Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 7 УДК 544.773.432: 532.135:661.728.89:665.939.35

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВОДОУДЕРЖИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРОГЕЛЕЙ АГАР-АГАРА С КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

© В. В. Гончарук, Л. В. Дубровина*

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины,
03142, Украина, г. Киев, бул. Академика Вернадского, д. 42
* E-mail: dubrovina@ua.fm

Поступила в Редакцию 8 декабря 2019 г.
После доработки 27 апреля 2020 г.
Принята к публикации 25 мая 2020 г.

Изучены реологические свойства композиционных гидрогелей агар-агара с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ), предназначенные для консервирования воды. Показано, что вязкость и предел текучести гидрогелей могут как увеличиться, так и уменьшиться в зависимости от соотношения полимерных компонентов в гидрогеле. Нагревание исходной смеси для получения гидрогелей в магнитном поле влияет на реологические свойства как агар-агаровых, так и композиционных гидрогелей. Стабильность гидрогелей при хранении и синерезис зависят от соотношения NaКМЦ и агар-агара. Общая потеря воды образцами гидрогелей в течение года не превышает 2 мас%. Введение NaКМЦ препятствует синерезису при замораживании–оттаивании гидрогелей.

Ключевые слова: *гидрогели; агар-агар; натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы; реологические свойства; водоудержание*
DOI: 10.31857/S0044461820070087

В настоящее время активно развиваются исследования по созданию композиционных полимерных гидрогелей на основе гидроколлоидов. В этих гелях гелеобразование происходит благодаря межмолекулярным взаимодействиям (водородная связь, донорно-акцепторные, ионные, гидрофобные и другие взаимодействия функциональных групп). Гидрофильные гели из гидроколлоидов находят широкое применение в различных областях, например, в фармацевтической промышленности для мягких лекарственных форм. В пищевой промышленности полисахариды гидроколлоидов благодаря способности связывать воду выполняют функцию влагоудерживающих агентов, препятствуют развитию нежелательных микроорганизмов, что увеличивает срок годности пищевых продуктов, и т. д. [1, 2].

Важной проблемой, которую можно решить, используя гидроколлоиды, является получение питьевой «твердой» воды [3, 4]. Весьма перспективным для получения «твердой воды» является использование гелей на основе агар-агара. Агар-агар представляет собой сложную смесь полисахаридов, которые имеют одинаковую структуру основной цепи, но различаются количеством функциональных групп. Агаробиоза является основной структурной единицей всех агаровых полисахаридов. Агар-агар по составу можно разделить на две составляющие — 50–80 мас% агарозы (нейтральный линейный полисахарид) и агаропектин. Агаропектин разветвлен, имеет меньшую молекулярную массу, содержит от 3 до 10% сульфатных групп. Желирующие свойства проявляет только агароза, агаропектин не способен к образованию геля [2, 4, 5]. Агар-агар обладает уникальными свойствами, связанными с гелеобразованием, — высокой гелеообразующей способностью при низких концентрациях, широким диапазоном pH (от 5 до 8, а в некоторых случаях и выше). Он отлично выдерживает термическую обработку даже выше 100°C, что обеспечивает хорошую стерилизацию, дает гели без вкуса и аромата, обладает термообратимостью, прозрачен. Агар-агар не растворяется в холодной воде, растворим при температурах выше 90°C. Гель из агар-агара застывает при температуре 38°C и снова становится жидким при 85°C. Гели на основе агар-

агара являются достаточно прочными, но жесткими и ломкими. Другим недостатком является их низкая стабильность — синерезис наблюдается не только после замораживания–оттаивания, но и при комнатной температуре (особенно при небольшой концентрации гелеобразователя) [2, 6]. Для улучшения эксплуатационных свойств гидрогелей используют модифицирование — разрабатывают композиционные гидрогели [5, 7]. Добавление, например, сахарозы к растворам агар-агара приводит к увеличению прозрачности получаемых гелей и уменьшению синерезиса, что объясняется уменьшением размера ячеек в гелях [8].

В качестве загустителя широко применяют натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ), гидрогели которой устойчивы к микробиологическому загрязнению, термическим перепадам, не расслаиваются после замораживания–оттаивания, вязкость их не изменяется в течение длительного времени. Использование NaКМЦ стабилизирует структуру замороженных продуктов — сохраняется их текстура, ингибируется образование кристаллов льда и повышается устойчивость к отделению капель [2, 9]. В работе [10] было показано, что при соотношении агар-агара и NaКМЦ от 1:1 до 9:1 в присутствии технологических добавок (мясокостный бульон, сахар) получаются стабильные гидрогели для использования в микробиологической промышленности в качестве питательных сред и в пищевой — для производства мармелада. В работе [11] нами были получены стабильные гидрогели на основе NaКМЦ с бентонитом с высокой водоудерживающей способностью в течение длительного времени.

