

УДК 537.8

**Влияние обработки воды электромагнитным полем
ультравысоких частот на относительную вязкость водных
растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы***И.Е. Стась, А.В. Михайлис*

Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

**The Effect of Water Treatment by the Ultrahigh Frequencies
Electromagnetic Field on the Relative Viscosity of Aqueous
Solutions of Na-Carboxymethylcellulose***I.E. Stas, A.V. Mihailis*

Altai State University (Barnaul, Russia)

Установлено существенное увеличение относительной вязкости 0,5% растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы при использовании в качестве растворителя воды, подвергшейся воздействию электромагнитного поля радиочастотного диапазона (110–170 МГц). Показано, что эффективность электромагнитного воздействия зависит от частоты поля — максимальное изменение вязкости растворов соответствует частотам 130 и 170 МГц.

Изучено влияние pH и температуры на вязкость данных растворов. Показано, что при увеличении pH от 3 до 7 наблюдается ее увеличение. Вязкость максимальна при pH = 7...9, дальнейшее увеличение pH приводит к ее снижению. Наблюдаемая зависимость обусловлена конформационными изменениями макроионов полимера вследствие изменения их зарядовых характеристик. Вид зависимости от pH одинаков для облученных и необлученных систем, однако степень увеличения вязкости зависит от pH и температуры. Исследования проведены в интервале температур 278–303 К. При повышении температуры вязкость растворов снижается, однако для растворов, приготовленных на облученной ЭМП воде, она превышает вязкость контрольных образцов в изученном интервале температур. При T = 298 К и pH = 11 она возрастает на 59% (частота поля 130 МГц) по сравнению с контрольным образцом. Причиной наблюдаемых явлений может быть ослабление сольватации гидрофильных групп полимера в облученной воде и увеличение жесткости цепи макромолекул за счет образования внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Ключевые слова: карбоксиметилцеллюлозы натриевая соль, относительная вязкость, кислотность среды, энергия активации, электромагнитное поле.

A significant increase in the relative viscosity of 0.5% solutions of Na-carboxymethylcellulose was found when water, exposed to the electromagnetic field of the radio-frequency band (110–170 MHz), was used as a solvent. It is shown that the efficiency of the electromagnetic action depends on the frequency of the field — the maximum change in the viscosity of the solutions corresponds to the frequencies 130 and 170 MHz. The effect of pH and temperature on the viscosity of these solutions was studied. It is shown that an increase in pH from 3 to 7 is observed. The viscosity is maximal at pH = 7 ... 9, further increase in pH leads to its decrease. The observed dependence is due to conformational changes in polymer macroions due to a change in their charge characteristics. The type of dependence on pH is the same for irradiated and nonirradiated systems, however the degree of viscosity increase depends on pH and temperature. Investigations were carried out in the temperature range 278–303 K. As the temperature increases, the viscosity of the solutions decreases, but for solutions prepared in irradiated EMF water, it exceeds the viscosity of the control samples in the studied temperature range. At T = 298 K and pH = 11, it increases by 59% (field frequency 130 MHz) compared to the control sample. The observed phenomena may be caused by the weakening of the solvation of the hydrophilic groups of the polymer in irradiated water and the increase in the rigidity of the chain of macromolecules due to the formation of intra- and intermolecular hydrogen bonds.

Key words: carboxymethyl cellulose sodium salt, relative viscosity, acidity of the medium, activation energy, electromagnetic field.

