

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ

И.Е. Стась, О.П. Михайлова

В работе показано, что, подвергая электрохимическую систему электромагнитному воздействию, можно существенно изменять адсорбционные характеристики анионных ПАВ, что проявляется в уменьшении или увеличении тока анодных пиков электроактивных частиц.

Задача низкотемпературного активирования и целенаправленного управления физико-химическими процессами, протекающими в различных системах, является актуальной проблемой, как в теоретическом, так и в прикладном плане. В настоящее время ее пытаются решать путем применения новых явлений и закономерностей, возникающих при внешних воздействиях, в том числе, электромагнитных полей. В вопросах теории до сих пор остаются до конца не решенными такие аспекты, как механизм влияния электрического и магнитного полей на структуру жидких и твердых фаз, как природа и закономерности интенсификации физико-химических процессов, протекающих в гомогенных и гетерогенных водных средах, как основные направления оптимизации условий и методов низкоэнергетического воздействия на водные растворы и дисперсные системы [1].

На протяжении ряда лет нами проводились исследования по воздействию высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля на скорость электрохимических реакций [2-4]. Было установлено увеличение скорости диффузионно-контролируемых процессов [5], показано изменение адсорбционных характеристик поверхностно-активных веществ при ВЧ воздействии [6]. Все эти явления могут быть обусловлены структурной перестройкой воды и водных растворов. Изменение же структуры водного раствора и состояния границы раздела фаз не может не сказаться на свойствах водных дисперсий. В литературе имеются данные об изменении сорбционной способности ионообменников [7], скорости седиментации [8], прочностных характеристик цементов [9], и т.д. под воздействием низкоинтенсивного электромагнитного поля.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) характеризуются следующими специфическими особенностями: 1) способностью понижать поверхностное и межфазное натяжение

в очень разбавленных растворах вследствие адсорбции и ориентации молекул на поверхностях раздела; 2) незначительной величиной максимально возможной концентрации их в растворе в молекулярной форме; 3) образованием мицелл выше определенной, так называемой критической концентрации мицеллообразования (ККМ), связанным с уменьшением свободной энергии системы; 4) сольubilизацией водонерастворимых веществ внутри мицелл [10].

Целью данной работы явилось изучение влияния высокочастотного электромагнитного поля малой мощности на свойства растворов мицеллообразующих (ПАВ).

В качестве такого рода ПАВ был выбран лаурилсульфат натрия $C_{11}H_{23}OSO_3Na$ (ЛСNa), широко применяемый при изготовлении моющих средств и косметических препаратов и относящийся к анионным ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы ЛСNa готовили с использованием деионизованной воды, электропроводность которой составляла 2-5 μS . Источником ВЧ поля являлся генератор высокочастотных сигналов ГЗ-19А мощностью 1Вт, диапазон частот 30-200 МГц. Облучение раствора проводили в ячейке емкостного типа. Ячейка представляла собой стеклянный стаканчик объемом 20 мл, в центре которого располагался запаянный в стекло один из ВЧ электродов, изготовленный из медной фольги. Вывод электрода осуществлялся через дно ячейки. К нему припаивался центральный провод ВЧ кабеля. Вторым ВЧ электродом служил алюминиевый цилиндр, в который вставлялась стеклянная ячейка, плотно прилегающая к его внутренней поверхности. К внешнему ВЧ электроду припаивалась оплетка ВЧ кабеля. ВЧ кабель с помощью разъема присоединялся к ВЧ генератору. Ячейка по-

мещалась в изолирующей кожух и снабжалась пластмассовой крышкой.

Измерения электропроводности растворов проводили на кондуктометре ОК–102/1, светопропускания – на фотоэлектроколориметре КФК-2МП. Все измерения выполнены при $t = 18–20^{\circ}\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

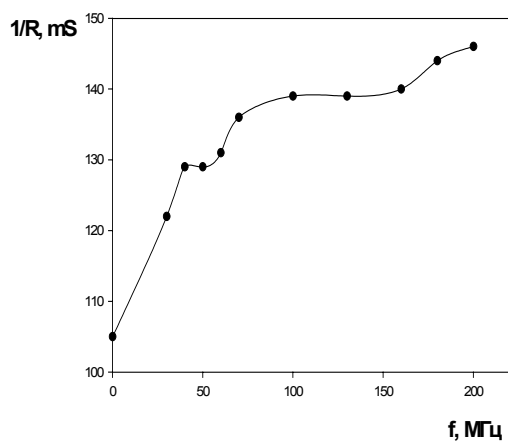
На первом этапе работы была определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) кондуктометрическим и нефелометрическим методами. Величина ККМ соответствует излому на графиках зависимости электропроводности и светопропускания раствора от концентрации ПАВ и составила 1,4 моль/л ($t = 20^{\circ}\text{C}$).

