

УДК 678.01:53

**СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ДЕСТРУКЦИИ
АЛЬГИНАТА НАТРИЯ В РАСТВОРАХ,
ОБЛАДАЮЩИХ РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ СИЛОЙ**

К. Болевски

Ранее [1, 2] нами было показано, что скорость термической деструкции альгината натрия является функцией ионной силы раствора

$$M_0/M_t = f(c_{\text{NaCl}} + hc_{\text{Alg}}), \quad (1)$$

где M_0 — молекулярный вес недеструктированного альгината натрия; M_t — молекулярный вес альгината натрия, подвергнутого воздействию температуры в течение времени t ; c_{NaCl} — концентрация низкомолекулярного электролита (хлористого натрия); c_{Alg} — концентрация альгината натрия; h — коэффициент корреляции концентраций обоих электролитов, числовая величина которого составляет 0,9; M_0/M_t — степень деструкции. Вид функции (1) указывает на то, что ионная сила раствора оказывает существенное влияние на скорость термической деструкции. По мере роста ионной силы скорость деструкции уменьшается. Это вызвано, по-видимому, уменьшением объема клубка альгината натрия по мере увеличения ионной силы раствора [2]. В дальнейшем [3] нами было показано, что термическая деструкция альгината натрия протекает хаотически, а разрыву подвергается только один вид равноценных связей. Изменение ионной силы влияет лишь на скорость разрыва этих связей, не влияя качественно на характер деструкции.

В настоящей работе мы попытались ответить на вопрос, имеют ли закономерности, обнаруженные в случае термической деструкции, общий характер, а именно, влияет ли род деструктирующего фактора на связь между скоростью деструкции и ионной силой раствора. Принимая во внимание, что увеличение объема клубка, вызванное уменьшением ионной силы раствора, облегчает разрыв связей в полимерной цепи, можно было ожидать, что разрыв химических связей в «развернутом» клубке будет происходить с большей вероятностью, независимо от вида деструктирующих воздействий.

В настоящей работе было исследовано деструктирующее воздействие ультразвуковых волн.

Существуют две основные гипотезы, объясняющие разрыв связей в полимерных цепях под действием ультразвука. Согласно более ранним представлениям Шмидта с сотр. [4, 5] разрыв связей вызван силами трения между макромолекулами и средой, в которой распространяются колебания. Более поздние теории объясняют разрыв связей кавитационными явлениями [6, 7, 8].

Скорость деструкции полимеров зависит как от частоты ультразвука, так и от его интенсивности [8]. Снижение скорости деструкции при уве-

личении концентрации полимеров в растворе также было замечено ранее [9, 10]. Ультразвуковая деструкция полиэлектролитов в настоящее время изучена сравнительно мало. Исключением, ввиду применения ультразвука в биологии и медицине [11], являются лишь полиамфолиты природного происхождения (белки, мукополисахариды) [12, 13].

Экспериментальная часть

В исследованиях была использована фракция альгината натрия с молекулярным весом 84 000 *. Подробная характеристика этого полимера, способ его очистки и фракционирования были описаны в предыдущих работах [1, 2, 3].

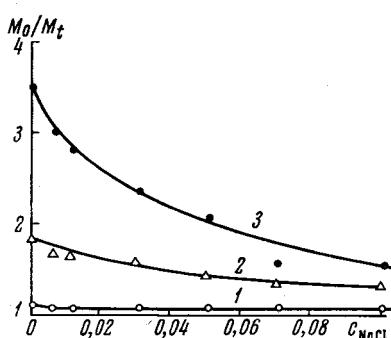


Рис. 1. Зависимость эффекта ультразвуковой деструкции M_0 / M_t от c_{NaCl} для 0,8%-ного раствора альгината натрия:

Время деструкции: 1 — 90; 2 — 360; 3 — 540 мин.

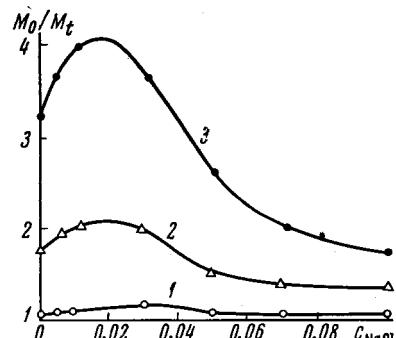


Рис. 2. Зависимость эффекта ультразвуковой деструкции M_0 / M_t от c_{NaCl} для 0,1%-ного раствора альгината натрия:

Время деструкции: 1 — 5, 2 — 15, 3 — 25 мин.

