

УДК 543.552

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АГАРА,  
ЖЕЛАТИНА И ИХ СМЕСИ ДЛЯ ЖЕЛЕЙНЫХ ИЗДЕЛИЙ****С.М. Губский<sup>†,а</sup>, Я.И. Музыка<sup>\*,b</sup>, А.Л. Фощан<sup>†,с</sup>, В.В. Евлаш<sup>†,d</sup>, О.Н. Калугин<sup>\*,е</sup>**

*\* Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, кафедра неорганической химии пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина*

*† Харьковский государственный университет питания и торговли, кафедра химии, микробиологии и гигиены питания, ул. Клочковская, 333, Харьков, 61051, Украина*

*a. e-mail: [s.gubsky@hduht.edu.ua](mailto:s.gubsky@hduht.edu.ua), ORCID: 0000-0003-0358-8682*

*b. e-mail: [380677344734@yandex.ua](mailto:380677344734@yandex.ua), ORCID: 0000-0003-1537-1800*

*c. e-mail: [andreyfoshchan@gmail.com](mailto:andreyfoshchan@gmail.com), ORCID: 0000-0002-4989-010X*

*d. e-mail: [evlashvv@gmail.com](mailto:evlashvv@gmail.com), ORCID: 0000-0002-8525-8937*

*e. e-mail: [onkalugin@gmail.com](mailto:onkalugin@gmail.com), ORCID: 0000-0003-3273-9259*

Экспериментально с помощью ротационного вискозиметра методом температурного сканирования определены зависимости величин напряжения сдвига от скорости сдвига и рассчитаны эффективные динамические вязкости систем вода-0.5% агара (ВА), вода-2% желатина (ВЖ) и вода-0.5% агара-2.0% желатина (ВАЖ) в диапазоне скоростей сдвига 17-1021 с<sup>-1</sup> и интервале температур 298-323 К. Полученные экспериментальные кривые течения были аппроксимированы уравнениями степенной модели Оствальда, модели Гершеля-Балкли и модели Кэссона. Установлено, что экспериментальные результаты с хорошей точностью могут быть описаны уравнением Гершеля-Балкли. Рассчитанные с помощью этого уравнения величины предельного напряжения сдвига и индекса текучести позволили классифицировать системы ВА и ВАЖ в области температур 298-310 К как нелинейно-пластичные с частичным переходом к псевдопластическому течению. Добавление желатина к системе ВА приводит к ее «разжижению» во всем интервале температур.

Анализ температурных зависимостей вязкости с позиций активационной теории вязкого течения показал отклонение от линейности кривой зависимости логарифма вязкости от обратной температуры с понижением температуры. Данный факт с позиций положений о структурной вязкости свидетельствует о существовании перехода золь-гель. Полученные таким образом температуры гелеобразования уменьшаются в ряду систем ВА-ВАЖ-ВЖ.

В рамках структурного подхода реологические данные были проанализированы на основе обобщенной реологической модели Кэссона. Рассчитанные из экспериментальных данных вклады в процесс вязкого течения от интегральных характеристик ассоциатов макромолекул и отдельных частиц при их гидродинамическом взаимодействии позволили объяснить эффект понижения вязкости системы ВА при добавлении желатина разрушением структурных элементов исходной системы.

**Ключевые слова:** реология, желатин, агар, вязкость, гель, напряжение сдвига, энергия активации, структурный подход.

**Введение**

Научные исследования в области смесей биополимеров в последние двадцать пять лет имели значительные темпы роста в пищевой промышленности [1]. Причиной тому является существование ряда продуктов питания в форме гелей, которые состоят из биополимеров в качестве основного компонента, формирующего структуру [2]. Так, кондитерские изделия, в частности торты, пирожные, печенье и зефиры, украшенные желевыми и сбивными полуфабрикатами, пользуются значительным спросом у населения всех стран мира. Традиционно производство этих отделочных полуфабрикатов осуществляется на основе пектина или сульфатированных полисахаридов из красных морских водорослей таких, как агар, фуцеларан, агароид. Данные биополимеры обладают необходимыми технологическими свойствами, но, к сожалению, являются достаточно дорогим сырьем.

Для управления качеством желевых и сбивных полуфабрикатов, уменьшения их себестоимости, увеличения сроков хранения кондитерских изделий в кондитерском производстве актуальной задачей является разработка новых, научно обоснованных технологий на основе гелеобразователей с использованием сырья регионального производства. К таким ингредиентам следует отнести желатин, который является одним из наиболее востребованных в пищевой промышленности с широким спектром применения в качестве гелеобразующего, загущающего, пенообра-

зующего, стабилизирующего и связывающего воду агента. Так в работах [3–5] предложены пищевые технологии на основе гелеобразователей белково-полисахаридной природы с использованием сырья регионального производства, такого как желатин, желирующий картофельный крахмал, плодово-ягодное и фруктовое пюре, что позволило расширить ассортимент кондитерской продукции, повысить ее биологическую ценность, снизить калорийность и создать железные и сбивные полуфабрикаты с улучшенными органолептическими и структурно-механическими свойствами. В основе указанных технологий лежит идея о частичной замене агара, традиционно-го сырья для получения указанных выше видов продукции, на комбинированный (многокомпонентный) гелеобразователь, состоящий из взятых в определенных соотношениях агара, желатина и крахмала. Установлено, что комплексное использование системы «белковый гелеобразователь - сульфатированный полисахарид - вода» приводит к увеличению прочности, упругости, пластичности, температуры плавления желе, при этом немного снижается температура застывания растворов, и продолжительность структурообразования желе [4]. Так, при соотношениях концентраций компонентов 0.5% агара-2.0% желатина и 0.5% агара-2.0% желатина-1.5% крахмала возможно получить структуры, которые по прочности не уступают традиционным на основе 1% раствора агара [5]. Практика использования биополимеров полисахаридной и белковой природы в пищевых технологиях для придания определенных текстурных характеристик является традиционной. При использовании их смесей важным становится аспект их совместимости друг с другом и способности оптимально взаимодействовать друг с другом с целью предотвращения нежелательного разделения на две отдельные фазы [1,6].

Таким образом, учитывая, что желатин является распространенным отечественным сырьем, его использование в комбинированном гелеобразователе с сульфатированным полисахаридом агаром представляется актуальным для регулирования реологических и структурно-механических свойств, которые определяют внешние и вкусовые характеристики железной продукции. В указанных публикациях авторами основное внимание было уделено исследованию структурно-механических свойств. В то же время, реологические исследования занимают значительное место в технологической практике предприятий питания и являются необходимыми для определения различных структурно-механических характеристик пищевых систем [7]. Реологические характеристики геля имеют большое значение для установления связи между его компонентами и структурой, а также оказывают влияние на разработку промежуточных стадий технологических процессов производства. Это и процессы потока продуктов в трубопроводах, включающие в себя транспортировку жидкостей, системы рециркуляции, отстойники и теплообменники, и процессы, связанные с теплообменом от технологического оборудования к продукту [8]. Для расчета перепада давления протекающей жидкости в трубе требуются реологические данные по изменению вязкости в диапазоне скоростей сдвига, моделирующих поведение реальной системы в процессе. Часто, это упрощенные модели, базирующиеся на степенном законе. С одной стороны, эти модели имеют недостаточное фундаментальное обоснование, но, с другой стороны, достаточно точно описывают реологическое поведение в ограниченном диапазоне скоростей сдвига. Экспериментальные данные, которые позволяют определять коэффициенты аппроксимирующей модели, получают с использованием ротационного вискозиметра в диапазоне скоростей сдвига, соответствующих применению в промышленности, в данном случае в диапазоне  $1-100 \text{ с}^{-1}$ . В теплообменных процессах выбор конструкции теплообменника базируется на знаниях реологических свойств продукта.

Таким образом, вязкость системы как функция температуры, давления, скорости потока, молекулярной массы и структуры составляющих компонентов имеет большое практическое значение.

