

УДК 544.777 + 665.939.35

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ РЫБНЫЙ ЖЕЛАТИН–АГАР: ВЛИЯНИЕ АГАРА

**© 2026 г. Н. Г. Воронько^{1,*}, Т. Д. Кузина¹, А. А. Никифорова^{2,3},
В. Абрамов², Ю. Ф. Зуев², С. Р. Деркач¹**

¹ Мурманский арктический университет, ул. Спортивная, 13, Мурманск, 183010 Россия

² Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Лобачевского, 2/31,
Казань, 420111 Россия

³ Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный
университет, ул. Кремлевская, 29/1, Казань, 420008 Россия

*e-mail: voronkong@mauniver.ru

Поступила в редакцию 23.01.2026 г.

После доработки 11.03.2026 г.

Принята к публикации 22.03.2026 г.

Методами ДСК, СЭМ и 3D-реометрии исследовали влияние концентрации агара C_A на коллоидно-химические свойства комплексных гидрогелей рыбный желатин–агар. Гидрогели были сформированы при постоянном содержании желатина (10%) в диапазоне массовых соотношений биополимеров Z от 0.02 до 0.10 г_A/г_{РЖК}. Показано, что добавка агара вызывает ускорение гелеобразования рыбного желатина примерно в 2 раза. При этом желатин увеличивает температуру гелеобразования, но не влияет на температуру плавления агаровой компоненты геля. Агар в 13–14 раз увеличивает теплоту плавления, не влияя на температуру плавления желатиновой компоненты геля. Комплексный гидрогель характеризуется уплотненной структурой с уменьшенным размером ячеек по сравнению с гелями отдельно взятых биополимерных компонент. Микроструктура геля представляет собой ячеистую сетку желатина, «армированную» волокнами сетки агара. Прочность и упругость комплексного геля при увеличении C_A существенно возрастают, синерезис уменьшается. Установлено оптимальное соотношение биополимеров $Z=0.08$ г_A/г_{РЖК}, при котором гидрогель рыбный желатин–агар обладает упруго-прочностными характеристиками, сравнимыми с желатином из свиной кожи, а также устойчив к плавлению и синерезису во время хранения при комнатной температуре.

Ключевые слова: рыбный желатин, агар, гидрогель, золь↔гель переход, микроструктура, реология, синерезис

COLLOIDAL CHEMICAL PROPERTIES OF FISH GELATIN–AGAR HYDROGELS: INFLUENCE OF AGAR

© 2025 N. G. Voron'ko^{a, *}, T. D. Kuzina^a, A. A. Nikiforova^{b, c}, V. Abramov^b,
Yu. F. Zuev^b, S. R. Derkach^a

^a *Murmansk Arctic University, Murmansk, Russia*

^b *Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, FRC Kazan Scientific Center of Russian
Academy of Sciences, Kazan, Russia*

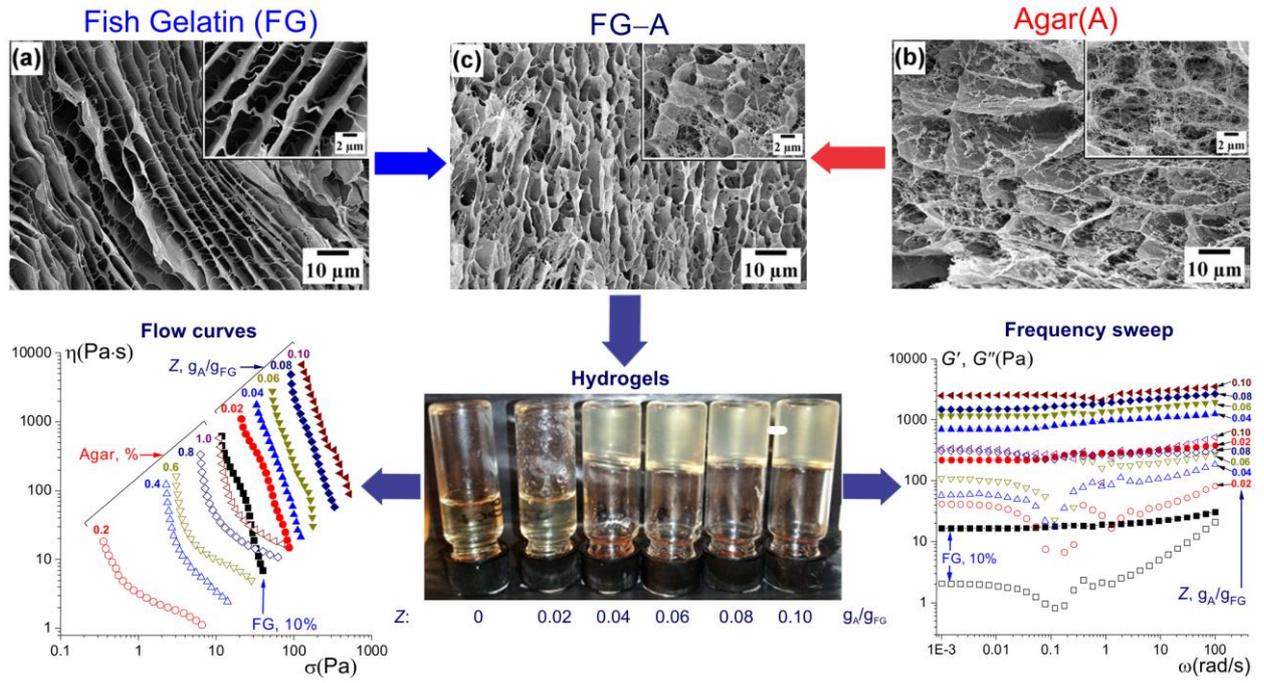
^c *Alexander Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kazan, Russia*

*e-mail: voronkong@mauniver.ru

The effect of agar concentration C_A on the colloidal chemical properties of complex fish gelatin–agar hydrogels was studied using DSC, SEM, and 3D-rheometry. The hydrogels were formed at constant gelatin content (10%) over a biopolymers ratio (weight/weight) Z ranging from 0.02 to 0.10 g_A/g_{CFG} . The addition of agar was shown to accelerate the gelation of fish gelatin by approximately 2 times. Gelatin increases the gelation temperature but does not affect the melting point of the agar component of the gel. Agar increases the melting heat by 13–14 times without affecting the melting point of the gelatin component of the gel. The complex hydrogel is characterized by a compacted structure with a reduced cell size compared to the gels of the individual biopolymer components. The microstructure of the gel consists of a cellular gelatin network “reinforced” by fibers of agar network. The strength and elasticity of the complex gel increase significantly with increasing C_A , while syneresis decreases. The optimal biopolymer ratio of $Z=0.08$ g_A/g_{CFG} was determined, resulting in a fish gelatin–agar hydrogel with elastic-strength characteristics comparable to gelatin from porcine skin and resistance to melting and syneresis during storage at room temperature.

