

УДК: 541.64:536.7:532.72

## **ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ СИСТЕМЫ ЖЕЛАТИН – ВОДА**

**С.А. Вшивков, Е.В. Русинова, А.С. Мизев**

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

Впервые для растворов полиэлектролитов обнаружено влияние магнитного поля на фазовые переходы. Магнитное поле приводит к изменению дифрактограмм и повышению температур плавления гелей желатина.

**Ключевые слова:** водные гели желатина магнитное поле.

**DOI:** 10.26456/vtchem8

Теория взаимодействия диамагнитных макромолекул с магнитным полем находится в стадии развития [1–17]. Если такая анизотропная макромолекула помещена в магнитное поле, то на неё действует сила, вызывающая ее вращение. Причина магнитной анизотропии молекулы – магнитная анизотропия химических связей. В полимерных системах количество контактов между макромолекулами велико, поэтому ориентация полимерных цепей протекает кооперативно. Влияние поля заключается в повороте (ориентации) доменов макромолекул в некотором преимущественном направлении, зависящем от знака анизотропии диамагнитной восприимчивости для данного полимера. Под доменами подразумевают анизотропные ассоциаты макромолекул либо участки мезофазы.

В работах С.А. Вшивкова с сотрудниками [18–33] проведены систематические исследования влияния магнитного поля на фазовые переходы, структуру и реологические свойства жидкокристаллических растворов эфиров целлюлозы. Обнаружено, что наложение магнитного поля приводит к смене типа жидких кристаллов с холестерического на нематический, образованию доменов в растворах и к значительному повышению температуры образования ЖК фаз. Магнитное поле приводит также к увеличению размеров ассоциатов жёсткоцепных макромолекул и вязкости растворов. В работе [34] обнаружено, что магнитное поле может влиять на фазовые переходы и в растворах гибкоцепных полимеров.

Актуальными объектами для продолжения аналогичных исследований являются растворы полиэлектролитов [35–37], что обусловлено их важной ролью в природе и в технологических процессах, а также возможностью моделирования поведения сложных

биологических объектов (белков, нуклеиновых кислот). Полиэлектролиты являются системами, в которых под влиянием малых воздействий можно достигнуть очень больших структурных и химических изменений. Особое значение имеют реакции между противоположно запряженными полиэлектролитами, исследование которых необходимо для понимания специфики макромолекулярных взаимодействий [38–46]. Кооперативные реакции между синтетическими макромолекулами являются моделями реакций, протекающих в биологических системах. 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. Настоящая работа посвящена исследованию структуры и процесса гелеобразования системы желатин – вода.

### **Экспериментальная часть**

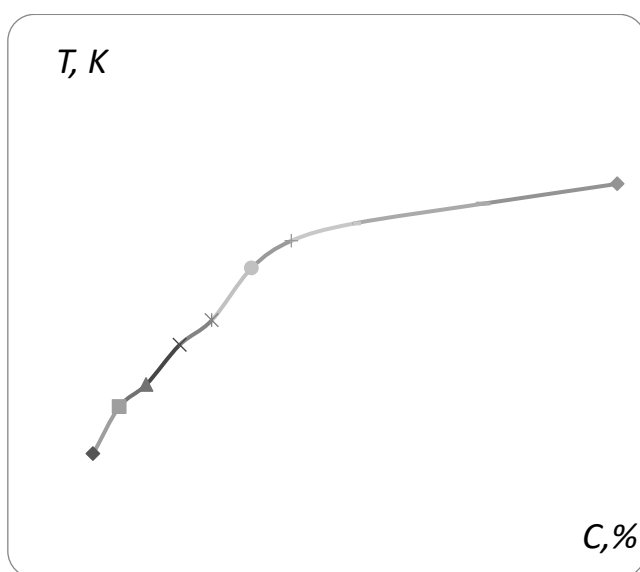
Исследовали желатин ГОСТ 11293-89 с  $M_w = 1 \cdot 10^6$ . В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду, о чистоте которой судили по показателю преломления, который определяли с помощью рефрактометра Аббе NAR-2Т. Растворы готовили в стеклянных запаянных ампулах при температуре 323 К в течение нескольких суток. Поскольку водные растворы желатина при охлаждении переходят в гель без помутнения, то температуры плавления гелей определяли методом, предложенным С.П. Папковым [52]. Для этого ампулы с гелями поворачивали так, что гели находились в верхней части ампул. Ампулы с гелями нагревали со скоростью 12 К/ч и фиксировали температуру начала плавления гелей, проявляющегося в изменении формы их мениска. Гели желатина получали по двум методикам: 1 – растворы желатина охлаждали от 323 К до температуры гелеобразования; 2 – растворы желатина охлаждали от 323 К в магнитном поле с напряженностью 7 кЭ до температуры гелеобразования и выдерживали в магнитном поле в течение суток при 298 К.