DOI 10.14258/izvasu(2018)4-05

Введение

Вода представляет собой сложную динамическую систему, обладающую кооперативными свойствами. Такая система весьма чувствительна к внешним воздействиям, откликаясь на них изменением структурной организации, что проявляется в изменении ее физических свойств [1–4]. Проведенные ранее исследования показали, что воздействие низкоинтенсивного электромагнитного поля (ЭМП) ультравысоких частот (30–300 МГц) существенно изменяет свойства воды, обусловленные межмолекулярным взаимодействием, — скорость и теплоту испарения, поверхностное натяжение, работу адгезии к твердой поверхности [5]. Изменение межмолекулярного взаимодействия в водной среде не может не сказаться на характере и степени ее взаимодействия с молекулами растворенного вещества, в том числе полимера.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по изменению свойств водных растворов полимеров природного и искусственного происхождения в результате полевых воздействий. Исследовано влияние слабых электромагнитных полей на структуру L-глутамина и L-фенилаланина в водном растворе [6]. В [7] рассмотрена возмож-

ность использования разрядно-импульсных технологий в пищевой промышленности с целью повышения гидратации биополимеров и улучшения физико-химических свойств продуктов. Изучено влияние электромагнитного поля СВЧ-диапазона на морфологию водных растворов поливинилового спирта [8].

Целью данной работы явилось установление влияния электромагнитной обработки воды на относительную вязкость приготовленных с ее помощью растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) при различных значениях pH и температуры.

КМЦ и ее натриевая соль представляют собой производное целлюлозы, в которой карбоксиметильная группа ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$) соединяется с гидроксильными группами глюкозных мономеров. Ее молекулы имеют линейное строение, а за счет образующихся внутримолекулярных водородных связей создают жесткоцепную структуру (рис. 1) [9]. Na-КМЦ относится к полиэлектролитам, т.к. диссоциация ионогенных групп приводит к образованию отрицательно заряженных макроионов. Наиболее ярко влияние зарядов проявляется при изучении вязкостных свойств полиэлектролитов [10].

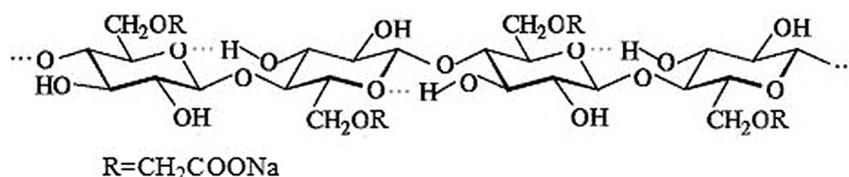


Рис. 1. Фрагмент структуры молекулы Na-КМЦ

Экспериментальная часть

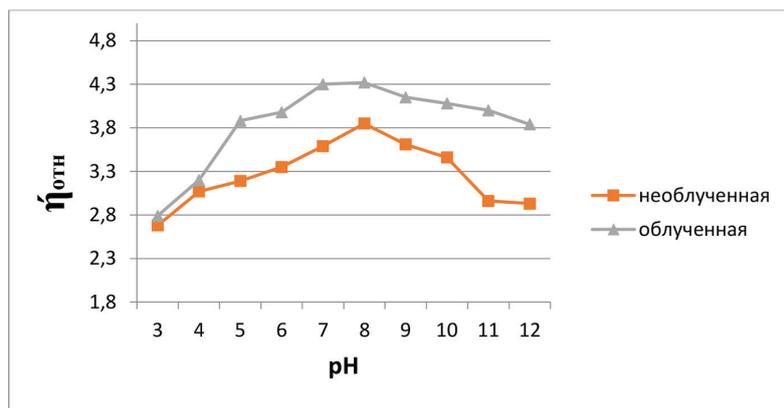
В качестве образца полимера взяли Na-КМЦ производителя «Полиэкс-Сибирь» (марка 75/400) с содержанием карбоксиметильных групп 20,7%. В работе использована очищенная вода с электропроводностью $1,8 \cdot 10^{-4}$ см/м. Облучение воды проводили в ячейке емкостного типа с аксиально расположенными ВЧ-электродами с помощью генератора высокочастотных сигналов Г4-119А с выходной мощностью 1 Вт. Конструкция ячейки приведена в [5]. Напряжение на ВЧ-электродах составляло 20–22 В. Облучение воды проводили полем с варьируемой частотой в диапазоне 110–170 МГц в течение 3-х часов.

