



<https://doi.org/10.15407/polymerj.47.02.059>

УДК 544.773.432: 532.135: 678.555: 664.41: 661.746.5: 544.77.022.55: 537.636

ВЛАДИСЛАВ ГОНЧАРУК

ORCID: 0000-0002-2835-1270

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
42, бул. Академіка Вернадського, Київ, 03142, Україна

АНАТОЛІЙ МАКАРОВ

ORCID: 0000-0001-6077-4006

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
42, бул. Академіка Вернадського, Київ, 03142, Україна

ЛЮБОВ ДУБРОВІНА

ORCID: 0000-0002-1094-3294

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
42, бул. Академіка Вернадського, Київ, 03142, Україна

e-mail: dubrovina@ua.fm

ІРИНА ПОТАПЧУК

ORCID: 0000-0001-7226-3051

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
42, бул. Академіка Вернадського, Київ, 03142, Україна

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛІВ АГАР-АГАРУ З НАТРІЙ ХЛОРИДОМ І ЛИМОННОЮ КИСЛОТОЮ

Вивчено реологічні властивості композиційних гідрогелів агар-агару з хлоридом натрію (концентрація 0,03 мас. %), лимонною кислотою (концентрація 0,3 мас. %) та їх сумішшю (за таких самих концентрацій до-бавок). Гідрогелі отримували при нагріванні вихідних розчинів без дії та під дією постійного магнітного поля (яке створюється вбудованим у магнітну мішалку феритовим постійним магнітом з магнітним потоком не менше 0,02 МВб), охолоджували за кімнатної температури в циліндрі вимірювального приладу Rheotest RV2. Показано, що в'язкість гідрогелів, отриманих при нагріванні без магнітного поля з додаванням NaCl, збіль-шується в усьому діапазоні напруги зсуву, а межа текучості зростає від 14,3 до 42,8 Па. Додавання лимон-ної кислоти знижує в'язкість, межа текучості зменшується до 11,4 Па. При додаванні в гель суміші лимон-ної кислоти з NaCl практично в усьому діапазоні напруги зсуву (приблизно до 25 Па) в'язкість вища, ніж у гелю тільки з агар-агаром, межа текучості становить 11,4 Па. На кривих течії всіх гелів фіксуються макси-муми, що вказує на нерівноважність системи і наявність у структурі в деякому діапазоні швидкостей зсуву агрегатів великого розміру, які при подальшому збільшенні швидкості зсуву руйнуються до окремих макромо-лекул полімерних компонентів агар-агару. Ступінь синерезису при заморожуванні та розморожуванні визна-чали гравіметричним методом для зразків, заморожених за температури -18°C і розморожених за кімнат-ної температури. Введення всіх добавок збільшує синерезис гідрогелів від 46 до 90 % залежно від складу гелів і кількості циклів заморожування-розморожування. Найгірші результати має гель із додаванням лимонної кис-лоти. Показано, що в'язкість гідрогелів, отриманих із використанням магнітного поля, набагато нижча для всіх добавок. Максимуми на кривих течії фіксуються лише в гелю агар-агару та гелю з добавкою NaCl. Межа

Цитування: Гончарук В., Макаров А., Дубровіна Л., Потапчук І. Реологічні властивості гідрогелів агар-агару з натрій хлоридом і лимонною кислотою. *Полімерний журнал*. 2025. 47, № 2. С. 59—67. <https://doi.org/10.15407/polymerj.47.02.059>

© Publisher PH "Akadempriodyka" of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article distributed under the CC BY-ND 4.0 licence

текучості для гелів тільки з агар-агаром, з добавкою NaCl і лимонної кислоти становить 11,8; 11,9 і 1,6 Па відповідно. При додаванні суміші NaCl з лимонною кислотою гель не проявляє твердотільних властивостей і межа текучості відсутня.

Ключові слова: гідрогелі, реологічні властивості, магнітне поле, агар-агар, натрій хлорид, лимонна кислота, синерезис.

Вступ

Гелі — структуровані системи, які складаються з високомолекулярних і низькомолекулярних речовин. Наявність об'ємного полімерного каркаса, порожнечі в якому заповнені низькомолекулярним розчинником — дисперсійним середовищем, надає гелям механічних властивостей твердих тіл (спроможності зберігати форму, відсутності текучості та здатності до деформації). Коли дисперсійним середовищем є вода, гелі мають назву гідрогелі. Класифікація гідрогелів залежить від використання матеріалів (полімерів), методу зшивання та їхнього іонного заряду. Полімери, що входять до складу гідрогелів, можуть бути природними, синтетичними чи комбінацією природних і синтетичних полімерів. Гідрогелі, утворені зшиванням полімерних ланцюгів нековалентними силами, такими як водневий зв'язок, іонні сили, гідрофобні сили, ван-дер-ваальсова взаємодія, утворення поліелектролітних комплексів класифікуються як фізичні гідрогелі [1—2].

