

· 研究简报 ·

动态膜渗透压法测定生漆多糖水溶液*

张俐娜 张蓉晖**

(武汉大学化学系, 武汉)

关键词 生漆多糖、动态膜渗透压法、分子量、第二维利系数、特性粘数

生漆是一种性能优异的超耐久涂料,其主要成份为漆酚、漆酶、糖蛋白、多糖和水^[1,2]。多糖由D-半乳糖(65%),4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸(24%),D-葡萄糖醛酸(3%),L-阿拉伯糖(4%)和鼠李糖(3%)组成^[3]。它带大量支链,在侧链上有大约1/4mol羧基从而显示聚电解质溶液性质。

前文表明^[4],生漆多糖可溶于水或单1-1价盐水溶液中。但是这种水溶液很不稳定,极易凝聚成胶粒。必须采用微孔膜过滤器多次过滤后才能得到较清亮的溶液,并且要立即使用。本文介绍一种KCl/镉乙二胺(Cadoxen)/水三元组分作为生漆多糖的溶剂。采用改良型Bruss膜渗透计及动态法测量越南生漆多糖的数均分子量。在镉乙二胺中添加KCl和水,前者是为了抑制Donnan效应,后者是因为镉乙二胺也是纤维素的强溶剂,但它经水稀释后就失去对纤维素的溶解能力而不会破坏再生纤维素半透膜。

生漆多糖水溶液的制备

前文^[4]已将越南生漆多糖分成12个级分。本工作选用包含在GPC谱图第1个峰内的5个级分FR₁—FR₅以及未分级试样unFR。

镉乙二胺由乙二胺、水和CdO在低温下反应制得,保存在冰箱中^[5]。预先配置10%镉乙二胺,0.01MKCl/10%镉乙二胺,0.1MKCl/10%镉乙二胺和0.5MKCl/10%镉乙二胺水溶液,它们在30℃的密度依次为1.0041,1.0044,1.0067和1.0334g·cm⁻³。

多糖试样在上述溶剂中迅速溶解(约需半小时)形成清亮溶液并且在室温下放置一周后未发现胶粒产生。为了弄清溶液中多糖是否降解,测量1%浓度的unFR在0.5MKCl/10%镉乙二胺水溶液中的渗透压随时间变化。结果表明,溶液达到渗透平衡后24小时内其渗透压基本保持不变,说明多糖未降解。Sato等人^[6]报道Xanthan多糖在镉乙二胺溶液中24小时内其粘度下降不超过2%。由此可以认为KCl/10%镉乙二胺/水溶液作为生漆多糖溶剂比用纯水或单1-1价盐水制备的溶液稳定。

膜渗透压法测定分子量

采用改良型Bruss膜渗透计及动态法^[7,8]测定分子量。半透膜系新研制的再生纤维素膜CuNa-6B^[9]其孔径为100Å。该膜保存在20%异丙醇/1%甲醛水溶液中,使用前依次在水,水/10%镉乙二胺(1:1),10%镉乙二胺中浸泡5小时以上,然后装入渗透计并换

* 1988年8月29日收到; **现在广州市南中塑料厂。

成所需浓度的 $\text{KCl}/10\%$ 镉乙二胺水溶液。在 30°C 下按外推流速为零的动态法测定多糖溶液的渗透压 π 。由于镉乙二胺的粘度很大, 因而溶液在测量毛细管壁上的滞流比较严重, 因此注液后必须将测量毛细管液面调节到毛细管下端位置等待 20 分钟, 让毛细管壁上残留液体基本流净。这样可以得到比较满意的结果。图 1 示出试样 unFR 的体积流速 dv/dt 对渗透高差 H 的依赖关系。我们认为用含镉乙二胺水溶液作溶剂不仅能得到线性关系较好的 $H \sim dv/dt$ 图, 而且膜渗透计不锈钢池体在该溶液中使用 2 个月以上未发现任何锈蚀。同样的不锈钢池体在水或盐水中仅两天就产生锈斑使溶液变黄。此外, $\text{KCl}/\text{镉乙二胺}/\text{水}$ 溶液的溶剂动态平衡点总是在 2cm 附近而不在零附近(图 1)。而同一膜当改换丙酮作溶剂时, 其溶剂动态平衡点立即恢复为零。显然上述现象不属于膜不对称的问题, 可能与膜两侧离子分配不均造成的压差有关。

