

**О ДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН НА СИНТЕТИЧЕСКИЕ
ПОЛИМЕРЫ (АНИД Г-669)**

И. Е. Эльпинер, Н. И. Пышкина

Макромолекулярные соединения в поле ультразвуковых волн подвергаются процессам деполимеризации. Процесс этот имеет место как в полярных, так и в неполярных растворителях [1—3]. Считается установленным, что деполимеризующий эффект ультразвуковых волн обусловлен механическими силами, вызванными кавитационными явлениями, возникающими в озвучиваемой жидкой среде. Однако химические превращения полимерных молекул значительно усложняются, если их облучение ультразвуковыми волнами осуществляется в водной среде [4—5]. Есть основание думать, что в кавитационных полостях, образующихся в водных растворах, возникают большие электрические напряжения [6]. Возникающие электрические напряжения обуславливают ионизацию или активизацию молекул воды, диффундирующих в кавитационную полость [7, 8]. Активированные частицы воды распадаются на валентно-ненасыщенные, весьма реакционноспособные атомарный водород и свободный радикал гидроксила ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$).

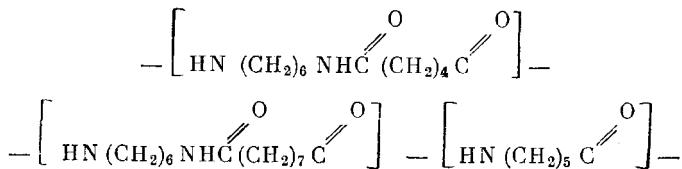
Активируются или ионизируются в кавитационной полости также газы, которыми насыщены озвучиваемые водные растворы [9].

По существующим представлениям разрыв полимерной цепи с образованием макромолекулярного радикала преимущественно происходит в результате действия механических сил, возникающих при спадении (аннигиляции) кавитационной полости. Образующиеся макромолекулярные радикалы инактивируются, если в озвучиваемом растворе присутствуют вещества, способные взаимодействовать с ними. К таким веществам, например, относится молекулярный кислород или йод. В водных же растворах с макромолекулярными радикалами также могут взаимодействовать продукты ультразвукового расщепления молекул воды или различные газы, активированные в кавитационной полости. Последние, в свою очередь, могут обусловить окисление или восстановление боковых или концевых групп полимерной цепи, что может привести, в зависимости от природы газа, к разным химическим превращениям полимера, озвучиваемого в водной среде. Об этом свидетельствует приводимый экспериментальный материал.

**Экспериментальная часть и обсуждение полученных
результатов**

Объектом нашего исследования служил смешанный, растворимый в этаноле полианид — анид Г-669, являющийся продуктом поликонденсации гексаметилендиамина с адипиновой и азелайновой кислотами и

каапролактамом:



в соотношении 1 : 1 : 2.

Спиртовые растворы анида Г-669 подвергали озвучиванию в герметически закрытых стеклянных сосудах, которые для этой цели погружали в так называемый ультразвуковой фонтан. Частота использованного ультразвука составляла 740 кгц, а его интенсивность равнялась 15 вт/см² излучающей поверхности. В качестве излучателя ультразвуковых волн служила пьезокварцевая пластинка.

Как видно на рис. 1, пьезокварцевая пластинка, к которой подводилось электрическое переменное напряжение, помещалась на дне водяной ванны. При этом кварцодержатель был устроен таким образом, что вся ультразвуковая энергия, генерируемая излучателем, направлялась в воду, которая находилась в ванне. В эту ванну погружали металлический змеевик, по которому протекала водопроводная вода, что обеспечивало охлаждение содержимого озвучиваемых сосудов.

До и после озвучивания вискозиметром Оствальда измеряли характеристическую вязкость исследуемых спиртовых растворов анида Г-669. Молекулярный вес названного полимера определяли методом светорассеяния. Кроме того, до и после озвучивания измеряли скорость распространения ультразвука в растворах анида Г-669, что позволило рассчитать сжимаемость молекул этого полимера.

