

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ НА ВЯЗКОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И. Е. Стась, А. В. Михейлис

Установлено увеличение кинематической вязкости разбавленных растворов Na-КМЦ, приготовленных на воде, подвергшейся воздействию низкоинтенсивного электромагнитного поля. Показано, что степень изменения вязкости раствора зависит от его концентрации, частоты электромагнитного поля и продолжительности воздействия поля на воду. Максимальный эффект наблюдается в результате воздействия поля частотой 170 и 240 МГц и возрастает при увеличении времени облучения до 3 часов. Дальнейшее увеличение времени облучения воды не приводит к увеличению вязкости. Повышенные значения вязкости растворов полимера сохраняются на протяжении месяца и более и наиболее выражены для 0,5%-ных растворов. Установлено увеличение энергии активации вязкого течения растворов, приготовленных на облученной воде. Изучение оптических свойств растворов полимера показало, что растворы Na-КМЦ, приготовленные на воде, подвергшейся электромагнитной обработке, характеризуются более высокой мутностью и большим размером частиц по сравнению с контрольными образцами. Увеличение вязкости растворов полимеров, энергии активации вязкого течения и мутности свидетельствуют об изменении конформации макроионов полимера вследствие изменения межмолекулярного взаимодействия в реорганизованном вследствие воздействия электромагнитного поля растворителе.

Ключевые слова: электромагнитное поле, частота, кинематическая вязкость, карбоксиметилцеллюлозы натриевая соль, энергия активации вязкого течения, мутность, размер частиц, конформация макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нарастает интерес к исследованию изменений свойств водных растворов и дисперсий полимеров природного и искусственного происхождения в результате внешних воздействий. В [1] экспериментально обнаружен эффект структурирования воды α -аминокислотами и исследовано влияние низкоинтенсивного КВЧ-излучения (27–120 ГГц) на процессы структурирования воды и водных растворов аминокислот. В [2] изучено влияние электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на формирование надмолекулярных частиц в водных растворах негидролизованного полиакриламида. Установлено, что разогрев образца способствует появлению крупных надмолекулярных частиц. В [3] рассматривается возможность использования разрядно-импульсных технологий в пищевой промышленности с целью повышения гидратации биополимеров и улучшения физико-химических свойств продуктов. Все большую актуальность приобретают методы высокочастотной терапии при лечении органов дыхания и кровообращения. В основе таких исследований также лежит идея

о взаимосвязи структуры воды и растворенных в ней биологических молекул [4, 5].

Проведенные нами исследования показали, что воздействие электромагнитного поля (ЭМП) ультравысоких частот (30–300 МГц) существенно изменяет свойства воды, обусловленные ее структурной организацией: поверхностное натяжение, скорость и теплоту испарения [6, 7]. Степень изменения указанных свойств зависит от частоты ЭМП и времени экспозиции. Вода сохраняет измененные свойства на протяжении недель и месяцев.

Изменение структуры воды не может не сказаться на характере ее взаимодействия с молекулами растворенного вещества, что было показано в [8, 9] – установлено повышение вязкости растворов желатина и ее снижение для щелочных растворов низкодозированной карбоксиметилцеллюлозы (4 %) при использовании в качестве растворителя воды, подвергшейся воздействию ЭМП в диапазоне частот 180–260 МГц.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и ее натриевая соль (Na-КМЦ) представляют собой производное целлюлозы, в которой кар-

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ НА ВЯЗКОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

боксилметильная группа ($-\text{CH}_2\text{-COOH}$) соединяется с гидроксильными группами глюкозных мономеров. Ее молекулы имеют линейное строение, а за счет образующихся внутримолекулярных водородных связей образуют жесткоцепную структуру [10]. Натриевая соль КМЦ относится к полиэлектролитам, т. к. диссоциация ионогенных групп приводит к образованию отрицательно заряженных макроионов [11].

Изучение вязкостных и оптических характеристик водных растворов полимеров весьма информативно, поскольку именно они наиболее чувствительны к изменению молекулярной структуры полимерных матриц полисахаридов и их комплексов [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образца полимера использовали Na-КМЦ производителя ООО ПКФ «Полиэкс-Сибирь» (марка 75/400), с содержанием карбоксиметильных групп 20,7 %. Исходный полимер очищали 96%-ным этиловым спиртом, подкисленным 90%-ой уксусной кислотой до $\text{pH}=5$, до отрицательной реакции на щелочь по фенолфталеину и на хлорид-ионы с раствором нитрата серебра. Полимер высушивали до постоянной массы при температуре 120°C . Определение количества карбоксиметильных групп проводили с помощью кондуктометрического титрования соляной кислотой [12].

