

678. 86. 185

ДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН
НА ПОЛИФОСФАТЫ

Ф. И. Брагинская, И. Е. Эльпинер

В предыдущих сообщениях [1—3] было показано, что разветвленные полимеры (крахмал, белки и др.) подвергаются в поле ультразвуковых волн необратимым химическим превращениям. Характер этих превращений зависит от природы газа, которым насыщается озвучиваемый водный раствор указанных полимеров. В присутствии кислорода наблюдающаяся деструкция макромолекул, вызванная, по-видимому, механическими силами, которые возникают в результате спадения кавитации, сопровождается образованием стабильных полимерных осколков. Так, в случае белка, экспериментально установлено, что во время озвучивания молекулы кислорода взаимодействуют с белковыми осколками, предварительно образуя долгоживущие перекисные белковые радикалы [4].

Иные изменения обнаружены при воздействии ультразвуковыми волнами на насыщенные водородом водные растворы разветвленных полимеров.

В присутствии водорода имеет место взаимодействие макромолекулярных радикалов между собой или с уцелевшими макромолекулами. Последнее сопровождается увеличением молекулярного веса и уменьшением соотношения осей асимметрии макромолекул, подвергающихся укрупнению. Такие изменения могут быть вызваны активированием в химическом отношении конечных или боковых групп разветвленной макромолекулы, что является следствием появления химически активных продуктов в озвучиваемой водной среде (H , OH , HO_2 и др.).

В настоящем сообщении приводятся данные, показывающие, что линейные макромолекулы, растворимые также в воде, несколько отличаются по своему поведению в поле ультразвуковых волн от разветвленных полимеров.

Предметом наших исследований служили водные растворы полифосфатов $(\text{NaPO}_3)_n$. Исследуемые полифосфаты подвергали озвучиванию при частоте ультразвука 800 кгц и интенсивности 20 ет/см² излучающей поверхности. Озвучивание водного раствора полимера производили в присутствии различных газов (активных и инертных).

Продолжительность озвучивания 5 час.

Молекулярный вес использованных нами полифосфатов составлял 25 000 и 33 000. Молекулярный вес определяли по данным характеристической вязкости $[\eta]$ полифосфата в растворе 10%-ного тетраметиламмония бромида, согласно формуле Вазера [5]:

$$M = \frac{[\eta] - 0,085}{1,25 \cdot 10^{-5}}.$$

Результаты экспериментальных данных о зависимости молекулярного веса полифосфата от природы газа, присутствующего в озвучиваемом водном растворе данного полимера, приведены ниже (концентрация полифосфата — 0,5%; продолжительность озвучивания — 5 час.).

До озвучивания	33000	25000
После озвучивания		
в присутствии: O ₂	14000	15000
H ₂	21000	19000
N ₂	20000	—
He	27000	—
Ar	30000	25000

Как видно из приведенных данных, наиболее заметное снижение молекулярного веса полифосфата наблюдалось при озвучивании этого полимера в водном растворе, насыщенном воздухом. Деструкция полифосфата

