ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ. 2018. №1. С. 53–60.
DOI: 10.14258/jcprm.2018013720

УДК 532.135

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИИ РАСТВОРОВ АГАР-АГАРА

© ***Б.П. Шипунов*[*]*, В.Е. Коптев, В.И. Маркин***

Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049 Барнаул (Россия), e-mail: sbp@mc.asu.ru

В работе представлены результаты экспериментов по изучению реологических свойств разбавленных растворов агар-агара. Выбранный диапазон концентраций 0,1–0,7% позволяет избежать гелеобразования при комнатной температуре. Исследована зависимость вязкости и напряжения сдвига от концентрации, скорости сдвига и температуры в интервале 25–45 °С. Установлено, что концентрационная зависимость вязкости существенно зависит от скорости сдвига, наблюдается нелинейность, возрастающая с уменьшением скорости сдвига. Зависимость вязкости от скорости сдвига для концентраций 0,3–0,7% носит сходный, но постепенно меняющийся характер асимптотического уменьшения, тогда как для 0,1% раствора зависимость линейно растет с увеличением скорости. Изучена взаимосвязь вязкости и напряжения сдвига. Кривые для растворов 0,3–0,7% имеют сходный вид и существенного отличаются от зависимости для 0,1% раствора. Причем зависимости носят не типичный для полимерных растворов вид. Изучена энергия активации вязкости и напряжения сдвига. Для двух температурных интервалов: 25–35 и 35–45 °С наблюдается отсутствие корреляции и гладкой зависимости измеряемых параметров от температуры. Энергия активации как вязкости, так и напряжения сдвига при увеличении температуры не уменьшается, как можно было бы ожидать, а возрастает, причем многократно. Это наблюдается для разных концентраций совершенно индивидуально. Предложено объяснение наблюдаемым зависимостям, которое основывается на предположении о структурном изменении в растворах агар-агара при изменении концентрации и величины механического воздействия.

Ключевые слова: агар-агар, раствор, реология, энергия активации.

Введение

Реологические свойства полимеров, как синтетических, так и природных, представляют интерес и с теоретических, и с практических позиций. Теоретический аспект связан с развитием теории проявления реологических свойств растворов полимеров и поиском общих закономерностей. Практическая составляющая направлена на поиск эмпирических зависимостей реологических свойств растворов полимеров от состава, строения и происхождения полимера, изучаемого как объект реологических процессов. Во многих случаях реологические свойства высокомолекулярных соединений и их растворов описывают на основе эмпирических закономерностей [1, 2]. Особенный практический интерес вызывают реологические характеристики растворов индивидуальных природных полимеров и их смесей. Такие вещества нашли широкое применение в разных областях. Они интересны с точки зрения потенциала их использования в пищевой и фарминдустрии [3]. Так, гидрофильные полимерные гели находят широкое применение для приготовления мягких лекарственных форм, эффективное использование которых обусловлено их достаточно высокой вязкостью при низких концентрациях гелеобразователя, высокой проникающей способностью, биодоступностью, значительной биоагдезией, пролонгирующим эффектом, отсутствием раздражающих свойств, биосовместимостью со многими группами лекарственных веществ и т.д. [4]. Использование для этих целей растворов на основе агар-агара является весьма перспективным, поскольку этот природный полимер обладает рядом уникальных свойств, связанных с гелеобразованием.

Исключительность реологических свойств растворов агар-агара можно рассматривать как особенность проявления в водных растворах его струк-

Шипунов Борис Павлович – доцент кафедры физической и неорганической химии, кандидат химических наук, e-mail: sbp@mc.asu.ru
Коптев Виталий Евгеньевич – студент, e-mail: vitalick.coptew2011@yandex.ru
Маркин Вадим Иванович – доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук, e-mail: markin@chemwood.asu.ru

[*] Автор, с которым следует вести переписку.

турной организации, обусловленное взаимодействием с водой, которая, в свою очередь представляет интерес как сложно организованная многоуровневая система [5]. Как и для большинства природных высокомолекулярных соединений, структура агар-агара установлена достаточно полно. Агар-агар – смесь, по крайней мере, двух полисахаридов – агарозы и агаропектина [6, 7]. Агароза входящая в состав агар-агара (50–80%), представляет собой линейный полисахарид, построенный из строго чередующихся остатков 3-О-замещенной β-D-галактопиранозы (изредка 6-О-метил-β-D-галактопиранозы) и 4-О-замещенной 3,6-ангидро-α-L- галактопиранозы. Более подробно данные о строении агара приведены в ряде последних публикаций [8–10].