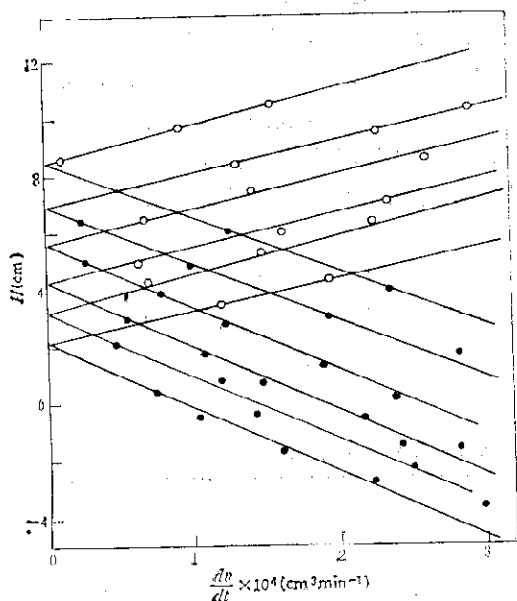


图 1 unFR 在 $0.5\text{M KCl}/10\%$ 镉乙二胺水溶液中, 30°C 时的 $H \sim dv/dt$ 关系

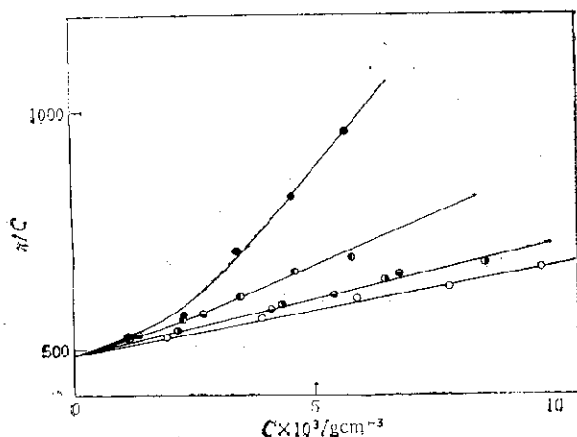


图 2 unFR 在不同 KCl 浓度的 10% 镉乙二胺水溶液中 30°C 的 $\pi/C \sim C$ 关系

●: $C_s = 0.1\text{M}$; ○: $C_s = 0.1\text{M}$; ○: $C_s = 0$;
●: $C_s = 0.01\text{M}$; ○: $C_s = 0.5\text{M}$

渗透压数据按下式作图并计算数均分子量 $\bar{M}_n$ 和第二维利系数 A_2 :

$$\pi/C = (\pi/C)_0 [1 + A_2 \bar{M}_n C + A_2 \bar{M}_n C^2] \quad (1)$$

式中 $(\pi/C)_0 = RT/\bar{M}_n$, 当 $\pi/C \sim C$ 图为曲线时, 则由 $[(\pi/C)/(\pi/C)_0 - 1]/C$ 对 C 作图求取 A_2 。试样 unFR 在不同浓度 $\text{KCl}/10\%$ 镉乙二胺水溶液以及透析液中的 $\pi/C \sim C$ 图示于图 2。显然, 在 $0.1\text{M KCl}/10\%$ 镉乙二胺水溶液中 $\pi/C \sim C$ 曲线的斜率最大, 当 KCl 浓度 C_s 增加到 0.5M 时, 该曲线斜率明显下降并且得到的 A_2 值接近相同分子量的一般聚合物。因此, 本文选用 $0.5\text{M KCl}/10\%$ 镉乙二胺/水溶液作为工作溶剂。试样 $\text{FR}_1 \sim \text{FR}_5$ 在这种溶剂中的 $\pi/C \sim C$ 图示于图 3。可以看出, 前三个级分的 $\pi/C \sim C$ 图为曲线且斜率在低浓度区域增大, 这与 Noda 等人^[10]报道的梳形聚苯乙烯的 $\pi/C \sim C$ 图形状相近。他们比较了多支链与直链型聚苯乙烯在甲苯中的 $\pi/C \sim C$ 关