Для приготовления 0,5% растворов Na-КМЦ использовали необлученную и облученную ЭМ полем заданной частоты воду. Необходимое значение pH создавали путем добавления 0,1М растворов HCl или NaOH. Кислотность среды определяли с помощью pH-метра с точностью $\pm 0,02$ ед. pH. Относительную вязкость полученных растворов определяли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 ($d = 1,31$ мм). Число

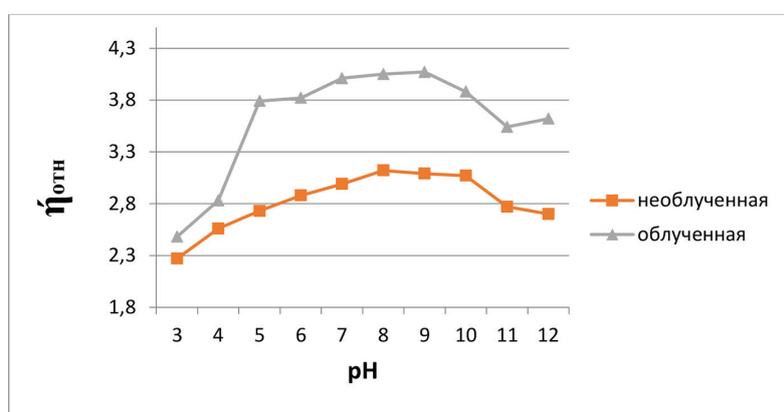
измерений равнялось 10 в каждой из 2-х серий параллельных экспериментов. Необходимую температуру поддерживали с помощью термостата ТЖ-ТБ-01 (точность поддержания температуры $\pm 0,1$ °C). Измерения проведены в интервале температур 278–303 К.

Результаты и их обсуждение

Определены значения относительной вязкости 0,5% растворов Na-КМЦ при различных значениях pH (от 3 до 12) и температуры (278–303 К с шагом 5 К). Зависимость вязкости растворов от pH проходит через максимум, который соответствует $\text{pH} = 7 \dots 9$ (рис. 2). Данную зависимость можно объяснить тем, что в кислой среде Na-КМЦ переходит в H-форму с малой степенью диссоциации карбоксиметильных групп. В результате силы отталкивания между отдельными участками макромолекул снижаются, и они сворачиваются в клубки. При увеличении pH происходит ионизация карбоксиметильных групп, и отрицательный заряд макромолекул полимера возрастает, увеличиваются силы отталкивания. Молекулы распрямляются, что создает сопротивление течению жидкости.



а



б

Рис. 2. Зависимость относительной вязкости 0,5% растворов Na-КМЦ от рН при температуре: а) 288 К; б) 298 К

Однако при увеличении концентрации ионов натрия в щелочной среде происходит сжатие диффузной части ДЭС вблизи поверхности макромолекул, и их конфигурация также изменяется — происходит снижение эффективного заряда и сворачивание макромолекул в клубки. Поскольку экранирование заряда макромолекул противоионами натрия не является полным, эти клубки более объемные, чем в кислой среде, и они создают большее сопротивление течению жидкости.

Установлено, что вязкость растворов, приготовленных на облученной воде (170 МГц), при всех изучен-

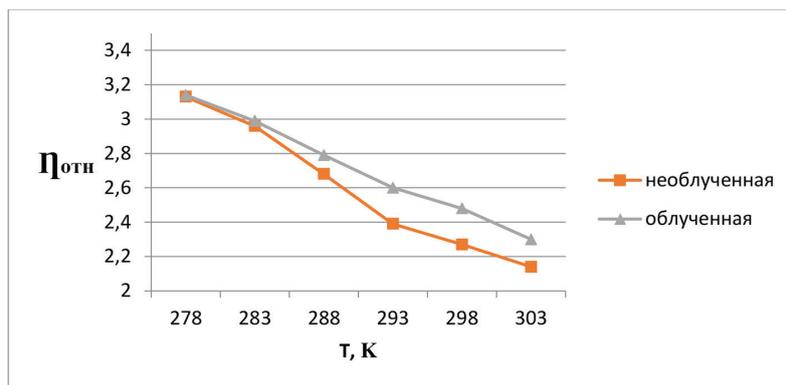
ных значениях рН превышает вязкость контрольных образцов. Минимальное ее увеличение наблюдается в кислой среде при рН = 3. При Т = 278 К оно не превышает 0,32%, а при возрастании температуры до 298 К составляет уже 9,2%. Наиболее значимое увеличение вязкости установлено при рН = 5 и 11–12. Она возрастает с повышением температуры и достигает 38% (рН = 11) при Т = 298 К (рис. 2).