Магнитное поле создавали с помощью постоянного магнита с напряженностью поля 7 кЭ. Вектор напряженности магнитного поля направлен перпендикулярно слою геля в ампуле. В термостатирующую рубашку, закрепленную между полюсами магнита, помещали запаянную ампулу с гелем и нагревали до температуры плавления геля.

### **Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 приведена концентрационная зависимость температур плавления гелей желатина. Видно, что система желатин – вода

характеризуется диаграммой, типичной для гелеобразующих систем. Механизм гелеобразования желатина подробно исследован в работах [47–51], авторы которых считают, что при охлаждении до 309 К в растворах наблюдается конформационный переход клубок – коллагеноподобная тройная спираль, образованная тремя полипептидными связями. На рис. 2 приведены дифрактограммы гелей желатина до и после обработки магнитным полем. Из рис. 2 следует, что дифрактограмма образца, полученного в магнитном поле, находится в области более высоких интенсивностей, чем дифрактограмма образца, полученного вне поля. Это свидетельствует о большей степени упорядоченности структурных элементов в данном образце. На рис. 3. приведены концентрационные зависимости температур плавления гелей, полученных в магнитном поле и вне поля.



Р и с . 1 . Концентрационная зависимость  $T_{пл}$  гелей желатина

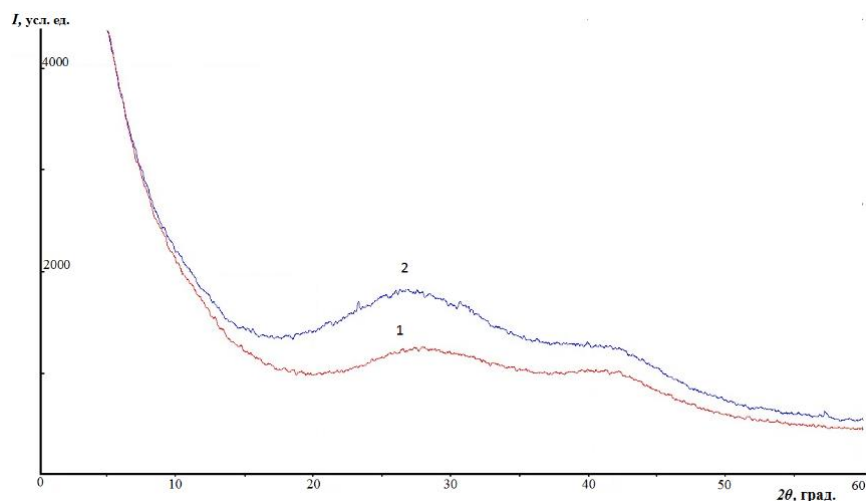


Рис. 2. Рентгенограмма образцов желатина.  $H = 0$  (1) и 7 кЭ (2)