Степень деструкции определяли путем измерения молекулярного веса вискозиметрическим методом при помощи вискозиметров Оствальда. Молекулярный вес рассчитывался из соотношения

$$[\eta] = 0,98 \cdot 10^{-4} M. \quad (2)$$

Деструкции проводили при помощи прибора выпущенного заводом Тесла, тип ЛП-250 (мощность, потребляемая из электросети 180 вт, мощность кварцевого источника 150 вт, частота колебаний 1 Мгц).

Изучаемый раствор помещали в специальный стеклянный сосуд диаметром 6 см и высотой 8 см, снабженный дном из полиэтиленовой пленки и пришлифованной крышкой. Интенсивность излучения, измеренная согласно [14, 15], составила 4,48 вт/см². Ошибку измерения оценивали по воспроизводимости результатов; она достигала 4,5 %. Все измерения проводили при 30°.

Характеристическую вязкость растворов измеряли при различных концентрациях полимера и низкомолекулярного электролита и различных временах деструкции. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Исходя из данных табл. 1, рассчитывали степень деструкции M_0 / M_t . Зависимость M_0 / M_t от c_{NaCl} для двух фиксированных c_{Alg} представлена на рис. 1 и 2. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что степень деструкции в большей мере зависит от c_{Alg} по сравнению с c_{NaCl} , хотя последний также влияет на степень деструкции.

В области сравнительно низких c_{Alg} добавление NaCl вызывает возрастание степени деструкции. По мере роста c_{NaCl} степень деструкции сна-

* Как показано в работе [3], эта фракция характеризуется отношением среднечислового и средневесового молекулярных весов $M_n / M_w = 0,905$, что говорит о высокой монодисперсности образца.

Таблица 1

**Характеристические вязкости альгината натрия в зависимости от времени деструкции
(t , мин.) для растворов с разными c_{Alg} и c_{NaCl}**

t , мин.	$c_{\text{NaCl}}, \text{H}\cdot$							t , мин.	$c_{\text{NaCl}}, \text{H}\cdot$						
	0	0,005	0,010	0,03	0,05	0,07	0,10		0	0,005	0,010	0,03	0,05	0,07	0,10
$c_{\text{Alg}} = 0,8$															
90	7,66	6,70	7,74	7,78	7,86	7,76	7,98	80	3,64	3,59	3,67	4,28	5,05	5,53	6,12
180	6,81	6,75	6,83	6,80	6,96	7,33	7,57	100	2,50	2,41	2,35	2,65	4,04	4,85	5,63
270	5,72	5,86	5,80	5,85	6,06	6,75	6,67	120	1,60	1,45	1,27	1,56	2,52	4,00	5,17
360	4,56	4,90	4,87	5,35	5,41	6,38	6,50	140	—	—	—	1,79	2,30	4,67	4,04
450	3,36	3,80	3,84	4,38	4,52	5,93	5,90	160	—	—	—	—	2,07	—	—
540	2,33	2,77	3,03	3,72	4,24	5,44	5,20	$c_{\text{Alg}} = 0,4$							
630	1,80*	2,06	2,18	3,20	3,37	4,69	4,75	10	7,11	7,05	6,97	6,85	7,07	7,18	7,45
720	1,03**	1,15	1,61	2,25	2,46	3,92	4,02	20	6,13	5,74	5,33	5,40	5,80	6,19	6,79
810	—	—	—	—	—	3,49	3,28	30	4,70	4,23	3,43	3,80	4,49	5,28	6,10
900	—	—	—	—	—	—	2,41	40	2,99	2,64	2,18	2,60	3,21	4,17	5,53
$c_{\text{Alg}} = 0,6$															
45	7,29	7,26	,724	7,14	7,51	7,55	7,74	60	—	—	—	—	—	2,41	4,39
90	6,42	6,54	,627	6,30	6,89	6,93	7,22	70	—	—	—	—	—	—	3,72
135	5,49	5,30	,513	5,35	6,06	6,21	6,71	80	—	—	—	—	—	—	3,22
180	4,43	4,28	,402	4,37	5,16	5,41	6,29	$c_{\text{Alg}} = 0,2$							
240	2,56	2,62	,256	3,29	4,31	4,48	5,80	10	7,11	7,05	6,97	6,85	7,07	7,18	7,45
300	0,78	1,09	,107	2,10	3,68	3,49	6,16	20	6,13	5,74	5,33	5,40	5,80	6,19	6,79
360	—	—	—	—	2,28	2,21	4,48	30	4,70	4,23	3,43	3,80	4,49	5,28	6,10
420	—	—	—	—	—	1,22	2,54	40	2,99	2,64	2,18	2,60	3,21	4,17	5,53
$c_{\text{Alg}} = 0,4$															
20	7,18	7,14	7,12	7,14	7,44	7,49	7,79	5	7,22	7,00	6,91	6,60	7,16	7,29	7,53
40	6,29	6,21	6,29	6,42	6,61	6,91	7,24	10	6,06	5,82	5,70	5,65	6,25	6,46	6,79
60	4,93	4,87	4,83	5,20	5,84	6,23	6,56	15	4,80	4,21	4,06	4,28	5,47	5,76	6,19
								20	3,68	2,96	2,70	2,72	4,35	4,76	5,64
								25	2,53	2,17	2,07	2,25	3,15	4,10	4,97
								30	2,05	—	—	—	2,60	3,45	4,48
								35	—	—	—	—	—	3,08	4,06
								40	—	—	—	—	—	—	3,76