Большое число работ посвящено исследованию композиционных гидрогелей как на основе агар-агара, так и NaКМЦ и процессов гелеобразования в них, однако эти гидрогели непригодны для консервирования питьевой воды, так как содержат непищевые полимерные компоненты, также непригодны и гели с большим содержанием сахара [12–16]. Реологические свойства твердых композиционных гидрогелей из агар-агара и NaКМЦ практически не изучались. Изменение межмолекулярных взаимодействий в системе отражается на ее вязкости, поэтому изучение реологических свойств дает важную информацию о структуре гидрогелей [2, 8, 11–17].

Цель работы — изучение реологических свойств предназначенных для консервирования воды композиционных гидрогелей из агар-агара и NaКМЦ, их водоудерживающей способности во времени и синерезиса при замораживании–оттаивании.

Экспериментальная часть

В работе использовали NaКМЦ (Нидерланды, Acucell AF 3265, пищевая, степень замещения 0.7–0.85) и агар-агар (марка 1200, Китай). Композиционные гидрогели получали добавлением сухого агар-агара в концентрации 0.7 или 1.0 мас% к водному раствору NaКМЦ концентрацией 0.2 или 0.5 мас% в дистиллированной воде. Смеси для получения гидрогеля нагревали до кипения на электроплитке или на магнитной мешалке ММ-5 (нагревание в присутствии магнитного поля, создаваемого встроенным в магнитную мешалку ферритовым постоянным магнитом с магнитным потоком не менее 0.02 МВб). Полученные растворы охлаждали до комнатной температуры в бюксах, стерильных флаконах с пробкой-колпачком (заполняли гидрогелем до пробки) или в цилиндре прибора Rheotest RV2.

Реологические свойства гидрогелей изучали с помощью ротационного вискозиметра Rheotest RV2 с измерительной системой S/S_1 и S/S_3 коаксиальных гладких цилиндров с отношением радиусов цилиндров, равным 1.02 и 1.24, в диапазоне скоростей сдвига γ = 1.5–1312 и γ = 0.333–145.8 $с^{-1}$ соответственно.

Концентрацию воды в гидрогелях (водоудержание, c_w, мас%) при хранении образцов при комнатной температуре и степень синерезиса (c_s, мас%) определяли гравиметрически. При определении синерезиса выделившуюся из образцов геля жидкость удаляли фильтровальной бумагой. Степень синерезиса при замораживании–оттаивании определяли у образцов, замороженных при –18°С и размороженных при комнатной температуре.

Информацию о межмолекулярном взаимодействии в растворах NaКМЦ, гелях агар-агара и композиционных гелях из агар-агара с NaКМЦ можно получить, исследуя их реологические свойства.

Композиционные гидрогели, полученные в отсутствие магнитного поля, представляют собой неньютоновские жидкости. При малых напряжениях сдвига система испытывает упругую деформацию, после достижения предела текучести (табл. 1) исходная структура гидрогеля разрушается. Уменьшение вязкости с увеличением напряжения сдвига свидетельствует о разрушении исходной структуры гелей и ориентации макромолекул и их ассоциатов по направлению течения в процессе деформации. Наименьшие значения на кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига соответствуют полностью разрушенной структуре геля (рис. 1) [18].

Раствор NaКМЦ концентрацией 0.2 мас% не является гелем, и его реологические свойства невоз-

Таблица 1

Значения предела текучести гидрогелей, полученных из нагретых при обычных условиях и в постоянном магнитном поле растворов

Концентрация агар-агара и NaКМЦ в гидрогеле, мас%	Предел текучести гидрогелей τ, Па	
	полученных из нагретых без магнитного поля растворов	полученных из нагретых в постоянном магнитном поле растворов
0.7 агар-агара	7.9	4.8
0.7 агар-агара + 0.2 NaКМЦ	6.3	5.5
0.7 агар-агара + 0.5 NaКМЦ	8.7	9.6
1.0 агар-агара	14.3	11.9
1.0 агар-агара + 0.2 NaКМЦ	7.1	39.6
1.0 агар-агара + 0.5 NaКМЦ	22.2	15.8

можно изучать с помощью прибора Rheotest RV2. Раствор NaКМЦ концентрацией 0.5 мас% является неньютоновской жидкостью с микронеоднородностями в структуре раствора. Под влиянием деформации сначала разрываются связи между микронеоднородностями в растворе NaКМЦ, а затем происходит разрушение микронеоднородностей (рис. 1, 2, кривые *4*).