Целью данной работы было исследование реологических свойств водных растворов агара, желатина и их смеси в зависимости от скорости сдвига и температуры.

### Экспериментальная часть

**Реактивы и материалы.** В работе были использованы желатин пищевой П-11 (ТМ «Мрия», Украина) и агар CERO Agar Agar powder Type 8925 S (С.Е. Roesper GmbH, Германия) со следующими характеристиками, приведенными в сертификате качества производителя: плотность  $900 \text{ г/см}^3$ , размер частиц 100 Mesh, температура гелеобразования  $35-41 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH (1.5% раствор)

6.0–8.0, содержание влаги максимально – 12.0%, зольность – 1.5%. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

Экспериментально были исследованы системы вода-0.5% агара (ВА), вода-2.0% желатина (ВЖ) и вода-0.5% агара-2.0% желатина (ВАЖ). Все системы готовили растворением соответствующих навесок сухих компонентов в воде с получением растворов объемом 200 мл. Взвешивание проводили на весах ИКЕА (ИКЕА GmbH, Германия) с точностью 0.01 г.

Растворы желатина готовили следующим образом. К точной навеске желатина добавлялась вода, после чего желатин набухал в течение 30–40 минут. Далее на водяной бане ИКЕА (ИКЕА GmbH, Германия) с контролем температуры проводилось растворение желатина при температуре 323 К с последующим охлаждением до комнатной температуры. В охлажденный раствор добавлялась вода с расчетом получения требуемой концентрации раствора. Далее раствор тщательно перемешивался для равномерного распределения желатина.

Растворы агара в воде готовили по процедуре, аналогичной приготовлению водных растворов желатина, с той разницей, что растворение агара проводили при температуре 368 К.

Приготовление водного раствора смеси указанных компонентов проводили из точных навесок сухих компонентов. Сначала производили растворение агара при температуре 368 К в половинном объеме воды, затем добавляли желатин в раствор, охлажденный до температуры 323 К, и после его полного растворения доводили полученный раствор водой до массы, соответствующей указанным концентрациям компонентов.

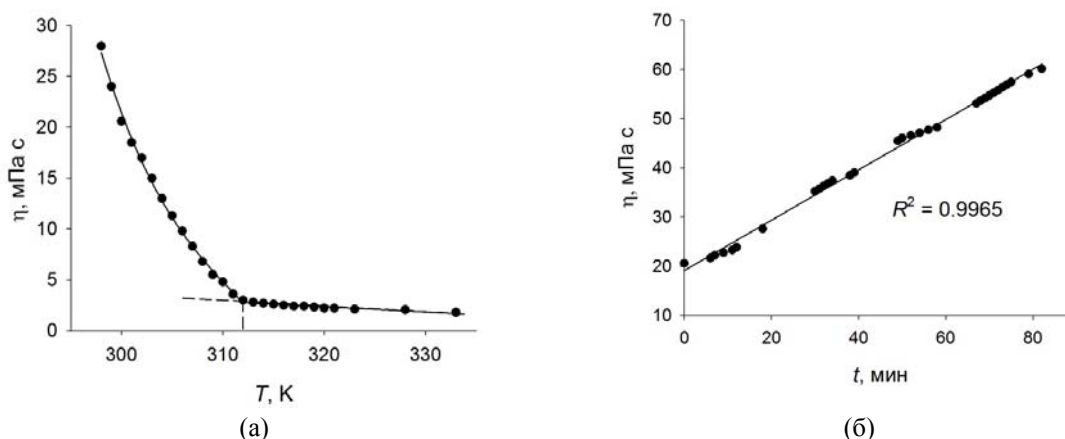
**Оборудование и методика исследования.** Реологические измерения проводили на ротационном вискозиметре OFITE Model 900 Viscometer (OFI Testing Equipment, Inc., США) с системой двух цилиндров Куэлла в диапазоне скоростей вращения 1-1000 оборот/минута (RPM) с точностью 0.001 оборот/минута. Во всех измерениях использовалась комбинация основных узлов вискозиметра, определяющих допустимые величины эффективной динамической вязкостей (минимальную величину 0.5 мПа·с при 1021 с<sup>-1</sup> и максимальную 10<sup>7</sup> мПа·с при 0.01 с<sup>-1</sup>); пружина – F1.0 (постоянная 386), ротор R1 (радиус 1.8414 см), боб B1 (радиус 1.7245 см), константа скорости сдвига 1.7245 с<sup>-1</sup>/RPM, инструментальная константа k для данной комбинации пружина-боб-ротор 300. Для калибровки указанного вискозиметра использовали силиконовое масло Calibration Fluid Batch: 100 cP NIST N 132-80 (OFI Testing Equipment, Inc., США). Калибровку проводили при температуре 298 К. Зависимость крутящего момента торсиона от скорости деформации сдвига в диапазоне 0-1021 с<sup>-1</sup> имела линейную зависимость с коэффициентом корреляции 0,9999 и величиной нулевого крутящего момента равного 20534, который находился в требуемых пределах (необходимый диапазон для правильной работы прибора 20000-21000 с заводской настройкой 20500) заданной жесткости пружины F1.0. Указанная калибровочная зависимость была использована при обработке экспериментальных данных для расчета динамической вязкости  $\eta$ , скорости деформации сдвига  $\dot{\gamma}$  и напряжения сдвига  $\tau$ . Все расчеты проводили по стандартным для ротационных вискозиметров типа Куэлла уравнениям в автоматическом компьютеризированном режиме с использованием программного продукта ORCADATM Model 900 Software (OFI Testing Equipment, Inc., США). Полученные экспериментальные данные напряжения сдвига ( $\tau$ ) от скорости сдвига ( $\dot{\gamma}$ ) использовали для расчета эффективной динамической вязкости ( $\eta$ ) исследованных систем во всем интервале температур по выражению (1):

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (1)$$

Термостатирование растворов в эксперименте производили с помощью специальной приставки Universal Heat Cup (OFI Testing Equipment, Inc., США) с температурным сенсором – термопарой типа J. Задание, поддержание, измерение и мониторинг температуры осуществлялся автоматически с помощью указанного выше программного продукта ORCADATM Model 900 Software с точностью в пределах 0.1 К.

Общее время измерения вязкости во всем температурном интервале со сканированием по скоростям сдвига не превышало 5 минут при каждой температуре. Сканированию по скоростям сдвига проводили от большей скорости к меньшей (от 600 до 10 RPM). При переходе от одной температуры к другой в режиме охлаждения исследуемый раствор постоянно перемешивался подвижным цилиндром измерительной системы со скоростью 600 RPM.

В процессе измерения использовали два режима температурных измерений в зависимости от предполагаемой температуры гелеобразования. Последнюю оценивали по серии предварительных экспериментов. Для этого проводили измерение напряжения сдвига исследуемых систем при скорости сдвига  $1021 \text{ с}^{-1}$  в температурном интервале от 333 до 298 К в режиме охлаждения со скоростью  $0.5 \text{ К/мин}$ . На рис. 1а приведен образец кривой изменения вязкости системы ВАЖ от температуры, полученной путем описанного выше сканирования. Как видно из рис. 1а, вязкость системы понижается с повышением температуры с достаточно низкой скоростью. Эта скорость увеличивается с приближением золь-гель перехода и становится очень быстрой с началом гелеобразования. Оба участка кривых близки к линейным. Авторами в [9] точка, в которой медленная (высокотемпературная) кривая, характеризующая вискозиметрическое поведение золя, начинает отходить от линейности, определена как статическая температура гелеобразования. На рис. 1а эта температура соответствует точке пересечения перпендикуляра с осью температур. При температурах ниже статической температуры гелеобразования вязкость системы будет расти во времени, что связано с происходящим в системе процессом гелеобразования. Как видно из рис. 1б, такой процесс наблюдается для системы ВАЖ при одной из температур ниже температуры гелеобразования, а именно при температуре 300 К. В течение 90 минут вязкость системы увеличилась в 3 раза. При этом следует учитывать, что сдерживающим фактором для процесса гелеобразования являлась перемешивание системы со скоростью сдвига  $1021 \text{ с}^{-1}$ , при которой происходит постоянное разрушение структуры системы.



