Х., Саттар-заде И.С., Мустафаева А.Л. // Журнал физ. химии, - т.56, - в.9, - с.2319-2320.
13. Мединцева Е.А., Морозова П.Г. Растворы полимеров. - Ростов–на–Дону: РГУ, - 2006, - 46 с.

DEKSTRANIN SULU MƏHLULLARININ FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI

E.Ə.MƏSİMOV, S.Y.OCAQVERDİYEVA, F.Ə.CƏFƏROVA,
N.C.MUSAYEVA, Y.X.ŞAHVERDİYEV

XÜLASƏ

298,15 K temperaturda molyar kütləsi 40000 q/mol olan dekstranın sulu məhlulları volumometriya, refraktometriya, spektrofotometriya, polyarimetriya və viskozimetriya armetodları ilə öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, parsial molyar həcm qatılıqdan asılılıq əyrisində minimumun olması məhlullarda strukturlaşdırılma prosesinin baş verməsinin əlaməti kimi qəbul edilə bilər, buda digər fiziki-kimyəvi metodların nəticələri ilə təsdiq olunur. Təcrübi nəticələrin analizi qeyd olunan molyar kütləsi olan dekstranın sulu məhlullarında duru məhlullarının sərhədinin mövcudluğunu ($W < 5\%$) qeyd etməyə imkan verir.

Açar sözlər: parsial molyar həcm, optiki aktivlik, optiki sıxlıq, xarakteristik özlülük.

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF DEXTRAN AQUEOUS SOLUTIONS

E.A.MASIMOV, S.Ya.OJAGVERDIEVA, F.A.JAFAROVA,
N.J.MUSAYEVA, Ya.Kh.SHAKHVERDIEV

SUMMARY

Aqueous dextran solutions with a molecular weight of 40,000 g/mol were studied by volumetry, refractometry, polarimetry, spectrophotometry, and viscometry at 298.15 K. It is shown that the presence of a minimum in the curve of dependence of the partial molar volume on concentration can serve as a sign of the formation of more structured formations in solutions, which is confirmed by the results of other methods of physicochemical analysis. An analysis of the experimental data allows us to assert the existence of the following boundary of dilute solutions - $W < 5\%$, in the case of aqueous dextran solutions with the indicated molecular weight.

Keywords: partial molar volume, optical activity, optical density, characteristic viscometry.