У гидрогеля с концентрацией агар-агара 1.0 мас% величина предела текучести и вязкость выше, чем у гидрогеля с концентрацией агар-агара 0.7 мас%. С ростом напряжения сдвига вязкость падает очень быстро. При возрастании напряжения сдвига выше 10 и 20 Па для геля с концентрацией агар-агара 0.7 и 1.0 мас% соответственно кривые течения имеют вид, характерный для структурированных систем, деформация которых происходит с разрывом сплошности, — наблюдается резкое уменьшение вязкости и напряжения сдвига. Все последующие измерения при возрастающей скорости сдвига дают не соответствующие действительности результаты измерений

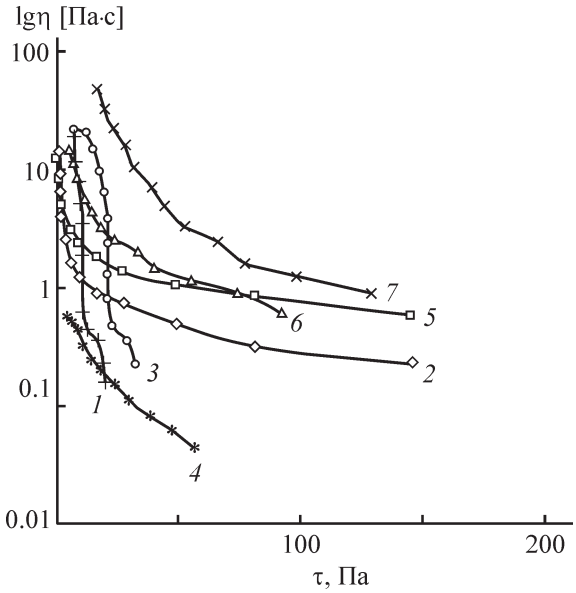

Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для гелей агар-агара (*1*, *3*), композиционных гелей агар-агара с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (*2*, *5–7*) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (*4*).

Состав образцов: *1*, *2*, *6* — 0.7 и *3*, *5*, *7* — 1.0 мас% агар-агара; *2*, *5* — 0.2 и *4*, *6*, *7* — 0.5 мас% натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

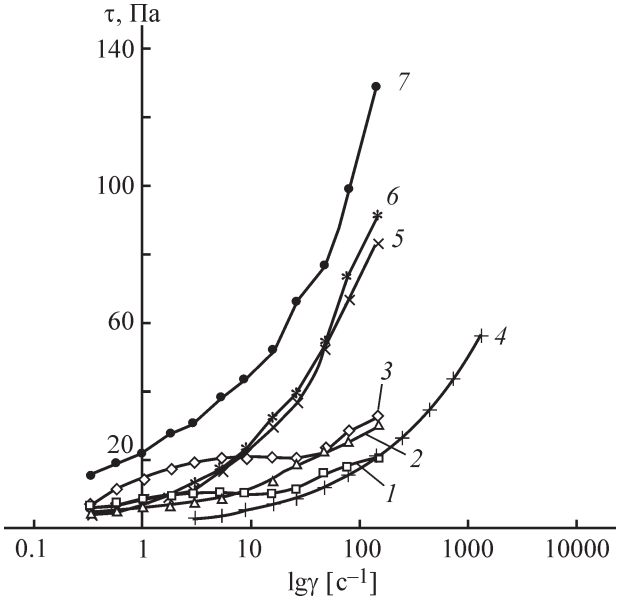

Рис. 2. Кривые течения для гелей агар-агара (*1*, *3*), композиционных гелей агар-агара с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (*2*, *5–7*) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (*4*).

Состав образцов: *1*, *2*, *6* — 0.7 и *3*, *5*, *7* — 1.0 мас% агар-агара; *2*, *5* — 0.2 и *4*, *6*, *7* — 0.5 мас% натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

(табл. 1; рис. 1, кривые *1* и *3*) [18]. Наличие разрыва сплошности свидетельствует о жесткости гидрогеля. Сила взаимодействия макромолекул гидрогеля выше в более концентрированном гидрогеле агар-агара (рис. 2, кривые *1*, *3*).

При взаимодействии макромолекул агар-агара и NaКМЦ просходит изменение конформации макромолекул и структурной сетки зацеплений по сравнению с гелями индивидуальных компонентов. При введении NaКМЦ гидрогели становятся более пластичными. На кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига композиционных гидрогелей исчезает разрыв сплошности. При введении NaКМЦ концентрацией 0.2 мас% предел текучести по сравнению с чистым агар-агаром падает, уменьшение вязкости с ростом напряжения сдвига происходит равномерно (табл. 1, рис. 1).

