

DEXTRAN 용액의 유동학적 특성

김 남 희 · 이 향 애

성신여자대학교 자연과학대학

(Received January 22, 1988)

Rheological Characterization of Dextran Solution

Nam Hie Kim and Hyang Aee Lee

College of Natural Science, Sungshin Women's University, Seoul Korea

Abstract—Some rheological properties of subfractions for dextran in the molecular weights range from 3×10^4 to 2×10^6 was investigated at room temperature. The dependence of the viscosity on concentration, shear rate, pH & ionic strength, temperature and solvent effect was observed. From the experimental data the Mark-Houwink viscosity equation in water at 25°C was determined for samples having the molecular weight ranging from 3×10^4 to 2×10^6 as $[\eta] = 3.1 \times 10^{-3} \text{ Mw}^{0.30}$ (in dl/g). The intrinsic stiffness of the dextran backbone was estimated by evaluating the "characteristic ratio" C_∞ , which is below the 0.082. In the concentrated region, the viscosity was decreased with increasing shear rate and was exponentially decreased with raising temperature, the viscosity showed the maximum value at neutral condition. From the experimental data, it was concluded that dextran chain, linked by the α -1,6-glucosidic linkage, behaves like a flexible random coil chain in aqueous solution, dextran solutions were pseudoplastic power law fluids among the empirical models of non-Newtonian behavior. Urea was an active reagent which increases the viscosity and swells dextran while pyrididine and glycerol were inactive reagents. Also, it could be estimated that the formation of gel structure is promote to the neutral state, the molecular weight larger than 2×10^5 , when electrolytic concentration is 1N and Ureas is use to solvent.

덱스트란은 sucrose를 함유한 media가 성장할 때 많은 수¹⁾의 exocellularly bacteria에 의해 합성되는¹⁾ 상업적으로 중요한 polysaccharide이며, 1959년 이래로 천연 덱스트란과 부분적으로 분해된 덱스트란, 그들의 유도체들이 광범위하게 사용되어왔으며 산업적인 제법에 대한 많은 연구가 있어 왔다.^{2,3,4,5)}

박테리아의 종류와 생성과정에 따라 구조와 성질이 다른 덱스트란은 일반적으로 α -D-glucan 물질로, 결사슬을 가진 homopolysaccharide이다.⁶⁻¹³⁾

이 물질은 가용성 덱스트란과 불용성 덱스트란으로 나누어지는데, 가용성 덱스트란은 α -D-(1 \rightarrow 6)-glucopyranose를 골격사슬로하고 2,3, 또는 4위치의 탄소에 glucose branch가 있으며, branch의 linkage와 glucopyranosyl residue의 수

에 따라서 물리화학적 성질이 다르게 나타난다.^{14,15)}

Dextran은 임상용으로 많이 사용되는데 그 분자량이 7만이상인 것은 혈액부피확장제로서 사용되며, 혈액속에서 고도의 cholesterol을 환원시키는 효과가 있음이 지적되었고,⁵⁾ 분자량이 4만이하인 것은 모세혈관의 혈류를 증진시키고 조직의 인공체외의 혈류로 사용되며, dextran sulfate는 anticoagulant, 항지혈증, 항체양제로, dextran(DEAE)은 거대분자와 왁찐의 생물학적 효과를 증진시키는데 이용되며, 또한 hormones, enzymes, 다른 생물학적인 support matrix와 im mobilized enzymes으로 사용된다.

불용성 덱스트란은 filters, pipelines, stains와 tank의 choking에 이용되고, 또한 치아의 plague를 생성시키는 원인이라고 보고되었으¹⁾ 가용

성 덱스트란은 sucrose의 결정화 속도를 지연시키고 결정형태에 역작용을 마침이 알려져 있다.

덱스트란용액에 대한 흐름성질은 Morris 등에¹⁶⁾ 의해 관찰되어졌고, 중간농도에서의 덱스트란의 확산^{17,18)}과 Dextran-Enzymic synthesis media의 유동적 특성¹⁹⁾이 연구되었고 polysaccharide gel 들 사이에서 나타나는 흐름성질의 차이는 chain segment 사이의 cross linkage 또는 intermolecular의 수와 성질에 크게 의존하며 이것은 다당류의 화학적 구조에 의존하고 chain segment junction zone에서 용매계와의 상호관계에 의존하는 특이적인 구조를 가짐이 밝혀졌다.