**Рисунок 1.** а) Зависимость эффективной вязкости системы ВАЖ от температуры; сканирование со скоростью  $0.05\text{-}0.025 \text{ К/мин}$  при скорости сдвига  $1021 \text{ с}^{-1}$ . б) Изменение вязкости системы ВАЖ во времени при скорости сдвига  $1021 \text{ с}^{-1}$  и температуре 300 К.

Таким образом, измерения при температурах выше статической температуры гелеобразования проводили при условии термостатирования исследуемого объекта при заданной температуре. Время термостатирования при каждой температуре составляло около 15 минут. При температурах ниже температуры гелеобразования измерения производили в режиме сканирования температуры со скоростью  $0.1 \text{ К/мин}$  в момент достижения системой заданной температуры. За время измерения вязкости с изменением скорости сдвига температура не изменялась (время измерения до 5 минут). Как видно из рис. 1б, время 5 минут, в течение которого определялась вязкость систем сканированием по скоростям сдвига, не приводило к существенному изменению структуры системы с точки зрения влияния процесса гелеобразования на вязкость системы (в пределах 5%). С другой стороны, из вышесказанного следует, что величины эффективной динамической вязкости систем, определенные при температурах выше статической температуры гелеобразования, соответствуют равновесному состоянию жидкой вязкотекучей системы. Аналогичные величины, определенные при температурах ниже этой температуры, соответствуют неравновесному состоянию системы, находящейся в достаточном временном диапазоне от равновесного состояния, которым является при данной температуре твердоподобное состояние геля. Текущее состояние системы при измерении следует охарактеризовать как вязкотекучее жидкое состояние с максимально разрушенной структурой при данной скорости сдвига.

Охлаждение системы приводит к влиянию температуры на это текущее состояние, которое ослабевает с точки зрения разрушения структуры при данной скорости сдвига благодаря влиянию происходящего перехода золь-гель. Такая постановка эксперимента приводит к получению величин эффективной вязкости системы, которые по смыслу являются кажущимися, т.к. зависят от условий их получения. Это вряд ли полностью можно считать удовлетворительным для фундаментальных исследований, но с достаточной точностью соответствует технологическим стадиям промежуточных процессов получения жележной продукции.

Динамическую вязкость жидкостей ньютоновского типа определяли с помощью вискозиметра с падающим шариком (вискозиметр Гепплера). В эксперименте был использован стеклянный шарик (диаметр 15.804 мм, масса 4.9630, плотность 2401 г/см<sup>3</sup>, константа  $k=0,008684$  МПа·с/г). Выбор последнего позволил проводить измерения в пределах времени падения 60-300 с, что обеспечивало заявленную производителем точность измерений около 2%. Пересчет времени падения шарика  $t$  в динамическую вязкость осуществляли по формуле (2):

$$\eta = \frac{t(\rho_1 - \rho_2)}{k}, \quad (2)$$

где  $\rho_1$  – плотность шарика (стекло),  $\rho_2$  – плотность исследуемой жидкости при температуре измерения. Плотность исследуемых жидкостей принимали во всем диапазоне температур равными плотности воды при соответствующей температуре. Время падения определяли визуально с помощью ручного секундомера с точностью 0.2 с. Термостатирование исследуемых жидкостей в вискозиметре осуществляли с помощью термостата U-4 (МТМ, Германия) с точностью 0.1 К. Контроль температуры проводили с помощью ртутного термометра, помещенного в термостатируемую оболочку вискозиметра, с точностью 0.1 К.

Обработку экспериментальных данных и расчет коэффициентов регрессионных моделей проводили в пакете SigmaPlot v.10 (Systat Software Inc., США).

### Результаты и обсуждение

На рис. 2а показана зависимость напряжения сдвига от скорости деформации сдвига для всех исследованных систем. Для систем ВА и ВАЖ указанные реограммы демонстрируют типичное поведение жидкостей с ньютоновским характером течения в диапазоне изученных скоростей сдвига 42-1021 с<sup>-1</sup>.

Для систем ВЖ кривые с достаточно высоким значения коэффициента корреляции (не ниже 0.99) описываются прямой линией, выходящей с точки начала координат, что соответствует ньютоновскому типу течения. Однако, следует заметить, что величины вязкости были получены при скоростях сдвига не ниже 340 с<sup>-1</sup>. При более низких скоростях экспериментальные величины напряжения сдвига становятся меньше 0.5 Па уже при температуре около 298 К и снижаются при дальнейшем повышении температуры. Такие низкие значения напряжения сдвига приводят к большой неопределенности в измерении величины вязкости, что связано с параметрами конструкции пружина-боб-ротор.

На рис. 2б приведены реограммы для системы ВАЖ при различных температурах. Повышение температуры приводит к снижению напряжения сдвига при данной скорости сдвига для всех температур и скоростей сдвига. Аналогичная картина наблюдается и для системы ВА.

Как следует из рис. 2а, добавление желатина к системе ВА приводит к уменьшению напряжения сдвига системы при данной скорости сдвига. Другими словами, добавление желатина «разжижает» водный раствор агара, делая его более текучим.

Математическое описание реологического поведения жидкости является предпосылкой для инженерного расчета процесса течения. Однако, в практических расчетах используются многообразие моделей для описания кривых течения в отличных по химической природе системах. По мнению авторов обзора [10], проанализировавших реологические данные для различных систем, «можно выбрать подходящее реологическое уравнение для описания любого эксперимента, не задумываясь о реальном механизме течения», что «вполне приемлемо для инженерных приложений, но нельзя считать приемлемым с точки зрения фундаментальной науки». Исходя из «технологической» цели и того факта, что системы были изучены в недостаточно широком диапазоне скоростей сдвига, для целей аппроксимации экспериментальных данных были рассмотрены наиболее часто используемые для исследования соотношения между напря-

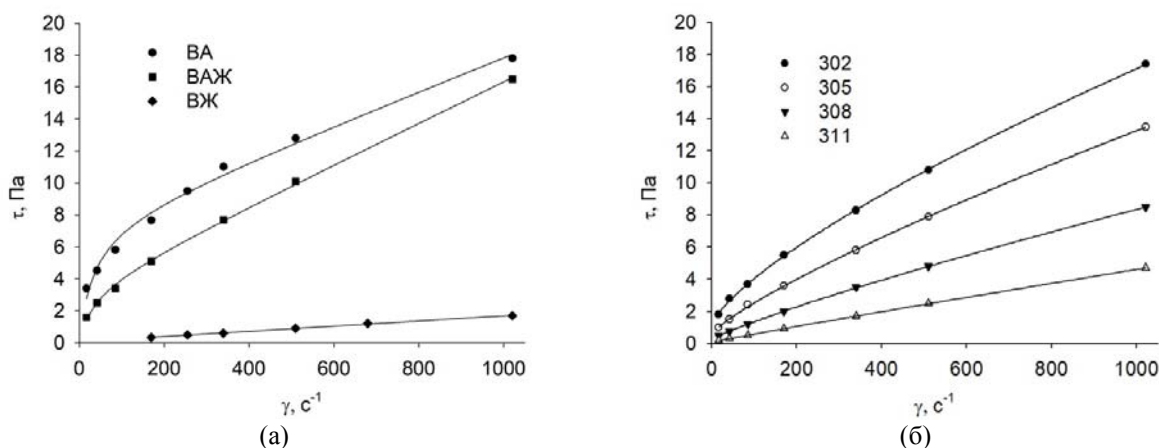
жением сдвига и скоростью сдвига пищевых материалов следующие модели: степенная модель Оствальда (3), модель Гершеля-Балкли (4) и модель Кэссона (5):

$$\tau = K\gamma^n, \quad (3)$$

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n, \quad (4)$$

$$\tau^{1/2} = \tau_k^{1/2} + \eta_\infty^{1/2}\gamma^{1/2}, \quad (5)$$

где  $\tau_0$  – динамическое предельное напряжение сдвига,  $K$  и  $n$  – эмпирические постоянные,  $\tau_k$  и  $\eta_\infty$  – предел текучести и вязкость по Кэссону.