При концентрации NaКМЦ 0.5 мас% величина предела текучести по сравнению с гелями агар-агара возрастает (табл. 1). Структура гидрогеля становится более сложной — на кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига можно выделить по меньшей мере три области изменения хода кривых, что свидетельствует о существенной перестройке структуры при возрастающей нагрузке. Вследствие деформации в системе происходит последовательное изменение конформации макромолекул: сначала разрушается система связей как между микронеоднородностями (ассоциатами) в структуре гидрогеля, так и между отдельными макромолекулами. Затем происходит разрушение существующих в геле агрегатов, и, наконец, при высоком напряжении сдвига может произойти полный распад структуры вплоть до отдельных макромолекул (рис. 1 и 2, кривые *6*, *7*). Кривые течения (рис. 2) показывают силу взаимодействия компонентов гидрогелей. В области небольших скоростей сдвига кривые течения гидрогелей агар-агара имеют максимум. Это свидетельствует о неравновесном состоянии системы и преобладании в структуре гидрогеля неразрушаемых в некотором интервале скоростей сдвига агрегатов большого размера, которые при дальнейшем повышении скорости сдвига разрушаются [18]. Введение NaКМЦ приводит к уменьшению размера микронеоднородностей в структуре геля и к увеличению силы взаимодействия компонентов. Чем выше концентрация полимерных компонентов в гидрогеле, тем сильнее они взаимодействуют между собой через систему межмолекулярных связей, уменьшая вклад взаимодействия макромолекул с молекулами воды.

Важную роль в формировании структуры композиционных гелей играет вода. Она в такой системе физически связана, и ее молекулы теряют подвижность. При небольших концентрациях компонентов структура геля фиксируется водородными связями между спиральными макромолекулами и молекулами воды. Повышение концентрации макромолекул приводит к образованию микронеоднородностей из полимерных агрегатов, в которых наблюдается взаимодействие самих макромолекул. Присутствие воды в объеме этих агрегатов приводит к уменьшению доли несвязанных молекул воды.

Изучение зависимости водоудержания и синерезиса при комнатной температуре у образцов, помещенных в бюксы или пакетики с застежкой zip-lock, т. е. при условиях присутствия над образцами слоя воздуха, показало, что вначале из образцов выделяется жидкая фаза, а затем происходит уменьшение концентрации воды вплоть до полного высыхания образцов. Синерезис у всех гидрогелей наблюдался в течение 3 сут, степень синерезиса не превышала 2–4 мас%, затем происходило усыхание образцов. Явление синерезиса при заполнении гидрогелями флаконов под крышку не наблюдалось.

Хотя водопотери у гидрогелей зависят от их состава, даже максимальное снижение концентрации воды в образцах через год составило всего около 2 мас% (рис. 3). Влияние NaКМЦ на водоудержание гидрогелей не является однозначным. При хранении образцов 160–200 сут при введении NaКМЦ в гидрогели агар-агара водоудержание увеличивается, а затем уменьшается и становится ниже, чем в чистых

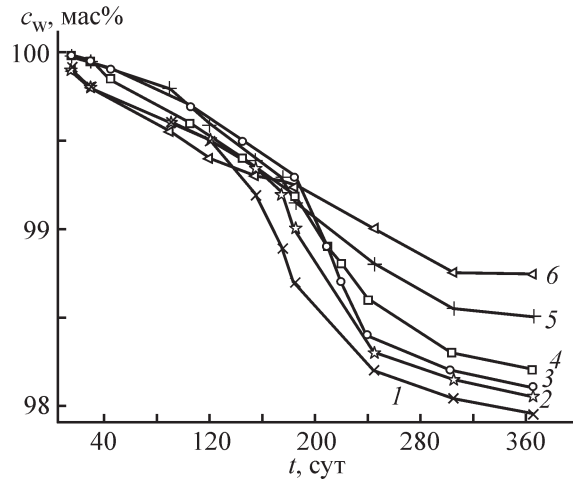

Рис. 3. Изменение концентрации воды при хранении образцов гидрогелей агар-агара (*4*, *6*) и композиционных гидрогелей агар-агара с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (*1–3*, *5*) во флаконах.

Состав образцов: *2–4* — 0.7 и *1*, *5*, *6* — 1.0 мас% агар-агара; *3*, *5* — 0.2 и *1*, *2* — 0.5 мас% натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

гелях агар-агара (рис. 3). Можно предположить, что в течение полугода структура гидрогелей изменялась за счет самоорганизации макромолекул. Вследствие этого увеличилось количество связей непосредственно между макромолекулами компонентов, а не через мостики из молекул воды, и появились слабосвязанные молекулы воды. Наибольшее количество слабосвязанной воды появилось при концентрации NaКМЦ 0.5 мас%.