Polymer용액 또는 polymer melts의 흐름성질에 대한 기술적인 처리는 polymer-chain이 용액 안에서 topological entanglement와 연관되어 매우 흥미가 있고 덱스트란고분자용액의 유용성은 그들의 명확한 흐름성질에 기인하며 이러한 성질들은 부착제, 페인트 의약품등에 이용되고 있는바, 본 연구에서는 이러한 덱스트란의 흐름성질을 묘사하는데 그 목적이 있으며, 실제 실험에서는 이미 fractionate된 덱스트란 각각을 정제하여 cone-and-plate type viscometer를 사용한 점성도 측정을 중심으로 유동학적 성질을 조사

하였다.

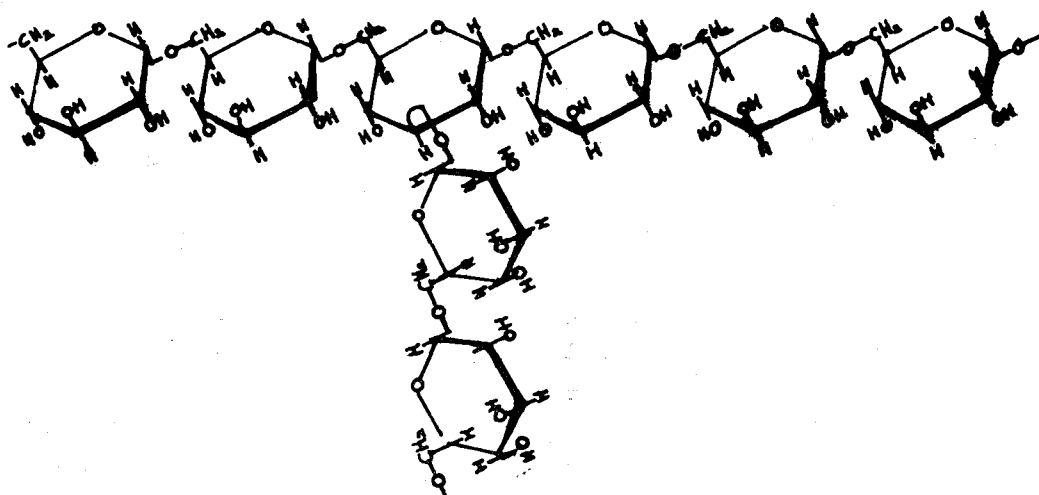
즉ubbelohde viscometer를 사용하여 intrinsic viscosity를 측정하였고, 고농도에서 polymer의 행동을 특징짓기 위하여 shear rate, pH, 온도에 대한 점성도 의존도를 관찰하였으며, activation energy를 구하였다.

또한 intrinsic viscosity와 분자량과의 관계는 Mark-Houwink식을 이용하여 정제한 덱스트란 각각의 분자량을 구하였고, 이로부터 덱스트란의 용해상태에서의 모양을 추정하였고, solvent가 덱스트란에 미치는 효과도 함께 검토하였다.

실험 및 방법

재료—본 실험재료인 덱스트란은 Pharmacia Fine Chemicals로부터 제조된, 분자량이 70,000, 500,000, 2,000,000으로 나누어진 dextran을 사용하였다.

시약—absolute methanol은 Fluka 제품을 sodium hydroxide는 Tedla Co.,의 제품을 buffer standard 용액은 Yakuri Pure Chemicals Co.,의 것을 sodium chloride는 Duk San Pharmaceutical Co.,의 것을 glycerol은 Tedia Co., pyridine은



Hayashi Pure Chemical Industries Ltd. 것을 urea는 Shimakyn's Pure Chemicals의 제품을 구입하여 사용하였다.

실험기기—dextran을 정제하기 위해서 강력교반기(Dong Nam Enterprise Co.), 원심분리기(Hanil Industrial Co.), 동결건조기(FTS. Systems, Incorporation)를 사용하였고, 점성도를 측정하기 위해서 cone and plate type의 Digital Viscometer Model DV-II인 Brookfield Engineering Laboratories Inc, USA.와 Ultra-Thermostat Modelle NB5를 사용하였다. Intrinsic viscosity를 측정하기 위해서 Ubbelohde Viscometer(SIBATA SU 75184)와 Viscometer Bath(SIBATA)를 사용하였다.

Dextran의 정제—상기 세가지 dextran의 정제는 Jean 등의 방법을 이용하였다. 분자량이 서로 다른 세가지 dextran 각 10g을 취해서 3차증류수 1l에 용해시킨 후 실온에서 3시간동안 교반시켰다.