* Время деструкции 600 мин. ** Время деструкции 690 мин.

чала возрастает, а затем снижается до величин, меньших, чем в растворе, не содержащем NaCl.

При сравнительно высоких c_{Alg} вышеупомянутый максимум деструкции не наблюдается, и деструкция падает с увеличением c_{NaCl} . Полученные зависимости относительно сложны и отличаются от аналогичных зависимостей для случая термической деструкции [1, 2, 3]; M_0 / M_t не является однозначной функцией ионной силы раствора, как это имеет место при термической деструкции.

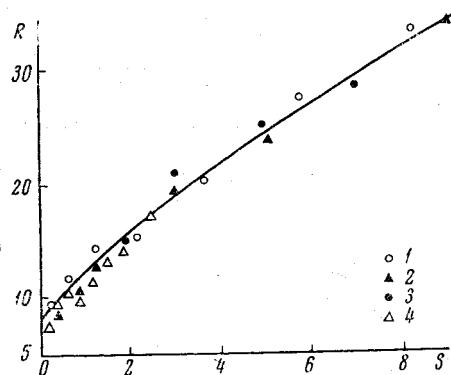


Рис. 3. Зависимость числа конечных групп (R , миллиграмм глюкозы на 1 г альгината) от числа подвергшихся разрыву связей (S) в 0,1 н. растворе хлорида натрия:

Концентрация альгината: 1 — 0,8, 2 — 0,8,
3 — 0,1, 4 — 0,4%

лимера и средневесовые степени полимеризации N_t использовали уравнение Сакурода — Окамура [17]

$$N_t = N_0 \frac{S^2/N_0 + 2(1 - S/N_0)(e^{-S} + S - 1)}{S^2}, \quad (3)$$

где e — основание натуральных логарифмов; N_0 — весовая степень полимеризации недеструктированного полимера.

Уравнение [3] применимо только для случая хаотически протекающей деструкции полимера, который до деструкции был монодисперсным, причем происходит разрыв только идентичных связей.

Используя вычисленные указанными выше способами величины R и S , представив R как функцию S (рис. 3), мы обнаруживаем, что восстановительная способность деструктированного полимера монотонно возрастает по мере роста числа связей, подвергнутых разрыву. Этот факт подтверждает предположение о том, что в процессе деструкции происходит разрыв связей C—O—C, соединяющих остатки маннуроновой кислоты. Концентрация альгината натрия не влияет на полученную зависимость $R = f(S)$. Таким образом химические превращения в ходе ультразвуковой и термической деструкций сходны между собой.