Строение базовой полимерной цепочки у агара, полученного из различного по происхождению сырья, отличается несущественно. Высокую способность к гелеобразованию объясняют по-разному. Многие исследователи склонны считать ответственным за исключительно высокую вязкость и склонность к гелеобразованию, в растворах с невысокой концентрацией, агарозу, которая отличается высокой структурной организацией и образует большое число упорядоченных водородных связей [11, 12]. Некоторые авторы отводят важную роль в гелеобразовании наличию в структуре агара сульфатных групп [13]. В этом случае гелеобразование водных растворов агара объясняют образованием межмолекулярных ионных связей между сульфатными группами полимерных цепей и многовалентным катионом, чаще всего – кальцием.

Считается, что гелеобразование в растворах агар-агара обусловлено двухступенчатым механизмом: конформационным переходом «спираль – клубок» при охлаждении водного раствора агара, где молекулы гомогенно распределены [14, 15]. При достижении достаточной концентрации полимера создается трехмерная сеть (т.е. «макроскопический гель»), тогда как недостаточная концентрация приведет к локальным агрегатам и/или отдельным макромолекулам. В то время как агароза образует жесткие полимерные сети, сульфатные группы, присутствующие в агаропектиновой фракции агара, вызывают перегибы в спиралях, что приводит к образованию менее компактных структур [14].

Несмотря на то, что имеется большое количество работ, посвященных исследованию растворов агар-агара и процессов гелеобразования в них, реологические свойства разбавленных растворов агар-агара изучены мало. Большинство исследований посвящено изучению способности растворов к гелеобразованию и свойств получающихся пленок [16, 17]. И, тем не менее, крайне интересным представляется вопрос о природе не только аномально высокой вязкости разбавленных растворов агар-агара, но и зависимость реологических свойств от концентрации раствора и температуры.

Цель настоящего исследования – изучение особенностей реологических свойств разбавленных растворов агар-агара.

Экспериментальная часть

В работе использовался агар-агар бактериологический, тип европейский для микробиологии (Panreac). Растворы концентрацией 0,1; 0,3; 0,5 и 0,7% готовились по общеизвестной методике: навеску заливали определенным количеством дистиллированной воды и оставляли на сутки для набухания. Затем смесь нагревали на водяной бане при непрерывном перемешивании и доводили до кипения на электроплитке. Полученные растворы оставляли для естественного охлаждения на несколько часов. Измерение реологических характеристик проводили с помощью ротационного вискозиметра Haake VT550. Измерительная система – ротор – стакан MV-DIN. Измерения проводились в режиме CS/CR-временная кривая (временная кривая при постоянной скорости сдвига) при скоростях 200, 500, 1000 $см^{-1}$; в режиме CS/CR-стационарная кривая течения при скоростях сдвига в диапазоне от 100 до 1000 $с^{-1}$. Для определения энергии активации измерения проводились при трех температурах 25, 35 и 45 °С. Расчет энергии активации проводили в соответствии общепринятым уравнением [18]

$$\eta = B \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right),$$

где η – вязкость, Па·с; B – предэкспонинциальный множитель; E – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

Считается, что в узком интервале температур формула дает удовлетворительную сходимость с экспериментальной зависимостью.

Обсуждение результатов

Выбор концентрации растворов в воде основывался на многочисленных данных о концентрации агар-агара, обеспечивающей устойчивое гелеобразование при комнатной температуре (в нашем случае – 25 °С) [18]. Диапазон концентраций составляет 1,5–2%. На этом основании было выбрано верхнее значение равное 0,7%, которое более чем вдвое меньше концентрации образования твердого геля. Проверка показала, что раствор такой концентрации остается достаточно текучим при 25 °С для измерения вязкости с помощью ротационного вискозиметра. Минимальная концентрация выбрана на основе предварительных экспериментов и литературных данных [6], которые свидетельствуют, что растворы с концентрацией 0,1% и менее ведут себя как вязкие ньютоновские жидкости. В первую очередь оценивалась структурная завершенность в приготовленных растворах. Основываясь на схеме взаимодействия полимерных молекул агар-агара с водой, которая приведена в работе [7], было предположено, что процесс гидратационного взаимодействия макромолекул полимера с водой может быть достаточно длительным и не заканчиваться при охлаждении до 25 °С, поскольку концентрация растворов ниже концентрации гелеобразования. С этой целью были измерены реологические характеристики растворов непосредственно после приготовления и охлаждения, через неделю и через 30 дней. Кривые приведены на рисунке 1. Наибольшие изменения наблюдаются для растворов через месяц после их приготовления, особенно для больших концентраций. Это подтвердило предположение о долготекущих процессах внутренней организации в растворах полимера. В связи с этим все измерения проводились с растворами, выдержанными не менее месяца.