Термін «гідроколоїд» зазвичай використовується для опису групи водорозчинних природних полімерів, які належать до високомолекулярних полісахаридних сполук та або повністю розчиняються у воді, або набухають у ній. За походженням їх можна розподілити на три групи: полісахариди рослинного походження, тваринного походження й речовини, отримані внаслідок функціонування мікроорганізмів. Кожен гідроколоїд має власні унікальні функціональні характеристики, які є наслідком його хімічної будови, розміру молекул і конформації. За своїми функціональними властивостями вони є загусниками, гелетвірниками, стабілізаторами і в деяких випадках емульгаторами. Природно доступні полісахариди, такі як целюлоза, крохмаль, хітозан, карагінан, альгінати, агар-агар, пектин та ін., широко використовують для поліпшення функціонально-технічних властивостей готової продукції — консистенцію, соковитість,

нарізність, що дає змогу виробляти продукцію з хорошими органолептичними й фізико-хімічними властивостями [3]. Гелі з гідроколоїдів у твердому стані можуть містити майже 99 мас. % води, в них за потреби можна легко ввести функціональні добавки.

Агар-агар (E406) — один із комерційно важливих гідроколоїдів і класичний представник класу загусників, стабілізаторів і гелетвірних речовин. Його отримують із червоних морських водоростей (*Gracilaria*, *Gelidium*, *Ahnfeltia*), які ростуть у Білому морі, Тихому й Атлантичному океанах. Назва цього полімеру малайською мовою «желе». Агар-агар — це складна суміш полісахаридів, які мають однакову структуру головного ланцюга, але різняться кількістю функціональних груп. Агаробіоза є головною структурною одиницею всіх агарових полісахаридів. Агар-агар за складом можна поділити на два компоненти: 50—80 мас. % агарози (нейтральний лінійний полісахарид), яка проявляє желувальні властивості, і агаропектин. Агаропектин розгалужений, має меншу молекулярну масу, містить від 3 до 10 % сульфатних груп у складі полісахаридів складної будови, що містить глюкуронову кислоту і естернозв'язану сірчану кислоту; він не здатний до утворення гелю [4, 5].

Агар-агар має унікальні властивості, пов'язані з гелеутворенням, — високу гелетвірну здатність за низьких концентрацій, широкий діапазон рН (від 5 до 8, а в деяких випадках і вище). Він чудово витримує термічне оброблення навіть за температури вище 100 °C, що забезпечує хорошу стерилізацію, дає гелі без смаку й запаху, термооборотний, прозорий і т. п. Гель із агар-агару застигає за $T = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ і знову стає рідким за $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Він залишається твердим навіть у спекотні дні і не тане в роті, його треба розжовувати. З погляду гігієни агар-агар не шкідливий і в усіх країнах допускається використання його в харчовій промисловості. Концентрація його не лімітована і зумовлена рецептурами і стандартами на харчові продукти. Об'єднаний комітет експертів

ФАО/ВОЗ із харчових добавок вважає допустимою добовою дозою (ДДД) агар-агару для людини 50 мг/кг маси тіла, тобто значно вище дози, яка може надійти в організм із харчовими продуктами [4–6].

Для поліпшення технологічних чи органолептичних характеристик харчові гідрогелі модифікують функціональними добавками. Добавки — це матеріали, які застосовують у процесі виробництва продуктів харчування для відновлення або поліпшення таких властивостей як смак, колір, текстура, твердість і термін придатності. Лимонна кислота (Е330) — найм'якша порівняно з іншими харчовими кислотами. Вона має приємний кислий смак, завдяки чому широко застосовується в харчовій промисловості. Лимонна кислота здебільшого використовується в кондитерській промисловості, у виробництві безалкогольних напоїв, а також деяких видів рибних консервів. Максимально допустимий рівень вмісту лимонної кислоти в деяких харчових продуктах становить: у какао, шоколаді — 0,5 %, у соках фруктових — 3 г/л, у джемах і мармеладі стільки, скільки треба за технологією. Натрій хлорид (кухонна сіль) надає продуктам звичного чистого солоного смаку. Кухонна сіль впливає не лише на смак харчових продуктів, а й на інші властивості — у м'ясопродуктах сіль впливає на зв'язування води, в тісті — на клейковину, за високої концентрації вона проявляє консервувальну дію [5–7].

Раніше нами досліджено вплив добавок Na-солі карбоксиметилцелюлози та дії магнітного поля на реологічні властивості гелів агар-агару [8].

Мета роботи — вивчення впливу постійного магнітного поля на реологічні властивості і синерезис композиційних гелів агар-агару з добавками натрій хлориду, лимонної кислоти, суміші натрій хлориду з лимонною кислотою.

Експериментальна частина

У роботі використовували агар-агар марки 1200 (Китай). Композиційні гідрогелі отримували додаванням сухого агар-агару для концентрації 1,0 мас.% у водному розчині лимонної кислоти за концентрації 0,3 мас.% (таку концентрацію зазвичай використовують у виробництві соків) або натрій хлориду за концентрації 0,03 мас.% (така концентрація відповідає

нормативам ВОЗ для кількості іонів Na^+ у питній воді) та суміші лимонної кислоти з натрій хлоридом за таких же концентрацій. Суміші для отримання гідрогелів нагрівали до кипіння на електроплитці або на магнітній мішалці ММ-5 (нагрівання за наявності магнітного поля, яке створюється вбудованим у магнітну мішалку феритовим постійним магнітом з магнітним потоком не менше 0,02 МВб). Отримані розчини охолоджували до кімнатної температури в циліндрі приладу Rheotest RV2 або в бюксах для визначення ступеня синерезису.