Для измерения скорости распространения ультразвука в растворе применялся несколько модифицированный нами интерферометр, предложенный Величкиной и Фабелинским [10], см. так же [11]. Как видно на приводимой схеме (рис. 2), напряжение от генератора стандарт-сигналов ГСС-6 подавалось через двухкаскадный усилитель на излучающий кварц. Ультразвуковые волны, пропедшие через стеклянные стержни и исследуемую жидкость, поступали на приемный кварц, напряжение с которого подавалось на трехкаскадный усилитель с коэффициентом усиления $\sim 6 \cdot 10^4$. Регистрация прошедшей волны производилась на осциллографе, развертка которого запускалась от сигнала, подаваемого на излучающий кварц.

Исследуемый раствор помещался в зазоре между двумя стеклянными стержнями. Толщина зазора между стержнями (или точнее толщина слоя раствора между ними) менялась путем перемещения верхнего стержня и измерялась при помощи микронного индикатора с точностью до 5 μ . При изменении толщины слоя исследуемого раствора в нем периодически (при целом числе полуволн) устанавливается система стоячих волн, которая отмечается появлением максимума на осциллограмме. Обычно измеряется число максимумов, пройденных при определенном изменении толщины слоя жидкости d , что делает возможным определение средней длины полуволны $\lambda = d/n$. Отсюда, зная частоту ультразву-

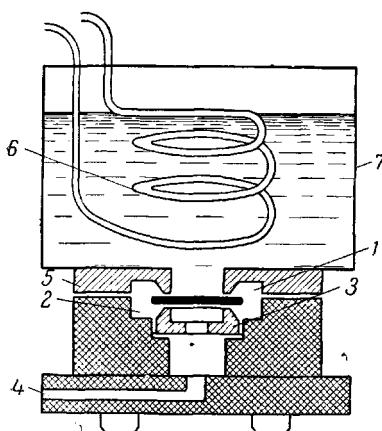


Рис. 1. Кварцодержатель и ванна для озвучивания

1 — кварц; 2 — масло; 3 — высокочастотный электрод; 4 — ввод высокой частоты; 5 — верхняя крышка кварцодержателя; 6 — змеевик; 7 — ванна для озвучивания

ковых колебаний, можно вычислить скорость их распространения в жидкости: $V = 2(d/n)v$. Частота ультразвуковых колебаний во время измерения не менялась; она равнялась 790 кгц.

Частоту генератора проверяли при помощи гетеродинного волномера. Средняя точность измерений составляла $\pm 0,05\%$. Для того, чтобы измерения скорости ультразвука производились при заданной температуре, изучаемый раствор помещали в муфту с двойными стеклянными стенами (рис. 3), между которыми пропускали воду из ультратермостата.

Исследованный нами анид Г-669 подвергался действию ультразвуковых волн как в растворе этанола, так и в смеси этанола и воды. Озвучивание производилось в присутствии различных газов: воздуха, водорода, гелия и аргона. Продолжительность озвучивания от 1 до 3 час.

Оказалось, что анид Г-669, озвученный в чистом спиртовом растворе (этиловый спирт — 96°), не подвергается каким бы то ни было изменениям, если судить на основании данных измерений характеристической вязкости и определений молекулярного веса (по светорассеянию) и скорости распространения ультразвука. Изменений в этом отношении не было обнаружено независимо от того, насыщался ли предварительно озвучиваемый раствор воздухом, водородом, гелием или аргоном.

Последнее находит свое объяснение в том, что деполимеризующее действие ультразвука зависит от степени полимеризации или величины молекулярного веса озвучиваемого полимера. По данным Шмидта, Хайнглейна [1, 2] и других исследователей, предельным в этом смысле является молекулярный вес, равный 25 000—30 000. Исходный молекулярный вес использованного нами полимера — анида Г-669 — составляет

27 500. Как известно, полимеры указанного молекулярного веса не подвергаются деполимеризующему действию ультразвука, если озвучивание производится в полярных или неполярных органических растворителях. Это означает, что такого рода полимеры не расщепляются механическими силами, возникающими в результате аннигиляции кавитационных пузырьков.