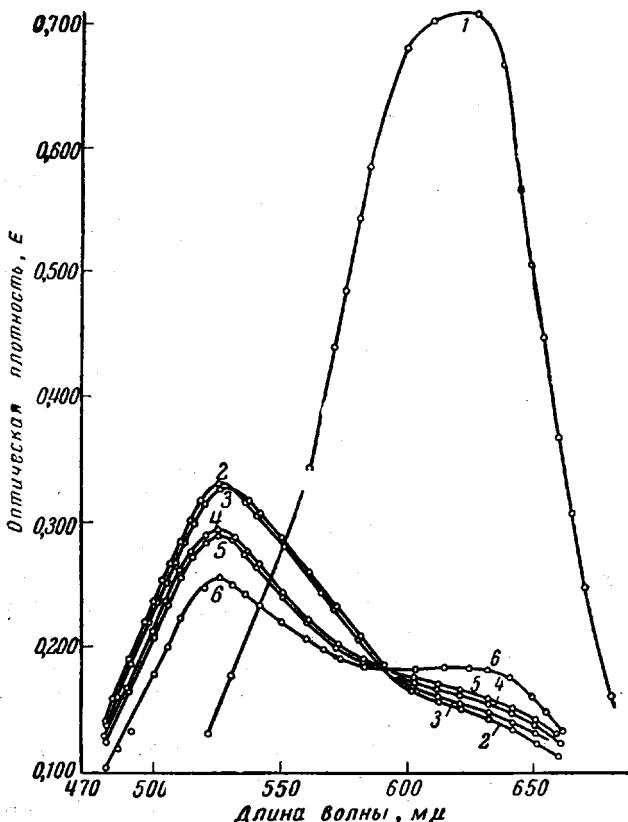


Рис. 1. Спектрофотометрические кривые водных растворов толуидинового голубого:

1 — в отсутствие полифосфата; 2 — в присутствии неозвученного полифосфата; 3, 4, 5, 6 — в присутствии полифосфата, озвученного в аргоне (3), в азоте (4), в водороде (5), в воздухе (6). Спектрофотометрию растворов проводили в присутствии 0,08 н. CH₃COOH. Концентрация в пробах: красителя — 0,012 мг/мл; полифосфата 0,008 мг/мл

имела место и в случае озвучивания раствора в присутствии водорода; незначительное падение молекулярного веса обнаруживалось в присутствии гелия. Отсутствовал этот эффект в атмосфере аргона.

Аналогичные результаты, касающиеся молекулярного веса озвучиваемых полифосфатов, нами получены при применении и другого метода исследования. Известно, что полифосфаты обладают свойством давать метахроматическую реакцию с толуидиновым голубым. Последняя выражается в том, что в присутствии полифосфата максимум поглощения света толуидиновым голубым, обычно наблюдающийся при 630 м μ , сдвигается в сторону более коротких волн на 100 м μ , т. е. до 530 м μ . При этом оптическая плотность при максимуме 530 м μ значительно снижается. Снижение оптической плотности зависит от молекулярного веса присутствующего полифосфата [6].

Как видно на рис. 1, величина максимума оптической плотности при 525 м μ снижается в присутствии озвученного полифосфата. При этом снижение максимума более выражено при прибавлении к красителю полифосфата, озвученного в водном растворе, насыщенном кислородом. Меньшие

значения максимума наблюдаются при наличии в растворе полимера, озвученного в присутствии водорода и азота. Не оказывает влияния на величину этого максимума полифосфат, озвученный в присутствии аргона.

Важно отметить, что в тех случаях, когда наблюдается снижение максимума оптической плотности при 525 мкм , имеет место увеличение экстинкции в диапазоне светового спектра, характерном для растворов толуидинового голубого в отсутствие полифосфата.

Итак, под действием ультразвуковых волн молекулярный вес полифосфата со степенями полимеризации $n = 325$ и $n = 245$ уменьшается, если озвучивание производится в водном растворе, насыщенном кислородом или водородом. При указанных условиях озвучивания в воздухе молекулярный вес $(\text{NaPO}_3)_n$ с $n = 325$ уменьшается в 2,35 раза, а молекулярный вес $(\text{NaPO}_3)_n$ с $n = 245$ — в 1,66 раза. Иными словами, намечается определенный предел степени полимеризации, при котором дальнейшая деструкция полимера в поле ультразвуковых волн не наблюдается, что соответствует сообщениям Шмита [7]. Однако образующиеся молекулярные обломки полифосфата остаются еще значительными, так как в этих случаях озвученный полифосфат не терял способности к метахромазии (метахроматической окраски не дают относительно низкомолекулярные полифосфаты — три-тетрафосфат) [6].

Об этом также свидетельствуют проведенный нами химический анализ озвученных растворов. В этих растворах по методу Фиске — Субароу не обнаруживался ортофосфат.