Концентрационная зависимость вязкости, приведенная на рисунке 2, иллюстрирует существенные изменения динамических характеристик растворов при разных скоростях сдвига. Прокомментировать приведенную зависимость можно следующим образом: уменьшение наклона концентрационной зависимости с увеличением скорости сдвига говорит о заметном вкладе межчастичных взаимодействий в создание иерархических организаций, как описано выше. Точка, при концентрации 0,3%, представляется очень любопытной с точки зрения предположения об особенности межмолекулярного взаимодействия двух подсистем: полимера и растворителя. Хотя для однозначного утверждения об изменении механизма вязкости при определенной концентрации недостаточно, можно предположить, что концентрация 0,3% (или точка вблизи нее) разделяют, как описано выше, области с различным числом парных взаимодействий в системе вода – вода, вода – полимер, полимер – полимер. Вполне вероятно, что графики представляют собой аддитивную систему из нескольких участков, каждый из которых описывает самостоятельную зависимость вязкости от концентрации агар-агара. Только для скорости сдвига 1000 с-1 во всем диапазоне концентраций наблюдается удовлетворительная линейная зависимость. Согласно существующим реологическим моделям это может объясняться неодинаковым разрушением полимерной структурной организации при разных скоростях.

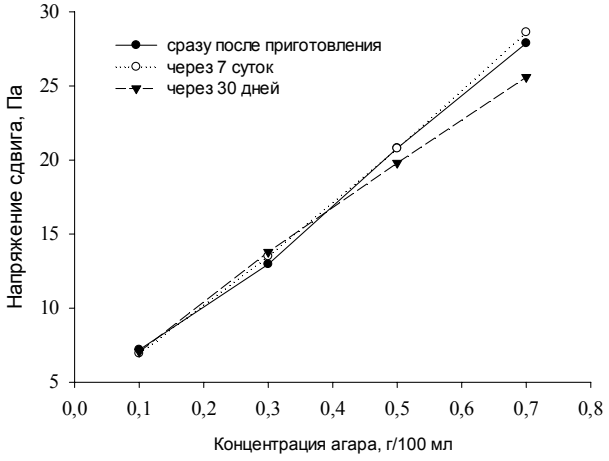


Рис. 1. Изменение реологических характеристик растворов агар-агара от времени. Скорость сдвига 1000 $с^{-1}$

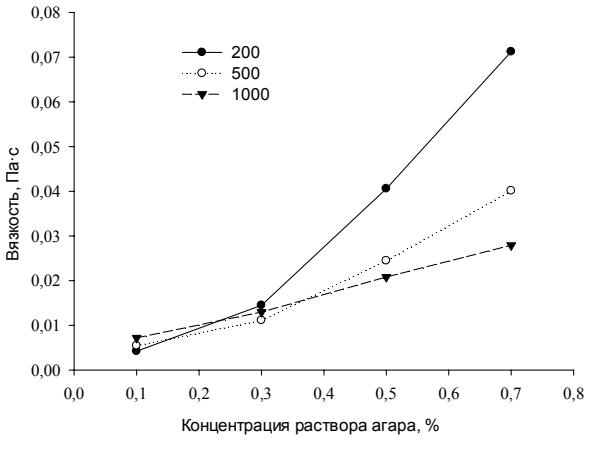


Рис. 2. Зависимость вязкости растворов от концентрации для разных скоростей сдвига ($с^{-1}$)

Кривые зависимости вязкости от скорости сдвига, приведенные на рисунке 3, демонстрируют, на первый взгляд, гладкую типичную зависимость. Однако более детальное исследование выявляет на кривых два участка зависимости, особенно отчетливо выделяющиеся для раствора с концентрацией 0,3%. Это падающий участок для скоростей сдвига до 400 $с^{-1}$ и линейный возрастающий участок для скоростей более 400. Такая зависимость служит дополнительным подтверждением о наличии, по крайней мере, двух реологических подсистем, к которым можно отнести полимер и растворитель, а постепенное изменение вида реологических кривых подтверждает особенность раствора с концентрацией вблизи 0,3% как некоторой пограничной.