이 용액에 absolute methanol 1.5l를 한꺼번에 붓고 24시간 방치한 후 gel상 물질을 얻었다. 이 물질을 2N-NaOH에 용해시킨 후 cellulose tube를 사용해서 투석시킨 다음 동결건조시켜서 시료물질을 얻었다.

Intrinsic viscosity 측정—Intrinsic viscosity $[\eta]$ 는 상대점성도(η_r)가 $1.9 < \eta_r < 2.5$ 범위에서 ubbelohde viscometer를 사용해서 Huggins(식 1)와 Kraemer(식 2)의 방법에 의해 결정하였으며 이때 온도는 $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하였다.

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K'[\eta]C^2 \quad (1)$$

$$l_n \eta_r / C = [\eta] + K''[\eta]^2 \cdot C \quad (2)$$

여기서 $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ ($\eta_r = \eta/\eta_s$, η 는 용액의 점성도, η_s 는 용매의 점성도), C 는 농도이고 K' 와 K'' 는 상수이다.

Shear rate 의존도—상대점성도가 2.5 이상인 농도의 용액에서는 shear rate 효과가 크므로 sample 전체에 동일한 shear rate를 줄 수 있는 cone and plate type viscometer를 사용하여 shear rate가 변화함에 따라서 점성도가 변하는 것을 관찰하였으며 이때 cone angle θ 가 3으로 0.052 라디고 shear rate($\dot{\gamma}$)는 식 3에 따른다.

$$\dot{\gamma} = \Omega/\theta \quad (3)$$

여기서 Ω 는 plate에 연결된 cone의 분당회전속도(rpm)로 단위는 rad/sec이다. 각 sample 5%의 점성도를 shear rate가 1sec^{-1} 에서 200sec^{-1} 범위에서 측정하였으며 이로부터 shear stress를 구하고, 여기서 얻어진 값들을 Power law식(식 5)에 대입하여 flow index(n)를 구하였다.

$$\eta = \frac{\text{shear stress}(\tau)}{\text{shear rate}(\dot{\gamma})} \times 100 \quad (4)$$

$$\tau = \eta_p \left| \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_p} \right|^{n-1} \dot{\gamma} \quad (5)$$

여기서 $\dot{\gamma}_p$ 는, 1sec^{-1} 이며 η_p 는 이때의 점성도이고, n 은 flow index이다.

pH의존도와 전해질 효과—점성도에 미치는 pH의 영향은 pH가 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13인 buffer standard용액을 이용해서 dextran 5% 용액을 제조하여 200sec^{-1} 에서 pH에 따른, 점성도를 측정하였고, dilute-zone과 semi-dilute zone에서의 전해질 효과를 관찰하였다.

온도 의존도—온도가 $10^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ 범위에서 10°C 간격으로 각 sample 5% 용액의 점성도 변화를 관찰하였고, 이것을 Arrhenius식(식 6)에 대입하여 활성화에너지(E_a)를 구하였다.

$$\eta = A e^{-E_a/RT} \quad (6)$$

용매효과—용매가 polymer에 미치는 영향은, 용매로 Glycerol, Pyridine, Urea를 사용하여 dextran 5% 용액을 만들어서 여러 shear rate에 따르는 점성도를 관찰하였고, 이 중 urea를 여러 농도(0.1N-, 1N-, 2N-, 3N-)로 제조하여 각 농도에 같은 양의 dextran을 용해시켜 shear rate와 온도변화에 따른, 점성도를 관찰하였다.

결과 및 고찰

Intrinsic viscosity의 측정과 분자 모형 추정
정제한 것과 정제하지 않은 dextran의 intrinsic viscosity는 Table I에 나타내었다.

Table I에 나타난 것처럼 interaction constant K' 는 분자량이 증가하면 감소하였고 Huggins와 Kraemer상수의 차이가 보통 polymer의 경우 0.5^{20} 인데 비해, dextran에서는 분자량에 따라

많은 차이가 있는데 이것은 분자량이 적으면 하나의 큰 덩어리를 형성하고 분자량이 크면 사슬과 사슬간의 분절이 여러 곳에서 일어나며 또한 각 사슬간의 branch된 정도가 달라서인 것으로 추측된다.

Table I—Intrinsic viscosities in water and Huggin's (K') & Kraemer's parameter(K'') of purified dextrans

Dextran classification	$[\eta]$	K'	K''	$K' \sim K''$
T70	0.22	3.616	0.36	3.25
T500	0.42	2.49	0.39	2.10
T2000	0.62	0.55	0.57	0.02

Intrinsic viscosity는 분자량에 따라 변하며 이 관계는 Mark-Houwink식²¹⁾ (식 8)에 따랐다.

$$[\eta] = K' M^\alpha \quad (7)$$

여기서 두 변수 K' 와 α 는 polymer의 stiffness²²⁾와 관련된다.

