

ФИЗИКО-ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК: 541.64:536.7:532.72:547.458.3

DOI 10.26456/vtchem2020.3.16

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ЖЕЛАТИН – ВОДА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

С.А. Вшивков, Е.В. Русинова, А.С. Абу Салех

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

Изучено влияние магнитного поля на вязкость системы желатин – вода при разных рН среды. Впервые для системы полиэлектролит - вода показано, что магнитное поле приводит к увеличению вязкости системы в 1.5 раза при рН=7.2, но к уменьшению вязкости системы в 2.5 раза в изоэлектрической точке при рН=4.7.

Ключевые слова: растворы полиэлектролитов магнитное поле реологические свойства.

Теория взаимодействия диамагнитных макромолекул с магнитным полем находится в стадии развития [1-4]. Влияние поля заключается в повороте (ориентации) макромолекул в некотором преимущественном направлении, зависящем от знака анизотропии диамагнитной восприимчивости для данного полимера. При этом необходимо соблюдение следующих условий: 1. Частица должна быть анизодиаметричной; 2. Объем частицы должен быть больше соответствующей критической величины; 3. Среда должна быть маловязкой.

В работах С.А. Вшивкова с сотр. [5-14] проведены систематические исследования влияния магнитного поля на фазовые переходы, структуру и реологические свойства жидкокристаллических растворов диамагнитных макромолекул эфиров целлюлозы. Обнаружено, что магнитное поле вызывает смену типа жидких кристаллов с холестерического на нематический, значительное повышение температуры образования жидкокристаллических фаз, увеличение размеров ассоциатов макромолекул, а также рост вязкости растворов.

Актуальными объектами для продолжения аналогичных исследований являются растворы полиэлектролитов [15-17], что обусловлено их важной ролью в природе и в технологических процессах, а также возможностью моделирования поведения сложных биологических объектов (белков, нуклеиновых кислот). Однако

аналогичные исследования полиэлектролитных систем в магнитном поле отсутствуют.

Исследование свойств растворов полиэлектролитов в магнитном поле позволит получить новые данные о фундаментальных закономерностях внутренних микроскопических структурных преобразований, являющихся основой уникальных свойств и поведения этих систем.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния магнитного поля на вязкость системы желатин – вода.

Экспериментальная часть

Исследовали образец желатина с $M_w = 1 \times 10^6$. В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду, о чистоте которой судили по показателю преломления, который определяли с помощью рефрактометра Аббе NAR-2T. Растворы готовили в стеклянных запаянных ампулах при 323 К в течение нескольких суток. Значение pH растворов, определенное с помощью pH-метра «pH-410», составило pH=7.2. Значения pH растворов изменяли добавлением раствора HCL.

Измерения вязкости проводили с помощью модифицированного реометра Rheotest RN 4.1, рабочий узел которого был изготовлен из маломагнитного вещества – латуни. Для изучения влияния магнитного поля на реологические свойства использовали два магнита: 1 – создающий магнитное поле с напряженностью $H_{\perp}=3.7$ кЭ и направлением силовых линий, перпендикулярным оси вращения ротора, 2 – создающий магнитное поле с напряженностью $H_{\parallel}=3.6$ кЭ и направлением силовых линий, параллельным оси вращения ротора.

Металлический ротор, вращающийся в магнитном поле, может рассматриваться как генератор тока, замкнутый на себя. При работе генератора возникает тормозящий момент, который называется электромагнитным моментом M_e . В результате при измерении напряжения сдвига деформируемых растворов фиксируемое значение получается больше истинного на величину, связанную с электромагнитным моментом. [18]. Для учета электромагнитного момента была построена корректировочная зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в рабочем узле, между поверхностями цилиндров которого находился воздух. Аналогичные измерения были проведены для воды, ДМФА и глицерина. Все данные по электромагнитному моменту совпали. Истинное значение напряжения сдвига получали как разницу между измеренной величиной и определенной по корректировочной зависимости для одной и той же скорости сдвига.

При ориентации силовых линий магнитного поля вдоль оси вращения ротора магнитный поток через вертикальное сечение ротора равен нулю. Следовательно, электромагнитный момент также равен нулю. Калибровочные опыты с воздухом, водой, глицерином и ДМФА показали отсутствие электромагнитного торможения в случае ориентации силовых линий магнитного поля вдоль оси вращения ротора.

Растворы желатина, приготовленные при 323 К, помещали в рабочий узел реометра при 294 К. выдерживали 60 минут для перехода раствора в гель, который затем при механическом воздействии рарушался и переходил в вязкотекучее состояние. Определяли вязкость при увеличении скорости сдвига от 0 до 14 с⁻¹. Аналогично проводили эксперимент в магнитном поле. Время опыта во всех случаях составляло 900 с.