Реологічні властивості гідрогелів вивчали за допомогою ротаційного віскозиметра Rheotest RV2 з вимірювальною системою S/S1 і S/S3 коаксіальних гладеньких циліндрів за співвідношення радіусів циліндрів 1,02 та 1,24 в діапазоні швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$) 3 1,5—1312 с^{-1} і 0,333—145,8 с^{-1} відповідно.

Ступінь синерезису визначали у зразках, які піддавали заморожуванню за $T = -18\text{ }^\circ\text{C}$ з подальшим розморожуванням за кімнатної температури. Рідину, яка виділилася зі зразків гелю при розморожуванні, видаляли фільтрувальним папером. Ступінь синерезису (C_s , мас. %) визначали гравіметрично за втратою рідини.

Результати дослідження та їх обговорення

Реологічний метод часто використовують для кількісного та якісного молекулярного аналізу. Реологічні дані є фундаментальною характеристикою структурно-механічних властивостей матеріалів, які співвідносяться з такими параметрами як молекулярна маса, щільність заряду, концентрація та ін.

Результати дослідження реологічних властивостей вихідного гелю агар-агару, а також композиційних гелів з добавками натрій хлориду та лимонної кислоти, показали, що вони є неньютонівськими рідинами (рис. 1—3, табл. 1).

Як видно з рис. 1, всі досліджувані гідрогелі, отримані без дії магнітного поля, являють собою неньютонівські рідини з багаторівневою структурною організацією. За малої напруги зсуву система відчуває пружну деформацію і має властивості твердого тіла, після досягнення межі текучості вихідна структура гідрогелів руйнується (табл. 1). Зменшення в'язкості зі зростанням напруги зсуву свідчить про

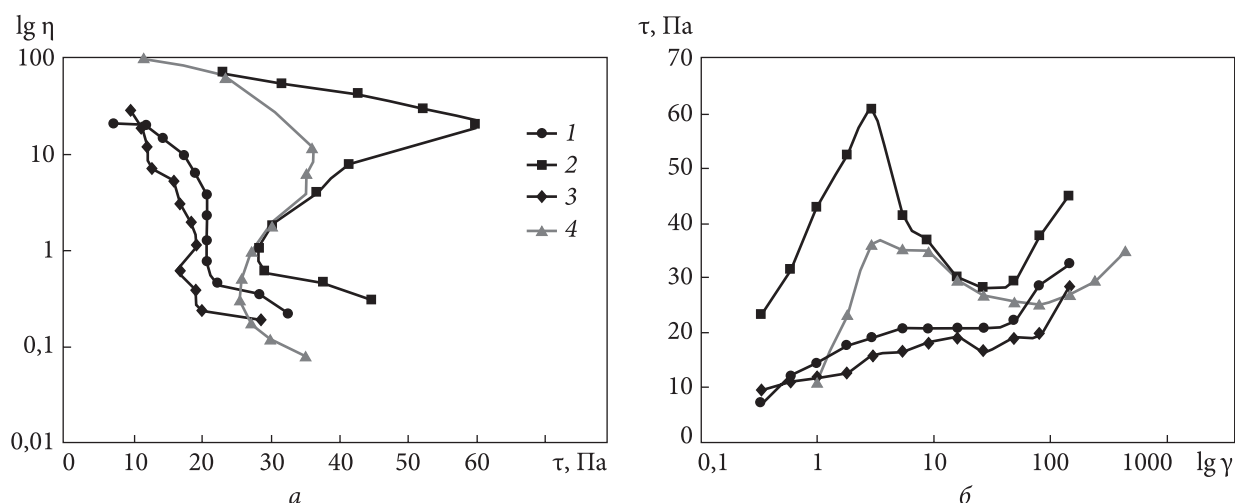


Рис. 1. Залежність ефективної в'язкості від напруги зсуву (а) і криві течії (б) гелів агар-агару (1) і гелів агар-агару за концентрації NaCl 0,03 мас.% (2), лимонної кислоти за концентрації 0,3 мас.% (3) та з сумішшю NaCl і лимонної кислоти (4). Концентрація агар-агару 1,0 мас.%

Таблиця 1. Значення межі текучості гідрогелів, отриманих із нагрітих за звичайних умов і в постійному магнітному полі розчинів

Концентрація агар-агару, NaCl, лимонної кислоти та їх суміші в гідрогелі, мас. %	Межа текучості гідрогелів(τ), Па	Межа текучості гідрогелів, отриманих із нагрітих у постійному магнітному полі розчинів (τ), Па
1,0 агар-агару	14,3	11,8
1,0 агар-агару + + 0,03 NaCl	42,8	11,9
1,0 агар-агару + + 0,3 лимонної кислоти	12,0	1,6
1,0 агар-агару + + 0,3 лимонної кислоти + 0,03 NaCl	11,4	—