В таблице 1 показано увеличение вязкости растворов Na-КМЦ по отношению к контрольным образцам при некоторых значениях рН в изученном интервале температур.

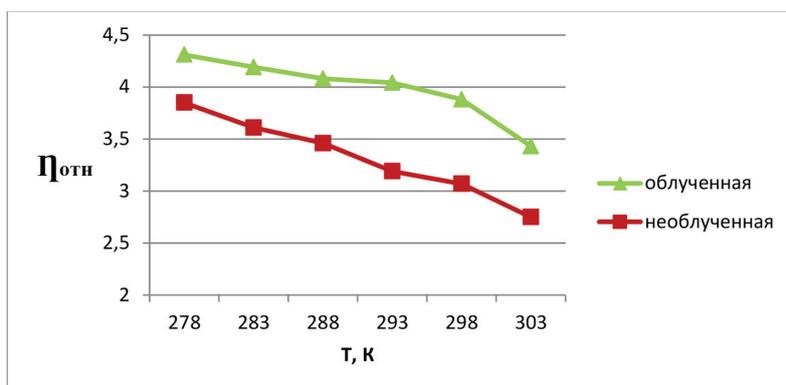
Таблица 1

Увеличение относительной вязкости 0,5% растворов Na-КМЦ, приготовленных на воде, облученной ЭМП (170 МГц), относительно контрольных образцов

Т, К	278	283	288	293	298	303
Δη%, рН = 3	0,32	1,01	4,10	9,12	9,25	7,48
Δη%, рН = 5	11,7	27,3	21,6	27,5	38,8	38,4
Δη%, рН = 7	12,9	8,00	19,8	31,6	34,1	30,6
Δη%, рН = 9	13,4	11,4	15,0	24,4	31,7	22,5
Δη%, рН = 11	13,5	15,6	35,1	34,4	38,6	28,5



а



б

Рис. 3. Зависимость относительной вязкости 0,5% растворов Na-КМЦ от температуры: а) рН = 3; б) рН = 10

При увеличении температуры вязкость растворов Na-КМЦ снижается (рис. 3). Данный эффект обусловлен усилением теплового движения сегментов полимерной цепи. Для растворов, приготовленных на облученной воде (170 МГц), тем не менее вязкость во всем изученном интервале температур превышает вязкость контрольных образцов. Максимальные различия вязкости исследуемых растворов по сравнению с контрольными образцами независимо от рН наблюдаются при $T = 298$ К.

Определены температурные коэффициенты вязкости $\Delta\eta/\Delta T$ исследуемых растворов при различных значениях рН в интервале $T = 278-303$ К (табл. 2). Показано, что для облученных систем они существенно ниже. В наибольшей степени различия проявляются при $\text{pH} < 7$. Полученные данные свидетельствуют

об изменении заряда макромолекул и их конформации при изменении рН.

Данные исследования проведены при электромагнитной обработке воды полем частотой 170 МГц, поскольку ранее было зафиксировано наиболее значимое изменение свойств деионизованной воды в результате воздействия ЭМП именно этой частоты. Однако оказалось, что еще более выраженные эффекты наблюдаются при частоте 130 МГц (табл. 3). В щелочной области вязкость исследуемого раствора превышает вязкость контрольного образца на 59%. При облучении воды ЭМП других частот вязкость растворов изменяется в меньшей степени.