Keywords: fish gelatin, agar, hydrogel, sol↔gel transition, microstructure, rheology, syneresis

ГРАФИЧЕСКИЙ АБСТРАКТ (Воронько)



ВВЕДЕНИЕ

Желатин традиционно применяют в индустрии продуктов питания в качестве биополимерного гелеобразующего агента [1–3]. Использование желатина из соединительной ткани млекопитающих (свиней и коров) в производстве пищевых продуктов ограничено религиозно-культурными [4, 5] и эпидемиологическими [1, 3] требованиями. В связи с этим перспективной альтернативой желатину млекопитающих может быть свободный от этих ограничений рыбный желатин [5–6]. Кроме того, промышленное внедрение рыбного желатина представляет и экономический интерес, так как является рациональным и выгодным способом утилизации недоиспользованного вторичного сырья рыбоперерабатывающей индустрии [7]. Однако рыбный желатин по сравнению с желатином из млекопитающих имеет более низкое содержание пролина *Pro* и гидроксипролина *Hyp* [8, 9]. В результате его гидрогели обладают низкой скоростью гелеобразования, а также неудовлетворительными термическими и реологическими характеристиками [4, 5]. Эффективным решением указанной проблемы является модификация рыбного желатина природными полисахаридами, способными формировать с желатином супрамолекулярные комплексы [10–12].

Для модификации рыбного желатина с целью получения пищевых гидрогелей с требуемыми коллоидно-химическими и функциональными характеристиками используют различные природные полисахариды растительного и микробиологического происхождения. Так, в [5] показано, что добавка небольших количеств камеди льна к рыбному желатину приводит к увеличению прочности геля и температур золь↔гель перехода. Подобный эффект дают камеди рожкового дерева и геллана [4, 13], а также ксантановая и гуаровая камеди [13]. Вместе с тем модификация рыбного желатина камедью гуммиарабика, напротив, приводит к снижению прочности и увеличению вязкости геля [13]. Введение в гидрогель рыбного желатина к-каррагинана вызывает

увеличение таких структурно-механических характеристик геля, как прочность, твердость и жевательность [4, 14]. Введение альгината натрия (до соотношения 0.06 г альгината/г желатина) приводит к существенному росту температур золь↔гель перехода и вязкоупругих характеристик комплексного геля [15]. Также нами был показан большой потенциал полученного из панциря морских ракообразных хитозана как улучшителя гелеобразующей способности, термостабильности, прочности и упругости гидрогелей рыбного желатина [16]. Однако модификация рыбного желатина хитозаном требует создания кислой среды из-за нерастворимости последнего в нейтральной среде.

Многообещающие перспективы в качестве модификатора рыбного желатина имеет агар, относящийся к группе сульфатированных галактанов красных водорослей (*Rhodophyta*) [17]. Основной компонентой этого морского полисахарида является агароза, которой сопутствует агаропектин [18, 19]. Термообратимое гелеобразование агара происходит благодаря формированию двухспиральных структур макромолекул агарозы [18, 20]. Преимущества агара перед другими морскими полисахаридами заключаются в его колоссальных природных запасах в арктических и дальневосточных морях, давно и хорошо отработанной технологии получения, а также в том, что он имеет статус пищевой добавки и широко применяется в индустрии продуктов питания [18, 21].

Известен ряд относительно недавних работ, посвященных исследованиям перспектив применения гидрогелей рыбный желатин–агар в пищевых технологиях. В частности, установлено, что двухсеточные гидрогели рыбный желатин–агароза обладают повышенной механической прочностью, сопоставимой с прочностью геля из желатина говяжьих сухожилий [22]. Также показано, что добавка агара вызывает существенный рост не только прочности, но и температуры плавления гидрогеля из желатина кожи рыб [4, 23]. Благодаря этому модифицированный агаром рыбный желатин может быть хорошей альтернативой свиному желатину при изготовлении халяльных желированных

десертных продуктов [4]. Кроме того, модификация агаром желатина из рыбной чешуи дала возможность получить композитные биополимерные пленки с удовлетворительными физико-химическими и механическими характеристиками [24–26], а также повышенной водостойкостью [25], что позволило использовать такие пленки в качестве биodeградируемого («зеленого») пищевого упаковочного материала вместо синтетического пластика [25, 27].

Целью данной работы является проведение комплексного анализа влияния агара на скорость, температуру и теплоту золь↔гель перехода в водных системах рыбного желатина, а также на микроструктуру, реологические характеристики и устойчивость к синерезису сформированных гидрогелей. Исследование направлено на разработку коллоидно-химического обоснования оптимального состава биополимерной композиции рыбный желатин–агар как желирующего агента для пищевой промышленности и отталкивается от результатов, полученных ранее при изучении фазового состояния водных смесей рыбный желатин–агар [28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие образцы рыбного желатина (РЖК) из кожи холодноводных рыб и агара (А) производства Sigma-Aldrich Corp. Образец РЖК G7041, Lot # SLCC7087, Канада. Содержание влаги в образце – 12.6%, общего азота – 15.9%, белка – 87.4%. Среднечисленная молекулярная масса M_n – 160 кДа, средневесовая M_w – 228 кДа, средневязкостная M_η – 133 кДа [9]. Изоэлектрическая точка pI образца РЖК согласно данным разных методов лежит в диапазоне от 7.6 до 8.1 [9, 28]. Образец агара А7002, Lot # BCBC2317, Португалия. Содержание влаги – 11.0%, золы – 2.7%; M_η – 240 кДа.

Исходные водные дисперсии рыбного желатина и агара готовили отдельно друг от друга. Желатин растворяли при 50°C, агар – при 90°C. Перед растворением точные навески биополимеров предварительно набухали в воде при 23°C: желатин – в течение 30 мин, агар – в течение 1 сут. Концентрации исходных дисперсий составляли: $C_{РЖК}=20\%$, $C_A=2\%$. Дисперсии биополимеров смешивали в пропорциях, соответствующих заданным концентрациям и массовым соотношениям компонент, при 40–60°C. При этом дисперсию желатина приливали к дисперсии агара при постоянном перемешивании. Итоговые концентрации в смесях биополимеров составляли: $C_{РЖК}=10\%$, C_A – от 0.2 до 1.0%. Кроме того, готовили дисперсии отдельно взятых биополимеров с указанными концентрациями путем разбавления исходных дисперсий.