руйнування вихідної структури гелю та орієнтацію макромолекул і їх асоціатів у напрямку течії в процесі деформації. Найменші значення на кривих залежності ефективної в'язкості від напруги зсуву відповідають повному руйнуванню структури гелю. При підвищенні напруги зсуву понад 20 Па для гелю з агар-агару, 18 Па для гелю з добавкою лимонної кислоти і 28 Па для гелю з NaCl криві течії мають вигляд, характерний для систем із розривом суцільності, що поширює зсув в об'єм структури гідрогелю. Результати вимірювань при цьому по суті описують процеси тертя між шарами, обмеженими зоною розриву, та можливого част-

кового руйнування структури в областях, що безпосередньо межують з поверхнями розриву, і всі подальші вимірювання дають помилкові значення [9]. Для більшої наочності цього явища на рис. 2 наведено залежність ефективної в'язкості від напруги зсуву в інших координатах.

На кривих залежності в'язкості від напруги зсуву можна виділити щонайменше три діапазони, що свідчить про перебудову структури гелів при деформації. За високої температури у водних розчинах агар-агару макромолекули агарози перебувають у вигляді випадкових спіралей. При охолодженні вони утворюють як поодинокі, так і подвійні спіралі, з яких формується тривимірна сітчаста структура, яка складається зі щільних фібрилярних і бідних фібрилами (розріджених сіток) областей. У порах сітки розташовані макромолекули агаропектину. Сульфатні групи, наявні в агаропектиновій фракції агар-агару, зумовлюють дефекти в спіралях агарози, що призводить до утворення менш компактних структур (мікронеоднорідностей). Вся багаторівнева структура гелів стабілізована водневими зв'язками та вандерваальсовими взаємодіями молекул агару як між собою, так і з молекулами води. Внаслідок деформації в гелях відбувається послідовна зміна конформації макромолекул: спочатку руйнується система зв'язків між мікронеоднорідностями (асоціатами) в структурі гідрогелю і між окремими макромолекулами.

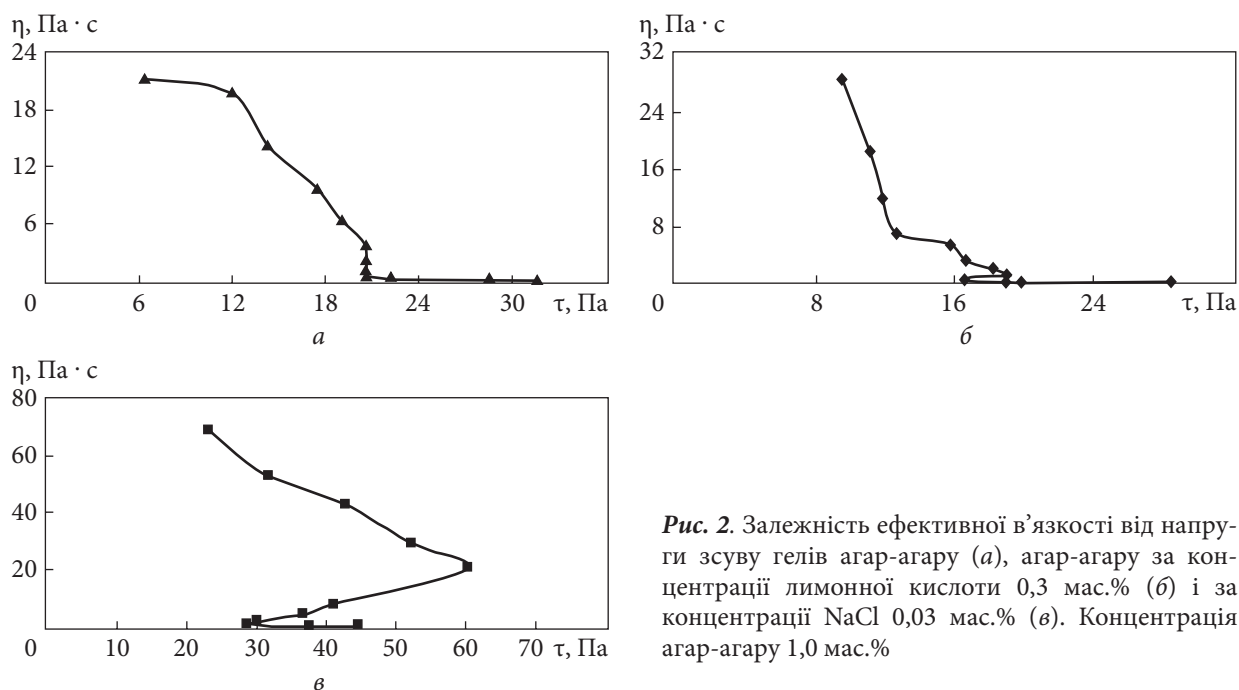


Рис. 2. Залежність ефективної в'язкості від напру- ги зсуву гелів агар-агару (а), агар-агару за кон- центрації лимонної кислоти 0,3 мас.% (б) і за концентрації NaCl 0,03 мас.% (в). Концентрація агар-агару 1,0 мас.%

Затим відбувається руйнування наявних у гелі агрегатів і, нарешті, за високої напруги зсуву структура може зруйнуватися аж до окремих макромолекул (рис. 1 і 2) [10—12].

