

ИНТЕГРАЛЬНАЯ ТЕПЛОТА НАБУХАНИЯ ЖЕЛАТИНА В ВОДЕ, ПОДВЕРГШЕЙСЯ ВОЗДЕЙСТВИЮ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ УЛЬТРАВЫСОКИХ ЧАСТОТ

И. Е. Стась

ФГОУ ВО «Алтайский государственный университет»

Поступила в редакцию 23.09.2020 г.

Аннотация. Изучено влияние обработки деионизованной воды электромагнитным полем ультравысоких частот на интегральную теплоту набухания в ней порошкообразного желатина. Частоту электромагнитного поля варьировали в диапазоне 30- 190 МГц, время воздействия поля составляло от 1 до 5 часов, рН – от 4.0 до 6.3. Для облучения воды использовали высокочастотный генератор и ячейку емкостного типа объемом 100 мл. Показано, что теплота набухания желатина существенно зависит от частоты электромагнитного поля, времени его воздействия, а также рН среды. Установлено, что теплота набухания снижается во всем изученном диапазоне частот (30-190МГц) – максимально на 23% для частоты 70 МГц при постоянном значении рН = 6.3. Исключение составляет частота 190 МГц, для которой наблюдается увеличение Q на 78% (рН = 6.3). Увеличение времени облучения воды от 1 до 3-х часов приводит к нарастанию эффекта. При более длительном облучении (4 – 5 часов) теплота набухания остается на прежнем уровне. Изучена зависимость интегральной теплоты набухания желатина от рН среды при двух частотах электромагнитного поля, соответствующих максимальному снижению (70 МГц) и максимальному увеличению теплового эффекта (190 МГц) и времени облучения, равному 3 часам. Установлено, что во всем изученном диапазоне рН 4...6,3 теплота набухания желатина в облученной воде (70 МГц) ниже, а для частоты 190 МГц - выше, чем в необлученной воде. Исходя из гипотезы об упрочнении надмолекулярной организации воды в результате воздействия поля, можно сделать вывод, что в облученной воде (за исключением частоты 190 МГц) изменение теплоты набухания является следствием усиления межмолекулярного взаимодействия в водной среде. Это приводит к ослаблению сольватации полярных групп полимера при набухании, сопровождающемуся уменьшением количества выделяющейся при этом теплоты.

Ключевые слова: желатин, набухание, калориметрия, интегральная теплота набухания; изоэлектрическая точка белка; электромагнитное поле, частота.

Специфика надмолекулярной структуры воды и ее метастабильность во многом зависят от внешних условий, что обуславливает возможность изменения ее свойств как ответную реакцию на физическое возмущение среды. Экспериментальные работы, посвященные воздействию постоянного магнитного и электрического полей, ультразвука, а также электромагнитного поля на свойства воды и водных систем весьма многочисленны [1-3] Многократно указывалось на то, что факторное воздействие физической природы способно влиять на физико-химические параметры и реакционную активность воды и водных растворов [4-9]. Фиксируемые эффекты наблюдаются при доста-

точно низкой интенсивности активационного воздействия.

Проводимые нами на протяжении ряда лет исследования показали высокую чувствительность воды к воздействию электромагнитного поля (ЭМП) ультравысоких частот (30-300 МГц). Установлено, что вода, подвергшаяся воздействию ЭМП данного диапазона, изменяет свои свойства, обусловленные межмолекулярным взаимодействием. Увеличивается ее поверхностное натяжение и теплота испарения, снижается скорость испарения, что свидетельствует об усилении межмолекулярного взаимодействия [10-12]. Усиление когезионного взаимодействия в водной среде не может не сказаться на скорости ее диффузии в объем полимера и степени гидратации его по-

лярных групп. Экспериментально подтверждено значительное изменение степени набухания желатина в облученной воде, увеличение вязкости его растворов [13, 14].

Основными факторами, определяющими эффективность воздействия полем, являются частота ЭМП и время его воздействия [11]. Эффекты проявляются либо только для его отдельных частот, либо на определенных частотах выражены в максимальной степени. Частоты, соответствующие максимальному изменению свойства, зависят от природы растворенного или диспергированного в водной среде вещества. Увеличение времени воздействия приводит к постепенному нарастанию свойства до определенного предела. После прекращения действия поля вода и растворы полимеров сохраняют измененные свойства на протяжении всего времени наблюдения (более полугода), а растворы электролитов и некоторые золи постепенно релаксируют к исходному состоянию [10].