В качестве растворителя биополимеров в экспериментах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали 25 мМ Трис-буфер (рН 7.4). В качестве растворителя в опытах по влиянию рН использовали ацетатный (рН от 3.0 до 6.0) и аммиачный (рН от 6.0 до 8.0) буферные растворы. В остальных экспериментах биополимеры растворяли в дистиллированной воде. В этом случае «естественные» значения pH_{nat} приготовленных дисперсий лежали в пределах от 5.2 до 5.7.

Формирование гидрогелей в дисперсиях происходило при температуре 4°C, приближенной к температуре реологических испытаний. Фотографии приготовленных образцов получали с помощью системы камер (48+12 Мпк) смартфона Apple iPhone 15 (Apple Inc., США).

Морфологию 3D-микроструктуры ксерогелей РЖК, агара и смеси РЖК с агаром анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием эмиссионного сканирующего электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss AG, Германия) при ускоряющем напряжении 5 кВ. Исходные образцы гидрогелей РЖК (2%), агара (2%) и их смесей с разными массовыми соотношениями биополимеров

выдерживали при 4°C в течение 24 ч. Затем образцы были заморожены в жидком азоте и лиофилизированы для получения ксерогелей. Срезы ксерогелей были покрыты смесью золото–палладий (80/20) для получения снимков СЭМ. Для каждого образца было получено 15–20 микрофотографий СЭМ при различных увеличениях. Для количественного анализа отбирались 5 изображений с оптимальной ориентацией среза и четкой визуализацией границ ячеек. Распределение эквивалентных диаметров $d_{\text{экв}}$ ячеек ксерогелей определяли с помощью программного пакета Mountains SEM® software Digital Surf. $d_{\text{экв}}$ рассчитывали как диаметр круга, имеющего площадь, равную площади измеряемой ячейки. Минимальный размер объектов для анализа составлял 1 мкм² для исключения артефактов измерения. Эксперименты СЭМ были проведены в Междисциплинарном Центре «Аналитическая микроскопия» (Казанский федеральный университет, Казань).

Температуры и теплоты золь↔гель (З↔Г) перехода исследуемых водных систем определяли методом ДСК с помощью капиллярного дифференциального сканирующего калориметра Nano DSC (TA Instruments, Нью-Касл, Делавэр, США). Измерительную ячейку объемом 300 мкл заполняли смесью РЖК–агар или дисперсиями «чистых» РЖК и агара. Ячейку сравнения заполняли Трис-буфером. Все исследуемые системы в измерительную ячейку вводили в горячем виде (~60°C), в котором они еще находились в состоянии золя, что позволяло им пройти через капилляр.

Дисперсии «чистого» агара сначала нагревали до 100°C со скоростью нагрева 2 К/мин, затем термостатировали в течение 30 мин, после чего охлаждали со 100 до 1°C со скоростью 1 К/мин (исследование З→Г перехода). Далее смесь термостатировалась в течение 5 ч при температуре 1°C и нагревалась с 1 до 100°C со скоростью 1 К/мин (исследование Г→З перехода).

Дисперсию «чистого» РЖК и смеси РЖК с агаром термостатировали при 60°C в течение 60 мин. Далее системы охлаждали с максимальной скоростью прибора до 1°C и выдерживали в течение 5 ч. Затем системы нагревали с 1 до 100°C со скоростью 1 К/мин (исследование Г→З перехода) и охлаждали со 100 до 1°C со скоростью 1 К/мин (исследование З→Г перехода). В этом случае исследование З→Г перехода проходило в конце, что позволило полностью расплавить компоненту агара в геле, минимизировав влияние повышенной температуры на желатин.

Для определения температуры максимума пика и теплоты З↔Г перехода из кривой зависимости теплового потока dQ/dt от температуры t ячейки вычиталась сигмоидальная базовая линия. Тепловой эффект определялся путем интегрирования полученного пика на температурной зависимости удельной теплоемкости C_p .

Реологические характеристики гидрогелей РЖК, агара и смесей РЖК–агар определяли методом 3D-реометрии в условиях сдвиговой деформации [29, 30]. Использовали модульный компактный реометр Physica MCR 302 (Anton Paar GmbH, Грац, Австрия) с измерительной системой конус–плоскость CP50-1 (диаметр плоскости 50 мм, угол между конусом и плоскостью 1°, зазор между вершиной конуса и плоскостью 0.100 мм). Все реологические измерения проводили при постоянной температуре образца $4.00 \pm 0.03^\circ\text{C}$, контроль которой осуществляли при помощи элемента Пельтье P-PTD200/GL. Применяли следующие протоколы измерений:

- 1) временная зависимость комплексного модуля $G^*(\tau)$ при постоянной частоте ($f=1$ Гц, $\omega=6.28$ рад/с) и амплитуде деформации ($\gamma=0.1\%$);
- 2) режим установившегося течения при контроле скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (диапазон 10^{-2} – 10^1 с $^{-1}$) или напряжения сдвига σ (диапазон 10^{-1} – 10^3 Па);
- 3) осцилляционный режим при контроле γ (диапазон 10^{-2} – $10^{30}\%$) или σ (диапазон 10^{-2} – 10^2 Па) при постоянной частоте $f=1$ Гц ($\omega=6.28$ рад/с);

4) осцилляционный режим при контроле ω (диапазон 10^{-3} – 10^2 рад/с) при постоянной амплитуде $\gamma=0.1\%$.

При исследовании кинетики гелеобразования (протокол 1) в измерительную ячейку реометра вводили образцы, предварительно нагретые до 40°C для «стирания» термической предыстории гелей.

Синерезис гидрогелей агар и смесей РЖК–агар оценивали, используя методику, описанную в [31]. Гидрогели центрифугировали при центробежном ускорении $4390g$ (5000 об/мин) в течение 10 мин при температуре 23°C с использованием лабораторной центрифуги UC–1536E (ULAB, HongKong Xieli International Trading Co., Ltd., Китай), после чего удаляли выступившую воду. Интегральную (накопительную) величину синерезиса ΣS_{yn} (%) за время τ (ч) рассчитывали по формуле [31]:

$$\Sigma S_{yn} = \frac{m_0 - m(\tau)}{m_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_0 – исходная масса гидрогеля, сформировавшегося в пробирке; $m(\tau)$ – масса гидрогеля после центрифугирования и отделения воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обратимый золь↔гель переход

На рис. 1 представлены кривые кинетики золь→гель перехода (гелеобразования) в виде изменений нормализованного комплексного модуля во времени $[G^*]=f(\tau)$ для РЖК и смесей РЖК–агар. Концентрация РЖК во всех исследованных системах была постоянна (10%), концентрацию агара варьировали от 0.2 до 1.0% . Соответственно, массовые соотношения Z лежали в диапазоне от 0.02 до 0.10 г_А/г_{РЖК}. Согласно нашим предварительным исследованиям [28] в данном интервале Z в водных смесях РЖК–агар

при «естественных» значениях pH_{nat} формируются стехиометричные комплексы и начинает выделяться коацерватная фаза.

