

УДК 678.01:54

**ВЛИЯНИЕ КАВИТАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ
НА УЛЬТРАЗВУКОВУЮ ДЕСТРУКЦИЮ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ
В РАСТВОРАХ, ОБЛАДАЮЩИХ РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ СИЛОЙ**

K. Болевски

Ранее нами было показано [1], что зависимость скорости ультразвуковой деструкции альгината натрия в водных растворах от концентрации низкомолекулярного электролита значительно отличается от аналогичной зависимости скорости термической деструкции альгината натрия [2, 3, 4]. В случае термической деструкции зависимость степени деструкции (M_0 / M_t) * определялась однозначно суммарной концентрацией хлористого натрия (c_{NaCl}) и альгината натрия (c_{Alg}), т. е. ионной силой раствора. В случае ультразвуковой деструкции наблюдали существенные отклонения от зависимостей, характерных для термической деструкции полимера.

Таблица 1

**Зависимость величины $k \cdot 10^2$ (из уравнения $[\eta]_t = [\eta]_0 - kt$)
от c_{Alg} и c_{NaCl}**

$c_{\text{NaCl}}, \text{ н.}$	$c_{\text{Alg}}, \%$				
	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
0	23,10	12,98	5,69	2,30	1,14
0,005	22,66	13,45	5,79	2,25	1,06
0,010	27,82	15,62	5,91	2,40	1,00
0,030	26,40	14,25	5,45	2,05	0,89
0,050	19,04	12,24	4,13	1,69	0,81
0,070	16,44	9,82	3,46	1,54	0,59
0,100	12,51	6,21	2,51	1,02	0,49

К таким отклонениям следует отнести: 1) максимумы степени деструкции, появляющиеся в области сравнительно малых концентраций обоих электролитов; 2) значительно большее падение скорости деструкции по мере роста концентрации полиэлектролита по сравнению с падением скорости деструкции при возрастании концентрации низкомолекулярного электролита.

Эти эффекты не дают возможности свести влияние концентрации обоих электролитов к воздействию на скорость деструкций только ионной силы раствора. Объяснение наблюдавшихся эффектов было целью настоящей работы.

Влияние концентрации альгината натрия и хлористого натрия на скорость деструкции. Характеристические вязкости растворов деструктиров-

* M_0 — молекулярный вес недеструктированного альгината натрия; M_t — молекулярный вес альгината натрия, подвергавшегося деструкции в течение времени t .

ванного альгината натрия [1] при постоянных c_{Alg} и c_{NaCl} в начальной стадии деструкции связаны линейной зависимостью со временем действия ультразвука t *

$$[\eta]_t = [\eta]_0 - kt, \quad (1)$$

где $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость недеструктированного альгината натрия; k — постоянная.

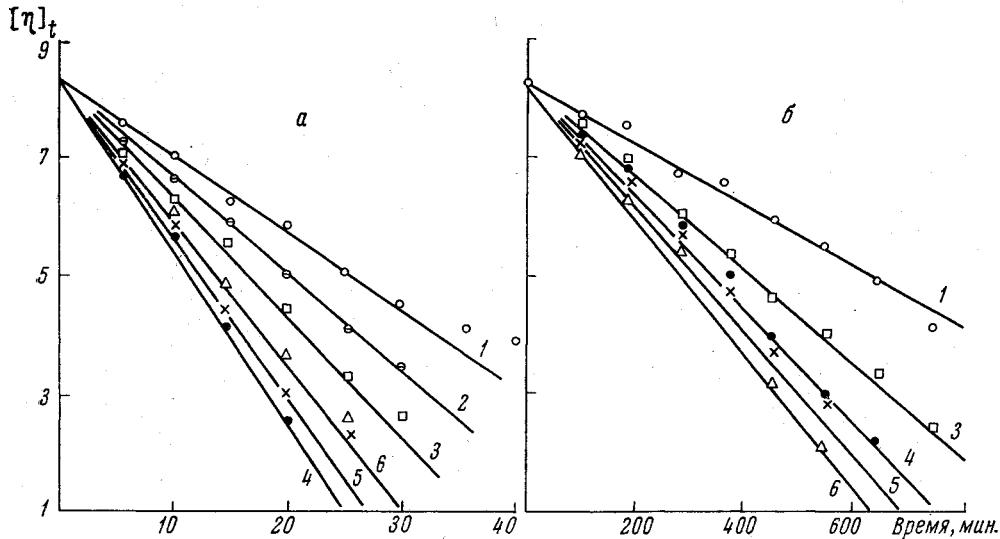


Рис. 1. Зависимости характеристической вязкости $[\eta]_t$ от времени деструкции t для 0,1%-ного (а) и 0,8%-ного (б) растворов альгината натрия при различных c_{NaCl} : 1 — 0,1 н.; 2 — 0,07 н.; 3 — 0,05 н.; 4 — 0,01 н.; 5 — 0,005 н.; 6 — хлористый натрий отсутствует