Современная теория растворов высокомолекулярных соединений (ВМС) рассматривает набухание и растворение полимеров как процесс смешения жидкостей [15]. При растворении полимеров молекулы низкомолекулярной жидкости проникают в погруженный в нее полимер. Это возможно потому, что цепочечные молекулы ВМС гибкие: их звенья, изгибаясь, создают неплотную упаковку макромолекул. Молекулы низкомолекулярной жидкости, проникая в полимер, заполняют свободные пространства между макромолекулами. Жидкость, поглощенная на первой стадии набухания, идет на сольватацию полярных групп полимера. Усиление когезионного взаимодействия внутри водной фазы может привести к замедлению диффузии ее молекул в объем ВМС и ослаблению гидратации. Подтверждением данной гипотезы может служить изменение теплового эффекта процесса набухания.

Интегральная теплота набухания Q (общее количество тепла, выделившееся при набухании 1 г сухого полимера) складывается из следующих величин

$$Q = -Q_1 - Q_2 + Q_3$$

где Q_1 – теплота, соответствующая работе разъединения макромолекул ($Q_1 < 0$); Q_2 – теплота, соответствующая работе разъединения молекул растворителя ($Q_2 < 0$); Q_3 – теплота, выделяющаяся в результате взаимодействия молекул растворителя и ВМС ($Q_3 > 0$ – сольватация) [16].

Таким образом, усиление межмолекулярного взаимодействия в водной фазе должно приводить

к увеличению Q_2 и уменьшению Q_3 , следствием чего может наблюдаться изменение суммарного теплового эффекта набухания.

В качестве объекта исследований был выбран желатин. Благодаря наличию полярных и ионогенных групп желатин ограниченно набухает в холодной воде и неограниченно – в горячей.

В данной работе была поставлена задача определить интегральную теплоту и степень набухания желатина в воде, подвергшейся воздействию электромагнитного поля (ЭМП) различной частоты, при различных значениях pH среды.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использована деионизованная вода, очищенная с помощью мембранного дистиллятора ДМЭ-1/Б. Удельная электропроводность воды составляла 1.0 мкСм/см. Необходимые значения pH среды создавали добавками 0.1 М раствора HCl (х.ч.). Определение pH проводили с помощью pH-метра «Анион-4100» (Россия) с погрешностью ± 0.02 единицы pH.

Источником электромагнитного поля служил генератор высокочастотных сигналов ГЗ-19А (Россия) с диапазоном частот 30 – 200 МГц и выходной мощностью 1 Вт. Для электромагнитной обработки воды использовали стеклянную ячейку емкостного типа объемом 100 мл с аксиально расположенными электродами. Внутренний электрод был запаян в стекло и располагался в центре ячейки, внешний – плотно примыкал к наружной стенке ячейки [10]. Напряжение на ВЧ электродах – 20-22 В. Время облучения воды составляло от 1 до 5 часов.

Как показали предыдущие исследования, вода, подвергшаяся воздействию ЭМП, сохраняет измененные свойства на протяжении длительного времени – до года и более [11]. Поэтому время проведения последующих экспериментов не могло оказать влияния на полученные результаты.

В работе использовали порошкообразный (размер частиц не более 0.25 мм) пищевой желатин производства ОАО «Можелит» (Беларусь) с содержанием влаги не более 16 %. Перед проведением эксперимента порошок желатина высушивали до постоянной массы.