Далее были выбраны растворы ЛСNa, концентрация которых находилась по обе стороны от ККМ, т.к. при концентрациях ниже ККМ существуют истинные растворы ПАВ, а при концентрациях выше ККМ – мицеллярные растворы. Была изучена зависимость электропроводности и светопропускания этих растворов от частоты налагаемого поля и времени воздействия. Изучена также кинетика релаксации соответствующих параметров.

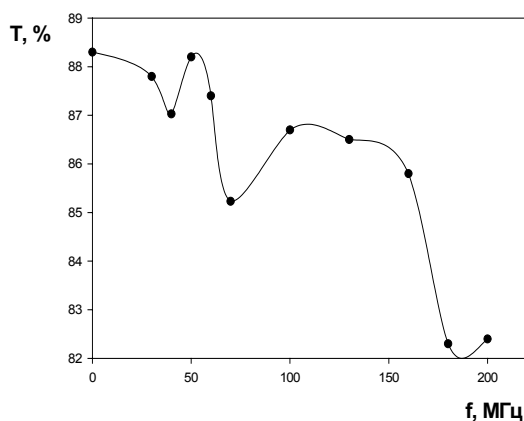
На рис. 1 приведены зависимости электропроводности и светопропускания ($\lambda=590$ нм) раствора ЛСNa с концентрацией 1,0 моль/л ($C < \text{ККМ}$) от частоты электромагнитного поля. При наложении поля частотой 30 МГц электропроводность раствора заметно возрастала со 105 до 122 μS в течение 10 мин. При увеличении частоты налагаемого поля от 40 до 200 МГц наблюдалось монотонное увеличение электропроводности раствора. Максимально величина $1/R$ возрастала на 40% (рис. 1а). Характер зависимости пропускания от частоты поля оказался более сложным (рис. 1б). Прежде всего, следует отметить, что во всем изученном диапазоне частот происходило снижение пропускания. Однако эффективность воздействия ВЧ поля на данный параметр была слабо выражена – максимальное уменьшение пропускания составляло 6%. В наибольшей степени пропускание уменьшалось при $f=180, 200$ МГц. Время регистрации кривых, или, иными словами, время воздействия ВЧ поля составило 1,5 часа.

Аналогичные эксперименты проведены с раствором ЛСNa концентрацией 2,2 ммоль/л ($C > \text{ККМ}$). Данные представлены на рис. 2. В случае более концентрированного мицеллярного раствора характер зависимости элек-

тропроводности от частоты налагаемого поля оказался более сложным. Наблюдалось как увеличение, так и уменьшение $1/R$ относительно исходного значения 177 μS . Максимальное увеличение электропроводности наблюдалось при $f=30-40$ МГц ($1/R=180 \mu\text{S}$) и 100 МГц ($1/R=190 \mu\text{S}$). Данные значения получены при времени воздействия поля заданной частоты, равном 10 – 20 мин. При более длительном облучении раствора полем с частотой 30-40 МГц электропроводность возрастала до 210 μS , т.е. увеличение составляло около 19%. Наиболее значительное уменьшение электропроводности наблюдалось при частотах поля 120 и 180 МГц ($1/R = 150 \mu\text{S}$) и составляло примерно 15%.



а



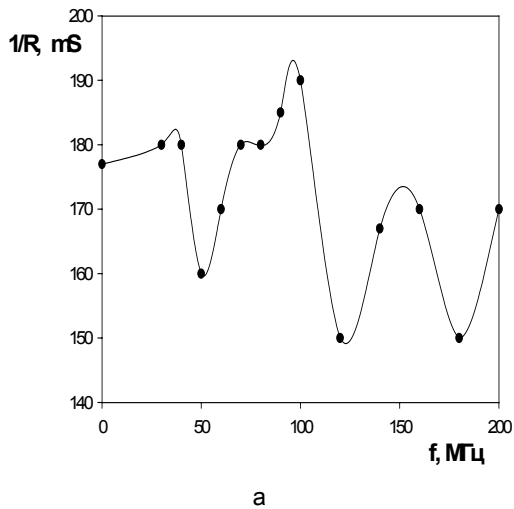
б

Рис. 1 Зависимость электропроводности (а) и светопропускания (б) раствора ЛСNa ($C = 1,0$ моль/л) от частоты ВЧ поля