Еще более отчетливо аномальное поведение растворов агар-агара проявляется на кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига (рис. 4). В связи со значительной разницей в масштабе кривые для концентраций 0,1 и 0,3% приведены также на вкладках.

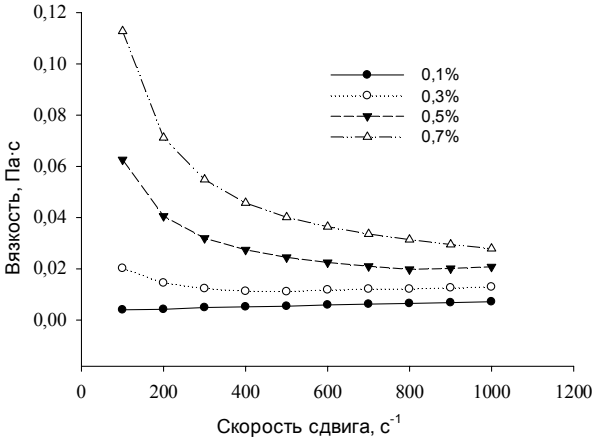


Рис. 3. Зависимость вязкости от скорости сдвига для разных концентраций растворов агар-агара

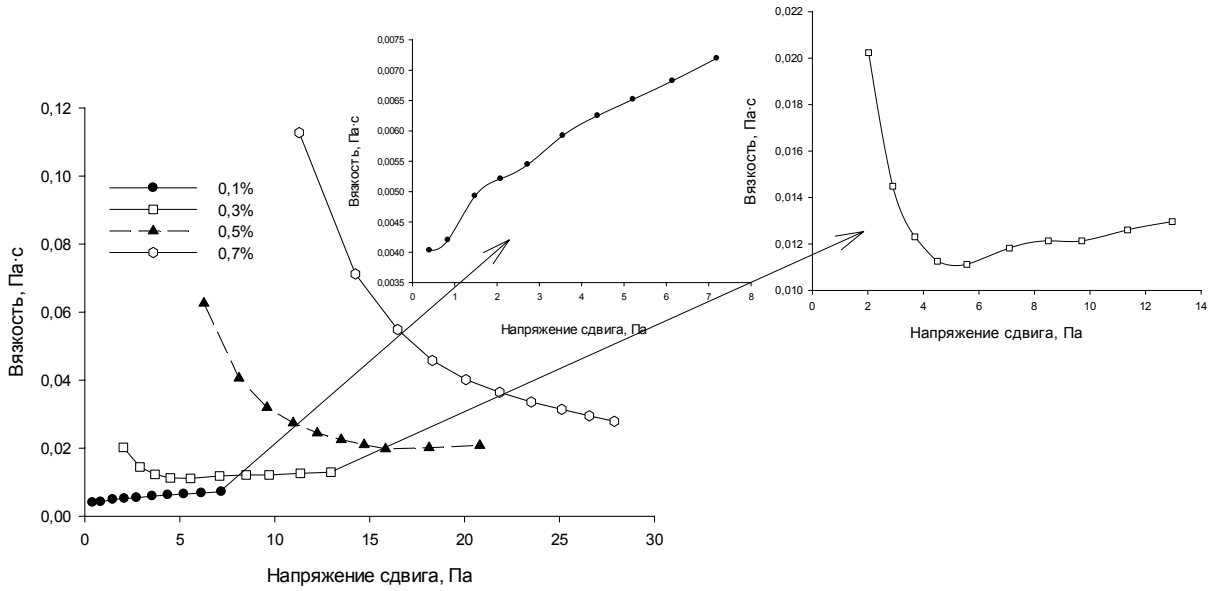


Рис. 4. Кривые зависимости вязкости от напряжения сдвига для концентраций 0,1, 0,3, 0,5, 0,7%. На вкладках отдельно приведены графики для концентраций 0,1 и 0,3% в другом масштабе

Для раствора агар-агара с концентрацией 0,1% зависимость принципиально отличается от остальных. Хотя и не гладкая, но монотонно возрастающая зависимость может говорить об отсутствии качественных изменений в поведении раствора с концентрацией 0,1%. Не большой участок сходной зависимости наблюдается для растворов с концентраций агар-агара 0,3 и 0,5% и полностью исчезает для раствора с концентрацией 0,7%. Сопоставление с рисунками, приведенными выше, подтверждает предположение о том, что для раствора с концентрацией вблизи 0,3% происходит изменение внутренней структуры, которая, по-видимому, на несколько иерархий отличается силами межчастичного взаимодействия. И здесь