Для определения теплоты набухания в помещенный в адиабачский калориметр (Россия) фарфоровый стакан наливали 100.00 мл необлученной или облученной воды, в пробирку помещали навеску порошка желатина (4.00 г), в стакан с водой опускали пробирку, термометр Бекмана (точ-

ность изменения температуры $\pm 0.01^\circ$) и мешалку. В течение 5-10 мин измеряли температуру калориметрической системы при непрерывном перемешивании. После установления равномерного хода температуры навеску желатина из пробирки высыпали в стакан с водой и фиксировали изменение температуры каждую минуту в течение 10-15 мин. По значениям изменения температуры Δt рассчитывали теплоту набухания полимера в расчете на 1 г. Постоянную калориметра определяли по теплоте растворения KCl (х.ч.). Все эксперименты проведены 5-7 раз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Набухание желатина сопровождается выделением теплоты, что проявляется в повышении температуры при смешении сухого желатина с водой. Поскольку степень и теплота его набухания зависят от pH, то все измерения проведены при постоянном значении pH = 6.3. На рисунке 1 приведены кинетические кривые изменения температуры при набухании желатина в необлученной (сплошная линия) и облученной полем различных частот воде. Калориметрические измерения показали, что при набухании желатина в воде, подвергшейся воздействию ЭМП различных частот, величина теплового эффекта заметно снижается. Наиболее значимое снижение теплоты набухания наблюдается при использовании воды, облученной ЭМП

частотой 30,70 и 150 МГц – максимально на 23% при $f = 70$ МГц. При использовании воды, облученной ЭМП частотой 190 МГц, тепловой эффект набухания резко возрастает – на 78% (таблица 1).

Результаты калориметрических измерений свидетельствуют также о том, что в облученной воде процесс набухания протекает гораздо медленнее – продолжительность главного периода на кривой возрастает в 2-3 раза. Это может быть следствием замедления диффузии реорганизованного под воздействием поля растворителя в объеме полимера.

Эффективность воздействия ЭМП на воду зависит от времени экспозиции. С его увеличением изменение свойств воды возрастает до определенного предела, как было показано ранее [11]. Значения теплоты набухания желатина в воде, подвергшейся воздействию ЭМП в течение 1-5 часов, представлены в таблице 2. Изменение теплоты набухания возрастает при увеличении времени облучения воды до 3-х часов. Поэтому все исследования проведены с водой, подвергшейся 3-х часовому воздействию поля.

Степень и теплота набухания желатина существенно зависят от pH. Они минимальны в изоэлектрической точке (ИЭТ), когда число положительных и отрицательных зарядов в макромолекуле белка одинаково. В таблице 3 представлены значения интегральной теплоты набухания

Таблица 1

Интегральная теплота набухания желатина в воде, подвергшейся воздействию электромагнитного поля различной частоты ($T_{нач} = 24.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$, pH = 6.3, $n = 5$, доверительная вероятность $P = 0.95$)

| f, МГц | 0 | 30 | 50 | 70 | 90 |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Δt^0 | 0.23±0.01 | 0.19±0.01 | 0.24±0.03 | 0.17±0.02 | 0.19±0.01 |
| Q, Дж/г | 96±4 | 81±3 | 98±5 | 75±2 | 81±3 |
| ΔQ , % | — | -16 | 2.8 | -23 | -16 |
| f, МГц | 110 | 130 | 150 | 170 | 190 |
| Δt , °C | 0.20±0.02 | 0.21±0.03 | 0.19±0.02 | 0.22±0.02 | 0.40±0.06 |
| Q, Дж/г | 85±3 | 89±4 | 81±4 | 94±4 | 170±9 |
| ΔQ , % | -11 | -6.7 | -16 | -2.2 | 78 |

Δt^0 – изменение температуры при набухании 4 г желатина в 100 г воды

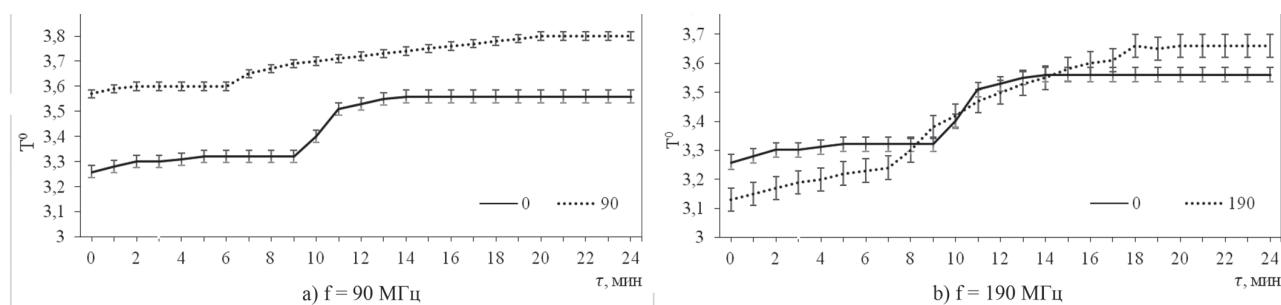


Рис. 1. Зависимость изменения температуры при набухании желатина в воде, подвергшейся воздействию электромагнитного поля различной частоты, от времени ($T = 24^\circ\text{C}$)