Использованная в работе вода, очищенная с помощью ионитов и обратного осмоса на деионизаторе воды ДВ-301, имела удельную электропроводность $1,8 \cdot 10^{-4}$ См/м, $\text{pH} = 6,3$.

Источником электромагнитного поля являлся высокочастотный генератор ГЗ-119А (Россия), выходное напряжение – 20-22 В, мощность генератора – 1 Вт. Для облучения воды использовали ячейку емкостного типа. Облучение проводили в течение 1...5 часов.

Для приготовления 0,1...0,5%-ных растворов Na-КМЦ использовали воду, облученную ЭМ полем различной частоты в течение различного времени. В качестве контрольных образцов использовали аналогичные растворы, приготовленные на необлученной воде.

Относительную вязкость полученных растворов определяли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 ($d=1,31\text{мм}$) по отношению времени истечения раствора полимера к времени истечения воды. Время определяли с помощью электронного секундомера с точностью $\pm 0,01$ с. Число измерений равнялось 10 в каждой из

3 серий параллельных экспериментов. Необходимую температуру поддерживали с помощью термостата ТЖ-ТБ-01 (точность поддержания температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$). Измерения проведены в интервале температур $5...25^\circ\text{C}$. Энергию активации вязкого течения жидкости рассчитывали из тангенса угла наклона температурной зависимости вязкости в аррениусовых координатах $\ln \eta - 1000/T$:

$$\ln \eta = \ln \beta + \frac{E}{R} \cdot \frac{1000}{T}, \quad (1)$$

где η – относительная вязкость; β – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – газовая постоянная, T – температура, К.

Мутность (τ) – коэффициент ослабления света в результате светорассеяния при прохождении луча через слой раствора определенной толщины, рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{2,3D}{l}, \quad (2)$$

где D – оптическая плотность раствора, которую определяли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2 при длине волны $\lambda = 400$ нм, l – толщина кюветы ($l = 5,0$ см).

Размер частиц рассчитывали согласно эмпирическому уравнению Геллера для белых зольей. В линейном виде [13]

$$\lg D_\lambda = \lg K - x \lg \lambda, \quad (3)$$

где x и K – константы. Величину x находили из тангенса угла наклона прямой в координатах $\lg D - \lg \lambda$. По значению x находили соответствующее значение параметра Z [13], а затем по уравнению (4) рассчитывали средний радиус частиц r исследуемой дисперсной системы

$$Z = \frac{8\pi r}{\lambda}, \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено увеличение относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ разбавленных растворов Na-КМЦ, приготовленных на воде, облученной ЭМП частотой 170 МГц (таблица 1). Увеличение продолжительности электромагнитной обработки воды приводило к нарастанию эффекта до определенного предела – максимальное различие $\eta_{\text{отн}}$ составило 18,7 % при 3-часовой обработке воды. Для дальнейших экспериментов использовали воду, облученную в течение 3 часов.

Представляло интерес выяснить, как долго сохраняется эффект повышенной вязкости исследуемых растворов, поэтому были проведены ее измерения раз в неделю в те-

чение 4 недель. Данные представлены в таблице 2 (верхний индекс: 0 – контрольный образец; 1, 2, 3 – время электромагнитной обработки воды, ч).

Таблица 1 – Относительная вязкость 0,5%-ных растворов Na-КМЦ в зависимости от времени электромагнитной обработки воды ($f=170$ МГц, $T=298$ К)

| $t_{обл},$ ч | 0 | 1 | 2 | 3 | 5 |
|------------------|------|------|------|------|------|
| $\eta_{отн}^0$ | 2,51 | 2,64 | 2,89 | 2,98 | 2,96 |
| $\Delta\eta, \%$ | - | 5,2 | 6,0 | 18,7 | 18,0 |