На рис. 1 приведены полученные экспериментально зависимости $[\eta]_t$ от t для $c_{\text{Alg}} = 0,8$ и $0,1\%$ и различных c_{NaCl} . Аналогичные результаты получены для других концентраций альгината натрия. В данном случае постоянная k из уравнения (1) может

являться мерой скорости деструкции. Величины k из выражения (1), рассчитанные для отдельных c_{Alg} и c_{NaCl} при помощи метода наименьших квадратов, приведены в табл. 1.

Было обнаружено, что $\lg k = f(E)$ (где $E = c_{\text{NaCl}} + nc_{\text{Alg}}$ есть эффективная ионная сила) является линейной функцией E для отдельных c_{NaCl} [2, 5]

$$-\lg k = AE + B. \quad (2)$$

Прямые, изображающие эту зависимость, представлены на рис. 2. Величины A и B , вычисленные при помощи метода наименьших квадратов, приведены

в табл. 2. Величины A практически постоянны и не зависят от c_{NaCl} . Величина B является функцией c_{NaCl} . Прямые зависимости (2) таким образом параллельны (рис. 2), а их средний угловой коэффициент составляет

* Можно показать, что уравнение (1) описывает деструкцию, являющуюся реакцией нулевого порядка. Доказательства опущены, так как этот факт не играет существенной роли для круга вопросов, рассматриваемых в данной работе.

43,71 для t , выраженного в минутах. Зависимость $B = f(c_{\text{NaCl}})$, представленная на рис. 3, также оказалась линейной:

$$B = Dc_{\text{NaCl}} + U, \quad (3)$$

Постоянные D и U , также вычисленные при помощи метода наименьших квадратов, оказались равными соответственно $D = -39,69$ и $U = 0,39$. Комбинируя уравнения

(2) и (3) и учитывая, что $E = c_{\text{NaCl}} + 0,9c_{\text{Alg}}$ и $F = A + D$; $G = 0,9A^*$, получаем

$$-\lg k = U + Fc_{\text{NaCl}} + Gc_{\text{Alg}}, \quad (4)$$

где $F = 4,02$; $G = 39,34$.

Выражение (4) ** указывает на то, что постоянная k является показательной функцией c_{Alg} и c_{NaCl} и уменьшается по мере их роста. Следовательно возрастание ионной силы раствора снижает скорость деструкции. Такой результат не является неожиданным, так как его можно объяснить уменьшением электростатического отталкивания ионных групп, что должно приводить к уменьшению объема клубка, уменьшению напряжения связей в цепи полимера и уменьшению его жесткости.

Согласно предположениям некоторых авторов [6, 7], увеличение жесткости цепи способствует ее разрыву под действием ультразвуковых волн. Однако в изученном случае вышеприведенные объяснения являются недостаточными. Если объяснение полученной зависимости ограничить только влиянием ионной силы на скорость деструкции, то следовало бы ожидать равной или приблизительно равной величины коэффициентов F и G в уравнении (4), так как по мере роста c_{NaCl} и c_{Alg} ионная сила возрастает приблизительно одинаково.

Однако, на самом деле, величина коэффициента G (характеризующего влияние c_{Alg}) оказалась приблизительно на порядок больше, чем величина коэффициента F (характеризующего влияние c_{NaCl}). Этот факт указывает на то, что рост c_{Alg} влечет за собой кроме роста ионной силы изменение какого-то другого параметра, что приводит к ускорению деструкции альгината натрия. Обнаружение этих параметров явились целью дальнейших исследований.