Таблица 2

Интегральная теплота набухания желатина в необлученной и облученной в течение различного времени электромагнитным полем воде ($T = 24 \pm 0.5^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.3$, $n = 5$, доверительная вероятность $P = 0.95$)

| t, час | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Q, Дж/г (f = 70 МГц) | 90±2 | 79±2 | 75±2 | 76±3 | 75±3 |
| Q, Дж/г (f = 190 МГц) | 110±5 | 150±9 | 170±9 | 169±5 | 171±7 |

желатина в облученной и необлученной воде при различных значениях pH. Для необлученной воды минимальный тепловой эффект соответствует $\text{pH} = 4.9$. Для частоты 70 МГц наблюдаются два минимума на зависимости Q от pH – при $\text{pH} = 4.5$ и 4.9 . Для частоты 190 МГц – при $\text{pH} = 4.8$. При этом во всем изученном интервале pH частоте 70 МГц соответствуют более низкие значения теплового эффекта, а частоте 190 МГц – более высокие.

Исходя из гипотезы об упрочнении надмолекулярной организации воды в результате электромагнитного воздействия, можно сделать вывод, что в облученной воде (за исключением частоты 190 МГц) увеличивается работа разъединения ее молекул (Q_2) и происходит замедление диффузии молекул воды в объем полимера, что подтверждается уменьшением скачка температуры при набухании и увеличением длительности главного периода при калориметрических измерениях. Кроме того, усиление диполь-дипольного взаимодействия между молекулами растворителя может приводить к ослаблению ион-дипольного взаимодействия между растворителем и ионогенными группами полимера, что снижает теплоту сольватации (Q_3), и суммарная теплота набухания уменьшается. Существенное увеличение интегральной теплоты набухания желатина в воде, подвергшейся воздействию поля частотой 190 МГц, может быть следствием, наоборот, усиления сольватации ионогенных групп полимера (Q_3), т.к. это единственная составляющая процесса набухания, дающая экзоэффект. Некоторое смещение ИЭТ свидетельствует об изменении степени ионизации полярных групп полимера, что также может быть следствием изменения степени их гидратации в реорганизованной под действием ЭМ поля воде.

Полученные результаты не противоречат полученным ранее данным об увеличении вязкости растворов желатина и изменении степени набуха-

ния желатина в воде, подвергшейся воздействию электромагнитного поля [13-15]. Вязкость растворов ВМС определяется конформацией макромолекул в растворителе, которая зависит от характера и степени взаимодействия макромолекул полимера и среды [16-17]. Ослабление этого взаимодействия (снижение степени гидратации) приводит к снижению жесткости полимерных цепей и облегчает их взаимодействие друг с другом, что приводит к возникновению в среде ассоциатов макромолекул и затруднению течения раствора. Степень набухания определяется скоростью проникновения молекул растворителя в полимер и степенью его гидратации. Таким образом, изложенные в работе результаты измерения теплового эффекта набухания желатина, согласуются с полученными нами ранее результатами и позволяют расширить представление о характере взаимодействия электромагнитного поля с веществом, в частности, с водой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что ЭМП ультравысоких частот, существенно изменяет межмолекулярное взаимодействие в водной среде, что, в свою очередь, приводит к изменению ее взаимодействия с макромолекулами полимеров. Варьируя pH, частоту и время воздействия ЭМП, можно направленно управлять процессом набухания, протекающим в данной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мокроусов Г.М., Горленко Н.П. Физико-химические процессы в магнитном поле. Томск, Изд-во Том. ун-та, 1988, 127 с.
2. Yu D., Liu B., Wang B. // Ultrasonic sonochemistry. 2012. Vol. 19. № 3, pp. 459-463.
3. Мусиенко К.С., Игнатова Т.М., Глазкова В.В. // Биомедицинская инженерия и электроника. 2014. Т. 6. №2. С. 1-7.