Polymer가 "random flight" flexible coil일 때 α 값은 0.5~0.8사이이고 polymer가 rod이면 α 는 1.8정도이다.

만일 polymer가 용해상태에서 매우 많이 branch되어 있거나 또는 분자내의 분절과 분절사이에 인력이 있으면 매우 촘촘한 구조를 가지며 이때 α 는 대개 0.1~0.3이다.

K' 와 α 는 M 에 대해서 $[\eta]$ 값을 그려서 얻어지며 (Fig. 1), 이 방법으로 구한 결과 α 는 0.39이었고 K' 는 3.1×10^{-3} dl/g이었다.

따라서 dextran은 용해상태에서 random coil 구조를 가지며 sample dextran은 branch가 많이 되어 있거나, 분자내의 분절과 분절사이에 인력이 작용하고 있음을 추측할 수 있었고, 정제된 dextran의 분자량을 위 (7)식으로부터 구하였다 (Table II).

실험결과 dextran은 random coil polymer이므로 Flory-Fox 관계(식 8)를 이용하여 polymer coil의 회전반경(R_g)을 구하였고 이 식으로부터 hydrodynamic volume은 $[\eta] \cdot M$ 에 비례하며, coil의 수는 C/M 에 비례함을 알 수 있었다.²³⁾

$$[\eta] = 6^{3/2} \phi R_g^3 / M \quad (8)$$

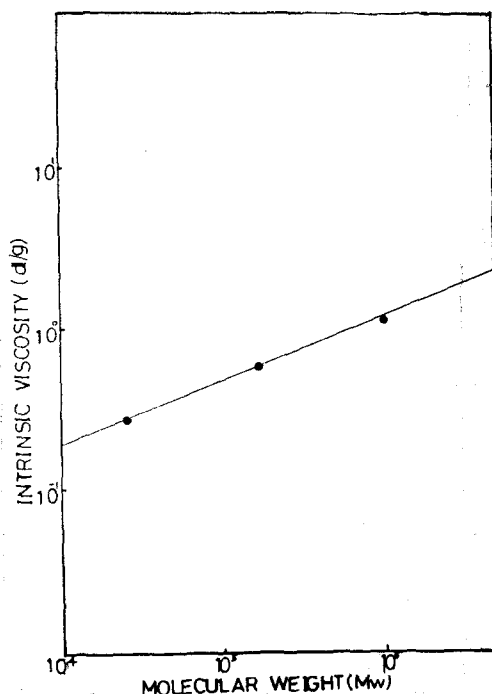


Fig. 1—Variation in intrinsic viscosity($[\eta]$) of dextran with molecular weight(M_w), shown as a double-logarithmic Mark-Houwink plot.

여기서 ϕ 는 상수로 $2.5 \times 10^{26} \text{kg}^{-1}$ 이다.

정제한 dextran의 intrinsic chain flexibility 또는 지역적인 구조자유도를 반영하는 characteristic ratio(C_∞)는 실험적으로 stockmayer-Fixman plot(Fig. 2)으로부터 구하였다.

그 결과 $K_\theta = 1.19 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ 이었고, K_θ 는 아랫식(식 9)과 같고 repeating unit의 평균길이 l 은

$$[\eta] = K_\theta M_r^{1/2} \quad (9)$$

$$[\eta] = \phi \cdot l^3 \cdot (C_\infty / m)^{3/2} M_r^{1/2}$$

linear dextran chain에서는 5.70\AA 이고 m (residue molecular weight)은 각 분자량에 따라 다르므로 $C_\infty / m = 0.082$ 임을 얻었다.

실험적으로 구한 두 사슬끝간의 거리 (L)은 Table II에 나타내었다.

이 Table로부터 분자량이 증가할수록 회전반경도 증가하고 따라서 두 사슬끝간의 거리 (L)도 증가함을 알 수 있었고 Dextran T2000에서는 두 사슬 끝간의 거리가 다른 두 sample에 비해 훨씬 작았다.