Рис. 1. Кинетика золь→гель перехода $[G^*]=f(\tau)$ РЖК (1) и смесей РЖК–агар (2–6) при частоте $f=1$ Гц и амплитуде деформации $\gamma=0.1\%$. $C_{РЖК}=10\%$; $C_A, \%$: 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1.0 (6); начальная температура 40°C ; температура измерений 4.00°C ; pH_{nat} 5.2–5.7.

$[G^*]$ для каждого момента времени τ рассчитывали из комплексного модуля G^* по уравнению:

$$[G^*](\tau) = \frac{G^*(\tau) - G_0^*}{G_\infty^* - G_0^*}, \quad (2)$$

где G_0^* и G_∞^* – начальное и предельное значения комплексного модуля G^* .

Измерения G^* проводили в течение 16000 с после помещения образца в измерительную ячейку реометра и достижения температуры внутри ячейки 4.00°C . После 12000 с изменения G^* (и, соответственно, $[G^*]$) были минимальны. Кинетику З→Г перехода в исследованных системах проанализировали с использованием кинетической модели первого порядка, описывающей рост во времени доли макромолекул желатина и агара в спиральной конформации, формирующих 3D-сетку геля, иначе – рост степени конверсии биополимеров $\chi(\tau)$:

$$\chi(\tau) = 1 - Ae^{-k\tau}, \quad (3)$$

где A – подгоночный коэффициент; k – константа скорости 1-го порядка.

Данная модель, известная как уравнение Колмогорова–Аврами, широко используется в теории кристаллизации [32] и гелеобразования [33, 34] полимеров, в частности – желатина [35]. χ желатина может быть определена, например, путем измерений удельного оптического вращения [35], интегральной интенсивности сигналов

протонов [36] или комплексного модуля G^* [9, 33] в процессе $Z \rightarrow \Gamma$ перехода. В последнем случае χ приобретает смысл $[G^*]$ [29, 34]. Таким образом, модель кинетики $Z \rightarrow \Gamma$ перехода исследуемых нами желатинсодержащих систем (3) приобретает рабочую форму:

$$[G^*](\tau) = \frac{G^*(\tau) - G_0^*}{G_\infty^* - G_0^*} = 1 - Ae^{-k\tau} \quad (4)$$

Кинетической моделью (4) аппроксимировали кривые, представленные на рис. 1, с коэффициентом детерминации r^2 для всех исследованных систем в пределах от 0.876 до 0.994. В табл. 1 приведены рассчитанные из модели (4) константы кинетики гелеобразования РЖК и смесей РЖК–агар.

Как видно из табл. 1, значения подгоночного коэффициента A образцов при росте Z немонотонно меняются в довольно узких пределах от 1.19 до 1.45, тогда как предельное значение G_∞^* возрастает примерно в 67 раз (от 27.4 Па для «чистого» РЖК до 1840 Па при $Z=0.10$ г_А/г_{РЖК}). В этих же пределах Z гелеобразование ускоряется примерно в 2 раза, при этом относительно постоянное значение константы скорости k ($\sim 2 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹) достигается уже при $Z=0.06$ г_А/г_{РЖК}. Однако даже такое значение константы скорости примерно в 3 раза уступает k коммерческих образцов бычьего (БЖК) и свиного (СЖК) желатина (соответственно $5.9 \cdot 10^{-4}$ и $6.3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹). И это несмотря на то, что $C_{РЖК}$ составляла 10%, а $C_{БЖК}$ и $C_{СЖК}$ – по 6.67% [9].

Таблица 1. Константы кинетического уравнения золь→гель перехода РЖК и смесей РЖК–агар. $C_{РЖК} = 10\%$

$C_A, \%$	$Z, \text{ г}_A/\text{г}_{РЖК}$	A	$G_\infty^*, \text{ Па}$	$k \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$
0	0	1.25±0.06	27.4±1.4	1.05±0.05
0.2	0.02	1.36±0.07	138±7	1.46±0.07
0.4	0.04	1.45±0.07	526±26	1.74±0.09

0.6	0.06	1.34±0.07	1020±50	2.00±0.10
0.8	0.08	1.37±0.07	1340±70	1.97±0.10
1.0	0.10	1.19±0.06	1840±90	2.19±0.11

На рис. 2 представлены ДСК-кривые нагревания и охлаждения исследуемых образцов водных систем «чистого» агар (а) и смесей РЖК–агар (б) в виде зависимости теплового потока dQ/dt от температуры t . Данные для смеси РЖК–агар при $C_{РЖК}=10\%$, $C_A=1.0\%$, $Z=0.10$ г_A/г_{РЖК} отсутствуют из-за быстрого З→Г перехода смеси ($k=2.19 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ – см. табл. 1), что помешало заполнению капилляра калориметра. Для дальнейшей обработки исходные данные конвертировались нормализацией по массе агара и по массе РЖК, после чего вычиталась базовая линия. Таким образом, были получены ДСК-термограммы в виде зависимости удельной теплоемкости C_p от t (рис. 3а–3д).

Процесс З→Г перехода для рыбного желатина протекает более медленно и при более низких температурах [9], поэтому пики, наблюдаемые на термограммах охлаждения смесей РЖК–агар (см. точечные линии на рис. 2б, рис. 3б), принадлежат компоненте агара. Пики компоненты РЖК в смесях РЖК–агар срезаны, т.к. ниже 0°C водные системы охлаждать нельзя (см. точечные линии 7–10 на рис. 2б). Пика на термограмме охлаждения «чистого» РЖК при t выше 0°C не наблюдается вообще (см. точечную линию 1 на рис. 2б). Путем математической обработки термограмм $C_p=f(t)$ (рис. 3а–3д) определяли температуры максимума пиков, т.е. температуры З↔Г перехода (иначе – гелеобразования/плавления) $t_{З→Г}$ и $t_{Г→З}$, а также – теплоты З↔Г перехода $-\Delta H_{З→Г}$ и $\Delta H_{Г→З}$ компонент агара и РЖК в водных системах «чистых» биополимеров и смесях РЖК–агар. Зависимости $t_{З→Г}$ и $t_{Г→З}$ от C_A для всех исследованных систем представлены на рис. 3е. Значения $-\Delta H_{З→Г}$ и $\Delta H_{Г→З}$ для компонент агара и РЖК – в табл. 2.

