

УДК: 541.64:536.7:532.72

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ АГАРОЗЫ И ДЕКСТРАНА

С.А. Вшивков, Е.В. Русинова, А.С. Рыбников, М.О. Капралов

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург  
Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений

Изучено влияние магнитного поля на фазовые переходы в системах агароза – вода и декстран – вода. Магнитное поле приводит к повышению температуры плавления гелей агарозы и декстрана

**Ключевые слова:** агароза и декстран, водные растворы, фазовые переходы, магнитное поле

DOI 10.26456/vtchem2019.3.11

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 макромолекул данного полимера. Взаимодействие магнитного поля с диамагнитными макромолекулами увеличивает энергию системы на величину  $E_{\text{магн}}$ . Ориентация наблюдается, когда  $E_{\text{магн}}$  превысит величину тепловой энергии. При этом необходимо соблюдение следующих условий [1, 2]: 1) частица должна быть анизодиаметричной; 2) объем частицы должен быть больше соответствующей критической величины:  $V_{\text{крит}} > 2kT\mu_0/V^2\Delta\chi$  [1], где  $\mu_0$  – магнитная постоянная вакуума,  $V$  – вектор магнитной индукции,  $\Delta\chi$  – анизотропия диамагнитной восприимчивости,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура; 3) среда должна быть маловязкой.

В работах С.А. Вшивкова с соотр. [5 - 16] проведены систематические исследования влияния магнитного поля на фазовые переходы, структуру и реологические свойства жидкокристаллических растворов эфиров целлюлозы. Обнаружено, что магнитное поле приводит к смене типа жидких кристаллов с холестерического на нематический, к образованию доменов в растворах, значительному повышению температуры образования ЖК фаз и увеличению вязкости.

Актуальными объектами для продолжения аналогичных исследований являются растворы полиэлектролитов, что обусловлено их важной ролью в природе и в технологических процессах, а также возможностью моделирования поведения сложных биологических объектов (белков, нуклеиновых кислот) [17 - 21]. Такие данные для

растворов полиэлектролитов практически отсутствуют. Так, в работе [22] впервые для системы полиэлектролит – растворитель показано, что гели желатина, полученные при охлаждении их водных растворов в магнитном поле, плавятся при более высоких температурах, чем гели, полученные вне поля. Это свидетельствует о более сильном межмолекулярном взаимодействии и большей упорядоченности макромолекул в гелях, полученных в поле.

Настоящая работа посвящена исследованию фазовых переходов систем агароза – вода и декстран – вода в магнитном поле и вне поля.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы: агарозы  $[C_{12}H_{18}O_9]_n$  с  $M_n = 2.7 \times 10^4$ , линейного полисахарида, получаемого из агара и состоящего из чередующихся остатков  $\beta$ -D-галактопиранозы и 3,6-ангидридо- $\alpha$ -L-галактопиранозы; декстрана  $H[C_6H_{10}O_5]_nOH$  с  $M_w = 4.0 \times 10^4$ , разветвлённой полимерглюкозы с главной цепью из молекул, связанных связью  $\alpha$ -1,6, и боковыми ветвями, присоединенными связями  $\alpha$ -1,3.

В качестве растворителя использовали бидистиллированную воду, о чистоте которой судили по показателю преломления, определяемого с помощью рефрактометра Аббе NAR-2T. Растворы готовили в стеклянных запаянных ампулах при температурах: 373 К в течение нескольких суток. Растворы агарозы и декстрана при охлаждении переходят в гель в результате образования двойных спиралей макромолекул при участии внутримолекулярных водородных связей с последующей их ориентацией относительно друг друга [23]. Это приводит к возникновению пространственной сетки, стабилизированной межмолекулярными водородными связями.

Магнитное поле создавали с помощью постоянного магнита с напряженностью поля 7 кЭ. В термостатирующую рубашку (рис. 1), закрепленную между полюсами магнита помещали запаянную ампулу с раствором полимера, нагретую до температуры выше соответствующей температуры гелеобразования на 10-15°. Вектор напряженности магнитного поля направлен перпендикулярно слою раствора в ампуле.