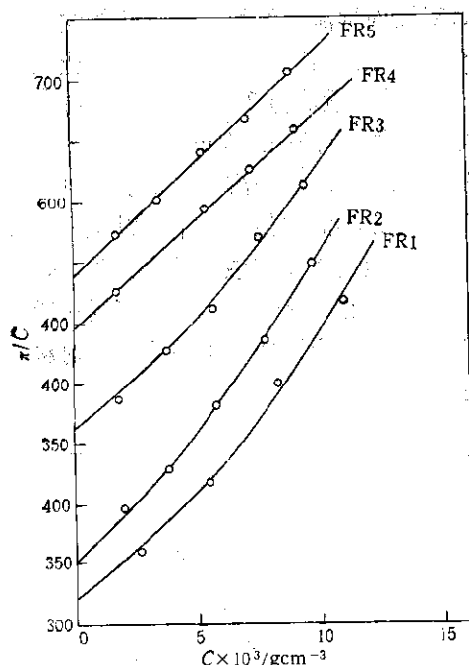


图3 FR₁—FR₅ 试样在 0.5MKCl/10% 镉乙二胺水溶液中, 30°C 的 $\eta/C \sim C$ 关系

据 Nagasawa 等人^[11]报道, 对于聚电解质溶液的 $A_2 \sim M$ 关系随离子强度增加而增强。

系, 发现前者随浓度降低曲线斜率明显增大。他们把这种差异归因于支化使链段密度增大并使其分子受到排除。按式 (1) 计算的 $\bar{M}_n$ 及 A_2 值列于表 1。其中括号内的 $\bar{M}_n$ 值是按根号展开式由 $(\pi/C)^{1/2} \sim C$ 直线外推得出。表 1 示出, unFR 在不同 KCl 含量的镉乙二胺水溶液中得到多糖分子量都等于 5.30×10^4 , 该值与前文^[10]用光散射和 GPC 得到的结果也基本一致。

通常, 对于聚电解质在外加盐溶液中的 A_2 应与盐浓度的倒数 $1/C$ 成正比。本实验结果是, 当 $C_s = 0.1M$ 时 A_2 值最大, 它也大于 $C_s = 0$ 及 $0.01M$ 的情况 (表 1), 这可能与三元组分溶剂的复杂结构影响有关。多糖在 0.5MKCl/10% 镉乙二胺水溶液中的 $\bar{M}_n$ 及 A_2 值按最小二乘法处理得到以下关系:

$$A_2 = 0.142 \bar{M}_n^{-0.48} \quad (2)$$

式中指数绝对值略高于一般聚电解质溶液。

表 1 越南生漆多糖分级和未分级试样的渗透压及粘度实验结果 (30°C)

试样	溶 剂	$[\eta]$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$ (渗透压法)	$A_2 \times 10^4$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$ (GPC ^[12])
FR1	0.5MKCl/10% Cadoxen	8.24	8.03(7.93)	6.16	8.42
FR2	同上	7.50	7.35(7.59)	6.94	7.35
FR3	同上	7.50	7.14(7.12)	6.58	6.72
FR4	同上	7.10	6.52(6.62)	6.96	7.19
FR5	同上	6.86	5.87(5.89)	7.31	6.32
unFR	同上	5.14	5.30(5.22)	7.26	5.61
unFR	10% Cadoxen	9.40	5.30	9.49	5.61
unFR	0.01MKCl/10% Cadoxen	—	5.30	9.18	5.61
unFR	0.01MKCl/10% Cadoxen (透析)	—	5.30	11.1	5.61
unFR	0.1MKCl/10% Cadoxen	10.9	5.30	13.2	5.61