Через неделю вязкость исследуемых образцов практически не изменилась. Через две недели она несколько снизилась, но аналогичная картина наблюдалась и для контрольных образцов. В дальнейшем наблюдалось значительное снижение $\eta_{отн}$ растворов, но для образцов, приготовленных с использованием облученной воды, она осталась существенно выше, а различия между контрольными и исследуемыми образцами резко возросли до 54,3 % ($t_{обл} = 3$ ч). Можно также отметить, что за время эксперимента (28 суток) степень изменения вязкости по сравнению с первоначальными ее значениями снижалась по мере увеличения продолжительности электромагнитной обработки воды – от 29,5 % ($t_{обл} = 1$ час) до 10,4 % ($t_{обл} = 3$ часа). Вязкость контрольного образца за указанный период снизилась на 31 % (таблица 2).

Таблица 2 – Изменение во времени относительной вязкости 0,5% растворов Na-КМЦ, приготовленных на воде, подвергшейся электромагнитной обработке ($f=170$ МГц, $T=298$ К)

| $t,$ сутки | 0 | 7 | 14 | 28 | $\Delta\eta, \%$ |
|----------------|------|------|------|------|------------------|
| $\eta_{отн}^0$ | 2,51 | 2,63 | 2,47 | 1,74 | 31 |
| $\eta_{отн}^1$ | 2,64 | 2,64 | 2,57 | 1,89 | 29 |
| $\eta_{отн}^2$ | 2,89 | 2,87 | 2,86 | 2,49 | 15 |
| $\eta_{отн}^3$ | 2,98 | 2,93 | 2,93 | 2,66 | 10 |

Изучена зависимость вязкости растворов полимера от концентрации. Выбор концентраций растворов обусловлен растворимостью полимера в воде. При увеличении содержания Na-КМЦ в воде от 0,1 до 0,5 % относительная вязкость растворов возрастала практически в 2 раза как для исследуемых, так и для контрольных образцов. Степень же эффективности электромагнитного воздействия была максимальной в самых разбав-

ленных (0,1 %) и самых концентрированных (0,5 %) растворах. Данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Относительная вязкость растворов Na-КМЦ различной концентрации, приготовленных на воде, подвергшейся электромагнитной обработке ($f=170$ МГц, $T=298$ К, $t_{обл}=3$ ч)

| $C, \%$ | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
|------------------|------|------|------|------|------|
| $\eta_{отн}^0$ | 1,37 | 1,76 | 2,19 | 2,36 | 2,51 |
| $\eta_{отн}^f$ | 1,56 | 1,86 | 2,34 | 2,58 | 2,98 |
| $\Delta\eta, \%$ | 13,7 | 5,7 | 6,8 | 9,3 | 18,7 |

Поскольку все предыдущие исследования свидетельствуют о главенствующем влиянии частоты на эффективность электромагнитного воздействия на свойства и структуру воды или водных растворов [6, 8, 9, 14, 15], то были приготовлены 0,2%-ные растворы Na-КМЦ с использованием воды, облученной ЭМП различных частот, и определена их вязкость при температуре 298 К. В таблице 4 приведены значения относительной вязкости растворов полимера при частотах, соответствующих заметному изменению $\eta_{отн}$. Установлено максимальное изменение вязкости растворов, приготовленных с использованием воды, облученной ЭМП частотой 170 и 240 МГц.

Таблица 4 – Зависимость вязкости 0.2% растворов Na-КМЦ от частоты ЭМП, использованной для обработки воды ($T=298$ К, $t_{обл}=3$ ч)

| $f, \text{МГц}$ | 0 | 170 | 180 | 200 | 240 |
|------------------|------|------|------|------|------|
| $\eta_{отн}^f$ | 1,76 | 1,86 | 1,79 | 1,81 | 1,85 |
| $\Delta\eta, \%$ | - | 5,7 | 1,7 | 2,8 | 5,1 |

Изучена температурная зависимость вязкости облученных ($f = 170$ МГц) и необлученных растворов Na-КМЦ (рисунок 1). В интервале температур 5–25 °С вязкость растворов, приготовленных на облученной воде, оказалась существенно выше, причем эффект возрастал с понижением температуры. Аналогичные результаты получены для растворов, приготовленных на воде, облученной ЭМП частотой 240 МГц. Данный факт можно интерпретировать с точки зрения снижения разрушающего воздействия теплового движения на структурную организацию воды, измененную ЭМ воздействием.