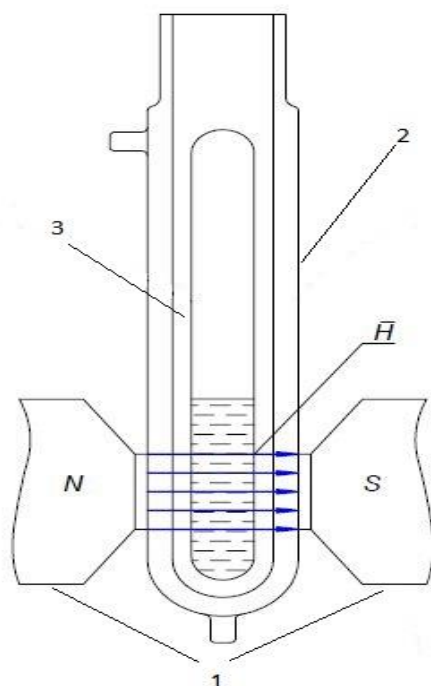
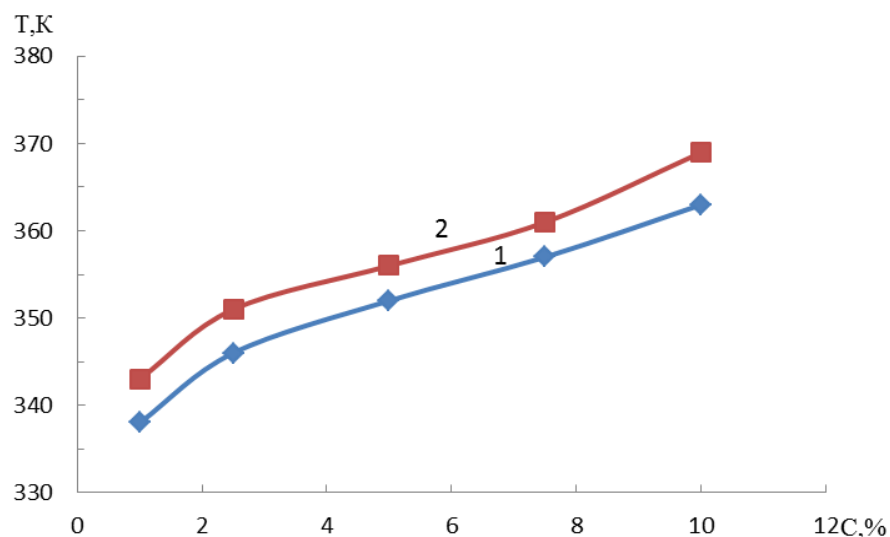


Рис. 1. Схема установки для изучения фазовых переходов в магнитном поле. 1 – полюса магнита (электромагнита), 2 – термостатирующая рубашка, 3 – ампула с раствором,  $\vec{H}$  – вектор напряженности магнитного поля

Поскольку водные растворы декстрана при охлаждении переходят в гель без помутнения, то температуры плавления гелей определяли методом, предложенным С.П. Папковым. Для этого ампулы с гелями поворачивали так, что гели находились в верхней части ампул, нагревали со скоростью 12 К/час и фиксировали температуру начала плавления гелей, проявляющегося в изменении формы их мениска. Гели получали по двум методикам: 1 – растворы охлаждали от 373 К до температуры гелеобразования; 2 – растворы охлаждали от 373 К в магнитном поле с напряженностью 7 кЭ до температуры гелеобразования и выдерживали в магнитном поле в течение суток при 298 К. Гели агарозы изучали по такой же методике.

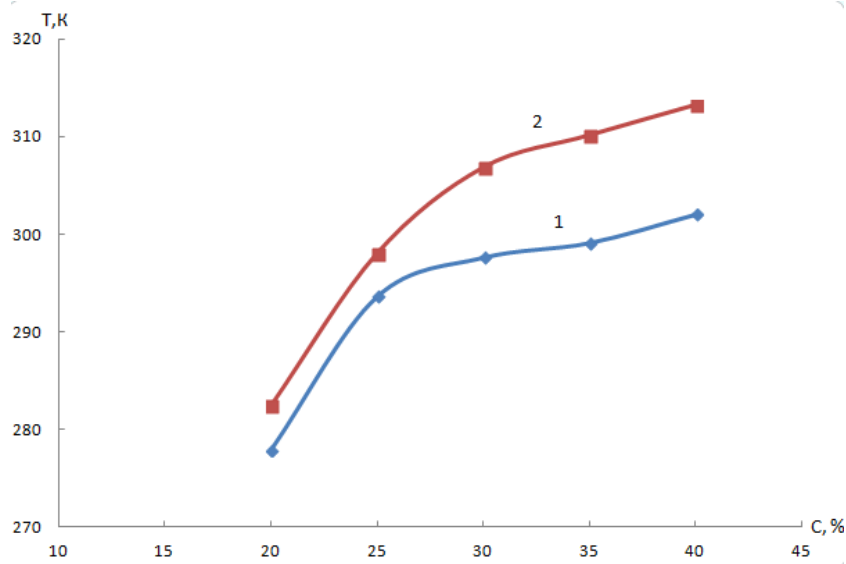
На рис. 2 приведены концентрационные зависимости температуры плавления гелей агарозы, полученных в магнитном поле и вне поля.