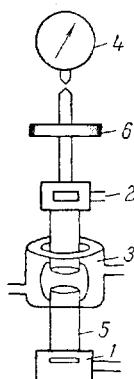


Рис. 3. Схема интерферометра:
1 — кварц-излучатель; 2 — кварц-приемник; 3 — муфта; 4 — микронный индикатор; 5 — стеклянный стержень; 6 — микрометрический винт

Однако как показали наши исследования, закономерным, строго воспроизводимым изменениям подвергается анид Г-669 в том случае, когда его облучение ультразвуковыми волнами осуществляется в смеси воды и этанола (1 : 3). При таком соотношении названных растворителей анид Г-669 остается еще в растворенном состоянии.

Как видно из табл. 1, характеристическая вязкость анида Г-669, растворенного в смеси воды и этанола, значительно снижается, если озвучивание данного раствора производится в присутствии водорода. В присутствии других исследованных газов характеристическая вязкость озвученного полимера не претерпевает изменений.

Из этой же таблицы и рис. 4 видно, что только в присутствии водорода происходит изменение величины молекулярного веса исследуемого

нами полимера. Величина эта увеличивается в 3—4 раза в зависимости от продолжительности озвучивания. Паряду с этим отмечалось также снижение скорости распространения ультразвука в озвучиваемом в присутствии водорода растворе анида Г-669.

Таблица 1

**Характеристическая вязкость, мол. вес анида Г-669 и скорость распространения ультразвука в его растворах
(концентрация 1%)**

Наименование присутствующего газа	Продолжительность озвучивания, мин.	Вязкость, $\eta_{уд}/с$	Молекулярный вес	Скорость ультразвука, м/сек
Воздух	0	0,556	27 500	1456,8
То же	120	0,550	27 500	1457,3
Водород	120	0,400	82 000	1448,3
То же	180	0,390	136 000	1434,0
Гелий	120	0,558	27 600	1455,0
Аргон	120	0,550	28 000	1457,2

Итак, в присутствии воды и водорода происходит в поле ультразвука не только увеличение молекулярного веса анида Г-669, но и уменьшение вязкости озвучиваемого раствора. Иными словами, при указанных условиях укрупнение озвучиваемой молекулы сопровождается, по-видимому, разветвлением последней.

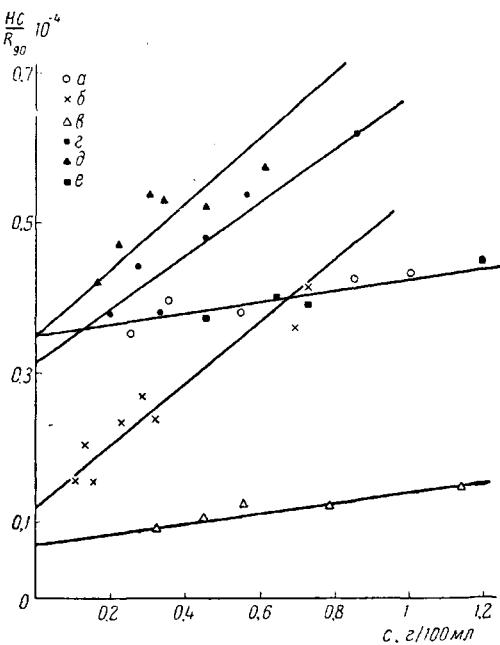


Рис. 4. Концентрационная зависимость расеяния света для анида Г-669:

а — воздух 2 часа; б — водород 2 часа; в — водород 3 часа; г — аргон 2 часа; д — гелий 2 часа;
е — неозвученный анид Г-669

Разветвление макромолекулы анида Г-669 под действием ионизирующего излучения наблюдали Павлова, Рафиков и Цетлин [12].

Об увеличении разветвленности озвученного анида Г-669 свидетельствуют произведенные нами вычисления сжимаемости молекул анида Г-669. На основании полученных данных о скорости распространения

ультразвука в соответствующих растворах сжимаемость макромолекул была вычислена по формуле, предложенной Хио [13, 14]. Приводим краткий вывод этой формулы.

Если M грамм вещества растворено в V_0 см³ растворителя, то некоторая часть растворителя, например v'_0 см³, будет связана веществом и ската до v'_2 см³. В результате объем раствора будет V' см³

$$V' = V'_0 + V'_1 + v'_2 - v'_0,$$

где $V_1 = M/d_1$ есть объем вещества в V' см³ раствора; d_1 — действительная плотность вещества в растворе.