Из температурной зависимости вязкости по

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ ВОДЫ НА ВЯЗКОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

уравнению (1) рассчитаны энергии активации вязкого течения растворов полимера (таблица 5). Установлено существенное возрастание E_a (22-27 %) для растворов, приготовленных на воде, подвергшейся электромагнитной обработке.

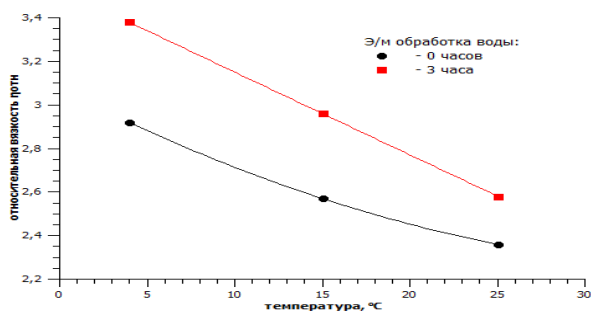


Рисунок 1 – Относительная вязкость 0,4%-ных растворов Na-КМЦ при различных температурах ($f = 170$ МГц)

Таблица 5 – Энергия активации вязкого течения 0,2 и 0,4%-ных растворов Na-КМЦ

| C, % | $E (f=0)$ | $E (170 \text{ МГц})$ | $\Delta E, \%$ |
|------|-----------|-----------------------|----------------|
| 0,2 | 6,73 | 8,20 | 22 |
| 0,4 | 7,04 | 8,97 | 27 |

Изучены оптические свойства растворов полимера при различных длинах волн. Установлено, что увеличение продолжительности электромагнитной обработки воды приводит к получению более мутных растворов. Максимальные различия мутности τ наблюдались при длине волны $\lambda = 400$ нм – для 0,5 % раствора полимера, приготовленного на облученной воде. Она превышала мутность контрольных образцов более чем в два раза. По результатам определения оптической плотности растворов при различных длинах волн рассчитаны средние размеры частиц полимера (таблица 6).

Можно предположить, что усиление когезионного взаимодействия между молекулами воды ослабляет их взаимодействие с макроионами полимера. Молекулы воды взаимодействуют с ионизированными карбоксиметильными группами Na-КМЦ, полярными гидроксильными группами, а также ионами натрия. В растворе отдельные макроионы КМЦ окружены пространством, заполненным противоионами Na^+ , частично ассоциированными с ионизированными группами, т. е. вокруг макроиона образуется двойной электрический слой (ДЭС). Снижение степени гидратации ионов натрия и карбоксиметильных групп приводит к увеличению адсорбционной способности противоионов, что приводит к

сжатию ДЭС и снижению эффективного заряда макроиона. Косвенным подтверждением высказанного предположения является установленное нами снижение электропроводности растворов полимера на 11-14 %, которая определяется подвижностью макро- и противоионов, причем основной вклад в электропроводность вносят противоионы [16]. Вхождение противоионов в плотную часть ДЭС уменьшает их подвижность в облученной воде и снижает электропроводность раствора в целом.

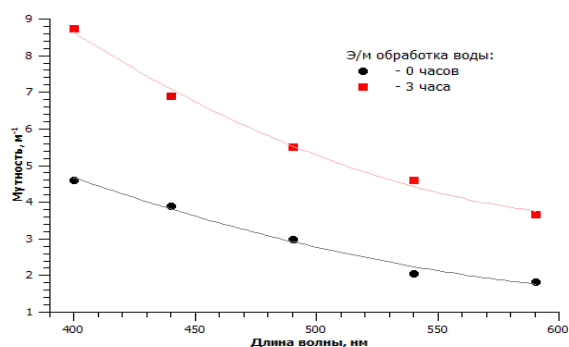


Рисунок 2 – Зависимость мутности 0,5%-ных растворов Na-КМЦ от длины волны падающего света (170 МГц)

Таблица 6 – Постоянные уравнения Геллера и средний радиус частиц Na-КМЦ в 0,5%-ных растворах, приготовленных на воде, подвергнутой электромагнитной обработке различной продолжительности ($f=170$ МГц, $T=298$ К)

| $t_{\text{обл}}, \text{ч}$ | x | Z | $\bar{r}, \text{нм}$ |
|----------------------------|------|-----|----------------------|
| 0 | 2,52 | 6,5 | 126 |
| 1 | 2,44 | 7,0 | 136 |
| 3 | 2,17 | 8,0 | 156 |

Следовательно, можно предположить, что в воде с измененной ЭМП надмолекулярной организацией имеет место образование межмолекулярных ассоциатов, чему способствует снижение сил отталкивания, что и приводит к увеличению размеров кинетических единиц растворенного вещества и изменению гидродинамических характеристик течения раствора. Энергия активации вязкого течения жидкости при этом возрастает.