Р и с . 2 . Концентрационные зависимости  $T_{пл}$  гелей агарозы.  $H = 0$  (1) и 7 кЭ (2)

Наложение магнитного поля приводит к повышению температуры плавления гелей агарозы на 4 – 6 градусов, что обусловлено ориентацией макромолекул относительно силовых линии магнитного поля и образованием более плотно упакованного геля.

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости температуры плавления гелей декстрана, полученных в магнитном поле и вне поля.



Р и с . 3 . Концентрационные зависимости  $T_{пл}$  гелей декстрана  $H = 0$  (1) и 7 кЭ (2)

Из рис. 3 следует, что наложение магнитного поля так же, как и для системы агароза – вода, приводит к повышению температуры плавления гелей декстрана на 4 – 10 К, что обусловлено ориентацией макромолекул относительно силовых линии магнитного поля и образованием более плотно упакованного геля.

Полученные результаты говорят о том, что магнитное поле, по-видимому, способствует конформационному переходу клубок – двойная спираль. Это приводит, в свою очередь, к увеличению степени упорядоченности макромолекул в гелях, к усилению межцепного взаимодействия и к росту температуры плавления гелей.

### Список литературы

1. Kimura T. // *Polymer Journal*. 2003. V.35. № 11. P. 823.
2. Moore J.S, Stupp S.I. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 2. P. 282.
3. Vshivkov S.A., Rusinova E.V. *Magnetorheology of Polymer Systems*. / In book “*Polymer Rheology*”. Croatia: InTech, 2018. P. 3–28.
4. Вшивков С.А., Русинова Е.В. *Физика и химия полимеров. Поведение диамагнитных макромолекул в магнитном поле.* / Лань: СПб, 2018.
5. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Kudrevatykh N.V., Galyas A.G., Alekseeva M.S., Kuznetsov D.K. // *Polymer Science. A*. 2006. V. 48. № 10. P. 1115.
6. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Kutsenko L.I., Galyas A.G. // *Polymer Sci. B*. 2007. V. 49. №.7–8. P. 200.
7. Vshivkov S.A., Rusinova E.V. // *Polymer Sci. A*. 2008. V. 50. №. 7. P. 725.
8. 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.
9. Vshivkov S.A., Rusinova E.V. // *Polymer Sci. A*. 2008. V. 50. № 7. P. 725.
10. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // *Polymer Science. A*. 2012. V. 54. № 11. P. 827.
11. Vshivkov S. A., Byzov A. A. // *Polymer Science, Ser. A*. 2013. V. 55. № 2. P. 102.
12. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // *European Polymer Journal*. 2014. V. 59. P. 326.
13. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. // *Russian Journal of Applied Chem*. 2014. V. 87. No. 8. P. 1140.
14. 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. Вшивков С. А./ *Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. Учеб. пособ.: 2-е изд., испр. и доп.* СПб: Лань, 2013. 367 с.
17. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я., *Структура макромолекул в растворах*, М., “Наука”. 1964. 720 с.
18. Г. Моравец, *Макромолекулы в растворе*. М., “Мир”, 1967.
19. Ч. Генфорд, *Физическая химия полимеров*. М., “Химия”, 1965.
20. Кабанов В.А. // *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 1. С. 5.
21. Изумрудов В.А. // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 4. С. 401.

22. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Мизев А.С. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2018. № 1. С. 59–65.

23. Lahaye M. // Cah. Biol. Mar. 2001. V. 42. P. 137.

**EFFECT OF A MAGNETIC FIELD ON PHASE TRANSITIONS  
OF AGAROZA – WATER  
AND DEXTRAN – WATER SYSTEMS**

**S.A. Vshivkov, E.V. Rusinova, A.S. Rybnikov, M.O. Kapralov**

Ural Federal University, Yekaterinburg  
Chair of organic chemistry and macromolecular compounds, Institute of  
natural sciences and mathematics

An influence of a magnetic field on gelation has been investigated for the agarosa – water and dextran – water systems The melt temperatures of gels were determined. The magnetic field increases the melt temperatures.

**Keywords:** agarosa – water and dextran – water systems magnetic field gelation

*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](mailto:sergey.vshivkov@urfu.ru)

РУСИНОВА Елена Витальевна – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений e-mail: [elena.rusinova@urfu.ru](mailto:elena.rusinova@urfu.ru)

РЫБНИКОВ Александр Сергеевич – студент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики Уральского федерального университета, e-mail: [rybnikovburn@gmail.com](mailto:rybnikovburn@gmail.com)

КАПРАЛОВ Максим Олегович – студент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики Уральского федерального университета, e-mail: [max-kapralov@mail.ru](mailto:max-kapralov@mail.ru)

Поступила в редакцию 11 марта 2019 г.