Изучение стабильности гидрогелей при замораживании–оттаивании показало, что введение NaКМЦ существенно уменьшает синерезис после оттаивания. После одного цикла замораживания–оттаивания степень синерезиса у всех гидрогелей, приготовленных во флаконах, составляет 0.01–0.04 мас%. Степень синерезиса у гидрогелей из одного агар-агара при увеличении числа циклов замораживания–оттаивания возрастает до десятков процентов. Введение NaКМЦ снижает степень синерезиса до десятых долей процента. Наиболее устойчивы к замораживанию–оттаиванию гидрогели с концентрацией NaКМЦ 0.5 мас% (степень синерезиса составляет 0.1–0.2 мас%) (табл. 2).

При замораживании гидрогелей в пакетиках с застежкой zip-lock степень синерезиса составляет 51–83 мас% и уменьшается только при концентрации NaКМЦ 0.5 мас%. При уменьшении концентрации NaКМЦ до 0.2 мас% происходит увеличение выделившейся из образцов при оттаивании жидкой фазы (табл. 2). При замораживании за счет разрыва межмолекулярных водородных связей в растворах NaКМЦ существенно уменьшается доля гелевых фракций [9]. По-видимому, этот факт и приводит к увеличению синерезиса в разбавленном растворе NaКМЦ концентрацией 0.2 мас% и соответственно в композиционном гидрогеле агар-агара с такой же концентрацией NaКМЦ. Повышение концентрации NaКМЦ до 0.5 мас% нивелирует этот эффект. Таким образом, для консервирования воды в твердом состоянии подходят композиционные гидрогели, содержащие 0.5 мас% NaКМЦ, при условии их хранения около полугода в таре без воздушного зазора.

На структуру растворов полимеров помимо химического строения полимеров, концентрации раствора и температуры может оказывать влияние внешнее магнитное поле [19]. Если при повышении температуры вязкость растворов NaКМЦ снижается, то в магнитном поле — увеличивается [9, 17, 20]. В нашей работе при приготовлении второго варианта гидрогелей была использована магнитная мешалка. Исходные компоненты смеси для гидрогелей при этом подвергались не только нагреванию, но и воздействию постоянного магнитного поля.

Вязкость геля с 1.0 мас% агар-агара, приготовленного в постоянном магнитном поле, выше во всем интервале напряжений сдвига. Разрыв сплошности наблюдается только для этого геля, т. е. гель с концентрацией агар-агара 0.7 мас% более пластичный (рис. 2 и 4, кривые *1* и *3*). Взаимодействие макромолекул в этом геле также слабее во всем интервале скоростей сдвига, кривая течения расположена намного ниже (рис. 2 и 5, кривые *1* и *3*). Зависимость вязкости от напряжения сдвига для раствора NaКМЦ концентрацией 0.5 мас% показывает, что у этого геля наименьшая вязкость, хотя он достаточно неоднороден по своей структуре (рис. 4, 5, кривые *4*).

Введение NaКМЦ в гидрогели из агар-агара приводит к увеличению предела текучести всех композиционных гидрогелей (табл. 1). При концентрации агар-агара 0.7 мас% вязкость композиционных гидро-

Таблица 2

Синерезис при замораживании–оттаивании образцов гидрогелей, полученных из нагретых при обычных условиях растворов

Концентрация агар-агара и NaКМЦ в образцах, мас%	Степень синерезиса c_s, мас%, образцов									
	во флаконах с крышкой-колпачком					в пакетиках с застежкой zip-lock				
	число циклов замораживания–оттаивания									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
0.7 агар-агара	0.03	45	65	72	76	57	67	73	76	79
0.7 агар-агара + 0.2 NaКМЦ	0.01	4.8	5.4	5.7	6.0	56	69	75	79	83
0.7 агар-агара + 0.5 NaКМЦ	0.01	0.01	0.1	0.1	0.2	15	25	34	38	44
1.0 агар-агара	0.02	30	46	54	61	51	53	58	65	67
1.0 агар-агара + 0.2 NaКМЦ	0.03	0.5	0.6	0.6	0.7	43	59	62	73	81
1.0 агар-агара + 0.5 NaКМЦ	0.04	0.06	0.1	0.1	0.1	19	22	27	36	42