Рис. 2. ДСК-кривые $dQ/dt=f(t)$ охлаждения (точечные линии) и нагревания (сплошные линии) водных систем агара (а), РЖК и смесей РЖК–агар (б). $C_{РЖК}=10\%$ (1, 7–10); $C_A, \%$: 0.2 (2, 7), 0.4 (3, 8), 0.6 (4, 9), 0.8 (5, 10), 1.0 (6).

Рис. 3. ДСК-термограммы $C_p=f(t)$ охлаждения (а, б) и нагревания (в–д) водных систем агара (а, в), РЖК и смесей РЖК–агар (б, г, д). Термограммы нагревания компонент агара (г) и РЖК (д) в смесях РЖК–агар; $C_{РЖК}=10\%$ (1, 7–10); $C_A, \%$: 0 (1), 0.2 (2, 7), 0.4 (3, 8), 0.6 (4, 9), 0.8 (5, 10), 1.0 (6). (е) Зависимость температур золь→гель $t_{з→г}$ (11, 12) и гель→золь $t_{г→з}$ (13–15) перехода водных систем агара (11, 14), РЖК (13) и смесей РЖК–агар (12, 15) от концентрации агара C_A .

Обнаружено, что гель РЖК плавится при 9.4°C (точка 13 на рис. 3е), тогда как $t_{з→г}$ для РЖК обнаружить не удалось, т.к. при данных экспериментальных скоростях охлаждения $з↔г$ переход РЖК не успевает произойти. Для водной системы «чистого» агара наблюдается большой гистерезис температур $t_{з→г}$ и $t_{г→з}$. Гель агара образуется при $t_{з→г}$ от 18.8 до 29.6°C . При этом наблюдается квадратичная зависимость $t_{з→г}$ от C_A ($r^2=0.917$). Температура плавления $t_{г→з}$ геля агара какой-либо зависимости от C_A не имеет и немонотонно колеблется в относительно узких пределах от 81.1 до 84.3°C . С увеличением C_A гистерезис $t_{з→г}$ и $t_{г→з}$ уменьшается (см. кривые 11 и 14 на рис. 3е).

Таблица 2. Теплоты золь→гель $\Delta H_{з→г}$ и гель→золь $\Delta H_{г→з}$ перехода водных систем агара, РЖК и смесей РЖК–агар для компонент агара и РЖК. $C_{РЖК} = 10\%$

$C_A, \%$	$Z, \text{гА/ГРЖК}$	$-\Delta H_{з→г}(A), \text{Дж/г}$	$\Delta H_{г→з}(A), \text{Дж/г}$	$\Delta H_{г→з}(\text{РЖК}), \text{Дж/г}$
Водные системы агара				

0.2		6.4±0.3	22.1±1.2	
0.4		15.0±0.8	21.3±1.0	
0.6		15.7±0.8	21.9±1.1	
0.8		17.2±0.9	19.8±0.9	
1.0		18.2±0.9	21.7±1.1	
Водная система РЖК				
0	0			4.10±0.2
Водные смеси РЖК–агар				
0.2	0.02	6.5±0.3	8.9±0.4	54.9±2.7
0.4	0.04	7.1±0.4	9.5±0.5	58.3±2.9
0.6	0.06	8.4±0.4	9.5±0.5	58.7±3.0
0.8	0.08	10.5±0.5	10.1±0.5	57.2±3.9

Добавление РЖК (10%) к агару увеличивает $t_{3 \rightarrow \Gamma}$ компоненты агара в диапазоне C_A от 0.2 до 0.8% на 3–6°C (см. кривые 11, 12 на рис. 3е) и практически не влияет на $t_{\Gamma \rightarrow 3}$ этой компоненты (см. кривые 14, 15 на рис. 3е). Соответственно, РЖК сокращает гистерезис $t_{3 \rightarrow \Gamma}$ и $t_{\Gamma \rightarrow 3}$ компоненты агара в геле.

Что касается теплот $3 \leftrightarrow \Gamma$ перехода в системе «чистого» агара, то при увеличении C_A от 0.2 до 1.0% $-\Delta H_{3 \rightarrow \Gamma}(A)$ возрастает примерно в 3 раза. Вместе с тем $\Delta H_{\Gamma \rightarrow 3}(A)$ не проявляет в данном диапазоне C_A концентрационной зависимости и остается примерно постоянной на уровне (см. табл. 2). Таким образом, при увеличении C_A гистерезис $-\Delta H_{3 \rightarrow \Gamma}(A)$ и $\Delta H_{\Gamma \rightarrow 3}(A)$ в системе «чистого» агара существенно уменьшается.

Добавление РЖК (10%) практически не влияет на $-\Delta H_{3 \rightarrow \Gamma}(A)$ при $C_A=0.2\%$, однако при более высоких значениях C_A (0.4–0.8%) понижает теплоту гелеобразования компоненты агара примерно в 2 раза. Во столько же раз РЖК уменьшает $\Delta H_{\Gamma \rightarrow 3}(A)$ во

всем исследованном диапазоне C_A . Это приводит к минимизации гистерезиса между теплотами гелеобразования и плавления компоненты агара в смесях с РЖК (см. табл. 2).

Интересно рассмотреть обратное влияние агара на $\Delta H_{\Gamma \rightarrow 3}$ компоненты РЖК. Если в водной системе «чистого» РЖК (10%) $\Delta H_{\Gamma \rightarrow 3}(\text{РЖК})$ составляет всего лишь 4.1 Дж/г, то при введении агара теплота плавления РЖК возрастает примерно в 13–14 раз без какой-либо зависимости от C_A (см. табл. 2). При сравнении пиков $C_p=f(t)$ на рис. 3д (термограмма нагревания компоненты РЖК) наблюдаем, что, несмотря на многократное увеличение площади пиков смесей РЖК–агар по сравнению с пиком «чистого» РЖК, точка максимума пика ($t_{\Gamma \rightarrow 3}$) не сдвигается. Следовательно, роль агара в данном случае не в качественном изменении 3D-структуры геля РЖК–агар, а в индуцировании и ускорении процесса гелеобразования желатина (см. табл. 1), т.е. в увеличении доли макромолекул желатина в конформации коллагеноподобной тройной спирали. Ранее авторами методом Фурье ИК-спектроскопии было обнаружено подобное влияние на изменение вторичной структуры желатина (переход клубок→спираль) других анионных полисахаридов: к-каррагинана [10] и альгината натрия [37].