наблюдается особое поведение раствора с концентрацией 0,3%. Возможное объяснение такого специфического поведения основывается на очень высокой структурной организации макромолекул агар-агара. Видимо, это приводит к очень эффективному взаимодействию с молекулами растворителя. При малых концентрациях (менее 0,3%) вероятность взаимодействия между молекулами агар-агара проявляется не непосредственно, а с помощью «мостиков» из молекул воды. Вполне вероятно это и вызывает «излом» на кривых, приведенный для растворов 0,5% концентрацией агар-агара. На сложность и неоднозначность в проявлении реологических характеристик растворов полимеров указывают практически все авторы, проводившие изучение таких систем [1, 2, 19, 20].

Аналогию можно найти в работе В.Н. Измайловой с соавт. [21]. В ней говорится о важной роли молекул воды в образовании структурных организаций типа тройных спиралей, которые стабилизируются водородными и Ван-дер-ваальсовыми связями. Аналогичные процессы: образование устойчивых спиральных структур приводят в работах [14, 15]. На этой основе можно обоснованно предполагать, что 0,1% растворы агара, вследствие недостаточной концентрации, не образуют устойчивых связей между молекулами полимера, для концентрации вблизи 0,3% возможно существование двух подсистем: полимер-полимер и полимер-вода, одна из которых разрушается при высоких механических воздействиях, что и объясняет излом на кривой. Повышение концентрации агар-агара создает условия для более устойчивого межмолекулярного взаимодействия, что способствует переходу раствора полимера в структурно более однородную систему, хотя, для растворов с концентрацией 0,5% на кривой вязкость – напряжение сдвига еще остается «хвостик» и излом. Косвенной информацией о характере межмолекулярных взаимодействий может служить энергия активации, как вязкости, так и напряжения сдвига. Возвращаясь к модели поведения макромолекул агара при изменении температуры [7] следует ожидать монотонного изменения реологических параметров и энергии смещения частиц относительно друг друга во всем температурном интервале. В данном случае, учитывая точность измеряемых параметров: температуры, вязкости и напряжения сдвига, вычисление энергий активации выполнили для каждого дискретного температурного интервала: 25–35 и 35–45 °С. Полученные результаты приведены в таблице.

Энергии активации вязкости и напряжения сдвига растворов агара при разных скоростях сдвига

Температурный интервал, ºС	Энергия активации вязкости $E_a(\eta)$ и напряжения сдвига $E_a(\tau)$, кДж/моль, для растворов разной концентрации							
	0,1%		0,3%		0,5%		0,7%	
	$E_a(\eta)$	$E_a(\tau)$,	$E_a(\eta)$	$E_a(\tau)$,	$E_a(\eta)$	$E_a(\tau)$,	$E_a(\eta)$	$E_a(\tau)$,
Скорость сдвига, 300 $с^{-1}$								
25–35	0,61	2,70	5,21	4,56	3,57	9,158	5,55	10,72
35–45	3,04	3,00	7,11	6,84	6,57	6,574	7,87	7,87
Скорость сдвига 600 $с^{-1}$								
25–35	0,61	2,55	3,99	2,89	4,75	8,17	5,93	9,99
35–45	3,95	3,91	4,37	4,41	6,54	6,574	7,6	7,60
Скорость сдвига 1000 $с^{-1}$								
25–35	8,95	10,1	8,42	4,55	6,98	4,55	10,84	17,44
35–45	2,58	3,03	14,55	14,4	10,54	14,4	4,78	4,55

Анализируя приведенные в таблице зависимости энергии активации от температуры, скорости механического воздействия и концентрации для различных измеряемых параметров, можно отметить следующее. При скорости сдвига 300 $с^{-1}$ и температурном интервале 25–35 °С зависимость энергии активации вязкости носит полиэкстремальный характер с максимумом для концентрации 0,3% и повторным подъемом для максимальной концентрации. В то же время энергия активации напряжения сдвига закономерно растет с концентрацией. Для интервала 35–45 °С для вязкости сохраняется зигзагообразная зависимость, а энергия активации напряжения сдвига проявила экстремальную точку опять же для концентрации 0,3%. Для скорости сдвига 600 $с^{-1}$ аномалии не проявляются: наблюдается рост энергии активации и для вязкости, и для напряжения сдвига в обоих температурных интервалах. Все существенно меняется при максимальной скорости сдвига: 1000 $с^{-1}$. Для интервала 20–35 °С энергия активации вязкости понижается для концентраций 0,3 и 0,5% и резко возрастает для 0,7% раствора. Сходным образом изменяется энергия активации напряжения сдвига. Совершенно иная картина наблюдается для интервала 35–45 °С. Энергия активации вязкости резко возрастает для концентрации 0,3% и столь же резко уменьшается при повышении