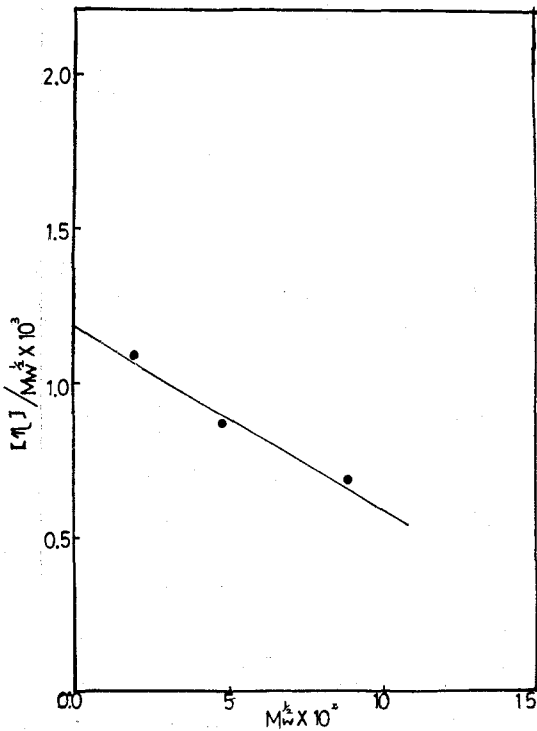


Fig. 2—Stockmayer-Fixman plot ($[\eta]Mw^{1/2}$ vs. $Mw^{1/2}$) for the dextran samples.

C_{∞}/m 의 값으로부터 정제한 dextran은 flexibility가 매우 크며 따라서 용액중에 쉽게 확산되고 또한 crystallinity가 다른 polysaccharide에 비해 낮음을 알 수 있었고 이것은 같은 α -1,6-glucosidic linkage를 가진 pullulan의 경우에 관찰되는 characteristic ratio($C_{\infty}=4.3^{24}$)보다 훨씬 작은 값으로 dextran coil 유연성은 동일한 구조적 unit 즉 glucose residue를 가진 pullulan²⁵과 amylose²⁶에서 보다 molecular mobility가 매우 높고, molecular motion의 scale은 매우 작은

linkage mode의 효과 때문인 것으로 생각된다.

shear rate 의존도

Dextran용액은 shear rate가 증가함에 따라 점성도가 감소하는 현상이 관찰되었고, 이로부터 이 용액은 shear rate에 의존하는 non-Newtonian 물질이며, shear rate에 따른 stress를 계산하여 이 물질이 Power law식을 만족시킴을 알았다.

이때 flow index(n)²⁷를 구하여 Table III에 나타내었다.

이 값으로부터 dextran은 pseudoplastic power law fluids임을 알았고 Newtonian으로부터 벗어나는 정도의 척도가 되는 shear thinning index²⁸(STI)를 구하였더니 그 값이 2.1이었다.

Table III—Flow index for purified dextrans at 20°C.

Shear rate (sec ⁻¹)	Purified dextran (5%W/V)	T70	T500	T2000
2		0.0038	0.2641	0.1389
5		0.0143	0.0493	0.0513
10		0.0367	0.0454	0.0261
20		0.0288	0.0383	0.0108
40		0.0293	0.0009	0.0045
100		0.0333	0.0082	0.0174
200		0.0411	0.0031	0.0015

pH 의존도와 전해질효과

정제한 dextran용액은 pH의 영향을 받으며 이것을 Fig. 3에 나타내었고 이로부터 pH 7인 중성에서 점성도가 가장 큰 값을 가짐을 알 수 있었다.

중성에서 농도 (c)에 대하여 비점성도(η_{sp})를 그리면 Fig 4처럼 나타나고 이로부터 두 임계농

Table II—Properties of dextran samples

Dextran classification	Unpurified			Purified		
	T70	T500	T2000	T70	T500	T2000
Mw×10	71.2*	465*	2000*	38.9	231.74	794.33
$[\eta]$ (dl/g)	0.27*	0.55	0.90	0.22	0.42	0.62
Rg(nm)	161	406	778	131	294	505
L(Å)	0.42	0.995	0.0191	0.32	0.72	0.0124

*: 2)

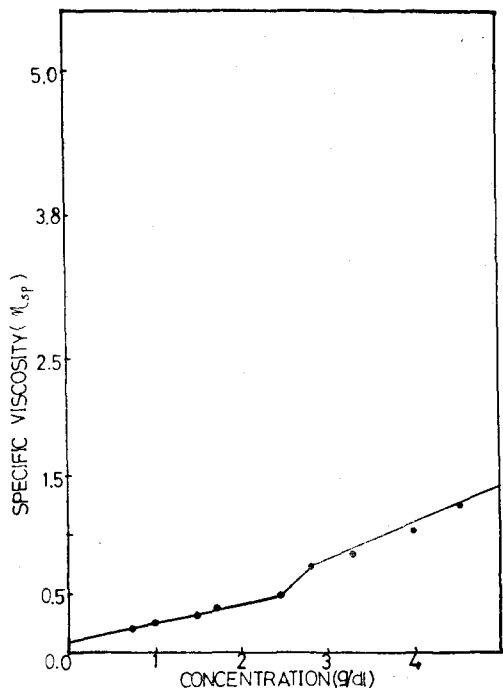


Fig. 3—pH dependence of purified dextran sample (1% W/V) at 200 sec⁻¹ & 25°C.