Таблица 3

Интегральная теплота набухания желатина в необлученной и облученной электромагнитным полем воде при различных значениях pH ($T = 24 \pm 0.5^\circ\text{C}$, $n = 5$, доверительная вероятность $P = 0.95$)

| pH | 4.4 | 4.5 | 4.6 | 4.7 | 4.8 | 4.9 | 6.3 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| Q, Дж/г (f=0 МГц) | 123±5 | 111±7 | 98±5 | 89±6 | 85±3 | 68±3 | 96±4 |
| Q, Дж/г (f=70 МГц) | 95±6 | 89±4 | 90±5 | 78±4 | 72±4 | 66±3 | 75±2 |
| Q, Дж/г (f=190 МГц) | 142±6 | 137±2 | 132±6 | 115±8 | 81±3 | 152±8 | 170±9 |

4. Lee S. H. // Journal of Molecular Liquids. 2013. Vol. 187, pp. 230-237.
5. Красиков Н.Н. // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. №6. С. 1133-1135.
6. Vanger G.S. // J.of Physical Chemistry, 2001, Vol. 10, № 25, pp. 87-99.
7. Трухан Э.М. // Экологический вестник. 2010. Т.12. №2. С. 66-72.
8. Suslyayev V.I. Mongolina N.A., Pavlov A.A. // Proceedings of the universities. Physics. 2006. № 9, pp. 127-128.
9. Yamashita M., Duffield C. // Langmuir. 2003. Vol. 19. № 12, pp. 6851-6856.
10. Стась И.Е., Чиркова В.Ю., Штоббе И.А. Физико-химические процессы в электромагнитном поле ультравысоких частот. Барнаул, Изд-во Алт. ун-та, 2015, 101 с.
11. Чиркова В.Ю., Шарлаева Е.А., Стась И.Е. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. № 2. С. 222-231.
12. Chirkova V.Yu., Sharlayeva Ye.A., Stas I.Ye. // Bulletin of the university of Karaganda. Chemistry. 2019. Vol. 94. № 2, pp.51-55.
13. Стась И.Е., Чиркова В.Ю., Минин М.И. // Вестник Воронежского государственного университета. Химия. Биология. Фармация. 2016. № 2. С. 32-36.
14. Минин М.И., Стась И.Е. // "Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности", сборник трудов Международной научно-практической конференции, 25-27 мая 2015 г., Бийск, 2015, С. 34-37.
15. Стась И. Е., Тхоренко Р. С., Чиркова В. Ю. // «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», сборник трудов Всероссийской научной конференции, 24-26 мая 2014 г., Барнаул, 2014, С. 109-111.
16. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Москва, Научный мир, 2007, 576 с.
17. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. Юрайт, 2013, 602 с.

Алтайский государственный университет

*Стась И. Е. кандидат химических наук, доцент кафедры физической и неорганической химии
E-mail: irinastas@gmail.com*

Altai State University

*Stas` I. Y., PhD., Associate Professor, Department of Physical and Inorganic Chemistry
E-mail: irinastas@gmail.com*