Есть основание думать, что образующиеся полимерные радикалы полифосфата в присутствии кислорода в водной среде стабилизируются, так же как и разветвленные макромолекулы, в результате появления побочных продуктов в озвучиваемой воде. О возможном появлении побочных продуктов в результате расщепления молекул воды в кавитационной полости или вследствие возбуждения в ней присутствующих газов свидетельствуют следующие наблюдения.

Оказалось, что pH водного раствора полифосфата значительно снижается, если его озвучивание осуществляется в присутствии кислорода воздуха. Озвучивание в присутствии водорода и гелия почти не приводит к сдвигу pH в кислую сторону (таблица).

Изменение pH водных растворов полифосфата в зависимости от продолжительности озвучивания и от природы присутствующего газа*

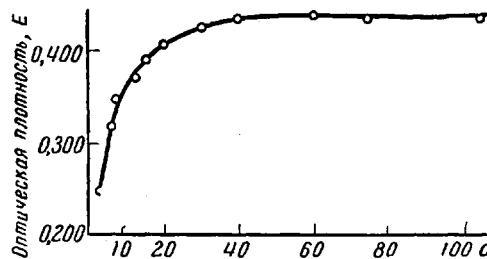
Состав раствора	pH раствора полифосфата					
	до озвучивания	продолжительность озвучивания, мин.	после озвучивания в присутствии:			
0,5%-ный полифосфат (мол. вес — 33 000)			O ₂	H ₂	He	
5,76	30	4,66	—	—		
	40	4,40	—	—		
	То же (мол. вес — 25 000)		300	2,50	5,30	5,70
			300	2,70	5,80	6,0

* pH раствора определяли при помощи стеклянного электрода.

Это означает, что не обнаруживается корреляции между характером химических процессов, возникающих в озвучиваемом растворителе, и скоростью деструкции линейного полимера — полифосфата. Этим отличается, по-видимому, поведение в озвучиваемой водной среде линейных полимеров от разветвленных.

Попутно укажем, что в процессе выполнения настоящего исследования получены данные, позволяющие судить о характере связи полифосфата с красителем, обладающим метахроматическими свойствами. Исследова-

ния проводили при условии, когда полифосфат связывал максимальное количество красителя (рис. 2). По-видимому, метахромазия обусловлена образованием непрочного адсорбционного соединения катиона красителя с хромотропными анионами исследуемого полимера. Оказалось, что толуидиновый голубой чувствителен к действию ультразвуковых волн. В течение 40 мин. (интенсивность — $20 \text{ вт}/\text{см}^2$) используемый краситель становится полностью бесцветным. Краситель полностью



ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Эльпинер, А. В. Сокольская, Биофизика, 2, 225, 1957.
2. И. Е. Эльпинер, Н. И. Пышкина, Высокомолек. соед., 2, 243, 1960.
3. И. Е. Эльпинер, Успехи химии, 29, 13, 1960.
4. И. Е. Эльпинер, Г. А. Деборин, О. М. Зорина, Биохимия, 24, 817, 1959.
5. I. R. Van Wazer, J. Amer. Chem. Soc., 72, 906, 1950.
6. S. P. Damle, P. S. Krishnan, Arch. Biochem. and Biophys., 49, 58, 1954.
7. G. Schmidt, J. Phys. Chem., 186A, 113, 1940.

THE ACTION OF ULTRASONIC WAVES ON POLYPHOSPHATES

F. I. Braginskaya, I. E. Elptner

Summary

Ultrasonic waves depolymerize polyphosphate in aqueous solution saturated with oxygen or hydrogen. Irradiated polyphosphate retains its ability to give a metachromatic reaction with toluidine blue, but the height of the metachromatic peak diminishes to an extent which depends upon the degree of polymerization of the irradiated polymer. The polyphosphate-toluidine blue complex quite rapidly decomposes into its components under the influence of the ultrasonic waves, the dye losing its color, but the polyphosphate retaining its ability to adsorb the metachromatic dye.