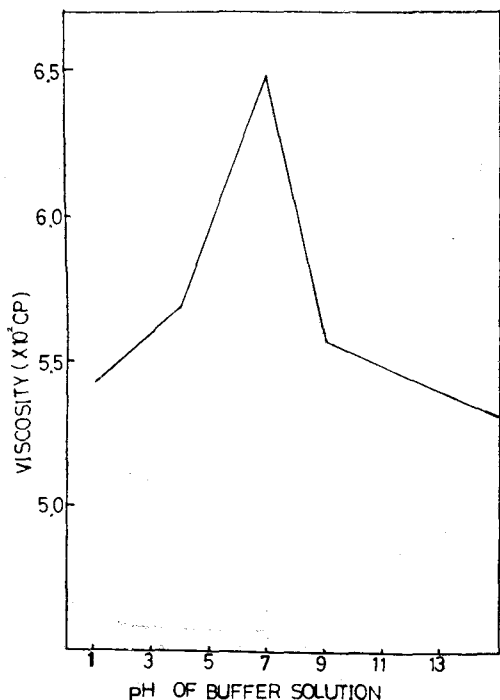


Fig. 4—Zero-shear rate specific viscosity versus concentration purified dextrans.

Table IV—Two critical concentrations of purified dextrans.

Dextran Co ^{uc} (% W/V) classification	C*	slope	C**	slope
T 70	2.5	0.55	2.8	1.0
T 500	1.0	0.4	2.0	1.7
T2000	0.7	0.5	1.6	1.2

도 C*와 C**를 결정했다.

두 임계농도는 분자량이 증가하면 감소하였으며 이것을 Table IV에 나타내었다.

여기서 농도가 C*보다 작은영역은 dilute-zone 이라 하고 C**보다 큰 영역은 Semi-dilute zone 이라 했다.

두 영역에서 ion의 세기에 따른 점성도를 측정 해서 Table V에 나타내었다.

Dextran은 중성으로 전해질이 첨가되면 이 전해질이 dextran과 용매인 물사이의 수소결합보다는, 물과 전해질의 상호작용이 일어나고 따라

Table V—Viscosity in critical concentrations of purified dextrans in salt solution at 200 sec⁻¹.

Dextran classification	Nacl conc(N)	Viscosity(cps)	
		Dilute zone	Semi-dilute zone
T 70	1	636	630
	0.1	588	585
T500	2	312	270
	1	680	614
	0.1	598	563
	0.01	177	197

서 dextran분자간의 hydroxyl기의 결합이 촉진 되어 점성도가 증가하는 현상이 나타나며 ion세기가 한계이상(1N)이 되면 dextran의 분자간 수소결합을 전해질이 가로막아서 점성도가 감소하게 되는 것으로 생각된다.

4. 온도에 따른 점성도 변화

정제한 dextran용액은 온도가 상승하면 점성도가 감소하였고, 이 감소는 지수함수적 이었으며 따라서 Arrhenius의 일반식과 잘 일치하였다.

이것은 dextran이 용해 상태에서는 gel과 같

은 3차원 net work 구조를 형성하고 온도가 올라가면 액체 내의 "free volume"이 증가하므로 random coil이 분리되고 그 결과 chain-chain segment 사이의 상호인력이 감소하기 때문이라고 생각된다.

특히 분자량이 7만인 dextran을 정제한 sample은 온도에 민감하며 50°C에서는 낮은 점성도를 가지며, 분자량이 5십만인 dextran을 정제한 sample은 온도변화에 안정함을 실험결과 알아내었다.

온도와 점성도 사이의 관계로부터 apparent activation energy를 산출하였으며 그 값은 0.5 kcal/mol이었다.

이 값은 고도로 dehydrate된 dextran T2000의 경우에 산출된 activation energy값(4.0kcal/mol)²⁵⁾ 보다 낮은 값으로 정제한 dextran의 hydroxyl methyl group의 수가 작아서 분자간 수소결합이 상대적으로 적게 일어나 이것을 과피하는데 요구되는 에너지가 더 적기 때문인 것으로 생각된다.