**Рисунок 2.** а) Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для систем ВА, ВАЖ и ВЖ при температуре 303 К. б) Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для системы ВАЖ при различных температурах (302, 305, 308 и 311 К)

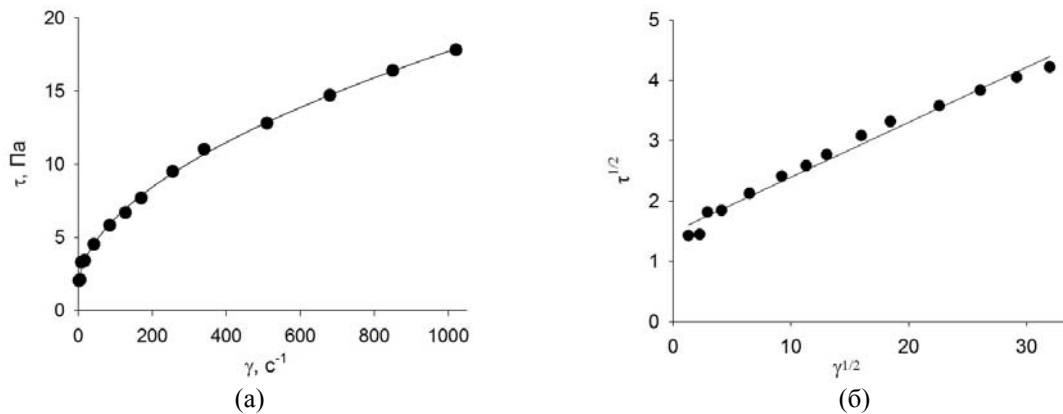
Для анализа аппроксимирующей способности указанных выше выражений, были выбраны пробные кривые течения системы ВА при некоторых температурах, которые были изучены в более широком диапазоне скоростей сдвига 1-1021  $\text{c}^{-1}$  (14 скоростей). На рис. 3 приведена одна из таких кривых течения для указанной системы при температуре 303 К в координатах моделей Оствальда и Гершеля-Балкли (рис. 3а) и Кэссона (рис. 3б). Анализ полученных результатов с точки зрения сравнения коэффициента корреляции и среднеквадратичного отклонения экспериментальных данных от рассчитанных по уравнению нелинейной регрессии показал, что наилучшей аппроксимирующей способностью обладает модель Гершеля-Балкли. Данная модель получила широкое распространение для описания различных пищевых систем [7], в том числе и для фруктовых желе с пределом текучести [8]. Жидкости с пределом текучести ведут себя как твердое тело до тех пор, пока минимальное напряжение, известное как предел текучести, не будет преодолено для начала течения материала. Указанная модель в качестве недостатка имеет факт физической необоснованности коэффициента показателя степени  $n$ . Однако, в некоторых реологических исследованиях постоянная  $n$  рассматривается в качестве индекса текучести. Его значение меньше единицы для псевдопластических, равно единице для ньютоновских и выше единицы для дилатантных жидкостей. В общем случае модель Гершеля-Балкли в зависимости от комбинации значений  $\tau_0$ , вязкости  $\eta$  и  $n$  позволяет выделить девять видов кривых течения пищевых систем [7].

В табл. 1 приведены коэффициенты Гершеля-Балкли для систем ВА и ВАЖ во всем интервале изученных температур. Проведенные расчеты по указанному уравнению (1) дают хорошее согласие с экспериментальными данными с высоким коэффициентом корреляции на уровне 0.997-0.999.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

- рассчитанные коэффициенты уравнения Гершеля-Балкли и значения вязкости систем позволяют отнести исследованные системы ВА и ВАЖ к нелинейно-пластичным ( $\tau_0 > 0$ ,  $\eta > 0$ ,  $n < 1$ );

- при повышении температуры предельно напряжение сдвига становится мало отличным от нуля, что свидетельствует о переходе систем к типичному псевдопластическому течению ( $\tau_0=0, \eta>0, n<1$ );
- при дальнейшем повышении температуры системы становятся практически ньютоновскими (истинно вязкими) ( $\tau_0=0, \eta>0, n=1$ );
- рассчитанные значения  $n$  возрастают с повышением температуры и практически достигают единицы, характеризуя увеличение индекса текучести системы до его величины в жидкостях ньютоновского типа;
- индекс текучести системы ВА выше при всех температурах, чем для системы ВАЖ, что свидетельствует о факте «разжижения» водного раствора агара с добавлением желатина;
- минимально значение предела текучести, которое представляет собой минимальное или предельное напряжение сдвига, для изученных систем повышается с понижением температуры, а также при переходе от ВАЖ к ВА, что характеризует упрочнение структуры систем.



**Рисунок 3.** а) Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для систем ВА при температуре 303 К ( $R^2=0.992$  для модели Оствальда и  $R^2=0.998$  для модели Гершеля-Балкли). б) Зависимость  $\tau^{1/2}$  от  $\gamma^{1/2}$  для системы ВА при температуре 303 К ( $R^2=0.983$ ).

**Таблица 1.** Коэффициенты уравнения Хершли-Балкли для описания зависимости напряжения сдвига эффективной вязкости систем ВА и ВАЖ при различных температурах

| Т, К    | Система       |           |      |               |         |      |
|---------|---------------|-----------|------|---------------|---------|------|
|         | ВА            |           |      | ВАЖ           |         |      |
|         | $\tau_0$ , Па | $n$       | Тип* | $\tau_0$ , Па | $n$     | Тип  |
| 298     | 1.35          | 0.433     | НП   | —             | —       | —    |
| 299     | 1.26          | 0.442     | НП   | —             | —       | —    |
| 300     | 1.31          | 0.446     | НП   | 1.28          | 0.693   | НП   |
| 301     | 1.27          | 0.451     | НП   | 1.16          | 0.715   | НП   |
| 302     | 1.35          | 0.480     | НП   | 1.13          | 0.740   | НП   |
| 303     | 1.28          | 0.511     | НП   | 1.01          | 0.754   | НП   |
| 304     | 0.550         | 0.533     | НП   | 0.904         | 0.797   | НП   |
| 305     | 0.536         | 0.657     | НП   | 0.578         | 0.814   | НП   |
| 306     | 0.568         | 0.699     | НП   | 0.356         | 0.816   | НП   |
| 308     | 0.166         | 0.762     | НП   | 0.220         | 0.852   | НП   |
| 309     | 0.080         | 0.786     | ПП   | 0.206         | 0.907   | НП   |
| 311     | 0.107         | 0.806     | ПП   | 0.080         | 0.951   | ПП   |
| 312     | 0.079         | 0.855     | ПП   | 0.035         | 0.967   | ПП   |
| 316-323 | 0-0.1         | 0.90-0.98 | ПП→Н | 0-0.1         | 0.9-1.0 | ПП→Н |

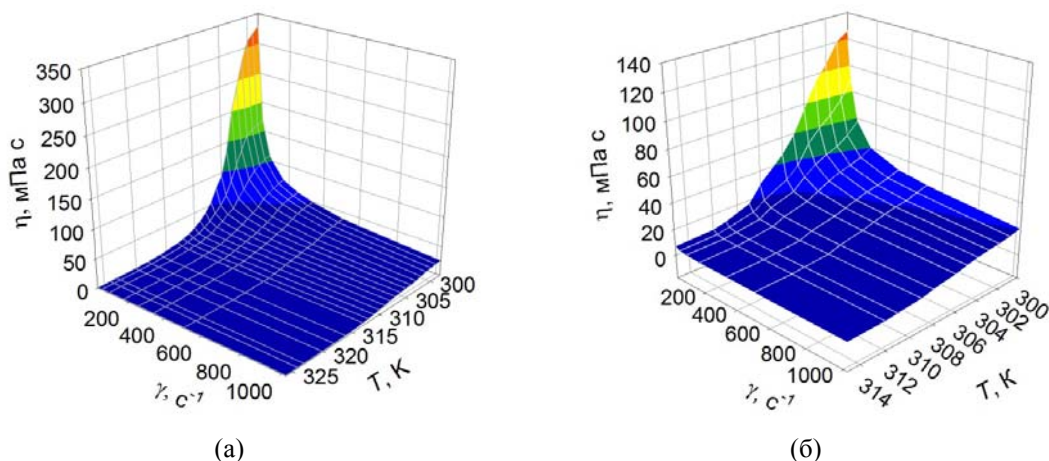
\* НП - нелинейно-пластическая жидкость, ПП - псевдо-пластическая жидкость, Н – ньютоновская жидкость.