Продифференцировав по давлению P и учитывая, что

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP},$$

получим для 1 см³ раствора $\beta = V_0\beta_0 + V_1\beta_1 + v_2\beta_2 - v_0\beta_0$, где β, β_0, β_1 и β_2 соответственно адиабатическая сжимаемость раствора, растворителя, вещества и связанной воды

$$V_1 = \frac{V'_1}{V'}; \quad V_0 = \frac{V'_0}{V'}; \quad v_2 = \frac{v'_2}{V'}; \quad v_0 = \frac{v'_0}{V'},$$

так как существует отношение для V_0 , равное

$$V_0 = \frac{d - c}{d_0}$$

(где V_0 — кажущийся удельный объем растворителя; d — плотность раствора; c — концентрация вещества в г/см³ раствора; d_0 — плотность растворителя), то получаем

$$\Delta \equiv \frac{\beta}{\beta_0} - V_0 = \frac{V_1\beta_1}{\beta_0} - \left(v_0 - \frac{v_2\beta_2}{\beta_0} \right).$$

Из расчета на 1 г вещества

$$\frac{\Delta}{c} \equiv \frac{\beta/\beta_0 - V_0}{c} = \frac{\beta_1}{\beta_0} \cdot \frac{1}{d_1} - \frac{v_0 - (v_2\beta_2/\beta_0)}{c}$$

Δ/c можно определить экспериментально. Первый член правой части уравнения появился благодаря сжимаемости частиц вещества, а второй — благодаря гидратации.

При добавлении осаждающего агента второй член, связанный с гидратацией, уменьшается. Сжимаемость растворителя β_0 , который в данном случае представляет смесь этанола и воды в различных пропорциях, изменяется с изменением концентрации этанола.

Для того чтобы учесть этот эффект, обе части уравнения умножаются на β_0/β_w . Тогда получаем

$$K = \frac{\Delta}{c} \cdot \frac{\beta_0}{\beta_w} = \frac{\beta_1}{\beta_w} \cdot \frac{1}{d_1} - \left(\frac{v_0\beta_0}{\beta_w} - \frac{v_2\beta_2}{\beta_w} \right) / c,$$

где β_w — сжимаемость чистой воды = $45 \cdot 10^{-12}$ 1/бар.

Если предположить, что гидратация исчезает в точке осаждения, то β_1 — сжимаемость частиц вещества определяется из формулы

$$\frac{\Delta}{c} \cdot \frac{\beta_0}{\beta_w} = \frac{\beta_1}{\beta_w} \cdot \frac{1}{d_1},$$

где все величины могут быть определены экспериментально.

Этим уравнением мы воспользовались для расчета сжимаемости молекул анида Г-669 до и после озвучивания. Экспериментально определя-

лась скорость распространения ультразвука и плотность исследуемых растворов. Все эти данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сжимаемость молекул анида Г-669

	Скорость ультразвука, м/сек,	Плотность, г/мл	Сжимаемость 1/бар	Сжимаемость молекул вещества, β_1 1/бар
Неозвученный раствор	1481	0,915	$4,982 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-12}$
Раствор озвучен в присутствии водорода, 2 часа	1478	0,915	$4,999 \cdot 10^{-11}$	$15 \cdot 10^{-12}$
Растворитель—65%-ный спирт	1476	0,910	$5,044 \cdot 10^{-11}$	—

Как видно из табл. 2, сжимаемость макромолекул до озвучивания составляет $3,3 \cdot 10^{-12}$ 1/бар, а сжимаемость макромолекул после озвучивания в присутствии водорода составляет $15 \cdot 10^{-12}$ 1/бар, т. е. увеличивается в 5 раз. Последнее, по-видимому, указывает на увеличение разветвленности озвучиваемого полимера.

Каков же механизм укрупнения (поликонденсации) анида Г-669 в поле ультразвуковых волн? Можно лишь высказать предположение, что в этом процессе участвуют вызванные ультразвуком продукты распада ионизированных частиц воды и активированные молекулы водорода. Появление активированных молекул водорода может обусловить восстановление некоторых боковых групп анида Г-669, что будет способствовать процессам поликонденсации по боковым связям, чем определяется, по-видимому, усиление разветвленности укрупненного полимера. Однако если озвучивание анида Г-669 производится в присутствии кислорода, обусловливающего обычно окисление боковых или концевых групп, то, по-видимому, исключаются условия, способствующие возникновению процесса поликонденсации.

