

**ДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ
На-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

И. Е. Эльпинер, Н. И. Пышикина

Химические превращения, которым подвергаются под действием ультразвуковых волн природные макромолекулы и полимеры, преимущественно выражаются в их расщеплении на отдельные обломки, обладающие еще значительным молекулярным весом [1—2].

Однако, как будет показано, озвученные в водной среде макромолекулы не только расщепляются на отдельные обломки, но при определенных условиях (в присутствии водорода) увеличивают свой молекулярный вес почти в полтора раза.

Для исследования нами использован 5%-ный водный раствор На-карбоксиметилцеллюлозы, предварительно переосажденной спиртом.

Исследуемые растворы подвергали действию ультразвуковых волн в герметически закрытом сосуде. Частота ультразвуковых колебаний 740 кгц, интенсивность — 8 вт/см² излучающей поверхности. Озвучивание производили как в присутствии воздуха, так и в присутствии одного лишь водорода. До и после озвучивания вискозиметром Оствальда проверяли вязкость испытуемых растворов при постоянной температуре ($22 \pm 0,1^\circ$) и при различных концентрациях исследуемого раствора.

Для определения молекулярного веса этих макромолекул методом осмометрии использовался осмометр, описанный Шульцем и модифицированный Вагнером [3].

Результаты осмометрических измерений приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, при озвучивании водного раствора На-карбоксиметилцеллюлозы в присутствии воздуха наблюдается уменьшение молекулярного веса. Однако, если озвучивание производится в присутствии водорода, молекулярный вес увеличивается приблизительно в 1,6 раза.

Такие же результаты измерения молекулярных весов были получены при исследовании осмометрическим методом растворов На-карбоксиметилцеллюлозы, подвергшихся анализу до или после озвучивания.

Аналогичные данные нами получены при измерении (до и после озвучивания) молекулярного веса На-карбоксиметилцеллюлозы методом светорассеяния (рис. 1)¹.

Таблица 1

Молекулярный вес растворов На-карбоксиметилцеллюлозы, озвученных в присутствии воздуха и водорода

(Продолжительность озвучивания 180 мин.)

Название вещества	Присутствующий в растворе газ	Молекулярный вес
На-Карбоксиметилцеллюлоза	Воздух ¹	48 000
То же	"	20 000
" "	Водород	80 000
" "	Воздух	20 000
То же после анализа	Водород	80 000

¹ Неозвученный раствор.

¹ Измерения по определению молекулярных весов методом светорассеяния проведены в Институте элементоорганических соединений АН СССР при непосредственном участии С. А. Павловой, за что выражаем ей свою благодарность.

Как видно на этом рисунке, и при данном методе исследования молекулярный вес уменьшается почти в 2 раза при озвучивании изучаемых растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы в воздухе, а в присутствии водорода молекулярный вес увеличивается приблизительно в 1,5–1,6 раза.

Своеобразные результаты получены нами при определении вязкости растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы, озвученных в присутствии воздуха и водорода (рис. 2). Как видно на этом рисунке, озвучивание растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы в присутствии воздуха приводит к определенному снижению вязкости. Но совершенно неожиданным оказалось, что при озвучивании растворов названных веществ в присутствии водорода также имеет место снижение вязкости. Более того, вязкость водных растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы, озвученных при предварительном их насыщении водородом, снижается более резко, чем вязкость этих растворов, облученных ультразвуковыми волнами в присутствии воздуха. При этом, как было показано, наблюдалось увеличение молекулярного веса исследуемых макромолекулярных структур. Снижение вязкости растворов, как известно, может быть обусловлено уменьшением асимметрии молекул [4]. Можно высказать предположение, что возникающие молекулярные обломки под действием ультразвуковых волн в присутствии водорода взаимодействуют между собой или с уцелевшими молекулами, образуя макромолекулы с большим молекулярным весом, но с меньшим отношением главных осей молекулы. Что касается наблюдающегося снижения вязкости при озвучивании растворов в присутствии воздуха, то это явление может быть понято с точки зрения представлений, развиваемых Каргиним, Слонимским и Соголовой в области механохимии полимеров [5, 6]. По-видимому, кислород ингибитирует макрорадикалы, образующиеся под действием ультразвуковых волн, что сопровождается уменьшением молекулярного веса и падением вязкости раствора.