Последний вывод сделан с позиции структурного подхода, в рамках которого уменьшение вязкости системы связывают с разрушением структурных элементов частиц под воздействием сдвигового течения [11]. Величины предельного напряжения сдвига, широко используемые в пищевой промышленности для технологических целей, определяются экстраполяцией данных кривой течения равновесного потока за пределы самой низкой измеренной скорости сдвига на нулевую скорость сдвига. В настоящем исследовании не все данные относятся к равновесному состоянию потока, с одной стороны, и скорости сдвига не являются низкими для таких целей, с другой стороны. Поэтому детальный анализ полученных значений  $\tau_0$  проводить не представляется корректным.

Из экспериментальных данных кривых текучести были рассчитаны величины эффективной динамической вязкости исследованных систем во всем интервале температур и скоростей сдвига. На рис. 4 приведены 3D диаграммы зависимостей эффективной вязкости от скорости сдвига и температуры для систем ВА и ВАЖ.

Из полученных зависимостей для указанных систем наблюдается уменьшение величин  $\eta$  с повышением температуры и скорости сдвига. При температурах выше 320 К наблюдается слабая зависимость вязкости от скорости сдвига, что характерно для ньютоновских жидкостей. При переходе от системы ВА к системе ВАЖ вязкость уменьшается, то есть подтверждается ранее сделанный вывод о том, что добавление желатина к системе ВА «разжижает» систему. Для системы ВЖ, как и было отмечено выше, в пределах погрешности эксперимента наблюдается поведение близкое к ньютоновскому типу течения. Поэтому в дальнейшем, в изученном диапазоне скоростей сдвига величину вязкости считали постоянной. При уменьшении температуры вязкость данной системы увеличивалась, как и в случае двух других систем.



**Рисунок 4.** 3D диаграммы зависимости эффективной динамической вязкости ВА (а) и ВАЖ (б) от скорости сдвига и температуры.

Согласно активационной теории вязкого течения температурная зависимость динамической вязкости описывается уравнением Эйринга-Френкеля:

$$\ln \eta = A + \frac{E_{\eta}}{RT}, \quad (6)$$

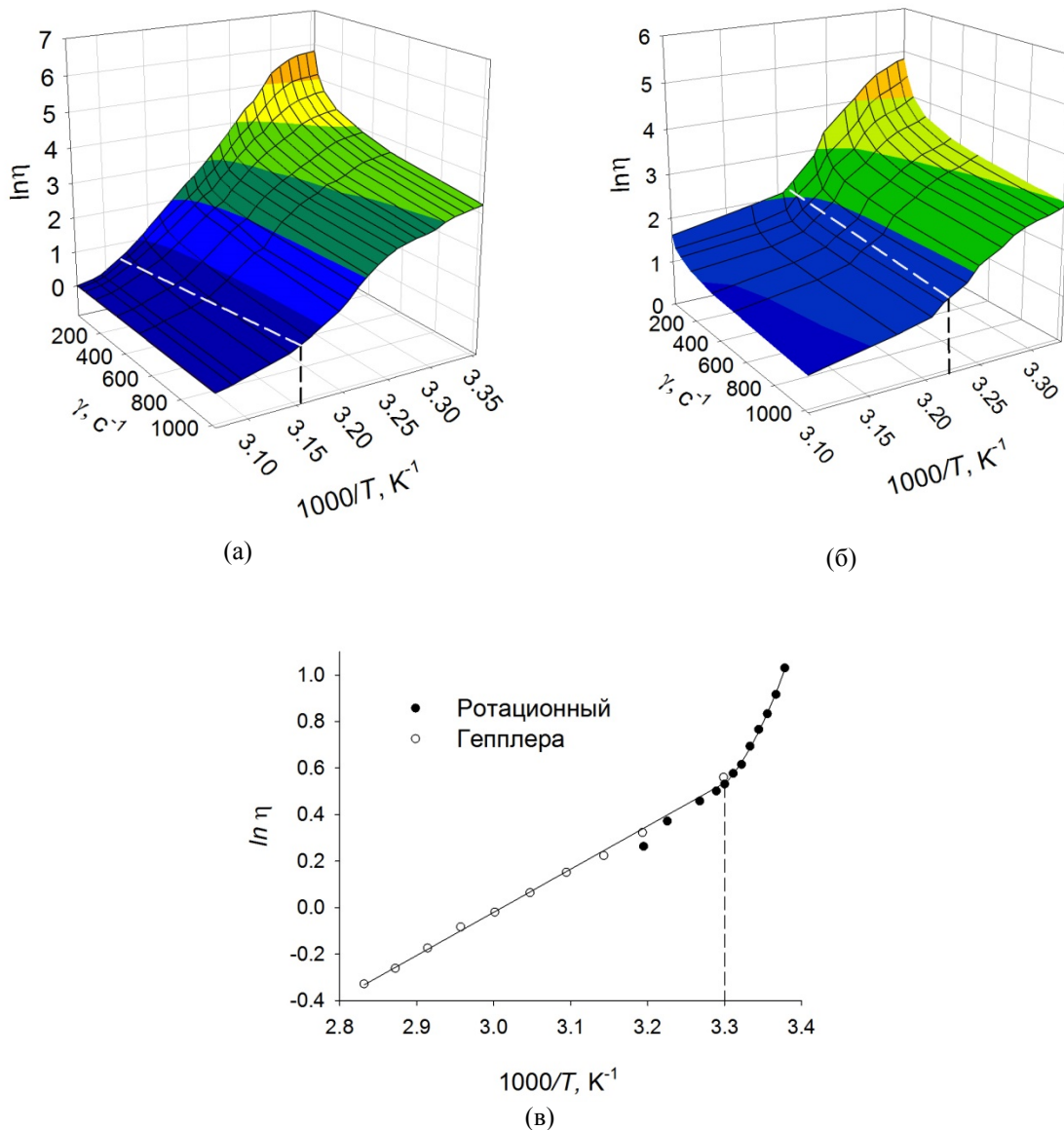
где  $A$  – постоянная,  $E_{\eta}$  – энергия активации вязкого течения. На рис. 5 приведены зависимости  $\ln \eta$  от обратной температуры для исследованных систем.

Для всех трех систем наблюдается нелинейный характер зависимости  $\ln \eta$  от обратной температуры. Отклонение от линейности с понижением температуры обычно объясняют в терминах структурной вязкости, связывая ее с образованием пространственной структуры, которая возникает в результате перехода золь-гель в процессе гелеобразования. Начальная точка отклонения на кривой соответствует температуре начала гелеобразования. Из литературных источников [12] известно, что классические гелеобразователи типа агара и желатина, образуют при понижении температуры нековалентные полимерные гели согласно схеме:



клубок → спираль → гель (7)

Агар состоит из фракций агарозы и агаропектина. Формирование пространственной сетки водородных связей в процессе гелеобразования в агаре происходит при температурах ниже 40 °С. В нагретом растворе молекулы агарозы существуют в виде усиленных спиралей, которые при охлаждении дают термообратимые хрупкие и мутные гели в процессе образования спирали (одинарной или двойной) и полимерных ассоциатов. Желатины образуют гель при очень низкой концентрации (0,5–1% мас./мас.), который плавится при температуре от 300 до 302 К. Существуют два типа гелей: физические и химические гели. Физический, который является прозрачным и эластичным, получают при охлаждении в результате перехода клубков в тройные спирали. Химический гель образуется в результате сшивки между полимерными цепями и приводит к получению жестких гелей с улучшенной термостабильностью [13]. Поскольку взаимодействия, которые сопровождают эти переходы, являются низкоэнергетическими (водородные связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия), процесс гелеобразования является термообратимым [14].