Результати дослідження впливу NaCl на реологічні властивості гелю агар-агару досить суперечливі. У деяких роботах встановлено, що реологічні властивості водних розчинів агар-агару практично не залежать від вмісту хлориду натрію. Реологічна й термічна поведінка гелів за наявності NaCl зумовлена не тільки щільністю заряду макроіонів, а й механізмом гелеутворення: іони Na^+ впливають на електростатичну взаємодію між молекулами, фракціями чи міжмолекулярними ланцюгами агар-агару. Взагалі додавання NaCl не чинить істотного впливу на формування структури сітки в гелі, оскільки кожен агрегат з макромолекул полімеру росте незалежно від інших. Властивості та структура гелів агар-агару з NaCl залежать від температури їх формування, складу агар-агару й рН. Водночас в'язкість гелів може зменшитися залежно від концентрації солі за рахунок ефекту висолування [13—15].

Ми виявили, що додавання у гель 0,03 мас.% NaCl спричиняє значне збільшення в'язкості й межі текучості, що досить неочікувано (рис. 1, крива 2, табл. 1). Проте наявність ефекту аномалії реологічних властивостей полімерів при додаванні малої кількості добавок була

встановлена в роботах Ліпатова Ю.С. [16]. Для суміші рідин залежність в'язкості може мати як позитивне, так і негативне відхилення від очікуваного результату. Позитивне — якщо взаємодія різнойменних складових сильніша, ніж однойменних, і негативне — в іншому разі [17].

При додаванні лимонної кислоти до агар-агару нічого несподіваного не відбулося — в'язкість гелю і межа текучості нижчі, ніж у чистого гелю агар-агару (рис.1, крива 3, табл.1). У кислому середовищі агар-агар менш стійкий, ніж більшість полісахаридів, оскільки 3,6-ангідро-L-галактозидні зв'язки розщеплюються кислотами приблизно в 100 разів легше за β -галактозидні. При частковому кислотному гідролізі зниження в'язкості зумовлене різними перетвореннями конформації макромолекул агарози, що призводить до зниження в'язкості при одночасному зменшенні міцності гелю [18, 19].

Залежність ефективної в'язкості від напруги зсуву гелів агар-агару з сумішшю NaCl і лимонної кислоти (рис.1, крива 4) являє собою суперпозицію залежності ефективної в'язкості гелів з NaCl і лимонною кислотою і лежить між ними, як і межа текучості (табл. 1).

Криві течії (рис. 1 б) показують силу взаємодії між компонентами гідрогелів. Як видно з цих даних, за невеликої швидкості зсуву на кривих течії гідрогелів є максимуми. За великої

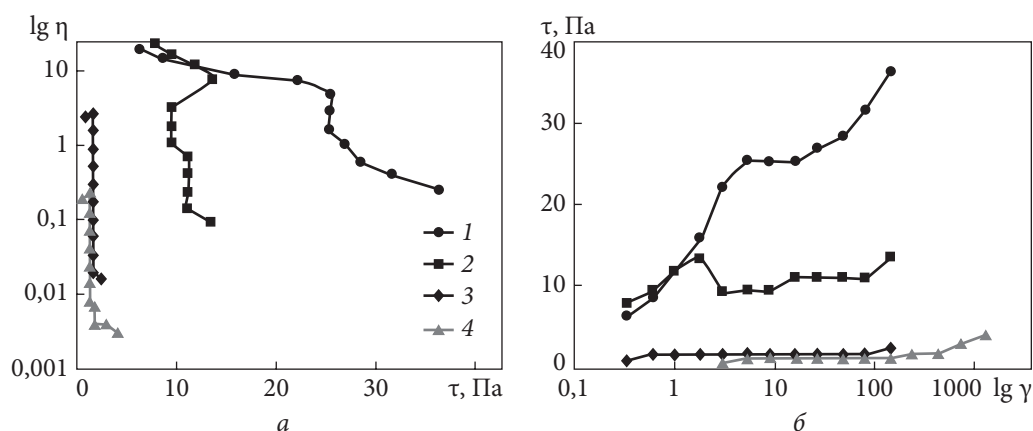


Рис. 3. Залежність ефективної в'язкості від напруги зсуву (а) та криві течії (б) гелів агар-агару (1) і гелів агар-агару за концентрації NaCl 0,03 мас.% (2), лимонної кислоти за концентрації 0,3 мас.% (3) та з сумішшю NaCl і лимонної кислоти (4). Гелі отримано з нагрітих під дією магнітного поля розчинів. Концентрація агар-агару 1,0 мас.%

швидкості величина напруги зсуву знову зростає. Наявність максимумів вказує на нерівноважний стан системи та наявність у структурі гідрогелів неруйнівних у деякому інтервалі швидкості зсуву агрегатів великого розміру, які при подальшому підвищенні швидкості зсуву все ж таки руйнуються. Поява ізольованих макромолекул полімерних складових агар-агару, які за умов експерименту неможливо зруйнувати, при подальшому зростанні швидкості спричиняє зростання напруги зсуву [9]. Слід зазначити, що такі явища зафіксовано в усіх досліджених гелях. Сила взаємодії компонентів у гідрогелях збігається зі змінами в'язкості при додаванні добавок (рис. 1 а).