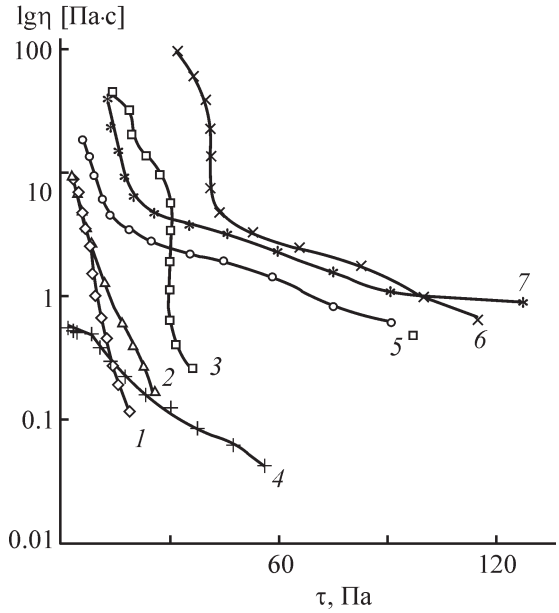

Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для гелей агар-агара (*1*, *3*), композиционных гелей агар-агара с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (*2*, *5–7*) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (*4*), полученных из нагретых в постоянном магнитном поле растворов.

Состав образцов: *1*, *2*, *5* — 0.7 и *3*, *6*, *7* — 1.0 мас% агар-агара; *2*, *6* — 0.2 и *4*, *5*, *7* — 0.5 мас% натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

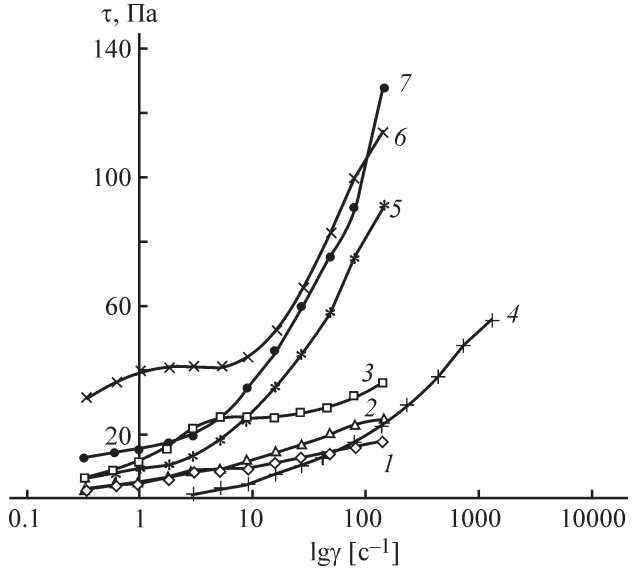

Рис. 5. Кривые течения для гелей агар-агара (*1*, *3*), композиционных гелей агар-агара с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы (*2*, *5–7*) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (*4*), полученных из нагретых в постоянном магнитном поле растворов.

Состав образцов: *1*, *2*, *5* — 0.7 и *3*, *6*, *7* — 1.0 мас% агар-агара; *2*, *6* — 0.2 и *4*, *5*, *7* — 0.5 мас% натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

гелей намного выше во всем интервале напряжений сдвига (рис. 4, кривые *2*, *5*). При концентрации агар-агара 1.0 мас% вязкость во всем изучаемом интервале напряжений сдвига выше для композиционного геля с концентрацией NaКМЦ 0.2 мас%. Для гидрогеля такого состава, так же как и для геля с 1.0 мас% агар-агара, на кривой течения присутствует максимум, свидетельствующий о существовании больших неразрушаемых при небольших скоростях сдвига агрегатов (рис. 5, кривые *3*, *6*). При концентрации NaКМЦ 0.5 мас% вязкость композиционного гидрогеля до напряжения сдвига 30 Па ниже, чем у геля с соответствующей концентрацией агар-агара (рис. 4, кривые *6*, *7*). На всех кривых вязкости можно выделить три области, что свидетельствует о неоднородности структуры гидрогелей. По-видимому, повышение концентрации гелеобразующих компонентов приводит к увеличению взаимодействия макромолекул гелеобразователей, т. е. уменьшается роль молекул воды при образовании сетки зацеплений в геле (рис. 5).

Полученные результаты изучения реологических свойств гидрогелей, приготовленных с использованием магнитного поля, показывают, что вязкость и взаимодействие макромолекул компонентов гидрогеля выше аналогичных характеристик для гелей, приготовленных без него. Степень воздействия магнитного поля на реологические свойства гидрогелей была максимальной для гелей, содержащих 1 мас% агар-агара.