Влияние кавитационных явлений на скорость деструкции альгината натрия в системе полизелектролит — низкомолекулярный электролит. Было предположено, что искомые параметры могут быть связаны с различным влиянием полизелектролита и низкомолекулярного электролита на свойства среды, или, точнее, на некоторый параметр среды, связанный с деструкцией полимера. Для того, чтобы обосновать это положение необходимо воспользоваться таким механизмом ультразвуковой деструкции,

* Из работ [2, 3] следует, что $h = 0,9$.

** Принимая, что реакция протекает по нулевому порядку, можно показать, что постоянная k связана с константой мономолекулярной деструкции k' следующим образом $k' = 0,98 \cdot 10^{-4} K$.

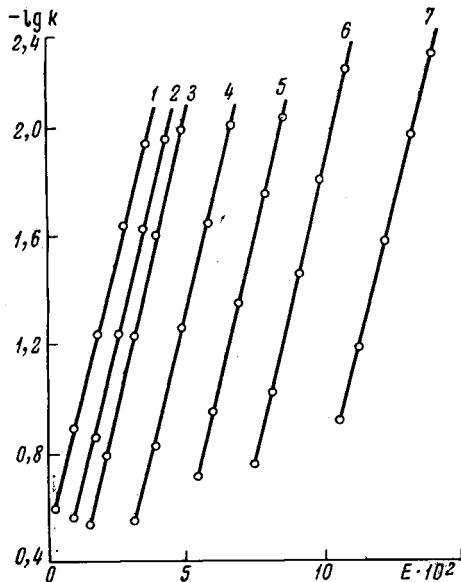


Рис. 2. Зависимости: $-\lg k = AE + B$ для различных c_{NaCl} :

1 — хлористый натрий отсутствует; 2 — 0,005 н.; 3 — 0,01 н.; 4 — 0,03 н.; 5 — 0,05 н.; 6 — 0,07 н.; 7 — 0,1 н.

который позволил бы обнаружить искомые параметры. При использовании теории ультразвуковой деструкции, объясняющей это явление при помощи сил трения между макромолекулами и средой [5, 8, 9], найти такие параметры не представляется возможным. Более плодотворной оказывается теория, основывающаяся на кавитационных явлениях [10—23].

Кавитационные явления связаны с интенсивностью ультразвука, его частотой, содержанием газа в растворе и вязкостью среды, в которой распространяются звуковые колебания. Деструкция альгината натрия проводилась при постоянных интенсивности и частоте ультразвука. Следовательно, факторы, влияющие на скорость деструкции, связаны с другими параметрами. Изменение содержания атмосферных газов в изученных растворах можно связать с изменением c_{Alg} и c_{NaCl} , способность которых

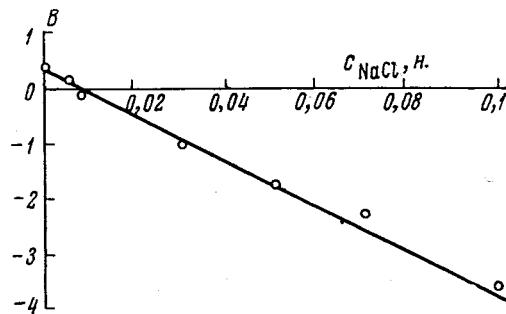


Рис. 3. Зависимость параметра B из уравнения
 $-\lg k = AE + B$ от c_{NaCl}

удалять (высаливать) воздух из раствора могла быть различной. Вязкость исследовавшихся растворов также связана с c_{NaCl} и c_{Alg} .

Были проведены исследования, целью которых являлось подтверждение изложенных предпосылок.

Ультразвуковая деструкция альгината натрия в обезгаженных растворах. Чтобы убедиться, является ли кавитация решающим фактором в случае деструкции альгината натрия, мы повторили эксперимент Александра и Фокса [11]. Газы удаляли при помощи вакуумирования, а также путем вакуумирования и замораживания. Деструктировали три пробы 0,2 %-ного раствора альгината натрия с исходным молекулярным весом $M_0 = 84\,000$ на протяжении 40 мин. Молекулярный вес M_t полимера в растворе I, который не подвергался обезгаживанию, оказался равным 37 000. Молекулярный вес M_t полимера в частично обезгаженном растворе II (рассмотр II — вакуумирование при 380 мм рт. ст.) составлял 68 000, а в практически полностью обезгаженном растворе III M_t был равен 83 000. Эти данные указывают на то, что кавитация существенно влияет на ультразвуковую деструкцию альгината натрия.