Таблиця 2. Синерезис при заморожуванні-розморожуванні зразків композиційних гідрогелів

Склад гелю	Ступінь синерезису (C_s), %				
	Кількість циклів заморожування-розморожування				
	1	2	3	4	5
1,0 % агар-агар + вода	0,02	30	46	54	61
1,0 % агар-агар + 0,03 % NaCl + вода	46	54	67	70	72
1,0 % агар-агар + 0,3 % лимонна кислота + вода	79	82	85	87	90
1,0 % агар-агар + 0,03 % NaCl + 0,3 % лимонна кислота + вода	59	71	77	83	85

Важливе значення при формуванні структури композиційних гелів має вода. Вона в такій системі фізично зв'язана і її молекули втрачають рухливість, тому що структура гелю фіксується водневими зв'язками між спіральними макромолекулами й молекулами води. В об'ємі полімерних агрегатів також наявні молекули води. Наявність води зумовлює один з недоліків гелів агар-агару — синерезис, який є процесом старіння і супроводжується усадкою гелевої матриці та поступовим вивільненням розчинника. Таке явище синерезису пояснюється скороченням полімерної сітки за рахунок повільної подальшої агрегації спіралей агарози. Особливо яскраво синерезис проявляється при заморожуванні-розморожуванні зразків [20, 21].

Як видно з наведених у табл. 2 даних, введення добавок погіршує стійкість гелів до заморожування-розморожування: синерезис зростає порівняно з вихідним гелем, а найгірший результат мають гелі з лимонною кислотою. Отже введення добавок, призначених для поліпшення органолептичних характеристик гелю, погіршило його експлуатаційні властивості.

На структуру розчинів полімерів, крім хімічної будови, концентрації та температури, великий вплив має зовнішнє магнітне поле. Накладання магнітного поля на водні розчини полімерів не тільки впливає на структуру та властивості води, а внаслідок анізотропії ді-

амагнітної сприйнятливості полімерів спричиняє додаткову орієнтацію макромолекул у розчинах, особливо поблизу фазового переходу, і додаткове структуроутворення між молекулами води й макромолекулами за рахунок водневих зв'язків [23—24]. У нашій роботі під час приготування другого варіанта гідрогелів було використано магнітну мішалку. Вихідні компоненти суміші для гідрогелів при цьому піддавалися не тільки нагріванню, а й впливу постійного магнітного поля.

З порівняння рис. 1 а та 3 а видно, що ефективна в'язкість усіх досліджених гелів із добавками, отриманих з використанням магнітного поля, значно нижча від в'язкості аналогічних зразків, отриманих при нагріванні вихідних розчинів без дії магнітного поля. Найбільшу ефективну в'язкість має гель, до складу якого входить тільки агар-агар, а добавки істотно знижують ефективну в'язкість. Межа текучості зразків, отриманих під дією магнітного поля, також значно нижча — руйнування твердотільної структури гелів відбувається також за нижчої напруги зсуву, а для зразка з сумішшю NaCl і лимонної кислоти гель взагалі не проявляє властивостей твердого тіла (табл. 1).

Взаємодія між макромолекулами в гелях, отриманих під дією магнітного поля, також слабша в усьому інтервалі швидкості зсуву, криві течії розташовані набагато нижче (рис. 1 б і 3 б). Максимуми на кривих течії мають тільки гелі з чистого агар-агару та з добавкою NaCl, і вони містяться на кривих за значно меншої швидкості зсуву.

Аналіз результатів реологічних досліджень для зразків, отриманих під дією магнітного поля, показав, що на кривих залежності ефективної в'язкості від напруги зсуву і кривих течії можна виділити три діапазони для гелю з агар-агару і з добавкою NaCl. Причини такого явища, на нашу думку, аналогічні наведеним раніше для гелів, отриманих без дії магнітного поля, орієнтація макромолекул у цих гелях не вплинула істотно на структуру сітки гелів. Властивості гелів з добавкою лимонної кислоти й добавками NaCl з лимонною кислотою зумовлені змінами в складі макромолекул полімеру під впливом кислотного гідролі-

зу й орієнтації цих утворень сумісно з непошкодженим гідролізом макромолекул складових агар-агару під дією магнітного поля, що значно змінило структуру сітки, яка утворилася в гелі. Під впливом магнітного поля молекули води, що являють собою заряджені диполі, розміщуються вздовж силових ліній магнітного поля і утворюють велику кількість слабо агрегованих у водну сітку асоціатів і молекул води. Внаслідок їх взаємодії з іонами добавок утворюється система водневих зав'язків, що також розріджує структуру гелевої сітки і призводить до зниження в'язкості гелів [25—28].

Висновки

Результати дослідження продемонстрували істотний вплив на реологічні властивості гідрогелів агар-агару введення добавок натрій хлориду, лимонної кислоти та їх суміші, а також умов отримання гідрогелів — при нагріванні без дії чи під дією постійного магнітного поля. Показано, що введення добавок в агар-агарові гелі змінює їхню структуру, що проявляється як збільшенням, так і зменшенням в'язкості та межі текучості гідрогелів.