Результаты и их обсуждение

Механизм гелеобразования желатина подробно исследован в работах [20-25], авторы которых считают, что при охлаждении в растворах желатина наблюдается конформационный переход клубок – коллагеноподобная тройная спираль, фиксированная полипептидными связями. Первой работой по изучению структуры водных растворов желатина является работа [24], авторы которой показали, что при охлаждении в растворах еще до гелеобразования образуются крупные ассоциаты макромолекул, анизодиаметрические при рН = 3 и меньшие по размерам, близкие по форме к сферической в изоэлектрической точке.

На рис. 1 представлена зависимость вязкости раствора желатина от скорости сдвига в магнитном поле и в его отсутствие.

Из рис. 1 следует, что вязкость раствора уменьшается с ростом скорости сдвига. Следовательно, система желатин – вода является неньютоновской. Уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига свидетельствует о разрушении исходной структуры раствора и ориентацией макромолекул и их ассоциатов по направлению течения.

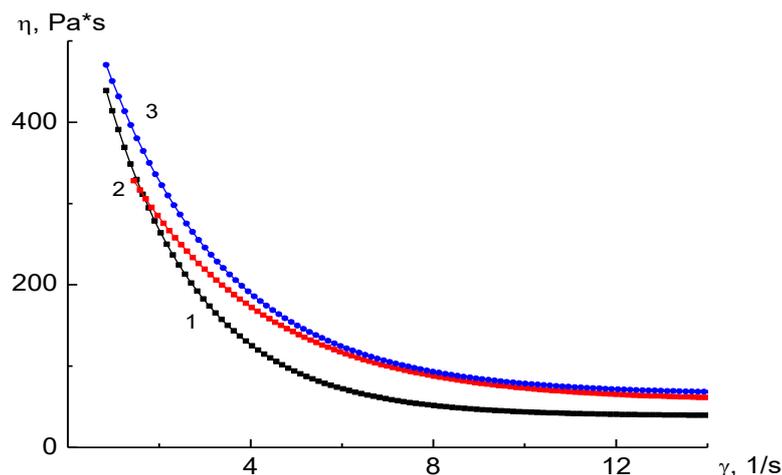


Рис. 1. Зависимость вязкости раствора желатина в воде от скорости сдвига; $\omega = 8.0\%$. $H=0$ (1), $H_{II}=3.6$ кЭ (2), $H_{II}=3.7$ кЭ (3). $pH=7.2$ (ω – массовая доля полимера)

Наложение магнитного поля приводит к росту вязкости, что свидетельствует об ориентации макромолекул относительно силовых линий и ассоциации макромолекул. Такая ориентация обусловлена не наличием постоянных магнитных доменов, а молекулярной диамагнитной анизотропией макромолекул. Аналогичные данные были получены для ряда систем эфир целлюлозы – растворитель [3, 5, 12-14].

При увеличении скорости сдвига происходит разрушение этих ассоциатов механическим полем, что приводит к уменьшению вязкости. Такие же зависимости были получены для растворов желатина с ω : 2.0, 4.0, 6.0, 10.0 %.

Полученные результаты были использованы для построения концентрационной зависимости вязкости. При этом выбраны значения вязкости при малой скорости сдвига, при которой наведенное магнитным полем упорядочение системы еще не разрушалось механическим полем.

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость вязкости системы желатин – вода при $pH=7.2$.