Микроструктура композиционных гидрогелей агар-агара с NaКМЦ представляет собой совокупность микронеоднородностей, образованных из макромолекул его компонентов. Растворы NaКМЦ являются трехмерными структурами, состоящими из гелевых микронеоднородностей, которые связаны электростатическими, ван-дер-ваальсовыми и водородными связями. При образовании агрегатов из макромолекул NaКМЦ происходит экранирование зарядов макромолекул. Структура гелей агар-агара представляет собой пористую сеть, состоящую из пучков агарозных спиралей, в формировании которой участвуют только нейтральные макромолекулы агарозы. Поры этой сети имеют размер от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров и заполнены молекулами воды. Молекулы агаропектинов (фракция кислых полисахаридов агар-агара) встроены в сеть пор и действуют как пассивные молекулы, уменьшающие их размер [2, 5, 9, 15, 16].

При получении композиционных гидрогелей агар-агар вводился в раствор NaКМЦ. Следовательно,

агар-агаровые микронеоднородности будут встраиваться в структуру геля из NaКМЦ. Макромолекулы NaКМЦ имеют отрицательный заряд и могут встраиваться в поры агар-агаровой сетки. В зависимости от соотношения концентраций полимерных компонентов в гидрогеле будет изменяться толщина прослойки из макромолекул NaКМЦ и их агрегатов между микроструктурами агар-агара, содержащими в своих порах макромолекулы агаропектинов и NaКМЦ. Поэтому на кривых течения при разрушении такой структуры гидрогеля при деформации можно выделить три области.

В постоянном магнитном поле происходит ориентация макромолекул параллельно линиям поля, что приводит к дополнительному упорядочению структуры геля и повышению его вязкости. Следует отметить, что здесь также имеет место эффект от соотношения концентраций компонентов, который может привести как к разупорядочению, так и к совершенствованию структуры геля. В воде в присутствии магнитного поля также происходит изменение структуры (молекулы воды, представляющие собой заряженные диполи, выстраиваются вдоль силовых линий магнитного поля) — образуются межмолекулярные ассоциаты, что способствует снижению сил отталкивания и увеличению размеров кинетических единиц растворенных веществ и изменению гидродинамических характеристик течения [17, 19, 20].

Выводы

Изучение реологических свойств композиционных гидрогелей из агар-агара и NaКМЦ, полученных смешиванием компонентов гидрогелей при нагревании исходных растворов как без постоянного магнитного поля, так и в его присутствии, показало, что вязкость и взаимодействие макромолекул компонентов гидрогеля повышаются при использовании магнитного поля. Степень воздействия магнитного поля на реологические свойства гидрогелей была максимальной при концентрации агар-агара 1 мас%. Введение NaКМЦ в агаровые гели увеличивает водоудержание образцами геля в первые полгода при хранении, а в последующие полгода — уменьшает. Суммарная потеря воды гидрогелями в течение года не превышает 2 мас%. Степень синерезиса гидрогелей при замораживании–оттаивании уменьшается при введении NaКМЦ и зависит от степени заполнения емкостей, в которых содержатся гидрогели. В емкостях без воздушной прослойки после 5 циклов замораживания–оттаивания степень синерезиса составляет 0.1–6.0 мас%. Без NaКМЦ степень синерезиса гидрогелей агар-агара составляет 61–76 мас%.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Гончарук Владислав Владимирович, д.х.н., академик НАН Украины,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2835-1270

Дубровина Любовь Васильевна, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1094-3294

Список литературы

[1] *Павлюченко В. Н., Иванчев С. С.* Композиционные полимерные гидрогели // Высокомолекуляр. соединения. 2009. Т. 51А. № 7. С. 1075–1095 [*Pavlyuchenko V. N., Ivanchev S. S.* Composite polymer hydrogels // Polym. Sci. Ser. A. 2009. V. 51. N 7. P. 743–760. https://doi.org/10.1134/S0965545X09070013].

[2] *Cheong K. L., Qiu H. M., Du H., Liu Y., Khan B. M.* Oligosaccharides derived from red seaweed: Production, properties, and potential health and cosmetic applications // Molecules. 2018. V. 23. N 10. Article 2451. https://doi.org/10.3390/molecules23102451

[3] *Лихачева А. Б.* Проблема пресной воды как структурный фактор мировой экономики // Экономич. журн. ВШЭ. 2013. Т. 17. № 3. С. 533–562.

[4] *Шевчук А. В., Фокин К. С., Кизюн Н. Н., Иванов А. С.* Основы выживания в экстремальных условиях. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. С. 31–53.

[5] *Armisen R., Galatas F.* Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds. FAO Fish. Tech. Pap. 288. 1987. P. 1–57.

[6] *Divoux T., Mao B., Snabre P.* Syneresis and delayed detachment in agar plates // Soft Matter. 2015. V. 11. N 18. P. 3677–3685. https://doi.org/10.1039/C5SM00433K

[7] *Lahaye M., Rochas C.* Chemical structure and physicochemical properties of agar // Hydrobiologia. 1991. V. 221. N 1. P. 137–148. https://doi.org/10.1007/BF00028370

[8] *Nishinari K., Fang Y.* Sucrose release from polysaccharide gels // Food Funct. 2016 V. 7. N 5. P. 2130–2146. https://doi.org/10.1039/C5FO01400J

[9] *Петропавловский Г. А.* Гидрофильные частичнозамещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. С. 110–127.