Заключение

Таким образом, варьируя рН, температуру и применяя облученную ЭМП воду, можно существенно

Таблица 2

Температурные коэффициенты вязкости 0,5% растворов Na-КМЦ, приготовленных на необлученной и облученной воде

рН	3	5	6	7	8	9	10	11	12
$(\Delta\eta/\Delta T) \cdot 10^2$ (необлученная вода)	4,0	4,4	4,5	4,6	4,3	4,4	4,4	4,6	4,1
$(\Delta\eta/\Delta T) \cdot 10^2$ (облученная вода)	2,4	2,2	2,5	3,2	3,4	4,0	3,5	3,7	3,9

Относительная вязкость 0,5% растворов Na-КМЦ, приготовленных на воде, подвергшейся воздействию электромагнитного поля различных частот ($T = 298 \text{ K}$)

Частота, МГц	$\eta_{\text{отн}}$ (рН = 5)	$\Delta\eta$, %	$\eta_{\text{отн}}$ (рН = 11)	$\Delta\eta$, %
0	$2,73 \pm 0,01$	-	$2,77 \pm 0,01$	-
110	$3,15 \pm 0,02$	15,4	$3,41 \pm 0,02$	23,1
130	$4,04 \pm 0,01$	47,9	$4,40 \pm 0,01$	58,8
150	$3,44 \pm 0,02$	26,0	$3,71 \pm 0,02$	33,9
170	$3,79 \pm 0,02$	38,8	$3,84 \pm 0,02$	38,6

изменять вязкостные характеристики водных растворов полярных полимеров, что расширяет возможности получения систем с заданными свойствами.

Вязкость раствора полимера зависит от природы растворителя. Изменение структуры растворителя неизбежно сказывается на характере и степени взаимодействия его молекул с макромолекулами полимера, а следовательно, и на изменении свойств растворов. Исходя из гипотезы об упрочнении сетки водородных связей в результате воздействия ЭМП на воду, можно предположить, что преобладающим

фактором электромагнитного воздействия является эффект снижения степени сольватации полярных неионогенных групп Na-КМЦ в облученной воде и, как следствие, усиления внутримолекулярных водородных связей в макроцепи полимера (рис. 1). Это увеличивает ее жесткость и препятствует сворачиванию в клубки. Для каждого значения рН и температуры устанавливается равновесие между электростатическим отталкиванием и тепловым движением, соответствующее определенной форме макромолекулы, что отражается на вязкости растворов полимера.

Библиографический список

1. Vallée P. Action of pulsed low frequency electromagnetic fields on physicochemical properties of water: Incidence on its biological activity // *Journal Europeen d'Hydrologie*. — 2006. — № 37 (2).
2. Chaplin M. F. A proposal for the structuring of water // *Biophysical chemistry*. — 2000. — Vol. 83, № 3.
3. Мусиенко К.С., Игнатова Т.М., Глазкова В.В. Изучение влияния физических полей на физико-химические свойства воды // *Биомедицинская инженерия и электроника*. — 2014. — № 2 (6).
4. Лященко А.К. Структура воды, миллиметровые волны и их первичная мишень в биологических объектах // *Биомедицинские технологии и радиоэлектроника*. — 2007. — № 8–9.
5. Стась И.Е., Чиркова В.Ю., Штоббе И.А. Физико-химические процессы в электромагнитном поле ультравысоких частот : монография. — Барнаул, 2015.
6. De Ninno A., Castellano A. C. Influence of magnetic fields on the hydration process of amino acids: Vibrational spectroscopy study of L-phenylalanine and L-glutamine // *Bioelectromagnetics*. — 2014. — Vol. 35, № 2.
7. Нагдалян А.А., Оботурова Н.П. Влияние ЭД-эффекта на гидратацию биополимеров // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. — 2012. — № 12.
8. Федусенко И.В., Кленин В.И., Клохтина Ю.И. Влияние электромагнитного поля СВЧ-диапазона на морфологию водных растворов поливинилового спирта // *Известия Саратовского университета. Серия: Химия. Биология. Экология*. — 2007. — Т. 7, № 1.
9. Маркин В.И. Карбоксиметилирование растительного сырья. — Барнаул, 2010.
10. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. — М., 2003.