Рис. 1. Концентрационная зависимость рассеяния света для водного раствора Na-карбоксиметилцеллюлозы

а—Na-карбоксиметилцеллюлоза, озвученная 3 часа в присутствии воздуха; б—то же в присутствии H₂; в—неозвученная целлюлоза

существии водорода взаимодействуют между собой или с уцелевшими молекулами, образуя макромолекулы с большим молекулярным весом, но с меньшим отношением главных осей молекулы. Что касается наблюдающегося снижения вязкости при озвучивании растворов в присутствии воздуха, то это явление может быть понято с точки зрения представлений, развиваемых Каргиним, Слонимским и Соголовой в области механохимии полимеров [5, 6]. По-видимому, кислород ингибирует макрорадикалы, образующиеся под действием ультразвуковых волн, что сопровождается уменьшением молекулярного веса и падением вязкости раствора.

Характерными также являются данные, полученные при изучении скорости распространения ультразвуковых волн в озвученных растворах Na-карбоксиметилцеллюлозы.

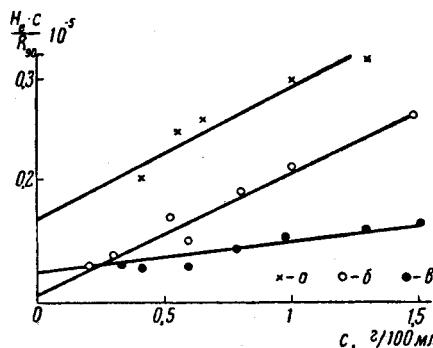
Скорость распространения ультразвуковых волн измеряли при помощи ультразвукового интерферометра, описанного Величкиной и Фабелинским [7] и несколько модифицированного нами [8].

Как видно из рис. 3, в случае озвучивания 5%-ных водных растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы в присутствии воздуха, где явно выражен процесс деполимеризации, имеет место повышение скорости ультразвука (от 1526 до 1543 м/сек, продолжительность озвучивания — 3 часа).

При озвучивании указанных растворов в течение 3 час. в присутствии водорода, наоборот, имеет место уменьшение скорости ультразвука от 1526 до 1517 м/сек.

Возникает вопрос, не оказывает ли влияние на скорость распространения ультразвука форма макромолекул.

С изменением формы макромолекул, по-видимому, должны наблюдаться сдвиги в степени гидратации исследуемого вещества. Действительно, в случаях озвучивания в присутствии водорода имеет место уменьшение гидратации исследуемого вещества, а в воздухе, наоборот, увеличение гидратации.



Гидратация была рассчитана по формуле Пасынского [9], которая выведена при допущении, что молекулы исследуемого вещества являются несжимаемыми

$$h = \frac{(1 - \beta / \beta_0)(100 - g)}{g},$$

h — гидратация в граммах воды на грамм вещества, β и β_0 , соответствен-

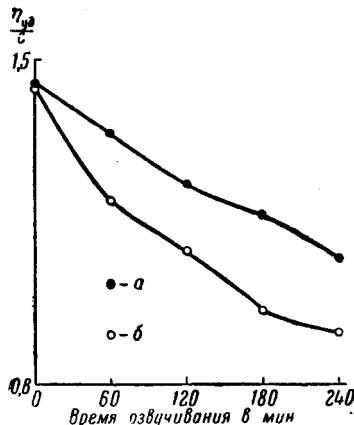


Рис. 2. Вязкость растворов Na-карбоксиметилцеллюозы в зависимости от времени озвучивания и природы присутствующего газа:

a — воздух; b — водород

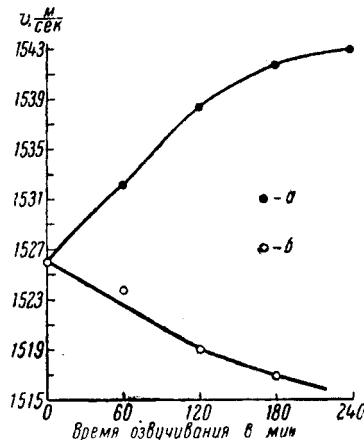


Рис. 3. Зависимость скорости ультразвука в Na-карбоксиметилцеллюозе от продолжительности озвучивания и от присутствующего газа:

a — воздух; b — водород

но, сжимаемость раствора и растворителя, вычисленная по скорости распространения ультразвука и плотности раствора и растворителя:

$$\beta = \frac{1}{pc^2},$$

где c — скорость ультразвука; ρ — плотность исследуемого раствора; g — весовая концентрация исследуемого вещества.

Данные о зависимости гидратации от времени озвучивания и присутствующего газа приводятся в табл. 2.

Анализ полученных данных приводит к представлениям, что характер химических превращений, которым подвергаются природные макромолекулы в водной среде под действием ультразвуковых волн, в значительной степени зависит от природы газа, присутствующего в озвучиваемом растворе.