5. Solvent 첨가에 따른 점성도 변화

Glycerol과 pyridine은 dextran의 점성도를 감소시키고 팽윤을 저하시키며, urea는 점성도를 증가시키고 urea의 농도가 증가하면 점성도도 증가하였다(Fig. 5).

이것은 urea가 polymer에 대해 "denaturant"^{29, 30)}로 작용하여 분자간 비공유회합을 파괴하는 것과 반대되는 현상으로 urea가 dextran의 규칙적인 형성을 파괴시켜서 chain-entanglement를 증가시키거나 또는 비공유상호작용을 분열시키기 보다는 수소결합을 시켜서 net work형성을 촉진시키기 때문인 것으로 추측된다.

따라서 urea는 dextran에 대해 active-reagent임을 알아내었다.

또한 온도를 10°C~60°C범위로 변화시키면서 점성도를 측정된 결과 urea를 첨가시킨 dextran용액은 온도변화에 대해 거의 변화가 없음을 알아내었다.

결 론

덱스트란의 유동학적 성질은 분자량이 다른

세 가지 시료에 대해 넓은 농도범위에서 조사하였다.

매우 묽은용액에서 측정된 점성도로부터 intrinsic viscosity를 결정하였고 식 $[\eta] = K'M^\alpha$ 로부터 Mark-Houwink parameter를 추정하였으며 K' 와 α 를 다른 물질과 비교하였다.

Stockmayer-Fixman plot으로부터 dextran backbone의 intrinsic stiffness는 characteristic ratio (C_∞)로서 평가하였고, C_∞/m 은 0.082였다.

Mark-Houwink parameter와 C_∞ 의 값으로부터 dextran은 수용액 상태에서 flexible한 random coil polymer처럼 행동한다고 생각되었다.

점성도의 shear rate dependence로부터 dextran 용액은 pseudoplastic power law fluids임을 알았고 pH 7에서 점성도가 최대값을 나타냄을 관찰하였다.

Dextran용액은 온도상승에 따라 점성도가 지수함수적으로 감소하며 이것은 Arrhenius의 법칙에 잘 적용됨을 확인하였다.

정제한 dextran을 여러 농도의 urea에 용해시켜서 점성도를 측정된 결과 이로부터 urea는 dextran의 gel-formation을 촉진시키는 active-reagent임을 알았고 glycerol과 pyridine은 inactive reagent임을 알아내었다.

이상과 같은 결론으로부터 water-soluble dextran은 flexible coil구조를 가지며 용액이 충성상태일 때, 전해질을 첨가했을 때, urea를 용매로 사용했을 때 그 점도가 증가하며, Dextran T70은 온도에 민감함을 알아내었고 용매가 urea일 때는 온도변화에 대해 안정함을 알 수 있었다.

문 헌

- 1) Ramon L. Sidebotham. *Dextrans*, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem., 30, 371 (1984).
- 2) Allene Jeans, W.C. Haynes, C.A. Wilham, J.C. Rankin, E.H. Melvin, Marjorie J. Austin, J.E. Cluskey, B.E. Fiser, H.M. Tsuchiya and C.E. Rist *Characterization and Classification of Dextrans from Ninety-Six strains of Bacteria*, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5041 (1954).
- 3) Frank H. Stodola, E.S. Sharpe and H.J. Koepsell,