При отриманні гелів без магнітного поля додавання NaCl або NaCl з лимонною кислотою збільшує ефективну в'язкість, а додавання тільки лимонної кислоти — зменшує. Введення використаних добавок погіршує експлуатаційні властивості гідрогелів — значно зростає синерезис при заморожуванні-розморожуванні гелів.

Отримання гелів під дією постійного магнітного поля спричиняє зниження ефективної в'язкості та межі текучості всіх гелів із добавками і зміни структури просторової сітки, яка формує гель. Внаслідок орієнтації макромолекул полімерних складових агар-агару і змін структури води відбувається спрощення структури сітки і зниження міцності під напругою.

Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Регулювання технологічних властивостей композиційних карбонвмісних дисперсних систем». Номер держреєстрації 0125U000283.

REFERENCES

1. Bashir S., Hina M., Iqbal J., Rajpar A.H., Mujtaba M.A., Alghamdi N.A., Wageh S., Ramesh K., Ramesh S. Fundamental concepts of hydrogels: synthesis, properties, and their applications. *Polymers*, 2020, **12**, 11: 2702—2762. <https://doi.org/10.3390/polym12112702>
2. Akhtar M.F., Hanif M., Ranjha N.M. Methods of synthesis of hydrogels... A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 2016, **4**, 5: 554—559. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2015.03.022>
3. Gholamali, I. Stimuli-responsive polysaccharide hydrogels for biomedical applications: a review. *Regenerative Engineering and Translational Medicine*, 2021, **7**: 91—114. <https://doi.org/10.1007/s40883-019-00134-1>
4. Armisen R., Galatas F. Production, properties and uses of agar, Chapter 1. In book: *Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds* Ed.: D.J. McHugh: FAO fisheries technical paper, 1987, 288: 1—57.
5. Gumenyuk O.L. Kharchovi dobavky. Teksty lekcii dlia studentiv. Chernigiv: ChNTU, 2014: 157.
6. Sirohman I.V., Zavgorodnya V.M. Harchovi dobavki: navch. posibnyk / Tovaroznavstvo kharchovyh produktiv funktsionalnogo pryznachennia. Kyiv: Tsentri uchbovoi literatury, 2009: 360.
7. Feiner G. Additives: phosphates, salts (sodium chloride and potassium chloride, citrate, lactate) and hydrocolloids, Chapter 1. In book: *Meat Products Handbook: Practical Science and Technology* / Boca Raton Boston New York Washington: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2006: 72—88.
8. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V. Rheological Properties and Water-Retaining Power of Agar Hydrogels with Carboxymethyl Cellulose. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, **93**, 7: 1019—1126. <https://doi.org/10.1134/S1070427220060113>
9. Uriev N.B. Physicochemical dynamics of disperse systems. *Russian Chemical Reviews*, 2004, **73**, 1: 37—58. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n01ABEH000861>
10. Bertula, K., Martikainen, L., Munne, P., Hietala, S., Klefström, J., Ikkala, O., Nonappa, N. Strain Stiffening of Agarose Gels. *ACS Macro Letters*, 2019, **8**, 6: 670—675. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00258>
11. Rüther A., Forget A., Roy A., Carballo C., Mießner F., Dukor R.K., Nafie L.A., Johannessen C., Shastri V.P., Ludeke S. Unravelling a Direct Role for Polysaccharide b -Strands in the Higher Order Structure of Physical Hydrogels. *Angeandte Chemie*, 2019, **56**, 16: 4603—4607. <https://doi.org/10.1002/anie.201701019>
12. Aymard P., Martin D.R., Plucknett K., Foster T.J., Clark A.H., Norton I.T. Influence of Thermal History on the Structural and Mechanical Properties of Agarose Gels. *Biopolymers*, 2001, **59**, 3: 131—144. [https://doi.org/10.1002/1097-0282\(200109\)59:3<131:AID-BIP1013>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1097-0282(200109)59:3<131:AID-BIP1013>3.0.CO;2-8)
13. Asyakina L.K., Dyshlyuk L.S. Study of viscosity of aqueous solutions of natural polysaccharides. *Science Evolution*, 2016, **1**, 2: 11—19. <https://doi.org/10.21603/2500-1418-2016-1-2-11-19>
14. Moritaka H., Shimada A. Effects of sodium chloride on the sol-gel transition of agar and gellangum. *Journal of Home Economics of Japan*, 2006, **57**, 6: 393—401.
15. Moritaka H., Takahashi M., Kubota K. Effects of Cooling Rate and Sodium Chloride on Polysaccharide Gelation. *Food Science and Technology Research*, 2007, **13**, 4: 345—350. <https://doi.org/10.3136/fstr.13.345>
16. Lipatov Yu.S. *Colloid Chemistry of Polymers*, Elsevier Sci. Ltd., Amsterdam (1988).
17. Frenkel Ya.I. *Kineticheskaya teoriya zhidkostey*. L:Nauka, 1975: 592.
18. Chirapart A., Ohno M., Ukeda H., Sawamura M., Kusuno H. Effects of partial acid hydrolysis on physical and chemical properties of agar from a newly reported Japanese agarophyte (*Gracilariopsis lemaneiformis*). *Journal of Applied Phycology*, 1997, **9**, 1: 73—76. <https://doi.org/10.1023/A:1007985610421>
19. 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, **47**, 10: 556—558. <https://doi.org/10.1007/s11094-014-1004-z>
20. Divoux T., Mao B., Snabre P. Syneresis and delayed detachment in agar plates. *Soft Matter*, 2015, **11**, 18: 3677—3685. <https://doi.org/10.1039/C5SM00433K>
21. Boral S., Saxena A., Bohidar H.B. Syneresis in agar hydrogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2010, **46**, 2: 232—236. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.12.008>
22. Prasad K., Siddhanta A.K., Rakshit A.K., Bhattacharya A., Ghosh P.K. On the properties of agar gel containing ionic and non-ionic surfactants. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2005, **35**, 3—4: 135—144. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2005.01.004>
23. Kimura T. Reviews study on the effect of magnetic fields on polymeric materials and its application. *Polymer Journal*, 2003, **35**, 11: 823—843. <https://doi.org/10.1295/polymj.35.823>
24. Tsukruk V.V., Shilov V.V. *Structure of Polymeric Liquid Crystals*. Kyiv: Nauk. Dumka, 1990: 256.
25. Yamamoto I., Matsumoto Y., Yamaguchi M., Shimazu Y., Ishikawa F. Magnetic field effects on sol-gel phase changes in aqueous polymers. *Physica B: Condensed Matter*, 1998, **246—247**: 408—411. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(97\)00948-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(97)00948-4)
26. Garrido L. Magnetic orientation of diamagnetic amorphous polymers. *Journal of Polymer Science J. Part B*. 2010. **48**, 10: 1009—1015. <https://doi.org/10.1002/polb.21989>