Влияние концентрации хлористого натрия и альгината натрия на содержание атмосферных газов в изученных растворах. Содержание воздуха в растворах определили по методу Ван-Слайка — Найла [24], который используется для определения газов в крови и других жидкостях биологического происхождения. Было обнаружено, что объем вытесненных газов является линейной функцией c_{Alg} и c_{NaCl} . В качестве меры влияния растворенных веществ на содержание газа в растворе могут быть использованы угловые коэффициенты соответствующих прямых. Эти величины, вычисленные при помощи метода наименьших квадратов, оказались равными для хлористого натрия $H = 4,25$ и для альгината натрия $I = 5,83$.

По сравнению с разностью коэффициентов, характеризующих снижение скорости деструкции альгината натрия при увеличении c_{NaCl} и c_{Alg} , разность коэффициентов, характеризующих уменьшение содержания га-

зов в растворе при увеличении концентрации этих веществ, является небольшой. Это означает, что содержание газов в растворе не является исключительным параметром, влияющим на скорость деструкции.

Влияние вязкости среды на деструкцию альгината натрия. Абсолютную вязкость растворов измеряли при помощи реовискозиметра при 30°. Результаты приведены в табл. 3. В широком диапазоне больших c_{Alg} при постоянной c_{NaCl} функция $\lg \eta = f(c_{\text{NaCl}})$ является линейной

$$\lg \eta = S c_{\text{Alg}} + N. \quad (5)$$

Соответствующие прямые для различных c_{NaCl} изображены на рис. 4, из которого видно, что только точки, соответствующие $c_{\text{Alg}} \approx 0,1\%$, лежат ниже проведенных прямых.

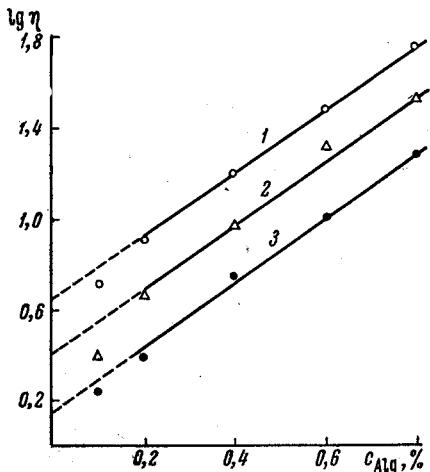


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg \eta$ от c_{Alg} для различных c_{NaCl} :

1 — хлористый натрий отсутствует; 2 — 0,05 н.; 3 — 0,1 н.

Рис. 5. Зависимость параметра N из уравнения $\lg \eta = S c_{\text{NaCl}} + N$ от c_{NaCl}

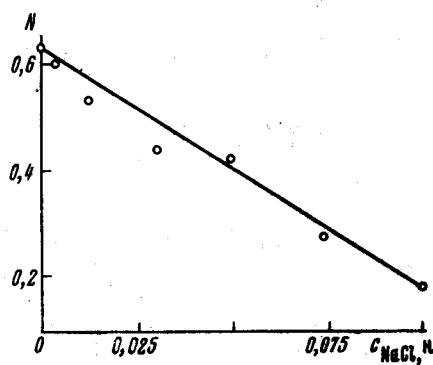


Рис. 5

Из уравнения (5), при помощи метода наименьших квадратов были вычислены угловые коэффициенты прямых S и величины N . При расчете пренебрегали точками, соответствующими $c_{\text{Alg}} \approx 0,1\%$. Полученные значения величин S и N приведены в табл. 4. Видно, что угловые коэффициенты S имеют приблизительно равные значения, и прямые на рис. 4 параллельны. Средняя величина $S = 27,76$. Параметр N является функцией c_{NaCl} и связан с ней зависимостью, близкой к линейной (рис. 5). (Отклонения от линейности наблюдаются только в области малых значе-

Таблица 3

Зависимость абсолютной вязкости (η , $\text{см}^2/\text{гас}$) от c_{Alg} и c_{NaCl}
($M_w = 84000$)

c_{Alg}	$c_{\text{NaCl}}, \text{ н.}$						
	0	0,005	0,01	0,03	0,05	0,7	0,1
0,1	5,25	4,32	3,74	3,17	2,53	2,18	1,86
0,2	8,05	7,31	6,51	5,44	4,61	3,46	2,56
0,4	15,86	14,83	12,93	10,79	9,17	6,53	5,71
0,6	29,73	28,92	24,86	21,73	17,83	12,46	11,12
0,8	54,51	48,96	45,89	38,74	34,85	23,54	20,54