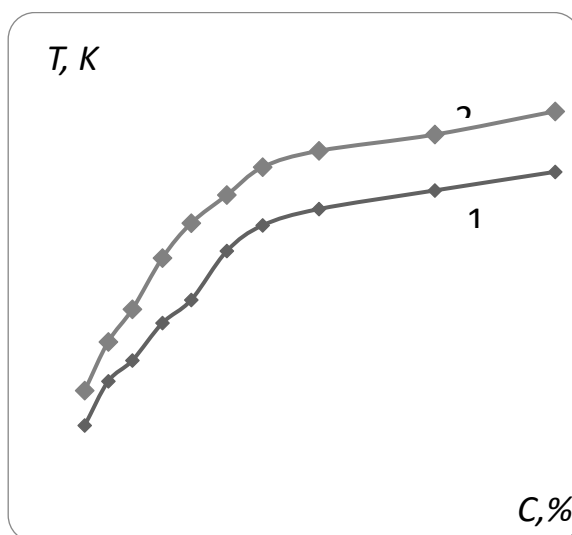


Рис. 3. Концентрационные зависимости  $T_{пл}$  гелей желатина. 1 –  $H = 0$  и 2 –  $H = 7$  кЭ

Из рис. 3 следует, что гели желатина, полученные в магнитном поле, плавятся при более высоких температурах, чем гели, полученные вне поля. Это свидетельствует о более сильном межмолекулярном взаимодействии и большей упорядоченности в гелях, полученных в поле, что согласуется с данными рис. 2.

Полученные результаты говорят о том, что магнитное поле, по-видимому, способствует конформационному переходу клубок – коллагеноподобная тройная спираль. Это приводит, в свою очередь, к

увеличению степени упорядоченности макромолекул в гелях, усилению межцепного взаимодействия и к росту температуры плавления геолей.

### Список литературы

1. Maret G., Dransfeld K. Strong and ultrastrong magnetic fields and their applications / Ed. by Dr. Fritz Herlach. Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1985. V. 57. P. 143.
2. Kimura T. // Polym. J. 2003. V. 35, № 11. P. 823.
3. Moore J.S., Stupp S.I. // *Macromolecules*. 1987. V. 20, № 2. P. 282.
4. Кестельман В. Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 220 с.
5. Mikelson A.E., Karklin Ya.Kh. // *J. Cryst. Growth*. 1981. V. 52, Part 2. P. 524.
6. Kimura T., Yoshino M., Yamane T., Yamato M., Tobita M. // *Langmuir*. 2004. V. 20, № 14. P. 5669.
7. Kimura T., Yamato M., Koshimizu W., Koike M., Kawai T. // *Langmuir*. 2000. V. 16, № 2. P. 858.
8. Yamagishi A., Takeuchi T., Higashi T., Date M. // *J. Phys. Soc. Jpn*. 1989. V. 58, № 7. P. 2280.
9. Kawai T., Kimura T. // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 155.
10. Ezure H., Kimura T., Ogawa S., Ito E. // *Macromolecules*. 1997. V. 30, № 12. P. 3600.
11. Kimura T., Kawai T., Sakamoto Y. // *Polym. Comm*. 2000. V. 41, № 2. P. 809.
12. Sata H., Kimura T., Ogawa S., Yamato M., Ito E. // *Polymer*. 1996. V. 37, № 10. P. 1879.
13. Sata H., Kimura T., Ogawa S., Ito E. // *Polymer*. 1998. V. 39, № 25. P. 6325.
14. Guo C., Kaufman L.J. // *Biomaterials*. 2007. V. 28, № 6. P. 1105.
15. Kawamura Y., Sakurai I., Ikegami A., Iwayanagi S. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 1981. V. 67, № 1. P. 77.
16. Kimura F., Kimura T. Tamura M., Hirai A., Ikuno M., Horii F. // *Langmuir*. 2005. V. 21, № 5. P. 2034.
17. Kimura F., Kimura T. Tamura M., Hirai A., Ikuno M., Horii F. // *Langmuir*. 2005. V. 21, № 5. P. 2034.
18. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Kudrevatykh N.V., Galyas A.G., Alekseeva M.S., Kuznetsov D.K. // *Polym. Sci. A*. 2006. V. 48, № 10. P. 1115.
19. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Kutsenko L.I., Galyas A.G. // *Polym. Sci. B*. 2007. V. 49, №.7-8. P. 200.
20. Vshivkov S.A., Rusinova E.V. // *Polymer Sci. A*. 2008. V. 50, №. 7. P. 725.
21. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // *Изв. вузов. Сер. «Химия и хим. Технология»*. 2007. Т. 50, вып. 3. С. 10.
22. Vshivkov S.A., Adamova L.V., Rusinova E.V., Safronov A.P., Dreval V.E., Galyas, A.G. // *Polymer Sci. A*. 2007. V. 49, №. 5. P. 578.
23. Вшивков С.А., Галяс А.Г. // *Изв. вузов. Сер. «Химия и хим. Технология»*. 2008. Т. 51, вып. 5. С. 78.
24. Vshivkov S.A., Rusinova E.V. // *Polymer Sci. A*. 2008. V. 50, №. 7. P. 725.
25. Vshivkov S.A. Thermodynamics. Physical chemistry of aqueous systems. In *Tech. Croatia*. 2011. P. 407.

26. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // Polym. Sci. A. 2012. V. 54, № 11. P. 827.
27. Vshivkov S.A., Byzov A.A. // Polym. Sci., Ser. A. 2013. V. 55, № 2. P. 102.
28. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // J. Compos. Biodegradable Polym. 2014. V. 2, № 1. P. 31.
29. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // Eur. Polym. J. 2014. V. 59. P. 326.
30. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87, № 8. P. 1140.
31. Vshivkov S.A., Soliman T.S. // Polym. Sci. A. 2016. V. 58, № 3. P. 307.
32. Vshivkov S.A., Soliman T. S. // Polym. Sci. A. 2016. V. 58, № 4. P. 499.
33. Вшивков С.А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях: учеб. пособ. 2-е изд., испр. и доп. СПб.: Лань, 2013. 367 с.
34. Вшивков С.А., Жернов И.В. // Вестник ТвГУ. Сер. «Химия». 2017. № 1. С. 56.
35. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.
36. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967. 400 с.
37. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.
38. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973. С. 3.
39. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977. 264 с.
40. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21, № 2. С. 243.
41. Veis A. Polyelectrolyte interactions leading to phase demixing. Developments in ionic polymers. London – New York, 1985. P. 293-328.
42. Tsuchida E., Abe K. Polyelectrolyte complex. Developments in ionic polymers: London, New York, 1983. P. 191.
43. Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 7. С. 1570.
44. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36, № 2. С. 183.
45. Кабанов В.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 5.
46. Изумрудов В.А. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 401.
47. Измайлова В.Н., Ребиндер Д.А., Боброва Л.Е. // Коллоид. журн. 1973. Т. 35. № 5. С. 887.
48. Боброва Л.Е., Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34, № 1. С. 6-18.
49. Вейнерман Е.С., Гринберг В.Я., Толстогузов В.Б. // Изв. АН СССР. 1973. С. 200.
50. Фалязи Б.Г., Боброва Л.Е., Измайлова В.Н. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38, № 3. С. 524.
51. Voedtker H., Doty P. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 968.
52. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974. 256 с.

## **EFFECT OF A MAGNETIC FIELD ON PHASE TRANSITIONS OF GELATIN–WATER SYSTEM**

**S.A. Vshivkov, E.V. Rusinova, A.S. Mizev**

Ural Federal University, Yekaterinburg

For the first time an influence of a magnetic field on gelation is investigated for a system polymer – solvent. The system gelatin – water has been studied. The melt temperatures of gelatin gels were determined. The magnetic field increases the melt temperatures.

**Keywords:** *gelatin – water system, magnetic field*

*Об авторах:*

ВШИВКОВ Сергей Анатольевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений, Институт 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. e-mail: elena.rusinova@urfu.ru

МИЗЁВ Александр Сергеевич – магистрант кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики Уральского федерального университета. e-mail: mizevas@mail.ru

Поступила в редакцию 1 декабря 2017 г.