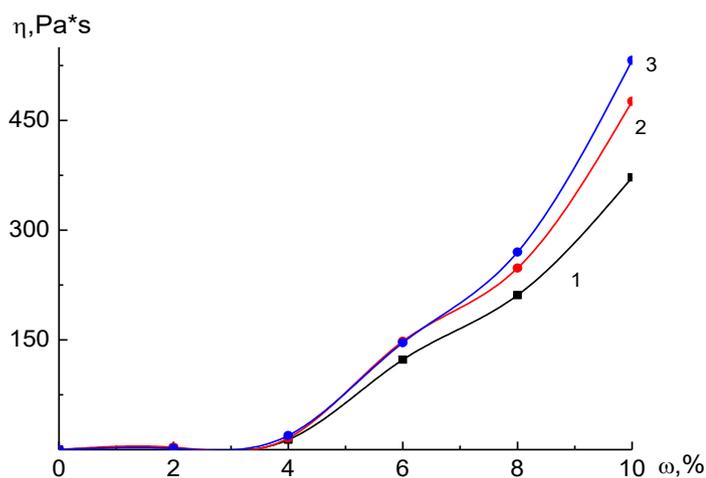
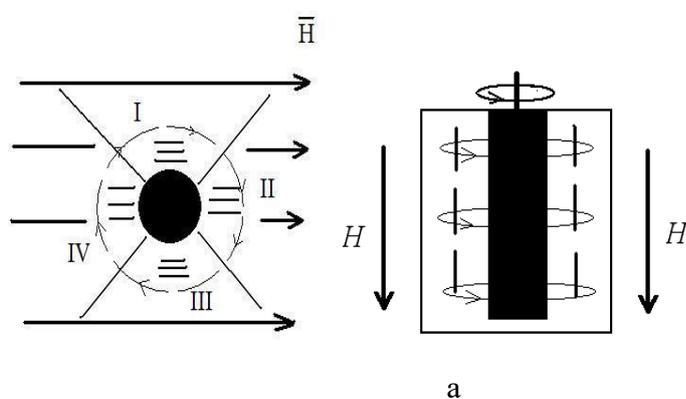


Рис. 2. Концентрационная зависимость вязкости системы желатин – вода. $H=0$ (1), $H_{\perp}=3.7$ кЭ (2), $H_{\parallel}=3.6$ кЭ (3); $pH=7.2$. $\gamma = 2$ с⁻¹

Из рис. 2 следует, что вязкость растворов существенно возрастает с увеличением концентрации, что обусловлено усиливающимся взаимодействием макромолекул желатина друг с другом. Наложение магнитного поля приводит к росту вязкости, что свидетельствует об ориентации макромолекул и их ассоциатов относительно силовых линий и дополнительному агрегированию этих частиц. При этом вязкость в продольном магнитном поле больше, чем в поперечном.

Процессы, протекающие при течении растворов в магнитном поле, можно представить с помощью схемы на рис. 3.



б

Рис. 3. Схема течения раствора в магнитном поле при (а) перпендикулярном и (б) параллельном направлении силовых линий относительно оси вращения ротора

Если силовые линии направлены перпендикулярно оси вращения ротора, ориентация макромолекул и их ассоциатов в квадрантах I и III совпадает с направлением течения, и вязкость может уменьшаться. В квадрантах II и IV ориентация макромолекул и их ассоциатов перпендикулярна направлению течения, и вязкость должна увеличиваться. По-видимому, в этом случае вязкость может как уменьшаться, так и увеличиваться. При направлении силовых линий параллельно оси вращения ротора (рис. 3 б) макромолекулы и их ассоциаты ориентируются длинными осями вдоль оси вращения ротора, т.е. перпендикулярно направлению течения, в результате чего может происходить увеличение вязкости. Однако послойное распределение макромолекул и супрамолекулярных частиц может привести к уменьшению вязкости. В целом, как показывает эксперимент, наблюдается рост вязкости.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости вязкости системы в изоэлектрической точке при $pH=4.7$ [26] в магнитном поле и вне поля.

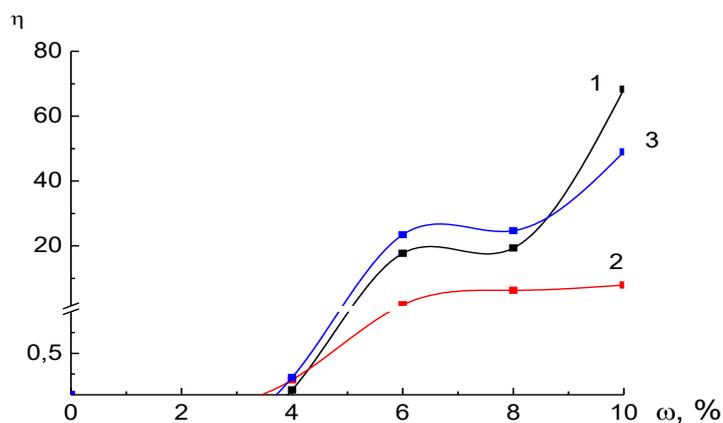


Рис. 4. Концентрационные зависимости вязкости системы желатин – вода. $H=0$ (1), $H_{\perp}=3.7$ кЭ (2), $H_{\parallel}=3.6$ кЭ (3); $pH=4.7$. $\gamma=2$ с⁻¹

Видно, что в изоэлектрической точке вязкость растворов в 5-6 раз меньше, чем при $pH=7.2$, что согласуется с данными работы [24]. В изоэлектрической точке суммарный заряд макромолекул равен нулю. Поэтому отталкивание звеньев в макромолекулах происходит в меньшей степени, соответственно размер макромолекул уменьшается и вязкость падает.