[10] Пат. РФ 2111217 (опубл. 1998). Способ модификации агар-агара.

[11] *Гончарук В. В., Дубровина Л. В., Макарова Е. В.* Аккумулирование воды полимер-минеральными гидрогелями // Химия и технология воды. 2017. Т. 39. № 5. С. 459–469 [*Goncharuk V. V., Dubrovina L. V., Makarova E. V*. Accumulation of water by polymer/mineral hydrogels // J. Water Chem. Technol. 2017. V. 39. N 5. P. 257–262. https://doi.org/10.3103/S1063455X17050010].

[12] *Entezam M., Daneshian H., Nasirizadeh N., Khonakdar H. A., Jafari S. H*. Hybrid hydrogels based on poly(vinyl alcohol) (pva)/agar/poly(ethylene glycol) (peg) prepared by high energy electron beam irradiation: Investigation of physico-mechanical and rheological properties // Macromol. Mater. Eng. 2017. V. 302. N 2. P. 1600397. https://doi.org/10.1002/mame.201600397

[13] *Бочек А. М., Шевчук И. Л., Гаврилова И. И., Нестерова Н. А., Панарин Е. Ф., Гофман И. В., Лаврентьев В. К*. Свойства смесей водных растворов карбоксиметилцеллюлозы разной степени ионизации с поли-N-винилформамидом и композиционных пленок на их основе // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 9. С. 1524–1529 [*Bochek A. M., Shevchuk I. L., Gavrilova I. I.,Nesterova N. A., Panarin E. F., Gofman I. V., Lavrentev V. K.* Properties of aqueous solutions containing blends of poly-n-vinylformamide with carboxymethyl cellulose of various degrees of ionization and of composite films of these polymers // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 9. P. 1622–1627. https://doi.org/10.1134/S1070427210090211].

[14] *Барановский В. Ю., Ганев В. Г., Петкова В. Б., Войчева Х. Ч., Димитров М. В*. Гидрогели на основе комплексов поликарбоновых кислот с агар-агаром // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 6. С. 675–679 [*Baranovskii V. Yu., Ganev V. G., Voicheva Kh. Ch., Petkova V. B., Dimitrov M. V*. Hydrogels based on polycarboxylic acid-agar-agar complexes // Colloid. J. 2012. V. 74. N 6. P. 645–648. https://doi.org/10.1134/S1061933X12060026].

[15] *Martínez-Sanz M., Ström A., Lopez-Sanchez P., Knutsen S. H., Balance S., Zobel H. K., Sokolova A., Gilbert E. P., López-Rubio A*. Advanced structural characterisation of agar-based hydrogels: Rheological and small angle scattering studies // Carbohydr. Polym. 2020. V. 236. Article 115655. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115655

[16] *Bertula K., Martikainen L., Munne P., Hietala S., Klefström J., Ikkala O., Nonappa.* Strain-stiffening of agarose gels // ACS Macro Lett. 2019. V. 8. N 6. P. 670–675. https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00258

[17] *Вшивков С. А., Бызов А. А*. Фазовое равновесие, структура и реологические свойства системы карбоксиметилцеллюлоза-вода // Высокомолекуляр. соединения. 2013. Т. 55А. № 2. С. 170–175. https://doi.org/10.7868/S0507547513020165 [*Vshivkov S. A. Byzov A. A*. Phase equilibrium, structure, and rheological properties of the carboxymethyl cellulose-water system // Polym. Sci. Ser. A. 2013. V. 55. N 2. P. 102–106. https://doi.org/10.1134/S0965545X13020107].

[18] *Урьев Н. Б*. Физико-химическая динамика дисперсных систем // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39–62 [*Uriev N. B*. Physicochemical dynamics of disperse systems // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. N 1. P. 37–58. https://doi.org/10.1070/RC2004v073n01ABEH000861].

[19] *Kimura T.* Study on the effect of magnetic fields on polymeric materials and its application // Polym. J. 2003. V. 35. N 11. P. 823–843. https://doi.org/10.1295/polymj.35.823

[20] *Стась И. Е., Чиркова В. Ю., Иванов А. В*. Вязкостные и оптические характеристики щелочных растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы в облученной электромагнитным полем воде // Химия раст. сырья. 2015. № 4. С. 31–37. https://doi.org/10.14258/jcprm.201504838