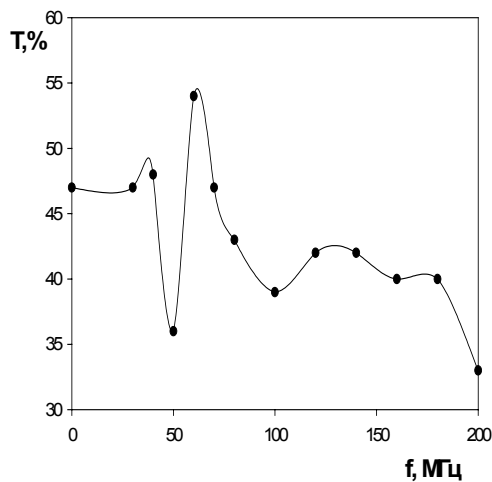
Аналогичная картина наблюдалась и для светопропускания облучаемого раствора, т.е. величина T изменялась в сторону как больших, так и меньших значений. Максимальное значение T наблюдалось при частоте 60 МГц,

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИЦЕЛЛОБРАЗУЮЩИХ ПАВ

а минимальное – при $f=50$ и 200 МГц. Увеличение светопропускания составило 8% , а уменьшение – 13% .



а

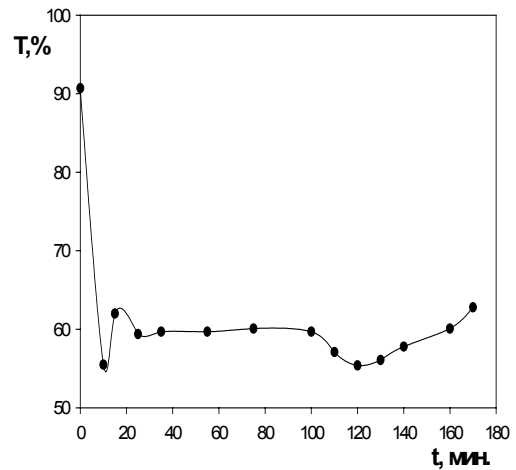


б

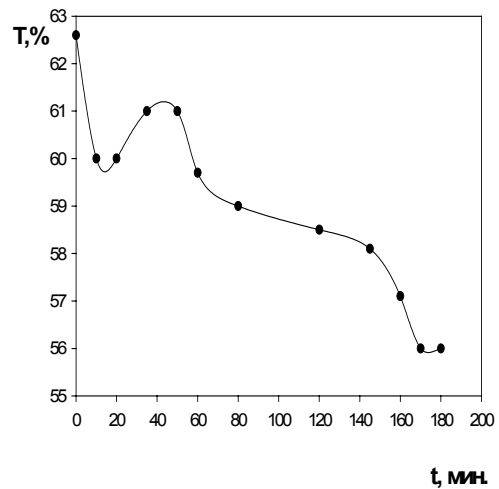
Рис. 2 Зависимость электропроводности (а) и светопропускания (б) раствора ЛСNa ($C = 2,2$ моль/л) от частоты ВЧ поля

Изучена зависимость светопропускания растворов ЛСNa от времени облучения ВЧ полем частотой 50 МГц. При воздействии поля частотой 50 МГц на раствор, содержащий $1,0$ моль/л ЛСNa ($C < KKM$), происходило резкое уменьшение пропускания света. Уже через 10 мин оно уменьшалось с $90,7\%$ до $55,5\%$, а затем в течение трех часов колебалось в интервале $55-62\%$ (рис.3а). При облучении ВЧ полем ($f=50$ МГц) раствора, содержащего $2,2$ моль/л ЛСNa наблюдалось снижение пропускания с 62% до 56% в течение трех часов

(рис.3б). Для раствора концентрацией $2,4$ ммоль/л были получены следующие данные. Исходное значение T составило $13,2\%$. За 20 мин. облучения оно практически не изменилось, а за последующие 15 мин упало до нуля.