концентрации. Сходным образом изменяется и энергия активации напряжения сдвига. Достаточно сложно интерпретировать столь резкое уменьшение энергий активации для раствора с максимальной концентрацией. Столь же неочевидно изменяется энергия активации в зависимости от скорости сдвига. Наблюдаются как резкое увеличение, так и значительное уменьшение значений при увеличении скорости сдвига. Причем, для обоих температурных интервалов направление изменения не совпадает в большинстве случаев. Следуя общим представлениям о процессах течения при механическом воздействии на жидкость [20], можно было бы ожидать уменьшения энергии активации, как вязкости, так и напряжения сдвига при повышении температуры. Данное предположение реализуется только в нескольких случаях, как было отмечено выше. Это говорит о неоднозначности процессов структурной перестройки под воздействием температуры и при изменении концентрации. Мозаика некоррелирующихся зависимостей, по всей видимости, подтверждает предположение о многоуровневой структурной организации разбавленных растворов агар-агара. Фактически каждую область достаточно узких (и неоднозначно определяемых) концентраций полимера следует рассматривать как самостоятельную реологическую систему. Наиболее простое объяснение неординарного поведения таких свойств, как температурная зависимость вязкости полимера, высказали авторы работы [22]. Это связано с наличием особых критических температурных областей. Для растворов агар-агара такими температурами являются области гелеобразования 45–35 °С. Поэтому нелинейность температурной зависимости в широком диапазоне 25–45 °С можно объяснить именно этим. Численные значения энергий активации достаточно отчетливо укладываются в значения энергии водородной связи, как межмолекулярной, так и внутримолекулярной. На основе этого можно высказать предположение о характере структурообразующих процессов. Вполне вероятно, что при малых концентрациях агара наибольшее число межмолекулярных связей соответствует взаимодействию агар – вода, взаимодействие вода – вода слабо сказывается на реологических свойствах раствора, а взаимодействие агар-агар выражено слабо из-за большого расстояния между молекулами. Вследствие этого энергия активации резко возрастает при больших скоростях сдвига, когда разрушается множество связей агар – вода. При возрастании концентрации появляются заметным количеством связи агар-агар, возможно, часть их реализуется опосредованно через молекулы воды. Затем число таких опосредованных связей уменьшается, а число связей агар-агар возрастает непропорционально, вследствие пространственных затруднений. При дальнейшем увеличении концентрации появляется несколько уровней организации молекул агара, как было процитировано выше. С этим может быть связано негладкое изменение энергии активации от скорости сдвига, температуры и концентрации.

Заключение

Анализируя как литературные данные, так и результаты собственных исследований, можно с достаточным основанием заключить следующее:

1. Растворы агар-агара, как объекты реологических измерений, представляют сложную многоуровневую структурную организацию.

2. Структурные особенности растворов полимера существенно зависят и от его концентрации, и от энергетики механического воздействия, в частности – скорости сдвига.

3. Структурная перестройка при изменении концентрации полимера обусловлена, по всей видимости, перераспределением водородных связей и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между составляющими раствора: молекулами агара как между собой, так и между молекулами воды.

Список литературы

1. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Л., 1981. 172 с.
2. Кирсанов Е.А., Матвеенко В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М., 2016. 384 с.
3. Кряжев В.Н., Романов В.В., Широков В.А. Последние достижения химии и технологии производных крахмала // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 5–12.
4. Аюпова Г.В., Федотова А.А., Муринов Ю.И., Романко В.Г. Оптимизация технологии адсорбционного вагинального геля методом реологии // Химико-Фармацевтический журнал. 2010. Т. 44, №7. С. 40–43.
5. Сатыбалдыева Д.Т., Мухамеджанова М.Ю., Сарымсаков А.А., Ташпулатов Ю.Т. Гидрогелевая композиция на основе карбоксиметилцеллюлозы и агар-агара // Химия природных соединений. 1998. №3. С. 357–361.
6. Sousa A.M., Borges J., Silva A.F., Goncalves M.P. Influence of the extraction process on the rheological and structural properties of agars // Carbohydrate Polymers. 2013. Vol. 96, N1. Pp. 163–171. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.03.070