ВЫВОДЫ

Установленное увеличение вязкости растворов Na-КМЦ, энергии активации вязкого течения и мутности свидетельствуют об изменении конформации макроионов полимера вследствие изменения межмолекулярного

взаимодействия в реорганизованном из-за воздействия электромагнитного поля растворителя.

Использование в качестве растворителя облученной электромагнитным полем воды может способствовать достижению требуемых технологических характеристик растворов полимера без применения химических реактивов. Варьируя частоту ЭМП и время экспозиции, возможно получение продуктов, отличающихся своими свойствами и техническими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синицин Н.И. Структуризация воды аминокислотами разных классов // Бюллетень медицинских интернет-конференций, 2012. – Т. 2. – № 6. – с. 367-374.
2. Федусенко И.В. Влияние электромагнитного поля СВЧ диапазона на морфологию водных растворов поливинилового спирта // Известия Саратовского университета. Серия Химия. Биология. Экология, 2007. – Т.7. – № 1. – С. 48-55.
3. Нагдалян А.А., Оботурова Н.П. Влияние электрогидравлического эффекта на гидратацию биополимеров // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2012. – №12. – С. 74-78.
4. Савостикова О.Н. Гигиеническая оценка влияния структурных изменений в воде на ее физико-химические и биологические свойства. // Автореф. дис. на: соиск. учен. степ. кан. мед. наук. М., 2008. 26 с.
5. Лященко А.К. Структура воды, миллиметровые волны и их первичная мишень в биологических объектах // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника, 2007. – № 8-9. – С. 62-77.
6. Стась И.Е., Чиркова В.Ю., Штоббе И.А. Физико-химические процессы в электромагнитном поле ультравысоких частот // Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2015. – 101 с.
7. Чиркова В.Ю., Стась И.Е. Увеличение поверхностного натяжения и теплоты испарения воды как результат воздействия высокочастотного электромагнитного поля // Известия АлтГУ, 2014. – №3-2 (83). – С.187-190.
8. Стась И.Е., В.Ю., Минин М.И. Вязкость растворов желатина, приготовленных на облученной электромагнитным полем воде // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация – Воронеж, 2016. – № 2. – С. 32-36.
9. Стась И.Е., Чиркова В.Ю., Иванов А.В. Оптические характеристики щелочных растворов НКМЦ в облученной электромагнитным полем воде // Химия растительного сырья, 2015. – №4. – С. 31-37.
10. Евстигнеев Э.И., Павлова Е.А., Удовенко Н.К. // Химия древесины и синтетических полимеров. Ч.1. Строение, свойства, химические реакции и производные целлюлозы. – СПб. : Изд-во СПбГТУРП, 2010. – 47с.
11. Маркин В. И. Карбоксиметилирование растительного сырья // Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2010. – 167 с.
12. Базарнова Н.Г. Химия древесины и ее основных компонентов // Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. – С. 47.
13. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Фролова Ю.Г., Гродского А.С. М.: Химия, 1986. – с.354.
14. Стась И. Е., Репейкова В.Ю. Физико-химические закономерности эволюции коллоидных наносистем в жидкой дисперсионной среде под влиянием электромагнитных полей // Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2013. – 100 с.
15. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Михайлова О.П. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на адсорбционную способность ионогенных ПАВ // Журнал физ. химии, 2010. – Т. 84. – №12. – С. 2128-2132.
16. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения // М.: Химия, 1981. – 656 с.

Стась Ирина Евгеньевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета, e-mail: irinastas@gmail.com. Тел.(83852)-36-86-36.

Михейлис Александр Викторович, магистрант 2 курса кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета, e-mail: sanyamihei1994@yandex.ru.