Обнаруженная связь между восстановительной способностью деструктированного альгината натрия и степенью его деструкции заслуживает внимания и по другой причине. Ультразвуковая деструкция полимера в водном растворе может сопровождаться разложением воды [8, 18] и, следовательно, дополнительными реакциями окисления [18] или восстановления [19]. Такие побочные реакции могли бы приводить к частичному окислению или восстановлению альдегидных групп, возникающих в процессе деструкции. Однако полученные результаты свидетельствуют о том, что при деструкции альгината натрия процессы такого рода не происходят или происходят лишь в незначительной степени. Наши результаты согласуют-

Химические превращения, происходящие при ультразвуковой деструкции альгината натрия. Как и в случае термической деструкции [3] восстановительная способность альгината натрия увеличивается по мере развития ультразвуковой деструкции. Это явление объясняется разрывом глюкозидных связей и появлением альдегидных групп.

Используя метод, описанный в [16], определяли параметр R , равный количеству миллиграммов глюкозы на 1 г альгината натрия.

Используя значения характеристических вязкостей, приведенных в табл. 1, рассчитывали средневесовые молекулярные веса по-

ся с исследованиями Эльпинера [12], который, деструктируя при помощи ультразвука соли гиалуроновой и хондроитиносерной кислот (мукополисахароидов, близких по строению к альгинату натрия), заметил рост восстановительной способности по мере увеличения времени деструкции и также объяснил этот факт разрывом глюкозидных связей (возникновением альдегидных групп).

Александер и Фокс [20] показали, что побочные реакции окисления при ультразвуковой деструкции полиметакриловой кислоты играют ничтожную роль.

Проверка уравнения Овеналла. В последнее время Овеналл с сотр. [21, 22] вывели уравнение для хаотически протекающей ультразвуковой деструкции полимеров, которое связывает число разрывов химических связей (B) со временем деструкции:

$$B = n_0[(4N_0 / 3N_e) - 1] - n_0[(N_0 / 3N_e) - 1 / 2] \exp \{-3kN_e t / 2\} - n_0[(N_0 / N_e) - 1 / 2] \exp \{-kN_e t / 2\}, \quad (4)$$

где N_0 — исходная среднечисловая степень полимеризации; n_0 — число макромолекул, находящихся в растворе во время $t = 0$; N_e — предельная степень полимеризации полимера, соответствующая бесконечно большому времени деструкции; k — постоянная деструкции.

Это уравнение было экспериментально проверено Алленом с сотр. [23] для начальной стадии деструкции полимеров, не содержащих ионогенных групп.

Мы попытались проверить, в какой степени уравнение (4) применимо для деструкции полизелектролитов.

Числовые данные табл. 1 недостаточны для вычисления коэффициента скорости деструкции, входящего в уравнение (4). Возникает также необходимость экспериментального определения величины предельной степени полимеризации N_e . Этот параметр мы определили, используя предположение о том, что разрыв цепи приводит к образованию концевых альдегидных групп (согласно зависимости $R = f(S)$). Значение N_e оказалось очень малой величиной, равной 7,99, которая до сих пор не встречалась в литературе. Этот параметр не зависел от c_{Alg} и ионной силы раствора, хотя скорости деструкции для отдельных растворов сильно отличались друг от друга.

Скорости реакции деструкции оценивали при помощи параметра, S , вычисленного на основании табл. 1 и уравнения (3).

Рассчитанные величины S и соответствующие им времена деструкции подставляли в уравнение:

$$S = [(4N_0 / 3N_e) - 1] - [(N_0 / 3N_e) - 1 / 2] \exp \{-3kN_e t / 2\} - [(N_0 / N_e) - 1 / 2] \cdot \exp \{-kN_e t / 2\}, \quad (5)$$

полученное из уравнения (4), используя соотношение $S = B / n_0$. Пользуясь соотношением (5), вычисляли коэффициенты скоростей реакций k для растворов с различными c_{Alg} и c_{NaCl} . Результаты, полученные для двух концентраций альгината натрия, приведены в табл. 2. Аналогичные результаты получены для остальных c_{Alg} .

Таблица 2

Коэффициенты скорости реакции деструкции k ($\text{мин}^{-1} \cdot 10^{-5}$) в зависимости от времени деструкции (t , мин.) для 0,1 и 0,8% -ного раствора альгината натрия

t , мин.	c_{NaCl} , Н.			t , мин.	c_{NaCl} , Н.		
	0	0,01	0,1		0	0,01	0,1
	$c_{Alg} = 0,1\%$				$c_{Alg} = 0,8\%$		
5	18,63	25,30	13,45	90	0,71	0,68	0,42
10	24,12	29,18	14,21	180	0,89	0,77	0,42
15	30,07	42,67	14,67	270	1,10	1,01	0,55
20	38,27	58,34	15,05	360	1,40	1,25	0,45
25	48,68	71,33	16,82	450	1,91	1,55	0,58
30	60,17	--	17,50	540	2,42	2,03	0,64

Из приведенных данных следует, что коэффициент скорости реакции зависит от концентраций полизелектролита и низкомолекулярного электролита, а для данного раствора и от времени деструкции, ибо во всех случаях наблюдается рост постоянной скорости деструкции во времени. Таким образом уравнение Овеналла, примененное для ультразвуковой деструкции обычных полимеров, в рассмотренном случае не находит применения.