Итак, при нагреве до 9.4°C разрушается 3D-сетка, сформированная тройными спиралями РЖК, при нагреве до 81–84°C – сетка, сформированная двойными спиралями агара. При этом, если агар не оказывает влияния на $t_{\Gamma \rightarrow 3}$ компоненты РЖК, то и РЖК не оказывает влияния на $t_{\Gamma \rightarrow 3}$ компоненты агара (см. кривые 14, 15 на рис. 3е), видимо, по той причине, что при нагреве до $t_{\Gamma \rightarrow 3}$ агара молекулы РЖК находятся в состоянии интенсивного теплового движения, не позволяющего установиться межмолекулярным взаимодействиям желатин–агар. Однако, если агар является своеобразным «катализатором» гелеобразования РЖК, то желатин, судя по уменьшению $-\Delta H_{3 \rightarrow \Gamma}(A)$ и $\Delta H_{\Gamma \rightarrow 3}(A)$, напротив, ингибирует процесс гелеобразования агара, увеличивая вместе с тем температуру его гелеобразования $t_{3 \rightarrow \Gamma}$ (см. кривые 14, 15 на рис. 3е). Последнее можно

объяснить формированием в водных смесях биополимеров комплексов РЖК–агар, установленном нами ранее в исследуемом интервале Z при «естественных» значениях pH_{nat} [28]. Формирование биополимерных комплексов оказывает существенное влияние на морфологию 3D-микроструктуры геля.

3D-микроструктура геля

Микроструктура гелей, сформированных отдельно взятыми РЖК и агаром, существенно отличается от микроструктуры геля комплексов РЖК–агар. Это хорошо видно при визуальном сравнении микрофотографий ксерогелей РЖК, агара и биополимерных комплексов, представленных на рис. 4. Значения массового соотношения Z биополимеров в комплексе составляют 0.4 и 0.8 $Г_A/Г_{РЖК}$, что лежит в области формирования стехиометричных комплексов РЖК–агар [28].

Рис. 4. Микрофотографии СЭМ ксерогелей РЖК (а), агара (б) и комплексов РЖК–агар с массовым соотношением Z ($Г_A/Г_{РЖК}$): 0.4 (в), 0.8 (г); гистограммы распределения эквивалентных диаметров $d_{эkv}$ ячеек ксерогелей РЖК и агара (д), комплексов РЖК–агар при 0.4 и 0.8 $Г_A/Г_{РЖК}$ (е).

Видно, что ксерогель РЖК имеет ячеистую структуру, структурные ячейки ксерогеля упорядочены, расположены параллельно друг другу и имеют вытянутую форму. Ячейки местами соединены нитевидными волокнами, образующими поперечные связи между стенками (см. рис. 4а). Ксерогель агара характеризуется сетчатой 3D-микроструктурой, образованной волокнистой сетью. Ячейки имеют неправильную форму с нечеткими границами (см. рис. 4б). В целом микроструктура ксерогеля исследованного образца агара довольно характерна для данного полисахарида [18, 19].

В микроструктуре ксерогеля комплекса РЖК–агар при $Z=0.4$ г_А/г_{РЖК} наблюдаем ячейки преимущественно полигональной структуры. На отдельных участках наблюдаются волокнистые элементы, характерные для агара (см. рис. 4в). При увеличении Z до 0.8 г_А/г_{РЖК} волокнистая сетка агара на поверхности стенок ячеек становится более заметной (см. рис. 4г). Общая архитектура ксерогелей комплексов сохраняет визуальные характеристики, присущие желатиновой матрице (см. рис. 4а), ячейки которой как бы «оплетены» тонкими волокнами агара (см. рис. 4в, 4г).

Кроме того, сильно отличаются друг от друга и размеры ячеек ксерогелей «чистых» биополимеров и комплексов РЖК–агар. На рис. 4д продемонстрированы гистограммы распределения эквивалентных диаметров $d_{\text{экв}}$ ячеек ксерогелей РЖК и агара, на рис. 4е – комплексов РЖК–агар. Если распределение $d_{\text{экв}}$ РЖК довольно узкое со средним $d_{\text{экв}}$, равным 2.1 ± 1.7 мкм (см. гистограмму РЖК), то распределение $d_{\text{экв}}$ агара весьма широко, средний $d_{\text{экв}}$ составляет 8.3 ± 7.2 мкм (см. гистограмму агара). Распределение $d_{\text{экв}}$ комплексов РЖК–агар значительно уже, чем у ксерогелей агара, средний $d_{\text{экв}}$ приближается к значению, характерному для РЖК, и составляет 3.6 ± 1.8 мкм для $Z=0.4$ и 2.8 ± 1.5 мкм для $Z=0.8$ г_А/г_{РЖК} (см. гистограммы РЖК–агар).

Взаимное синергетическое влияние РЖК и агара на обратимый процесс золь↔гель перехода и 3D-микроструктуру сформированных гелей является предпосылкой существенного отличия реологических характеристик комплексных гидрогелей от характеристик гидрогелей отдельно взятых биополимеров.

Реологические характеристики сформированных гидрогелей

Реологические испытания гидрогелей проводили в режиме установившегося течения и в осцилляционном режиме. Испытания проводились при 4.00°C и «естественных» значениях $\text{pH}_{\text{нат}}$. На рис. 5 представлены кривые течения в виде

зависимостей эффективной вязкости η от напряжения сдвига σ (а) и σ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (б) гидрогелей РЖК, агара и комплексов РЖК–агар при постоянной $C_{РЖК}$ (10%) в диапазоне C_A от 0.2 до 1.0% (соответственно, Z – от 0.02 до 0.1 гА/ГРЖК).

Рис. 5. Кривые течения $\eta(\sigma)$ (а) и $\sigma(\dot{\gamma})$ (б) гидрогелей РЖК (1), агара (2–6) и комплексов РЖК–агар (7–11). $C_{РЖК}=10\%$ (1, 7–11); $C_A, \%$: 0.2 (2, 7), 0.4 (3, 8), 0.6 (4, 9), 0.8 (5, 10), 1.0 (6, 11); 4.00°C ; pH_{nat} 5.2–5.7.