- The Preparation, Properties and Structure of the Disaccharide Leucrose*, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 5041 (1954).
- 4) Erwin R. Ruckel and Conrad Schuerch, *Chemical Synthesis of a Dextran Model, Poly- α -(1-6)-anhydro-D-glucopyranose*, Biopolymer, **5**, 515 (1967).
 - 5) Erwin R. Ruckel and Conrad Schuerch, *Preparation of High Polymers from 1,6-anhydro-2,3,4-tri-O-Substituted-D-Glucopyranose*, J. Amer. Chem. Soc., **31**, 2233 (1966).
 - 6) Allene Jeanes and C.A. Wilham, *Periodate Oxidation of Dextran*, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 2655 (1950).
 - 7) John C. Rankin and Allene Jeanes, *Evaluation of the Periodate Oxidation Method for Structural Analysis of Dextrans*, **76**, 4435 (1954).
 - 8) John W. Sloan, B.H. Alexander, R.L. Lohmar, I.A. Wolff and C.E. Rist, *Determination of Dextran Structure by Periodate Oxidation Techniques*, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4429 (1954).
 - 9) J.D. Moyer and H.S. Isbell, *Structural Analysis of Clinical Dextrans by periodate Oxidation and Isotope Dilution Techniques*, Anal. Chem., **29**, 1862 (1957).
 - 10) B.A. Lewis, M.J. St. Cyr, and F. Smith, *The Structure of Leuconostoc Mesenteroides Strain C. Dextran. II. Fragmentation Analysis*, J. Org. Chem., **33**, 3139 (1968).
 - 11) J.W. Van Cleve, W.C. Schaefer and C.E. Rist, *The Structure of NRRL B-512 Dextran. Methylation Studies*, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 4435 (1956).
 - 12) B.A. Lewis, M.J. Cyr, and F. Smith, *The Structure of Leuconostoc mesenteroides Strain C. Dextran. I. Methylation Analysis*, J. Org. Chem., **33**, 3136 (1968).
 - 13) Akira Misaki, Mitsuo Torri, Teruo Sawai and Irwin J. Glodstein *Structure of the Dextran of Leuconostoc mesenteroides B-1355*, Carbohydrate Research, **84**, 273 (1980).
 - 14) H.M. Tsuchiya, N.N. Hellman, H.J. Koepsell, J. Corman, C.S. Stringer, S.P. Rogovin, M.O. Bogard, F.R. Senti, G. Bryant, V.H. Feger, C.A. Hoffman and R.W. Jackson, *Factors Affecting Molecular Weight of Enzymatically Synthesized Dextran*, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2412 (1955).
 - 15) Charles E. Carraher, Jr., and James A. Moore, *Polymer Science and Technology* V.21 Plenum.
 - 16) E.R. Morris, A.N. Cutler, S.B. Ross-Murphy, D.A. Rees, *Concentration and shear rate dependence of Viscosity in random coil polysaccharide solutions*, Carbohydrate Polymers, **5** (1981).
 - 17) Barry N. Preston and Wayne D. Comper, *Diffusion of Dextran at Intermediate Concentrations*, J. Chem. Soc. Faraday Trans **1**, 1208 (1982).
 - 18) W.D. Comper and B.N. Preston, *The Approach of Mutual Diffusion Coefficients to Molecular Weight Independence in Semidilute Solutions of Polydisperse Dextran Fractions*, J. Phys. Chem., **90**, 128 (1986).
 - 19) A. Tecante and A. Lopez-Munguia C., *Rheological Characterization of Dextran-Enzymatic Synthesis Media*, J. Applied Polymer Science, **31**, 2337 (1986).
 - 20) Paul A. Sandford, Lan W. Cottrel and David J. Pettitt, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 56, No. 7, 879 (1984).
 - 21) Fred W. Billmeyer Jr., *Textbook of Polymer Science*, Wiley-Interscience a division of John Wiley and Sons Inc. (1971).
 - 22) Geoffrey Robinson, Simon B. Ross-Murphy and Edwin R. Morris. *Viscosity-Molecular Weight Relationships, Intrinsic Chain Flexibility, and Dynamic solution properties of Guar Galactomannan*, Carbohydrate Research, **107**, 17 (1982).
 - 23) *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, Pergamon Press (1985).
 - 24) Todaya kato, Toshihiro kamoto, Tadashi Tokuya and Akira Takahashi, *Solution Properties and Chain Flexibility of Pullulan in Aqueous solution*, Biopolymers, **21**, 1623 (1982).
 - 25) Katsuyoshi Nishinari, Naoto Shibuya, Keiji Kainuma. *Dielectric relaxation in solid dextran and pullulan*. Makromol. Chem., **186**, 433 (1985).
 - 26) Katsuyoshi Nishinari and Akihiro Tsutsumi, *Studies on Molecular Motion of Polysaccharides*

- in the Solid State by Broad-Line Nuclear Magnetic Resonance*, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, Vol. 22, 95 (1984).
- 27) Ronald Darby, *Viscoelastic Fluids*, Marcel Dekker Inc. (1976).
- 28) Meyer R. Rosen, *A Rheogram Template for Power Law Fluids; Technique for Characterizing the Rheological Properties of Emulsions*, J. Colloid Interface Science, 36 (1971).
- 29) Kenji Maekaji, *Peptization of the Gel of Konjac Mannan*, Agr. Biol. Chem., 37, 2433 (1973).
- 30) Frangou S.A., E.R. Morris, D.A. Rees, R.K. Richardson and S.B. Ross-Murphy, *Molecular Origin of Xanthan Solution Rheology; Effect of Urea on Chain Conformation and Interactions*, J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed. 20, 531 (1982).