**Рисунок 5.** 3D диаграммы зависимости  $\ln \eta$  от обратной температуры и скорости сдвига для системы ВА (а) и ВАЖ (б). в) Зависимость  $\ln \eta$  от обратной температуры для системы ВЖ в воде (вязкость была определена с помощью двух вискозиметров: ротационного и Гепплера).

Как видно из рис. 5 а, для системы ВА температура гелеобразования зависит от скорости сдвига и меняется в пределах 314-316 К при уменьшении скорости сдвига от 1021 до 17 с<sup>-1</sup>. Полученные значения находятся в интервале температур гелеобразования, приведенных в сертификате производителя. Для системы ВАЖ зависимость от скорости сдвига не настолько очевидна и температура гелеобразования лежит в пределах 310-312 К. Для системы ВЖ указанная температура соответствует величине приблизительно 300 К. Таким образом, помимо снижения вязкости, добавление желатина к системе ВА снижает температуру гелеобразования системы.

Для анализа полученных результатов зависимостей эффективной вязкости от скорости сдвига и температуры для изученных систем воспользуемся структурной реологической моделью, разработанной для расплавов полимеров, но хорошо описывающей также дисперсные системы и растворы полимеров [10,15]. Суть данной модели заключается в объяснении реологического поведения системы изменением структуры системы, под которой понимается определенное расположение в пространстве отдельных или связанных между собой частиц (твердых частиц, капель, мицелл или макромолекул). Структура характеризуется распределением по размерам агрегатов частиц (или ассоциатов макромолекул), формой частиц или агрегатов, внутренним строением агрегатов и ориентацией в пространстве. Полученная авторами модель является обобщением и распространением на реальные системы классической микрореологической модели Кэссона [16] с дополнительной трактовкой коэффициентов этой модели на основе кинетических уравнений разрушения-восстановления агрегатов модели Кросса [17]. Предлагаемый механизм вязкого течения связан с диссипацией энергии этого течения при обтекании совокупности агрегатов и отдельных частиц при условии их гидродинамического взаимодействия, возможного разрушения агрегатов за счет разрывающих гидродинамических сил и объединения при столкновениях частиц и агрегатов [10]. Обобщенное уравнение течения для такого подхода, представлено выражением (8):

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2} \gamma^{1/2}}{\chi + \gamma^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \gamma^{1/2} \quad (8)$$

где величины  $\tau_c^{1/2}, \chi, \eta_c^{1/2}$  – являются интегральными характеристиками структурированной системы, в нашем случае, растворов биополимеров. Их величины получаются аппроксимацией экспериментальных данных кривых течения в широком интервале скоростей сдвига на участке, где наблюдается рост напряжения сдвига. В отличие от выражений (3)-(5) данные параметры имеют физический смысл на основе кинетической модели разрушения-восстановления структурных агрегатов системы. Этот смысл становится понятным, если учесть, что первый член уравнения (8) соответствует диссипации энергии при обтекании агрегатов макромолекул, а второй - потерям энергии при движении отдельных макромолекул. Из такого рассмотрения следует, что параметр  $\eta_c$  может быть рассмотрен как суммарная вязкость системы при полном разрушении ассоциатов полимеров. Коэффициенты  $\tau_c$  и  $\chi$  характеризуют степень агрегации системы и степень рыхлости или компактности агрегатов (или ассоциатов макромолекул) в растворах полимеров, соответственно [15]. Указанные коэффициенты связаны с параметрами кинетического уравнения, рассматривающего движение частиц в вязкой среде, агрегирующихся при взаимном столкновении, и разделяющихся под воздействием теплового движения и гидродинамических растягивающих сил.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные были также аппроксимированы уравнением (8) при температурах 298-315 К. Выбор температур обусловлен справедливостью уравнения (8) для случаев пластичного или псевдопластичного поведения системы. Проведенные расчеты показали, что уравнение (8) лучше описывает экспериментальные данные по сравнению с выражениями (3)-(5). Так дисперсия аппроксимации уменьшается в 3-5 раз по сравнению с уравнением Гершеля-Балкли.

На рис. 6 приведена температурная зависимость коэффициентов  $\tau_c^{1/2}$  и  $\eta_c^{1/2}$ . Указанные величины уменьшаются с увеличением температуры для обеих систем ВА и ВАЖ.

Выше было отмечено, что коэффициент вязкости Кэссона  $\eta_c^{1/2}$  описывает течение системы с полностью разрушенными агрегатами частиц, т.е. с отсутствующими ассоциатами макромолекул. Поэтому, были получены низкие значения вязкости, показывающие уменьшение величины с повышением температуры в силу увеличения диссипации энергии под воздействием усили-

вающего теплового движения (рис. 6б). Примечательно, что  $\eta_c^{1/2}$  для ВАЖ выше во всем интервале температур по сравнению с аналогичной величиной для ВА, в то время как для величин эффективной вязкости, были получены обратные результаты. Таким образом, при введении желатина в жидкость с полностью разрушенными ассоциатами агара вязкость системы возрастает, что вполне логично, и связано с увеличением частиц в системе. Следовательно, наблюдаемый эффект «разжижения» системы ВА желатином определяется вкладом величин  $\tau_c^{1/2}$  и  $\chi$ , значения которых зависят от текущей структуры системы. Коэффициент структурированности систем  $\tau_c^{1/2}$  растет с понижением температуры (рис. 6а), что вполне логично, учитывая, происходящий процесс структурирования системы (6) при образовании геля. Этот процесс наиболее выражен в системе ВА, значения  $\tau_c^{1/2}$  для которой почти в 2 раза выше (при температурах 300 К и ниже), чем для системы ВАЖ. Последний факт и объясняет эффект «разжижения» структуры водного раствора агара с введением желатина.

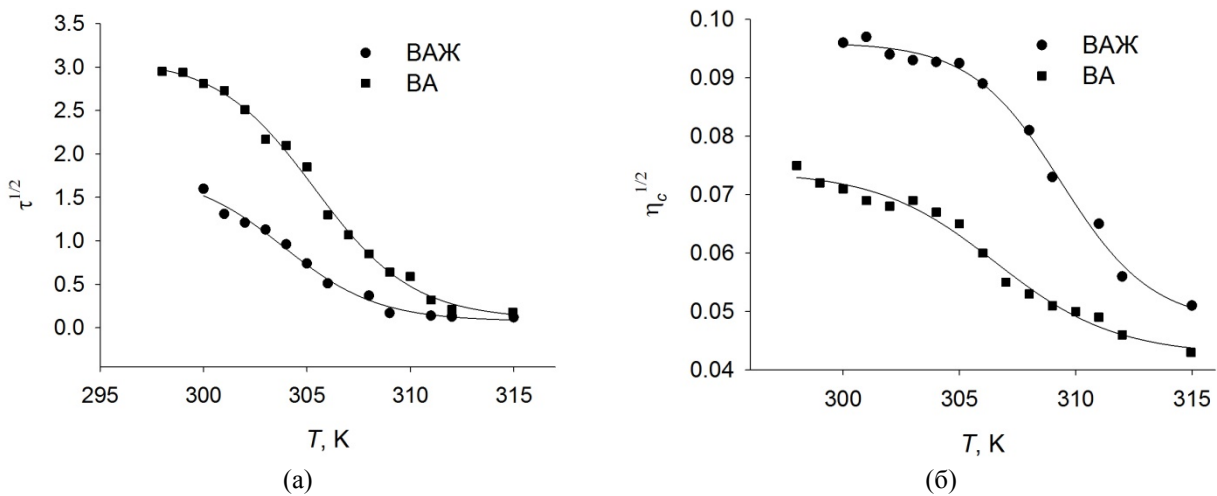


Рисунок 6. Зависимость  $\tau_c^{1/2}$  (а) и  $\eta_c^{1/2}$  (б) от температуры для системы ВА и ВАЖ.