При этом вязкость в поперечном магнитном поле меньше, чем в отсутствие поля. Это может быть вызвано другой ориентацией

ассоциатов макромолекул желатина относительно силовых линий поля по сравнению с растворами при pH = 7.2.

1. Список литературы

2. *Kimura T.* // Polymer Journal. 2003. V.35. № 11. 823.
3. *Moore J.S, Stupp S.I.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. 282.
4. *3. Vshivkov S.A., Rusinova E.V.* Magnetorheology of Polymer Systems. / In book "Polymer Rheology". Croatia: InTech, 2018. P. 3-28.
5. *Вишивков С.А., Русинова Е.В.* Физика и химия полимеров. Поведение диамагнитных макромолекул в магнитном поле. / Лань: СПб, 2018.
6. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G.* // European Polymer Journal. 2014. V. 59. P. 326.
7. *Вишивков С. А./* Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. Учеб. пособ.: 2-е изд., испр. и доп. СПб: Лань, 2013. 367 с.
8. *Vshivkov S.A.* Phase transitions and structure of polymer systems in external fields. Cambridge Scholars Publishing. UK. 2019. 370 p.
9. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Kutsenko L.I., Galyas A.G.* // Polymer Science. B. 2007. V. 49. №.7-8. P. 200.
10. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V.* // Polymer Science. A. 2008. V. 50. №. 7. P. 725.
11. *Vshivkov S.A., Adamova L.V., Rusinova E.V., Safronov A.P., Dreval V.E., Galyas, A.G.* // Polymer Science. A. 2007. V. 49. №. 5. P. 578.
12. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V.* // Polymer Science A. 2008. V. 50. № 7. P. 725.
13. *Vshivkov S. A., Byzov A. A.* // Polymer Science. Ser. A. 2013. V. 55. № 2. P. 102.
14. *13.Vshivkov S. A., Soliman T. S.* // Polymer Science. A. 2016. V. 58. № 3. P. 307.
15. *Vshivkov S. A., Soliman T. S.* // Polymer Science. A. 2016. V. 58. № 4. P. 499.
16. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.,* Структура макромолекул в растворах, М., "Наука". 1964. 720 с.
17. *Г. Моравец,* Макромолекулы в растворе. М., "Мир", 1967. 398 с.
18. *17. Тенфорд Ч.,* Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.
19. *18.Сивухин Д.В.* Общий курс физики. 4 изд. М.: Физматлит, 2004.560 с.
20. *Вишивков С.А., Русинова Е.В., Мизев А.С.* // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2018. № 1. С. 59.
21. *Измайлова В.Н., Ребиндер Д.А., Боброва Л.Е.* //Коллоидн. ж. 1973. Т. 35. № 5. С. 887.
22. *21.Боброва Л.Е., Измайлова В.Н., Ребиндер П.А.* // Коллоидн. ж. 1972. Т. 34. № 1. С. 6-18.
23. *Вейнерман Е.С., Гринберг В.Я., Толстогозов В.Б.* // Известия АН СССР. 1973. С. 200.
24. *Фалязи Б.Г., Боброва Л.Е., Измайлова В.Н.* // Коллоидн. ж. 1976. Т. 38. № 3. С. 524.

25. *Voedtker H., Doty P.* // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 968.
26. *Папков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
27. 26. Физическая и коллоидная химия. Задачи и упражнения. Учебное пособие. / под ред. Белопухова С.Л. М.: "Проспект", 2015. 208 с.

Об авторах:

ВШИВКОВ Сергей Анатольевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики Уральского федерального университета,
e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

РУСИНОВА Елена Витальевна – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики Уральского федерального университета,
elena.rusinova@urfu.ru

АБУ САЛЕХ Ахмад Сафуан – аспирант кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики Уральского федерального университета,
safy.1990@mail.ru

EFFECT OF A MAGNETIC FIELD ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF GELATIN - WATER SYSTEM

S.A. Vshivkov, E.V. Rusinov, A.S. Abu Saleh

Ural Federal University, Yekaterinburg

The effect of a magnetic field on the viscosity of the gelatin-water system at different pH of the medium is studied. For the first time it is shown for a polyelectrolyte - solvent system that the magnetic field increases the viscosity of the system by 1.5 times at pH = 7.2, but decreases the viscosity of the system by 2.5 times at the isoelectric point at pH = 4.7.

Keywords: polyelectrolyte solutions magnetic field rheological properties