В условиях эксперимента при установившемся сдвиговом течении все исследованные системы проявляли поведение (см. кривые течения на рис. 5), характерное для структурированных полимерных систем в диапазоне σ выше предела текучести σ_y (соответствует переходу из области предельной вязкости η_0 в область неньютоновского течения), но ниже значений σ , соответствующих минимальной ньютоновской вязкости η_∞ [29, 34]. При увеличении $\dot{\gamma}$ на 3 десятичных порядка (10^{-2} – 10^1 c^{-1}) для всех гидрогелей напряжение сдвига возрастало в пределах 1 порядка (см. рис. 5б), а эффективная вязкость падала 1–2 порядка (см. рис. 5а). При увеличении C_A в гелях агара с 0.2 до 1.0% при всех значениях $\dot{\gamma}$ в исследованном диапазоне значения σ увеличивались на 1–1.5 порядка и достигали значений, сопоставимых (при больших $\dot{\gamma}$ – превышающих) с напряжениями сдвига гелей РЖК (10%) (ср. кривые 1 и 6 на рис. 5б). Соответствующих значений достигала и η . Для комплексных гелей РЖК–агар напряжение сдвига при всех $\dot{\gamma}$ неаддитивно возросло по сравнению с суммой значений σ геля РЖК и геля агара соответствующей концентрации (ср. кривые течения $\sigma(\dot{\gamma})$ гелей агара и гелей комплексов РЖК–агар при одинаковых значениях C_A на рис. 5б). Значения η гелей комплексов РЖК–агар по сравнению с η гелей биополимерных компонент комплексов изменяются также неаддитивно (см. рис. 5а). Это хорошо объясняется принципиальным изменением

микроструктуры геля РЖК при введении агара, показанным на микрофотографиях СЭМ (см. рис.4а–4г).

Ранее нами было описано подобное реологическое поведение для ряда гидрогелей, сформированных комплексами бычьего желатина с некоторыми природными полисахаридами: БЖК–альгинат натрия [10]; БЖК–κ-каррагинан [38] и БЖК–хитозан [39]. Несмотря на то, что комплексные гели на основе БЖК были сформированы при гораздо более низкой концентрации желатина (1.0%) и испытывались при более высокой t (14.0–16.0°C), чем рассматриваемые гели комплексов РЖК–агар, значения $\dot{\gamma}$, σ и η на полученных для них кривых течения лежали в диапазонах, сопоставимых с указанными на кривых течения гелей РЖК–агар (см. рис. 5).

Вопрос о том, существует ли предел текучести σ_Y как физическая реальность, или это некая условная характеристика, воспроизводимые значения которой могут быть получены лишь при строго стандартизированном протоколе измерений, является дискуссионным [29, 34, 40, 41]. Тем не менее, усредненные значения σ_Y могут быть рассчитаны путем экстраполяции к «нулевой» скорости сдвига $\dot{\gamma}_0$ с использованием аппроксимирующих реологических моделей [29, 30]. Для получения расчетных значений σ_Y исследуемых гидрогелей мы аппроксимировали кривые течения $\sigma(\dot{\gamma})$ (см. рис. 5б) моделями Кэссона:

$$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_{Y,K}} + \sqrt{\eta_p \dot{\gamma}} \quad (5)$$

и Гершеля–Балкли:

$$\sigma = \sigma_{Y,ГБ} + K \dot{\gamma}^n, \quad (6)$$

где $\sigma_{Y,K}$ – предел текучести по модели Кэссона, $\sigma_{Y,ГБ}$ – предел текучести по модели Гершеля–Балкли, η_p – пластическая вязкость, K – коэффициент консистенции, n – индекс течения. r^2 реологических моделей лежал в диапазоне 0.973–1.000.

На рис. 6 представлены результаты реологических испытаний в осцилляционном режиме гидрогелей РЖК и комплексов РЖК–агар в виде амплитудных зависимостей модулей накопления и потерь с разверткой по амплитуде деформации (соответственно $G'(\gamma)$ и $G''(\gamma)$ – (а)) и по напряжению сдвига ($G'(\sigma)$ – (б)), а также частотных зависимостей компонент комплексного модуля G^* ($G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ – (в)).

Осцилляционные (динамические) испытания широко используются для оценки линейных и нелинейных свойств вязкоупругих материалов [29, 42], к каковым относятся и исследуемые биополимерные гидрогели [43, 44]. Область линейной вязкоупругости для геля РЖК простирается до $\gamma \sim 10^2\%$ (см. кривые 1 на рис. 6а), тогда как для гелей РЖК–агар она сужается примерно на порядок (см. кривые 2–6 на рис. 6а). Для гелей «чистого» агара она уже еще на порядок (на рис. 6а зависимости $G'(\gamma)$ и $G''(\gamma)$ для агара не показаны). В этой области для всех исследуемых систем G' примерно на 1 порядок превышает G'' , т.е. они ведут себя как упругие твердообразные материалы, а диссипативные потери ничтожно малы. При этом в линейной области рост C_A комплексных гелей РЖК–агар вызывает значительное увеличение действительной и мнимой компонент G^* . Так, значения G' и G'' геля РЖК–агар при $C_A=1.0\%$ на 2 порядка выше таковых для геля РЖК без агара (ср. кривые 1 и 6 на рис. 6а). При переходе в нелинейную область для всех систем наблюдается падение G' и рост G'' , т.е. уменьшается количество энергии, запасаемой и высвобождаемой в осцилляционном цикле, и увеличивается рассеяние энергии в виде тепловых потерь. В точке пересечения зависимостей $G'(\gamma)$ и $G''(\gamma)$ определяли значения критической амплитуды деформации γ^* , т.е. амплитуды деформации, при которой происходит переход твердое тело→жидкость и начинается течение [43].

Рис. 6. Амплитудные зависимости с разверткой по амплитуде деформации γ (а) и по напряжению сдвига σ (б) при $f=1$ Гц, а также частотные (ω) зависимости при $\gamma=0.1\%$ (в) модуля накопления G' (пустые точки) и модуля потерь G'' (закрашенные точки) гидрогелей РЖК (1) и комплексов РЖК–агар (2–6). $C_{\text{РЖК}}=10\%$; C_A , %: 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1.0 (6); 4.00°C ; $\text{pH}_{\text{nat}} 5.2\text{--}5.7$.

Амплитудную зависимость G' с разверткой по напряжению сдвига σ использовали для еще одного способа оценки предела текучести исследованных гелей – как напряжения $\sigma_{Y,A}$, при котором наступает сдвиговое разжижение и система переходит из области линейной в область нелинейной вязкоупругости [30] (см. рис. 6б).

Частотные зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ гелей РЖК, агара и комплексов РЖК–агар были получены в области линейной вязкоупругости ($\gamma=0.1\%$). Для всех исследованных систем во всем диапазоне ω значения G' превышали значения G'' примерно на 1 порядок (см. рис. 6в, зависимости для агара не показаны), лишь для геля РЖК при $\omega=10^2$ рад/с G'' вплотную приближается к G' (см. кривые 1). При малых частотах (вплоть до 10^{-1} рад/с) для всех систем наблюдается практически постоянное значение G' , именуемое квазиравновесным модулем на плато G'_{pl} [30, 45]. Увеличение C_A гелей РЖК–агар вызывает рост G' и G'' во всем диапазоне ω по сравнению с гелем «чистого» желатина (ср. кривые 1–6 на рис. 6в). В целом можно отметить, что исследованные водные системы комплексов РЖК–агар в большей мере проявляют твердообразное поведение, типичное для физических гелей [43, 46], чем гель РЖК.