В [15] авторами показано, что коэффициент компактности  $\chi$  в структурной реологической модели определяется отношением констант скоростей двух процессов: спонтанного разрушения агрегатов и разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил. Для расплавов полимеров было получено увеличение этого коэффициента с повышением температуры. Это связано с увеличением вероятности спонтанного разрыва зацеплений между макромолекулами, которая должна возрастать при усилении теплового движения. Аналогичная тенденция была получена и для системы ВА, для которой этот коэффициент увеличивается с ростом температуры в пределах 1.8-4.4 на изученном температурном интервале. Такое изменение перекрывает некоторые колебания этого коэффициента при отдельных температурах, наблюдаемые при аппроксимации экспериментальных величин. Для системы ВАЖ были получены результаты колебания этого коэффициента около величины 1 во всем температурном интервале. Такой результат, по всей вероятности, можно объяснить тем, что введение желатина в раствор ВА создает эффект разрушения компактности структуры, который частично уменьшает эффект ее усиления с понижением температуры.

### Выводы

В ходе данной работы на ротационном вискозиметре методом температурного сканирования проведены реологические исследования систем ВА, ВЖ и ВАЖ. Экспериментально определены величины напряжения сдвига, эффективные динамические вязкости этих систем в диапазоне скоростей сдвига 17-1021  $\text{с}^{-1}$  и интервале температур 298-323 К. Полученные экспериментальные кривые течения были аппроксимированы уравнениями степенной модели Оствальда,

модели Гершеля-Балкли и модели Кэссона. Анализ расчетов показал, что наилучшей аппроксимирующей способностью обладает модель Гершеля-Балкли. Рассчитанные в рамках этой модели величины предельного напряжения сдвига и индекса текучести позволили классифицировать системы ВА и ВАЖ в области температур 298-310 К как нелинейно-пластичные с частичным переходом к псевдопластическому поведению. При температурах выше 315 К наблюдается практически ньютоновский тип течения. Для системы ВЖ рассматривали ньютоновский тип течения во всем изученном интервале температур.

Полученные зависимости эффективной вязкости для указанных систем уменьшаются с повышением температуры и скорости сдвига. При температурах выше 315 К наблюдается слабая зависимость вязкости от скорости сдвига, что характерно для ньютоновских жидкостей. При переходе от системы ВА к системе ВАЖ вязкость уменьшается, что свидетельствует о факте «разжижения» системы система вода-агар при добавлении к ней добавление желатина. Для системы ВЖ отмечено уменьшение вязкости с повышением температуры.

Анализ температурной зависимости вязкости с позиций активационной теории вязкого течения показал отклонение от линейности зависимости  $\ln \eta$  от обратной температуры с понижением температуры. Данный факт был связан с возникновением в системе перехода золь-гель. Для системы ВА температура гелеобразования зависит от скорости сдвига и меняется в пределах 314-316 К при уменьшении скорости сдвига от 1021 до 17 с<sup>-1</sup>. Для системы ВАЖ зависимость от частоты сдвига не настолько очевидна и температура гелеобразования соответствует около 310-312 К. Для системы ВЖ указанная температура соответствует величине приблизительно 300 К.

Полученные реологические данные в зависимости от скорости сдвига и температуры были подвергнуты анализу в рамках структурного подхода на основе обобщенной реологической модели Кэссона. Рассчитанные из экспериментальных данных вклады интегральных характеристик ассоциатов макромолекул и отдельных частиц при их гидродинамическом взаимодействии в процесс вязкого течения позволили количественно охарактеризовать изменение эффективной вязкости с температурой для исследованных систем. Было показано, что при переходе от системы ВА к ВАЖ, величина вязкости системы при полном разрушении агрегатов  $\eta_c^{1/2}$  закономерно возрастает. В то же время, величина  $\tau_c^{1/2}$ , характеризующая структурированность системы уменьшается, внося определяющий вклад в изменение макроскопической величины эффективной вязкости  $\eta$ . Оба вклада увеличиваются с понижением температуры, однако доминирующее влияние на процесс вязкого течения оказывает агрегирования частиц при переходе золь-гель.

Полученные результаты имеют практическое значение для расчета технологических параметров в процессе получения желейной продукции на основе исследованных в работе индивидуальных и комбинированных гелеобразователей.

### Литература

1. Tolstoguzov V. Some thermodynamic considerations in food formulation. *Food Hydrocoll.* **2003**, 17 (1), 1–23
2. Banerjee S., Bhattacharya S. Food gels: gelling process and new applications. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2012**, 52 (4), 334–346
3. Фощан А.Л., Григоренко А.М. Вивчення можливості регулювання структурно-механічних властивостей желейних виробів та десертів на основі сульфатованих полісахаридів та білкового драглеутворювача. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі* **2005**, 164–168.
4. Фощан А.Л., Григоренко А.М. Вивчення можливості використання желатину для підвищення міцності драглів сульфатованих полісахаридів червоних морських водоростей. *Збірник наукових праць ХДУХТ* **2004**, 530–536.
5. Фощан А.Л., Григоренко А.М. Регулювання реологічних та структурно-механічних властивостей желейних виробів та напівфабрикатів на основі комбінованих систем драглеутворювачів. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій* **2009**, 36 (1), 234–236.

6. Kasapis S. Phase separation in biopolymer gels: A low- to high-solid exploration of structural morphology and functionality. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2008**, 48 (4), 341–359.
7. Горальчук А.Б., Пивоваров П.П., Гринченко О.О., Погожих М.И., Полевич В.В., Гурський П.В. *Реологічні методи дослідження сировини і харчових продуктів та автоматизація розрахунків реологічних характеристик*, ХДУХТ: 2006.
8. Tucker G. Applications of rheological data into the food industry. In *Advances in food rheology and its applications*, Elsevier: 2017, pp 159–175.
9. Stanley N.F. Agars. In *Food polysaccharides and their applications*, Stephen A.M., Phillips G.O., Williams P.A., Eds., Taylor&Francis: 2006, pp 217–238.
10. Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А. Вязкость и структура дисперсных систем. *Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия* **2011**, 52 (4), 243–276.
11. Malkin A.I., Isayev A.I. *Rheology: concepts, methods, and applications*, ChemTec Pub.: 2012.
12. Piculell L., Nilsson S., Viebke C., Zhang W. Gelation of (some) sea weed polysaccharides. In *Food hydrocolloids. Structures, properties and functions*, Nishinari K., Doi E., Eds., Springer Science+Business Media, LLC: 1993, pp 35–44.
13. Nazir A., Asghar A., Aslam Maan A. Food gels: gelling process and new applications. In *Advances in Food Rheology and Its Applications*, Elsevier: 2016, pp 335–353.
14. Ahmed J. Rheological properties of gelatin and advances in measurement. In *Advances in food rheology and its applications*, Elsevier: 2016, pp 377–404.
15. Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А. Структурная вязкость и структурная упругость полимерных расплавов. *Журнал прикладной химии* **2018**, 91 (5), 720–748.
16. Casson N. A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type. In *Rheology of Disperse Systems*, Mill C.C., Ed., Pergamon Press: 1959, pp 84–104.
17. Cross M.M. Rheology of non-newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid Sci.* **1965**, 20 (5), 417–437.