7. Matsuhashi T. Agar / Food Gels: P. Harris, ed. Dordrecht, 1990. Pp. 1–51.
8. Усов А.И. Проблемы и достижения в структурном анализе сульфатированных полисахаридов красных водорослей // Химия растительного сырья. 2001. №2. С. 7–20.
9. Usov A.I. Polysaccharides of the red algae // Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry. 2011. Vol. 65, Pp. 115–217. DOI: 10.1016/B978-0-12-385520-6.00004-2
10. Delattre C., Fenoradosoa T.A., Michaud P. Galactans: An Overview of their Most Important Sourcing and Applications as Natural Polysaccharides // Brazilian Archives of Biology and Technology. 2011. Vol. 54, N6. Pp. 1075–1092.
11. Usov A.I. Sulfated polysaccharides of the red seaweeds // Food Hydrocolloids. 1992. N1. Pp. 9–23. DOI: 10.1016/S0268-005X(09)80055-6
12. Usov A.I. Structural analysis of red seaweed galactans of agar and carrageenan groups // Food Hydrocolloids. 1998. Vol. 12, N3. Pp. 301–308. DOI: 10.1016/S0268-005X(98)00018-6
13. Максимова О.А., Митин В.В. Определение динамики гелеобразования агар-агара // Пищевая промышленность. 2013. №7. С. 45.
14. Labropoulos K.C., Niesz D.E., Danforth S.C., Kevrekidis P.G. Dynamic rheology of agar gels: theory and experiments. Part I. Development of a rheological model // Carbohydrate Polymers. 2002. Vol. 50, N4. Pp. 393–406. DOI: 10.1016/S0144-8617(02)00084-X
15. Nordqvist D., Vilgis T.A. Rheological Study of the Gelation Process of Agarose-Based Solutions // Food Biophysics. 2011. Vol. 6, N4. Pp. 450. DOI: 10.1007/s11483-011-9225-0
16. Демченко Д.В., Пожарицкая О.Н., Шиков А.Н., Флисюк Е.В., Макаров В.Г. Реологические исследования агаровых гидрогелей для создания оболочки мягких капсул // Химико-фармацевтический журнал. 2013. Т. 47, №10. С. 45–47.
17. Demchenko D.V., Pozharitskaya O.N., Shikov A.N., Flisyuk E.V., Rusak A.V., Makarov V.G. Rheological Study of Agar Hydrogels for Soft Capsule Shells // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2014. Vol. 47, N10. Pp. 556–558. DOI: 10.1007/s11094-014-1004-z
18. Lapasin R. Rheology of Industrial Polysaccharides Theory and Applications. Springer Verlag, 2013. 632 p.
19. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М., 1977. 215 с.
20. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология концепция, методы, приложения. СПб., 2007. 560 с.
21. Измайлова В.Н., Деркач С.Р., Сакварелидзе М.А., Левачев С.М., Воронько Н.Г., Ямпольская Г.П. Гелеобразование в желатине и многокомпонентных системах на ее основе // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2004. Т. 46, №12. С. 2216–2240.
22. Фогельсон Р.Л., Лихачев Е.Р. Температурная зависимость вязкости // Журнал технической физики. 2001. Т. 71, №8. С. 128–131.

Поступило в редакцию 5 сентября 2017 г.

После переработки 16 января 2018 г.

Shipunov B.P.[*], *Koptev V.E., Markin V.I.* FEATURES OF RHEOLOGY OF AGAR-AGAR SOLUTIONS

Altai State University, Lenina av., 61, Barnaul (Russia), e-mail: sbp@mc.asu.ru

The article presents the results of experiments on studying of rheological behaviour of dilute solutions of agar-agar. The chosen range of concentration 0,1–0,7% allows to avoid gelation at ambient temperature. Dependence of viscosity and shear stress on concentration, shearing speed and temperature in an interval 25–45 °C is investigated. It was found that the concentration dependence of viscosity severely depends on the shear speed, a nonlinearity is observed that increases with decreasing shear speed. The dependence of the viscosity on the shear speed for concentrations of 0,3–0,7% has a similar but gradually changing type of the asymptotic decrease, whereas for 0,1%, solution dependence linearly grows with increase of shear speed. The interrelation of viscosity and shear stress is studied. Curves for solutions of 0,3–0,7% have a similar type and differ significantly from curves for 0,1% solutions. Moreover, the dependencies are not typical for polymer solutions. The activation energy of viscosity and shear stress is studied. For two temperature intervals: 25–35 and 35–45 °C, there is no correlation and a smooth dependence of the measured parameters on temperature. The activation energy of both viscosity and shear stress not decreases with temperature increase, as one might expect, but increases, for many times. This fact is observed completely individually for the different concentrations. An explanation is proposed for the observed dependences, which is based on the assumption of a structural change in agar-agar solutions, which is caused by changing the concentration of solution and magnitude of the mechanical influence.