а



б

б

Рис. 3 Зависимость светопропускания раствора ЛСN от времени облучения ВЧ полем частотой 50 МГц: а) $C = 1,0$ моль/л; б) $C = 2,2$ моль/л

Повторное облучение указанных растворов полем той же частоты оказалось гораздо более эффективным. Так пропускание раствора ($C=2,2$ моль/л) уже через 10 мин уменьшилось на 23% и при дальнейшем облучении продолжало уменьшаться. Через $3,5$ часа величина T стала равной 37% , т.е. уменьшилась более чем в два раза. Подоб-

ное явление обнаружено и для растворов других концентраций.

Подводя итог изложенным результатам экспериментов, можно отметить сложный характер влияния ВЧ поля на электропроводность и оптические свойства растворов мицеллообразующих ПАВ. Варьируя частоту налагаемого поля, можно как увеличивать склонность системы к мицеллообразованию, так и повышать растворимость ПАВ. В изученном интервале частот наблюдалось повышение электропроводности растворов, однако степень ее увеличения уменьшалась при переходе к более концентрированным растворам. Так в растворе лаурилсульфата натрия с концентрацией 1,0 моль/л значение $1/R$ возрастало на 40%, в растворе с концентрацией 2,2 моль/л – на 20%, 1,7 моль/л – 19%, а в самом концентрированном растворе (2,4 моль/л) всего на 1%. Изменение пропускания раствора, наоборот, наиболее значительным было в самом концентрированном растворе (14%), в остальных же растворах оно составляло 5–7%. Причем пропускание в зависимости от частоты поля могло, как возрастать, так и уменьшаться.

Сопоставление данных, полученных при облучении растворов при $f=50$ МГц, свидетельствует о том, что в данном эксперименте при воздействии поля пропускание уменьшилось для всех растворов. Наиболее резкие изменения наблюдались для самого концентрированного раствора – $\Delta T=14\%$, и истинного раствора ($C < KKM$) – $\Delta T=35\%$. Для двух других мицеллярных растворов величина ΔT не превышала 5–7%. Наиболее быстро процессы мицеллообразования протекали в самом концентрированном (10 мин) и в самом разбавленном (35 мин) растворах, в то время как в растворах средней концентрации время установления стационарного значения пропускания оказалось равным 3 ч.

Неожиданные результаты получены при изучении релаксационных процессов. Ранее при изучении воздействия ВЧ поля на скорость электрохимических реакций и адсорбцию ПАВ на электродах, была отмечена релаксация измеряемой величины тока к исходному значению в течение 5–30 мин в зависимости от природы изучаемого процесса и условий его проведения [5].

В случае мицеллярных ПАВ отмечено смещение равновесия процессов мицеллообразования и установление нового стационарного состояния, характеризующегося переходом мицеллярного раствора в истинный, о чем свидетельствовали установившиеся в

течение суток после облучения значения пропускания, характерные для гомогенных растворов (82–89%). В гомогенном же растворе, наоборот, иницировались процессы мицеллообразования, о чем свидетельствует снижение пропускания после прекращения ВЧ воздействия до значений, характерных для мицеллярных растворов (45,5%).

На основании ранее проведенных нами экспериментов и данных исследований можно предположить, что ВЧ поле вызывает изменение структуры воды и водных растворов [5]. Усиление взаимодействия между молекулами воды должно способствовать уменьшению растворимости ПАВ и увеличивать их склонность к образованию мицеллярных ассоциатов. Ослабление же диполь–дипольного взаимодействия, наоборот, должно усиливать взаимодействие между ионами ПАВ и молекулами воды, повышая растворимость ПАВ.

С целью подтверждения высказанного предположения было изучено влияние ВЧ поля на электропроводность воды, из которой готовились растворы ПАВ. Облучению была подвергнута вода, имевшая $1/R = 2,3 \mu S$. При воздействии ВЧ поля наблюдалось резкое увеличение электропроводности воды. Зависимость $1/R$ от частоты налагаемого поля представлена на рис.4а. Уже при частоте 40 МГц электропроводность воды возрастала более чем в 2,5 раза (время облучения 15 мин) и продолжала увеличиваться при изменении частоты ВЧ поля. Максимальное увеличение $1/R$ наблюдалось в интервале частот 150–200 МГц. После отключения генератора величина $1/R$ составляла $29,2 \mu S$.