Выводы

1. В случае ультразвуковой деструкции альгината натрия, степень деструкции M_0/M_t не является однозначной функцией вида $M_0/M_t = f(c_{\text{NaCl}} + hc_{\text{Alg}})$, что имеет место при термической деструкции.

2. Ультразвуковая деструкция альгината натрия (так же как и термическая) сопровождается ростом восстановительной способности раствора.

3. Применимость уравнения Овеналла не находит экспериментального подтверждения в случае ультразвуковой деструкции альгината натрия.

Медицинская академия
Кафедра физической химии
Польша, г. Познань

Поступила в редакцию
28 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Bolewski, Makromolek. Chem., 66, 1, 1963.
2. K. Bolewski, Polymer, 8, 341, 1963.
3. K. Bolewski, Влияние ионной силы на термическую деструкцию и ультразвуковую деструкцию альгината натрия, Изд. Медицинской Академии в Познани, 1964.
4. G. Schmid, O. Rommel, Z. Phys. Chem., A85, 97, 1939.
5. G. Schmid, P. Paret, H. Pfeiderer, Kolloid-Z., 124, 150, 1961.
6. R. O. Prudhomme, J. Chim. Phys., 47, 795, 1950.
7. A. Weissler, J. Appl. Phys., 21, 171, 1950.
8. Г. Е. Эльпинер, Ультразвук — физико-химическое и биологическое действие, Гос. Изд. физ.-мат. лит., 1963.
9. И. Е. Эльпинер, М. Д. Сурова, Докл. АН СССР, 99, 245, 1954.
10. A. E. Dognon, I. Simonot, C. r. Acad. sci., 227, 1234, 1948.
11. W. Beier, E. Doernen, Der ultraschall in Biologie und Medizin, Leipzig, 1954. Veb. Georg. Thieme.
12. И. Е. Эльпинер, С. М. Бычков, Докл. АН СССР, 82, 123, 1952.
13. A. Henglein, Makromolek. Chem., 14, 15, 1954.
14. S. Tegnaczy, Magyar fiz. folyéirat, 2, 159, 1954.
15. J. Ziemiuk, Postepy fiz., 10, 685, 1959.
16. M. Struszynski, Количественный и технический анализ, т. 3, Изд. Технической Библиотеки, Варшава, 1950, стр. 651.
17. J. Sakurada, S. Okamura, J. Phys. Chem., A187, 285, 1940.
18. R. O. Prudhomme, P. Grabar, J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol., 46, 323, 1949.
19. S. Ch. Srivastava, Nature, 182, 4627, 1958.
20. P. Alexander, M. Fox, J. Polymer Sci., 12, 533, 1954.
21. D. W. Ovenall, G. W. Hastings, P. E. M. Allen, J. Polymer Sci., 33, 207, 1958.
22. D. W. Ovenall, J. Polymer Sci., 42, 455, 1960.
23. P. E. M. Allen, G. M. Burnett, G. W. Hastings, H. W. Melville, D. W. Ovenall, J. Polymer Sci., 33, 213, 1958.

THE SPEED OF ULTRASONIC DEGRADATION OF SODIUM ALGINATE IN SOLUTIONS OF VARIOUS IONIC STRENGTH

K. Bolewski

Summary

The speed of ultrasonic degradation of sodium alginate has been studied in aqueous solutions of various ionic strength. Molecular weights were determined viscometrically. In spite of thermal degradation, the influence of sodium alginate and sodium chloride concentrations on the degradation speed can not be explained by influence of the ionic strength only. Ovenall's equation did not satisfy in the case of ultrasonic degradation of sodium alginate. The degradation degree and the reducing capacity of the solution are increased, simultaneously. This suggests that bonds C—O—C joining manuric-acid residua are broken.