Keywords: agar-agar, solution, rheology, activation energy.

References

1. Bibik E.E. *Reologiia dispersnykh sistem*. [Rheology of disperse systems]. Leningrad, 1981, 172 p. (in Russ.).
2. Kirsanov E.A., Matveenko V.N. *Nen'iutonovskoe povedenie strukturirovannykh sistem.* [Non-Newtonian behavior of structured systems]. Moscow, 2016, 384 p. (in Russ.).
3. Kriazhev V.N., Romanov V.V., Shirokov V.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2010, no. 1, pp. 5–12. (in Russ.).
4. Aiupova G.V., Fedotova A.A., Murinov Iu.I., Romanko V.G. *Khimiko-Farmatsevticheskii zhurnal*, 2010, vol. 44, no. 7, pp. 40–43. (in Russ.).
5. Satybaldyeva D.T., Mukhamedzhanova M.Iu., Sarymsakov A.A., Tashpulatov Iu.T. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1998, no. 3, pp. 357–361. (in Russ.).
6. Sousa A.M., Borges J., Silva A.F., Goncalves M.P. *Carbohydrate Polymers,* 2013, vol. 96, no. 1. Pp. 163–171. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.03.070
7. Matsuhashi T. Agar / Food Gels: P. Harris, ed. Dordrecht, 1990. Pp. 1–51.
8. Usov A.I. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia,* 2001, no. 2, pp. 7–20. (in Russ.).
9. Usov A.I. *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry,* 2011, vol. 65, pp. 115–217. DOI: 10.1016/B978-0-12-385520-6.00004-2
10. Delattre C., Fenoradosoa T.A., Michaud P. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 2011, vol. 54, no. 6, pp. 1075–1092.
11. Usov A.I. *Food Hydrocolloids*, 1992, no. 1, pp. 9–23. DOI: 10.1016/S0268-005X(09)80055-6
12. Usov A.I. *Food Hydrocolloids*, 1998, vol. 12, no. 3, pp. 301–308. DOI: 10.1016/S0268-005X(98)00018-6
13. Maksimova O.A., Mitin V.V. *Pishchevaia promyshlennost'*, 2013, no. 7, p. 45. (in Russ.).
14. Labropoulos K.C., Niesz D.E., Danforth S.C., Kevrekidis P.G. *Carbohydrate Polymers,* 2002, vol. 50, no. 4, pp. 393–406. DOI: 10.1016/S0144-8617(02)00084-X
15. Nordqvist D., Vilgis T.A. *Food Biophysics,* 2011, vol. 6, no. 4, pp. 450. DOI: 10.1007/s11483-011-9225-0
16. Demchenko D.V., Pozharitskaia O.N., Shikov A.N., Flisiuk E.V., Makarov V.G. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal,* 2013, vol. 47, no. 10, pp. 45–47. (in Russ.).
17. Demchenko D.V., Pozharitskaya O.N., Shikov A.N., Flisyuk E.V., Rusak A.V., Makarov V.G. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2014, vol. 47, no. 10, pp. 556–558. DOI: 10.1007/s11094-014-1004-z
18. Lapasin R. Rheology of Industrial Polysaccharides Theory and Applications. Springer Verlag, 2013. 632 p.
19. Vinogradov G.V., Malkin A.Ia. *Reologiia polimerov.* [Rheology of polymers]. Moscow, 1977, 215 p. (in Russ.).
20. Malkin A.Ia., Isaev A.I. *Reologiia kontseptsiia, metody, prilozheniia.* [Rheology concept, methods, applications]. St. Peterburg, 2007, 560 p. (in Russ.).
21. Izmailova V.N., Derkach S.R., Sakvarelidze M.A., Levachev S.M., Voron'ko N.G., Iampol'skaia G.P. *Vysokomolekuliarnye soedineniia. Seriia A*. 2004, vol. 46, no. 12, pp. 2216–2240. (in Russ.).
22. Fogel'son R.L., Likhachev E.R. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 2001, vol. 71, no. 8, pp. 128–131. (in Russ.).

Received September 5, 2017

Revised January 16, 2018

[*] Corresponding author.