27. Kuznetsova S. Yu. Magnitnye svoystva vody. Uspekhi sovremennogo estestvoznaniia, 2010, 10: 49—51.
28. Shipunov B.P., Markin V.I. Abnormal rheology of agar-agar solutions prepared using water exposed to an electromagnetic field. Russian Journal of Bioorganic Chemistry, 2021, 47: 1404—1410 <https://doi.org/10.1134/S1068162021070141>.

Received 04.04.2025

Vladislav Goncharuk

ORCID: 0000-0002-2835-1270

A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the NAS of Ukraine

42 Akademika Vernadskoho Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine

Anatolii Makarov

ORCID: 0000-0001-6077-4006

A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the NAS of Ukraine

42 Akademika Vernadskoho Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine

Liubov Dubrovina

ORCID: 0000-0002-1094-3294

A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the NAS of Ukraine

42 Akademika Vernadskoho Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine

e-mail: dubrovina@ua.fm

Iryna Potapchuk

ORCID: 0000-0001-7226-3051

A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the NAS of Ukraine,

42 Akademika Vernadskoho Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HYDROGELS AGAR-AGAR WITH SODIUM CHLORIDE AND CITRIC ACID

The rheological properties of composite hydrogels of agar-agar with sodium chloride (0.03 wt. %), citric acid (0.3 wt. %), and their mixture (at the same concentrations of additives) were studied. The hydrogels were obtained by heating the initial solutions with and without a constant magnetic field (created by a ferrite permanent magnet with a magnetic flux of at least 0.02 Mwb built into the magnetic stirrer), and then cooling them at room temperature in a Rheotest RV2 cylinder. For hydrogels obtained by heating without a magnetic field, it was shown that the addition of NaCl leads to an increase in viscosity over the entire range of shear stresses and an increase in yield strength from 14.3 Pa to 42.8 Pa. Adding citric acid reduces the viscosity and yield strength to 11.4 Pa. When a mixture of citric acid and NaCl is added to the gel, its viscosity is higher in almost the entire range of shear stresses (up to about 25 Pa) than the gel containing only agar-agar, which has a yield strength of 14.3 Pa. The flow curves of all gels contain maxima, indicating the non-equilibrium nature of the system and the presence of large aggregates in the structure within a certain range of shear rates. These aggregates break down into individual macromolecules of the polymer components of agar-agar with a further increase in shear rate. The degree of syneresis during freezing and thawing was determined gravimetrically for samples frozen at -18°C and thawed at room temperature. Introducing additives leads to increases in hydrogel syneresis from 46 % to 90 %, depending on the gels' composition and the number of freeze-thaw cycles. The worst results were observed for the gel with the addition of a mixture of citric acid. It was shown that hydrogels obtained using a magnetic field have lower viscosity for all additives, and their viscosity is significantly lower than that of gels obtained without a magnetic field. Maxima on the flow curves are present only for the agar-agar gel and the gel with the addition of NaCl. The yield strength is 11.8, 11.9, and 1.6 Pa for gels with agar-agar, with the addition of NaCl, and citric acid, respectively. When a mixture of NaCl and citric acid is added, the gel does not exhibit solid-state properties, and no yield strength is observed.

Keywords: hydrogels, rheological properties, magnetic field, agar-agar, sodium chloride, citric acid, syneresis.