ний c_{NaCl} .) Используя зависимость

$$N = P c_{\text{NaCl}} + R, \quad (6)$$

мы вычислили при помощи метода наименьших квадратов параметры P и R и получили $P = -5,19$; $R = 0,630$. Комбинируя выражения (5) и (6) получаем

$$\lg \eta = S c_{\text{Alg}} + P c_{\text{NaCl}} + R, \quad (7)$$

где $S = 27,76$; $P = -5,19$; $R = 0,630$. Параметры S и P , характеризующие влияние c_{Alg} и c_{NaCl} (соответственно) на вязкость исследуемого раствора, различны по знаку и сильно отличаются по абсолютной величине.

Таблица 4

Величины S и N из уравнения $\lg \eta = S c_{\text{Alg}} + N$ в зависимости от c_{NaCl}

	$c_{\text{NaCl}}, \text{ н.}$						
	0	0,005	0,01	0,03	0,05	0,07	0,10
S	27,17	27,39	27,98	28,30	26,99	26,60	29,92
N	0,643	0,605	0,539	0,443	0,423	0,284	0,185

Согласно принятому выше положению, постоянная k , являющаяся мерой скорости деструкции, зависит не только от ионной силы раствора E , но и от абсолютной вязкости η среды, в которой распространяются звуковые волны. Как ионная сила, так и вязкость изучаемой системы являются функциями концентраций низкомолекулярного электролита и полиэлектролита, т. е. одних и тех же независимых переменных. Таким образом, экспериментально наблюдаемая зависимость постоянной k от c_{Alg} и c_{NaCl} является отражением одновременного влияния ионной силы и вязкости среды. В пользу этого говорит большое различие коэффициентов, характеризующих снижение постоянной k по мере роста c_{NaCl} и c_{Alg} . Рост концентрации каждого из этих электролитов должен увеличивать ионную силу приблизительно в одной и той же степени.

Можно допустить, что правая часть уравнения (4) является алгебраической суммой компонентов, определяющих влияние ионной силы и вязкости на скорость деструкции. Оба компонента являются функциями c_{NaCl} и c_{Alg} . Складывая почленно уравнения (4) и (7) и вводя числовые значения коэффициентов, получаем

$$\lg k = 0,24 - \lg \eta - 11,58 c_{\text{Alg}} - 9,21 c_{\text{NaCl}}. \quad (8)$$

Обсуждение результатов

Уравнение (8) описывает зависимость постоянной деструкции от абсолютной вязкости и концентрации электролитов в изученной системе. Величины числовых коэффициентов при c_{Alg} и c_{NaCl} сравнимы. Этот факт может свидетельствовать о том, что, третий и четвертый члены правой части уравнения (8) характеризуют связь ионной силы с постоянной деструкции k . Можно вычислить коэффициент корреляции влияния концентрации обоих электролитов, величина которого составляет 0,795 ($\approx 0,8$). Это число не сильно отличается от коэффициента корреляции концентраций тех же самых электролитов (0,9) в случае термической деструкции альгината натрия [2, 3, 4]. Различие в этих величинах может быть вызвано как упрощением, которое было допущено при выводе уравнения (8)*,

* Зависимость (7) не соблюдалась во всем интервале исследованных концентраций альгината натрия.

так и ошибками измерений. Опираясь на вышеизложенные данные и на наблюдавшееся ранее [1] влияние ионной силы на скорость термической деструкции альгината натрия можно заключить, что два последних члена правой части уравнения (8) определяют влияние ионной силы раствора на скорость деструкции.

Зависимость (8) хорошо объясняет ряд наблюдаемых явлений. При помощи зависимости (8) можно объяснить причину появления максимумов степеней деструкции в области сравнительно малых концентраций электролитов [1]. Существует корреляция между этими максимумами и отклонениями вязкости от величин, соответствующих уравнению (7); в области низких концентраций альгината натрия величины $\lg \eta$ локализуются ниже прямых (рис. 4). Используя числовые значения абсолютной вязкости в уравнении (8) можно показать, что постоянная скорости деструкции в области низких концентраций электролитов приобретает максимальные значения.