#### References

1. Tolstoguzov V. Some thermodynamic considerations in food formulation. *Food Hydrocoll.* **2003**, 17 (1), 1–23.
2. Banerjee S., Bhattacharya S. Food gels: gelling process and new applications. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2012**, 52 (4), 334–346.
3. Foshchan A.L., Grigorenko A.M. Vivchennya mojlivosti' regulyuvannya strukturno-mehani'chnih vlastivostey jeleynih virobi'v ta deserti'v na osnovi' sul'fatovanih poli'saharidi'v ta bi'lkovogo dragleutvoryuvacha. *Progresivni' tehni'ka ta tehnologi'i' harchovih virobnictv restorannogo gospodarstva i' torgi'vli'* **2005**, 164–168.
4. Foshchan A.L., Grigorenko A.M. Vivchennya mojlivosti' vikoristannya jelatinu dlya pi'dvisch'ennya mi'cnosti' dragli'v sul'fatovanih poli'saharidi'v chervonih mors'kih vodorostey. *Zbi'rnik naukovih prac' HDUHT* **2004**, 530–536.
5. Foshchan A.L., Grigorenko A.M. Regulyuvannya reologi'chnih ta strukturno-mehani'chnih vlastivostey jeleynih virobi'v ta napi'vfabrikati'v na osnovi' kombi'novanih sistem dragleutvoryuvachi'v. *Naukovi' praci' Odes'koi' naci'onol'noi' akademi'i' harchovih tehnologi'y* **2009**, 36 (1), 234–236.
6. Kasapis S. Phase separation in biopolymer gels: A low- to high-solid exploration of structural morphology and functionality. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2008**, 48 (4), 341–359.
7. Goralchuk A.B., Pivovarov P.P., Grinchenko O.O., et al. *Reologi'chni' metodi dosli'djennya sировини і harchovih produkti'v ta avtomatizaci'ya rozrahunki'v reologi'chnih harakteristik*, HDUHT: 2006.
8. Tucker G. Applications of rheological data into the food industry. In *Advances in food rheology and its applications*, Elsevier: 2017, pp 159–175.
9. Stanley N.F. Agars. In *Food polysaccharides and their applications*, Stephen A.M., Phillips G.O., Williams P.A., Eds., Taylor&Francis: 2006, pp 217–238.
10. Matveenko V.N., Kirsanov E.. Vyazkost' i stuktura dispersny'h sistem. *Vestn. Mosk. un-ta. Seriya 2. Him.* **2011**, 52 (4), 243–276.

11. Malkin A.I., Isayev A.I. Rheology: concepts, methods, and applications, ChemTec Pub.: 2012.
12. Piculell L., Nilsson S., Viebke C., Zhang W. Gelation of (some) sea weed polysaccharides. In Food hydrocolloids. Structures, properties and functions, Nishinari K., Doi E., Eds., Springer Science+Business Media, LLC: 1993, pp 35–44.
13. Nazir A., Asghar A., Aslam Maan A. Food gels: gelling process and new applications. In Advances in Food Rheology and Its Applications, Elsevier: 2016, pp 335–353.
14. Ahmed J. Rheological properties of gelatin and advances in measurement. In Advances in food rheology and its applications, Elsevier: 2016, pp 377–404.
15. Matveenko V.N., Kirsanov E.. Strukturnaya vyazkost' i strukturnaya uprugost' polimerny'h rasplavov. *Jurnal prikladnoy himii* **2018**, 91 (5), 720–748.
16. Casson N. A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type. In Rheology of Disperse Systems, Mill C.C., Ed., Pergamon Press: 1959, pp 84–104.
17. Cross M.M. Rheology of non-newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid Sci.* **1965**, 20 (5), 417–437.

Поступила до редакції 27 листопада 2018 р.

С.М. Губський<sup>†</sup>, Я.И. Музыка\*, А.Л. Фощан<sup>†</sup>, В.В. Евлаш<sup>†</sup>, О.М. Калугін\*. Реологічні властивості водних розчинів агару та желатину для желейних виробів.

\* Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

<sup>†</sup> Харківський державний університет харчування та торгівлі, кафедра хімії, мікробіології та гігієни харчування, вул. Клочківська, 333, 4, Харків, 61051, Україна

Експериментально за допомоги ротаційного візкозиметра методом температурного сканування визначені залежності величин напруги зсуву від швидкості зсуву та розраховані ефективні динамічні в'язкості систем вода-0.5% агару (ВА), вода-2% желатину (ВЖ) і вода-0.5% агару-2.0% желатину (ВАЖ) в діапазоні швидкостей зсуву 17-1021 с<sup>-1</sup> і інтервалі температур 298-323 К. Отримані експериментальні криві течії були апроксимовані рівняннями степенної моделі Оствальда, моделі Гершеля-Балклі та моделі Кэссона. Встановлено, що експериментальні результати з гарною точністю можуть бути описані рівнянням Гершеля-Балклі. Розраховані за допомоги цього рівняння величини граничного напруження зсуву та індексу плинності дозволили класифікувати системи ВА і ВАЖ в області температур 298-310 К як нелінійно-пластичні з частковим переходом до псевдопластичної течії. Додавання желатину до системи ВА призводить до її «розрідження» у всьому інтервалі температур.

Аналіз температурної залежності в'язкості з позицій активаційної теорія в'язкої течії показав відхилення від лінійності залежності логарифма в'язкості від зворотної температури зі зниженням температури, що з позицій положень про структурну в'язкість свідчить про існування переходу золь-гель. Отримані таким чином температури гелеутворення зменшуються в ряду систем ВА-ВАЖ-ВЖ.

В рамках структурного підходу реологічні дані були проаналізовані на основі узагальненої реологічної моделі Кэссона. Розраховані з експериментальних даних вклади в процес в'язкої течії від інтегральних характеристик асоціатів макромолекул і окремих часток при їх гідродинамічній взаємодії дозволили пояснити ефект зниження в'язкості системи ВА при додаванні желатину руйнуванням структурних елементів вихідної системи.

**Ключові слова:** реологія, желатин, агар, в'язкість, гель, напруга зсуву, енергія активації, структурний підхід.

S.M. Gubsky<sup>†</sup>, Ja.I. Muzika\*, A.L. Foshchan<sup>†</sup>, V.V. Evlash<sup>†</sup>, O.N. Kalugin\*. Reologic properties of aqueous solutions of agar and gelatine for confectionery.

\* V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, Inorganic chemistry department, 4 Svobody sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

<sup>†</sup> Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Department of Chemistry, Microbiology and Hygiene of Nutrition, 333 Klochkivska str., 61051 Kharkiv, Ukraine

Experimentally by using the rotational viscometer and the temperature scan method the dependence of shear stress on shear rate were determined and the effective dynamic viscosity of the systems water-0.5% agar (WA), water-2% gelatin (WG) and water-0.5% agar-2.0% gelatin (WAG) in the range of shear rates 17-1021 s<sup>-1</sup> and

temperature range of 298-323 K were calculated. The obtained experimental flow curves were approximated by the equations of the Ostwald power-law model, the Herschel-Bulkley model, and the Kassar model. It is established that the experimental results with good accuracy can be described by the Herschel-Bulkley equation. The values of the yield shear stress and yield index calculated using this equation made it possible to classify the systems WA and WAG in the temperature range 298-310 K as nonlinear plastic with partial transition to pseudo-plastic flow.

Analysis of the temperature dependence of viscosity from the viewpoint of the activation theory of viscous flow showed a deviation from linearity of the dependence of the logarithm of viscosity on the inverse temperature with decreasing temperature, which suggests the existence of a sol-gel transition from the standpoint of the structural viscosity. The gelation temperatures thus obtained are reduced in a series of WA-WAG-WG systems.

Within the framework of the structural approach, the rheological data were analyzed on the basis of the generalized rheological model of Kassar. The contributions to the viscous flow from the integral characteristics of the associates of macromolecules and individual particles calculated from experimental data during their hydrodynamic interaction allowed us to explain an effect of decreasing of viscosity WA system due to adding of gelatin by ruin of the elements of initial system.

**Keywords:** rheology, gelatin, agar, viscosity, shear stress, activation energy, structural approach.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 31 (54), 2018