Дальнейшие исследования проводятся в указанном направлении.

Выводы

1. Полимер-анид Г-669 (мол. вес 27 500), растворенный в 96° этаноле, не подвергается деполимеризующему действию ультразвуковых волн независимо от того, каким газом был насыщен исследуемый раствор (воздух, водород, гелий и аргон).

2. Деполимеризация названного полимера не наступала и в тех случаях, когда озвучивание анида Г-669 производилось в смеси спирта и воды (3 : 1) в присутствии воздуха, гелия и аргона.

Однако при озвучивании указанного раствора в присутствии водорода молекулярный вес, измеренный методом светорассеяния, увеличивался в кратное число раз.

3. Вызванное ультразвуковыми волнами увеличение молекулярного веса анида Г-669, растворенного в смеси этанола и воды, не сопровождалось увеличением вязкости раствора. Наоборот, в указанных случаях наблюдалось уменьшение характеристической вязкости исследуемого полимера. Последнее указывает на увеличение разветвленности озвученных макромолекул.

4. Данные по измерениям скорости распространения ультразвуковых волн позволили вычислить сжимаемость молекул исследуемого полимера. Оказалось, что сжимаемость анида Г-669, растворенного в смеси спирта и воды (3 : 1), увеличивается в результате озвучивания раствора в присут-

ствии водорода. Последнее, по-видимому, указывает также на увеличение разветвленности озвучиваемого полимера.

5. В работе высказывается предположение, что указанные химические превращения анида Г-669 обусловлены активацией водорода и молекул воды, наступающей в поле ультразвуковых волн.

За исключительное внимание, помощь и ценные советы в процессе проведения настоящего исследования выражаем благодарность С. Р. Рафикову и С. А. Павловой.

Институт биологической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schmid, Z. phys. Chem., **186A**, 113, 1940.
2. A. Henglein, Makromol. Chem., **15**, 188, 1955.
3. И. Е. Эльпинер, Усп. химии, **1**, 5, 1960.
4. А. А. Берлин, Б. С. Эльцефон, Хим. наука и пром-сть., **2**, 667, 1957.
5. И. Е. Эльпинер, Н. И. Пышкина, Высокомолек. соед., **2**, 243, 1960.
6. Я. И. Френкель, Ж. физ. химии, **14**, 305, 1940.
7. R. O. Prudhomme, P. Gravarg, Bull. Soc. Chim. Biol., **29**, 122, 1947.
8. И. Е. Эльпинер, Акуст. ж., **2**, 5, 1959.
9. И. Е. Эльпинер, А. В. Сокольская, Докл. АН СССР, **119**, 1180, 1958.
10. Т. С. Величкина, Н. Л. Фабелинский, Докл. АН СССР, **75**, 177, 1950.
11. И. Е. Эльпинер, Н. И. Пышкина, Биофизика, **4**, 129, 1959.
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, **123**, 127, 1958.
13. Hazime Shio, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 4980, 1955.
14. Hazime Shio, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 70, 1958.

THE ACTION OF ULTRASONIC WAVES ON SYNTHETIC POLYMERS (ANID G-669)

J. E. Elpiner, N. I. Pyshkina

Summary

The polyamide anid G-669 in pure ethanol does not undergo depolymerization by ultrasonic waves, whatever the gas used for saturating the irradiated solutions (air, hydrogen, helium or argon). The same holds true for the polymer dissolved in a mixture of ethanol and water (3 : 1) in the case of air, helium or argon. On irradiation in the presence of hydrogen the molecular weight of the polymer increases, whereas the intrinsic viscosity falls, pointing out to increased branching of the irradiated molecules. In the presence of hydrogen, compressibility of anid G-669 molecules dissolved in ethanol:water mixture of 3 : 1 ratio, as calculated from data on the velocity of ultrasonic waves in the given liquid, increases. This also is evidence of the branching of anid G-669 irradiated in the presence of hydrogen. It has been suggested that these changes are due to activation of the hydrogen and water molecules taking place in the ultrasonic field.