Влияние вязкости растворов на скорость деструкции полимеров и биополимеров уже наблюдали прежде [19, 22, 26]. Но с количественной точки зрения это явление до сих пор не было исследовано. Хорошо обоснованные объяснения этого явления также отсутствуют. Снижение скорости деструкции, вызванное ростом вязкости раствора, приписывается уменьшению кинетической энергии кавитационных пузырьков [19, 20]. Большое снижение скорости деструкции по мере роста вязкости раствора (концентрации полимера) наблюдали Эльпинер и Сурова [25], а также Донньон и Симено [22]. Последние объясняют этот факт торможением кавитационных явлений в концентрированных растворах.

Выводы

1. В растворе с постоянной ионной силой зависимость характеристической вязкости от времени деструкции является линейной в большом интервале времени деструкции.

2. В обезгаженных растворах ультразвуковая деструкция альгината натрия не происходит, что говорит о существенном влиянии кавитационных явлений на разрыв химических связей.

3. Влияние концентраций хлористого натрия и альгината натрия на скорость ультразвуковой деструкции можно объяснить одновременным изменением ионной силы раствора и вязкости среды, в которой распространяются ультразвуковые волны.

Медицинская академия
Кафедра физической химии,
Польша, г. Познань

Поступила в редакцию
28 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Болевский, Высокомолек. соед., А9, 439, 1967.
2. K. Bolewski, Makromolek. Chem., 66, 1, 1963.
3. K. Bolewski, Polymer, 8, 341, 1963.
4. K. Bolewski, Wpływ siły jonowej na degradację termiczna i ultradzwiekowa alginianu sodu, Akademia Med., 1964.
5. G. Schmid, P. Paret, H. Pfleiderer, Kolloid-Z., 124, 150, 1951.
6. L. Bergmann, Ультразвук и его применение, Изд. иностр. лит., 1957, стр. 206, 482.
7. G. S. Schmid, Beuttenmüller, Z. Elektrochem., 50, 209, 1944.
8. G. Schmid, O. Rommel, Z. Phys. Chem., A85, 97, 1939.
9. H. Mark, J. Acoust. Soc. America, 16, 183, 1945.
10. F. Geber, Angew. Chemie, 64, 625, 1952.
11. P. Alexander, M. Fox, J. Polymer Sci., 12, 533, 1954.
12. A. Weissler, J. Appl. Phys., 21, 171, 1959.
13. R. O. Prudhomme, J. Chim. Phys., 47, 795, 1950.
14. R. B. Lindsay, Science, 120, 409, 1954.
15. E. Mundry, W. Güth, Acustica, 7, 241, 1957.

16. W. G ü th, Acustica, **6**, 526, 1956.
 17. H. H. R u s t, Angew. Chemie, **65**, 249, 1953.
 18. V. G r i f f i n g, J. Chem. Phys., **20**, 939, 1952.
 19. A. H e n g l e i n, Makromolek. Chem., **14**, 45, 1954.
 20. И. Э льпинер, Ультразвук — физико-химическое и биологическое действие, Гос. Изд. физ.-мат. литература, 1963, стр. 145, 210.
 21. То же, стр. 147.
 22. A. D o g n o n, I. S i m o n o t, Compt. rend. Acad. sci., **227**, 1234, 1948.
 23. H. W. W. B r e t t, H. H. G. J e l l i n e k, J. Polymer Sci., **12**, 533, 1954.
 24. D. D. V a n S l y k e, J. M. N e i l l, J. Biol. Chem., **61**, 523, 1924.
 25. И. Е. Э льпинер, М. Д. С у р о в а, Докл. АН ССР, **99**, 245, 1954.
-

THE EFFECT OF CAVITATION PHENOMENA ON ULTRASONIC DEGRADATION OF SODIUM ALGINATE IN SOLUTIONS OF VARIOUS IONIC STRENGTH

K. Bolewski

Summary

The effect of cavitation phenomena on ultrasonic degradation of sodium alginate in polyelectrolyte — electrolyte system has been studied. In degasified solutions no sodium alginate degradation occurred. This fact proved that cavitation determined the sodium alginate degradation. Diminution of gas concentration by adding sodium alginate and sodium chloride was insignificant and has no essential effect on the cavitation (degradation). The dependence of degradation rate on the concentrations of both electrolytes may be explained by the effects of ionic strength on the volume of polyelectrolyte coils and by the viscosity of solution on the cavitation intensity. An equation for this relation has been derived.