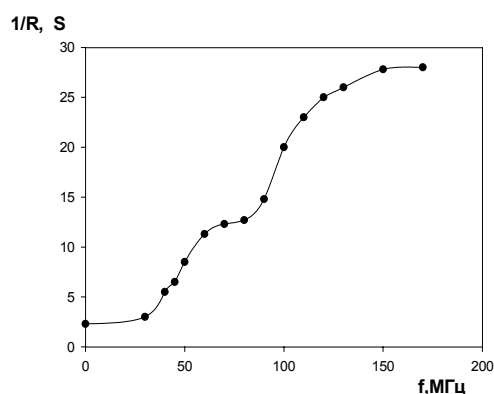
Также как и в случае растворов ЛСNa после прекращения внешнего воздействия электропроводность воды продолжала изменяться. За полтора часа она увеличилась до $37,3 \mu S$ (рис.4б) Измеренная на следующий день величина $1/R$ составляла уже $74 \mu S$ и далее не изменялась. Облученная вода дважды нагревалась до $70^\circ C$ в течение часа. После повторного нагрева и охлаждения до $20^\circ C$ электропроводность снизилась до $70 \mu S$. Через сутки она уменьшилась до $63 \mu S$.

Аналогичный эксперимент был проведен с еще одной порцией воды, исходная электропроводность которой составляла $5,7 \mu S$. Характер зависимости $1/R$ от f при облучении воды сохранялся.

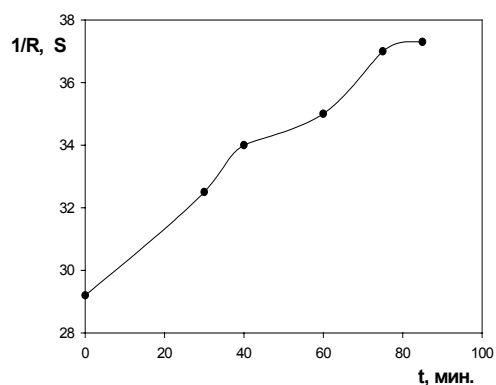
Однако если в первом случае электропроводность возросла примерно в 13 раз, то во втором – в 8 раз. После отключения генератора за полтора часа она изменилась не-

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИЦЕЛЛОБРАЗУЮЩИХ ПАВ

значительно – с 45 до 47 μS . За последующие двое суток она возросла до 49,5 μS .



а



б

Рис. 4 Частотная дисперсия электропроводности воды ($1/R_{\text{исх}} = 2,3 \mu\text{S}$) (а) и изменение электропроводности воды от времени после прекращения облучения (б)

Проведенные эксперименты, с одной стороны, подтверждают высказанные нами предположения, т.к. увеличение электропроводности воды может быть следствием увеличения подвижности ионов водорода и гидроксидов вследствие, например, изменения механизма их транспорта, что, в свою очередь, может быть обусловлено изменениями структуры воды. С другой стороны, мы столкнулись с такими явлениями, которые не наблюдали ранее, а именно – эффект «после-

действия», т.е. продолжение изменения характеристик воды и водных растворов после прекращения воздействия на них, а также эффект «невозвращения» свойств воды и растворов к исходному значению в течение нескольких суток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мокроусов Г.М., Горленко Н.П. Физико-химические процессы в магнитном поле. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1988.-128 с.
2. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Инверсионная вольтамперометрия в высокочастотном электромагнитном поле //Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. Вып. 4.
3. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Выявление нетермической составляющей влияния высокочастотного электромагнитного поля на скорость электродных процессов // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 2003. Т.46. Вып.5.
4. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Шабалина В.Н. Инверсионно-вольтамперометрическое определение микроколичеств свинца и меди в снеговых водах при обработке проб высокочастотным электромагнитным полем //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т.66. №7.
5. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Электродные процессы в высокочастотном электромагнитном поле //Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 2003. Т.46. Вып. 5.
6. Стась И.Е., Брамин В.А. Влияние ВЧ поля на скорость электродных процессов в присутствии ПАОВ //Изв. АлтГУ. 1997. №1.
7. Наумова Л.Б., Чащина О.В., Горленко Н.П. Физико-химические свойства макросетчатого карбоксильного ионообменника КБС в условиях наложения магнитного поля //Журн. физической химии, 1989. Т.63, № 6. С.1552-1557.
8. Горленко Н.П. Низкоэнергетическая активация гомогенных и гетерогенных сред // Вестник ТГАСУ, 2003. №1.С.12-21.
9. Горленко Н.П., Кулинич Н.А., Алесина Н.В. Активирующее воздействие магнитного поля на процессы структурообразования дисперсных систем // Вестник ТГАСУ, 2001. №1.С.5-8.
10. К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства. М.: Мир. 1996.-319 с.