При этом есть основание думать, что ультразвуковые химические воздействия на макромолекулы обусловлены преимущественно механическими силами, возникающими в связи с явлением кавитации [10—12]. Но наряду с этим в случае водного растворителя, очевидно, в реакциях принимают участие активированные в кавитационной полости молекулы воды и газы, сюда диффундирующие [10, 12]. Этим, по-видимому, объясняется описанное в данном сообщении своеобразное поведение природных макромолекул в зависимости от присутствующего кислорода или водорода в озвучиваемой водной среде.

Таблица 2

Зависимость процесса гидратации макромолекул от природы присутствующего газа в озвучиваемых 5%-ных водных растворах Na-карбоксиметилцеллюозы

Время озвучивания, мин.	Присутствующий газ	Гидратация, $\text{gH}_2\text{O/g}$ вещ.
0	Воздух	1,17
60	То же	1,31
120	» »	1,44
180	» »	1,54
60	Водород	1,123
120	То же	1,026
180	» »	0,978

Выводы

1. Под действием ультразвуковых волн (частота 740 кгц, интенсивность 8 вт/см²) 5%-ные водные растворы Na-карбоксиметилцеллюлозы подвергаются различным химическим превращениям, характер которых зависит от природы присутствующего газа (кислород, водород).

2. В присутствии кислорода в озвучиваемом растворе названного полимера отмечается уменьшение вязкости, падение молекулярного веса этого соединения и увеличение гидратации (молекулярный вес определяли методом осмотического давления и по светорассеянию; гидратацию вычисляли по данным скорости распространения ультразвука в жидкости). Анализ полученных данных показывает, что под действием ультразвука происходит деструкция Na-карбоксиметилцеллюлозы. При этом молекулярный вес этого полимера снижается приблизительно в 2 раза.

3. В присутствии водорода в озвучиваемом растворе, как правило, отмечалось увеличение молекулярного веса Na-карбоксиметилцеллюлозы и уменьшение явления гидратации. Что касается вязкости раствора, то она не только не увеличивалась, но, наоборот, резко снижалась. Последнее свидетельствует о том, что в присутствии в озвучиваемом растворе водорода, наряду с увеличением молекулярного веса, имеет место уменьшение асимметрии молекул исследуемого вещества.

4. Описываемые явления, касающиеся действия ультразвуковых волн на водные растворы Na-карбоксиметилцеллюлозы, рассматриваются под углом зрения существующих представлений в современной механохимии.

Институт биологической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 X 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schmid, O. Rommel, Z. Electrochem., 45, 659, 1939.
2. A. Henglein, Makromol. Chem., 18/19, 37, 1956.
3. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1949.
4. Н. Н. Weberg, H. Rortzehl, Advanc. Protein Chem., 7, 161, 1952.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 31, 1328, 1957.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Докл. АН СССР, 105, 751, 1955.
7. Т. С. Величкина, И. Л. Фабелинский. Докл. АН СССР, 75, 177, 1950.
8. И. Е. Эльпинер, Н. И. Пышкина, Биофизика, 4, 129, 1959.
9. А. Г. Пасынский, Ж. физ. химии, 11, 607, 1938.
10. И. Е. Эльпинер, Акустический журнал, 4, 133, 1959.
11. И. Е. Эльпинер, Г. А. Деборин, О. М. Зорина, Докл. АН СССР, 121, 138, 1958.
12. И. Е. Эльпинер, Г. А. Деборин, О. М. Зорина. Биохимия, 24, 817, 1959.

THE ACTION OF ULTRASONIC WAVES ON AQUEOUS SOLUTIONS OF Na-CARBOXYMETHYLCELLULOSE

I. E. Elpiner, N. I. Pyshkina

Summary

In the present study it has been shown that under the action of ultrasonic waves Na-carboxymethylcellulose in aqueous solution undergoes various chemical changes. The type of change depends upon the nature of the gas present in the irradiated solution. In the presence of oxygen the polymer was found to yield stable degradation products. In such cases the viscosity of the irradiated solution and molecular weight of the polymer were observed to decrease and the hydration of the latter to increase. Other changes occur on irradiation of the solution in the presence of hydrogen, in general increase in molecular weight and decrease in hydration being found to take place. At the same time there is a fall instead of rise in solution viscosity. This indicates that increase in the molecular weight of Na-carboxymethylcellulose in the presence of hydrogen is accompanied by a decrease in asymmetry of the molecule.

The phenomena observed are discussed in terms of mechano-chemical conceptions.