INTEGRAL HEAT OF GELATIN SWELLING IN WATER EXPOSED TO ULTRA-HIGH FREQUENCY ELECTROMAGNETIC FIELD

I. Y. Stas

Altai State University

Abstract. The effect of treatment of deionized water with an electromagnetic field of ultrahigh frequencies on the integral heat of swelling of powdered gelatin in it has been studied. The frequency of the electromagnetic field was varied in the range of 30–190 MHz, the time of exposure to the field was from 1 to 5 hours, and the pH was from 4.0 to 6.3. A high-frequency generator and a 100-ml capacitive cell were used to irradiate the water. It is shown that the heat of swelling of gelatin significantly depends on the frequency of the electromagnetic field, the time of its exposure, as well as the pH of the medium. It was found that the heat of swelling decreases in the entire studied frequency range (30-190 MHz) - by a maximum of 23% for a frequency of 70 MHz at a constant pH = 6.3. An exception is the 190 MHz frequency, for which a 78% increase in Q is observed (pH = 6.3). An increase in the irradiation time of water from 1 to 3 hours leads to an increase in the effect. With a longer irradiation (4 - 5 hours), the heat of swelling remains at the same level. The dependence of the integral heat of swelling of gelatin on the pH of the medium was studied at two frequencies of the electromagnetic field corresponding to the maximum decrease (70 MHz) and the maximum increase in the thermal effect (190 MHz) and the irradiation time equal to 3 hours. It was found that in the entire studied range of pH 4 ... 6.3 the heat of swelling of gelatin in irradiated water (70 MHz) is lower, and for a frequency of 190 MHz it is higher than in non-irradiated water. Based on the hypothesis on the strengthening of the supramolecular organization of water as a result of the action of the field, it can be concluded that in irradiated water (with the exception of the frequency of 190 MHz), the change in the heat of swelling is a consequence of the enhancement of intermolecular interaction in the aqueous medium. This leads to a weakening of the solvation of the polar groups of the polymer during swelling, accompanied by a decrease in the amount of heat released during this process.

Keywords: gelatin; swelling, calorimetry, integral heat of swelling; isoelectric point of protein; electromagnetic field, frequency.

REFERENCES

1. Mokrousov G.M., Gorlenko N.P. Fiziko-himicheskie processy v magnitnom pole, Tomsk, Izd-vo Tom. un-ta, 1988, 127 p.
2. Yu D., Liu B., Wang B. Ultrasonics sonochemistry, 2012, Vol. 19, No. 3, pp 459-463. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2011.08.005.
3. Musienko K.S., Ignatova T.M., Glazkova V.V. Biomedicinskaja inzhenerija i jelektronika, 2014, Vol. 6, No. 2, pp. 1-7.
4. Lee S. H. Journal of Molecular Liquids, 2013, Vol. 187, pp. 230-237.
5. Krasikov N. N. Zhurnal fizicheskoj himii, 2000, Vol. 74, No. 6, pp. 1133-1135.
6. Vanger G.S. J. of Physical Chemistry, 2001, Vol. 10, No.25, pp. 87-99.
7. Truhan Je.M. Jekologicheskij vestnik. 2010, Vol. 12, No. 2, pp. 66-72.
8. Suslyaev V.I. Mongolina N.A., Pavlov A.A. Proceedings of the universities. Physics, 2006, No. 9, pp.127-128.
9. Yamashita M., Duffield C. Langmuir, 2003, Vol. 19, No.12, pp. 6851-6856.
10. Stas' I.E., Chirkova V.Ju., Shtobbe I.A. Fiziko-himicheskie processy v jelektromagnitnom pole ul'travysokih chastot. Barnaul, Izd-vo Alt. un-ta, 2015, 101 p.
11. Chirkova V. Ju., Sharlaeva E.A., Stas' I.E. Izvestija vuzov. Prikladnaja himija i biotehnologija., 2019, Vol. 9, No. 2, pp. 222-231. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-2-222-231.
12. Chirkova V.Yu., Sharlayeva Ye.A., StasI.Ye. Bulletin of the university of Karaganda. Chemistry, 2019, Vol. 94, No.2, pp. 51-55.
13. Stas' I.E., Chirkova V.Ju., Minin M.I. Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Himija. Biologija. Farmacija, 2016, No. 2, pp. 32-36.
14. Minin M.I., Stas' I.E. "Tehnologii i oborudovanie himicheskoj, biotehnologicheskoj i pishhevoj promyshlennosti", sbornik trudov Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii, 25-27 maja 2015 g., Bijsk, 2015, pp. 34-37.
15. Stas' I. E., Thorenko R. S., Chirkova V. Ju. «Novye dostizhenija v himii i himicheskoj tehnologii rastitel'nogo syr'ja», sbornik trudov Vserossijskoj nauchnoj konferencii, 24-26 maja 2014 g., Barnaul, 2014, pp. 109-111.
16. Tager A.A. Fiziko-himija polimerov. Moskva, Himija, 2007, 576 p.
17. Kireev V.V. Vysokomolekuljarnye soedinenija. Yurite, 2013, 602 p.