分子量与特性粘数关系

带有砂芯过滤的小型稀释粘度计 (日本产) 被用于粘度测量, 溶剂流出时间为 140 秒。测量了分级和未分级试样在不含 KCl 以及含 0.5M 或 0.1MKCl/10% 镉乙二胺

水溶液中 25℃ 的粘度, 它们的 $\eta_{sp}/C \sim C$ 及 $\ln \eta/C \sim C$ 图为图下弯曲相交于一点的两条曲线。由此得到的特性粘数 $[\eta]$ 列于表 1。这些 $[\eta]$ 值明显低于相同分子量的一般聚合物, 而且随 KCl 浓度增加而降低, 说明生漆多糖分子在溶液中呈现紧缩线团状态。

由 M_n 及 A_2 数据(表 1), 按最小二乘法处理得到越南生漆多糖(组分 I)在 0.5MKCl/10% 镉乙二胺水溶液中的 Mark-Houwink 方程为:

$$[\eta] = 1.44 \times 10^{-2} M_n^{0.55} \quad (3)$$

该式指数 α 值较低, 而且如上所述 $[\eta]$ 值也很小, 即意味着分子线团紧缩接近 θ 溶液状况。然而这种多糖溶液的 A_2 值并不低于一般相同分子量的聚合物, 而且实验表明其溶解迅速, 溶液清亮, 不可能属于 θ 溶液。我们认为应当把该情况视作多支链的影响。因为较高浓度盐的存在使多糖侧链上离子电荷基本被屏蔽; 相当中性聚合物, 高度支链使它链段密度增大从而表现出紧缩的线团状溶液行为。

参 考 文 献

- [1] 熊野谿徒, 化学と工業, 1983, 3, 151.
- [2] 杜予民, 化学通报, 1986, (1), 1.
- [3] Oshima R. and Kumanotani J., Carbohydrate Research 1984, 127, 43.
- [4] 张俐娜, 杜予民, 熊野谿徒, Chinese Journal of Polymer Science, 1989, (3), 印刷中.
- [5] 张俐娜, 肖玲, 聂学先, 程淑玉, 专利号: 87106024.
- [6] Sato, T., Norisuye, T. and Fujita, H., Polymer J., 1984, 16(4), 341.
- [7] 张俐娜, 詹东风, 高分子通讯, 1984(2), 115.
- [8] 张俐娜, 程应清等, 塑料工业, 1979(3), 13.
- [9] 张俐娜, 钟文德, 未发表工作.
- [10] Higo Y., Ueno N. and Noda, I., Polymer J. 1983, 15(5), 367.
- [11] Takahashi, A., Kato, N. and Nagasawa M., J. Phys. Chem., 1970, 74(4), 944; 1967, 71(7), 2001.

DYNAMIC MEMBRANE OSMOMETRY OF LACQUER POLYSACCHARIDE IN AQUEOUS SOLUTION

ZHANG Lina and ZHANG Ronghui

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

The number average molecular weight $\bar{M}_n$, second virial coefficient A_2 and intrinsic viscosity $[\eta]$ were measured for unfractionated and fractionated samples of a lacquer polysaccharide from Vietnam by dynamic membrane osmometry and viscosimetry. The aqueous 0.5MKCl/10% cadoxen was chosen as a solvent, which not only rapidly dissolved the polysaccharide to form a particularly stable solution, but also did not destroy the regenerated cellulose membrane used for osmometry. The Mark-Houwink equation and $A_2 \sim \bar{M}_n$ relationship for the polysaccharide in aqueous 0.5M KCl/10% cadoxen at 30℃ were found respectively to be $[\eta] = 1.44 \times 10^{-2} \bar{M}_n^{0.55}$ and $A_2 = 0.142 \bar{M}_n^{-0.48}$. This implies that branched polysaccharide in the aqueous solution takes a fairly compact coil conformation.

Key word lacquer polysaccharide, dynamic membrane osmometry, Molecular weight, second virial coefficient, intrinsic viscosity, cadoxen