На рис. 7 представлена зависимость результирующих реологических характеристик гидрогелей агара, РЖК и комплексов РЖК–агар, связанных с их прочностью (σ_Y), хрупкостью (γ^*) и упругостью (G'_{pl}), от C_A . Процедуры оценки $\sigma_{Y,A}$, γ^* и

G'_{pl} по данным осцилляционных испытаний показаны на рис. 6 на примере гидрогеля РЖК.

Рис. 7. Зависимость реологических характеристик гидрогелей агара (пустые точки), РЖК и комплексов РЖК–агар (закрашенные точки) от концентрации агара C_A . Предел текучести по модели Кэссона $\sigma_{Y,K}$ (1), по модели Гершеля-Балкли $\sigma_{Y,ГБ}$ (2), по амплитудной зависимости $\sigma_{Y,A}$ (3), критическая амплитуда деформации γ^* (4), модуль упругости на плато G'_{pl} (5); 4.00°C; pH_{nat} 5.2–5.7.

Для всех исследованных гидрогелей во всем исследованном диапазоне C_A значения предела текучести, определенные 3-мя методами ($\sigma_{Y,K}$, $\sigma_{Y,ГБ}$ и $\sigma_{Y,A}$), сходятся (см. рис. 7 (1–3)). При увеличении содержания агара как в гелях агара, так и в гелях РЖК–агар значения σ_Y и G'_{pl} растут, а значения γ^* , напротив, падают. Таким образом, можно утверждать, что рост C_A в гидрогелях РЖК–агар вызывает увеличение прочности и упругости гелей, одновременно делая их более хрупкими. Значения σ_Y и γ^* гидрогелей РЖК–агар во всем исследованном диапазоне C_A на 1–2 порядка превышают таковые для гелей агара без желатина (см. рис. 7 (1–4)), тогда как значения G'_{pl} агара и комплексов РЖК–агар при увеличении C_A постепенно сближаются и практически полностью совпадают при $C_A=0.8$ и 1.0 % (см. рис. 7 (5)). В свою очередь, агар оказывает сильное влияние на реологические характеристики геля РЖК. Так, значение σ_Y геля РЖК–агар при $Z=0.10$ г_А/г_{РЖК} примерно на порядок превышает σ_Y геля «чистого» РЖК (см. рис. 7 (1–3)) и приближается к σ_Y геля «чистого» СЖК [9]. При этом же значении Z G'_{pl} геля РЖК–агар более чем на 2 порядка превышает G'_{pl} геля РЖК (см. рис. 7 (5)), а также существенно выше G'_{pl} гелей СЖК ($0.94 \cdot 10^3$ Па) и БЖК ($1.4 \cdot 10^3$ Па) [9]. Значение γ^* геля РЖК–агар в

области Z от 0.06 до 0.10 $\text{г}_A/\text{г}_{\text{РЖК}}$ принимает постоянное значение, примерно на порядок меньше γ^* геля РЖК без агара (см. рис. 7 (4)).

Таким образом, РЖК и агар, связанные в комплекс, оказывают взаимное влияние на реологические характеристики комплексных гидрогелей, делая их более прочными и упругими, чем гидрогели отдельных биополимерных компонент. Однако, если добавка агара делает гидрогель РЖК более хрупким (уменьшает γ^*), то РЖК, в свою очередь понижает хрупкость геля агара (повышает γ^*). Такое изменение реологических параметров гидрогелей РЖК–агар по сравнению с гелями отдельно взятых желатина и агара можно объяснить взаимным влиянием биополимеров на рассмотренный ранее процесс $Z \leftrightarrow \Gamma$ перехода и микроструктуру сформированных гелей.

Остается открытым вопрос о сближении значений G'_{pl} агара и комплексов РЖК–агар при увеличении C_A (см. рис. 7 (5)). По-видимому, это можно объяснить тем, что при больших концентрациях агара упругие характеристики комплексного гидрогеля целиком определяются волокнистой 3D-сеткой полисахарида, «оплетающей» ячейки 3D-сетки желатина, как было показано на микрофотографиях ксерогелей (см. рис. 4в, 4г). Подобная структура комплексных гелей желатин–агар при $Z \sim 0.10 \text{ г}_A/\text{г}_J$ была описана еще в работе [47] и позже в [31, 48–51].

Все рассмотренные выше реологические характеристики гидрогелей были определены при «естественных» значениях pH_{nat} 5.2–5.7 (см. рис. 5–7). На рис. 8а в качестве примера представлены частотные зависимости компонент комплексного модуля $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для гидрогелей комплекса РЖК–агар при $C_{\text{РЖК}}=10\%$ и $Z=0.10 \text{ г}_A/\text{г}_{\text{РЖК}}$ в области pH от 3.0 до 8.0. Подобные зависимости также были получены для комплексных гидрогелей при Z , равном 0.02, 0.04 и 0.08 $\text{г}_A/\text{г}_{\text{РЖК}}$. Для всех исследованных систем зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ снимали при амплитуде деформации $\gamma=0.1\%$, где гидрогели

находились в области линейной вязкоупругости, как было предварительно установлено по амплитудным зависимостям $G'(\gamma)$.

Рис. 8. (а) Частотные зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ (пустые символы) и модуля потерь $G''(\omega)$ (закрашенные символы) гидрогелей комплекса РЖК–агар ($C_{РЖК}=10\%$, $Z=0.1$ г_А/г_{РЖК}) при разных значениях рН; $\gamma=0.1\%$, 4.00°C . (б) Зависимость модуля упругости на плато $G'_{\text{пл}}$ от рН гидрогелей комплексов РЖК–агар. $C_{РЖК}=10\%$; C_A , %: 0.2 (1), 0.4 (2), 0.8 (3), 1.0 (4); 4.00°C . (в) Зависимость функции падения модуля упругости на плато $dG'_{\text{пл}}/d\text{pH}$ от C_A .

$G'_{\text{пл}}$ как упругую характеристику гидрогелей определяли из зависимости $G'(\omega)$ при малых частотах (до 10^{-1} рад/с), где наблюдалось практически постоянное значение G' (на рис. 8а показано для рН 3.0). В этой области значения G' превышали значения G'' примерно на 1 десятичный порядок. При дальнейшем увеличении ω зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ начинают сближаться. Особенно это характерно для гидрогелей при рН 7.0–8.0 в области высоких частот (до 10^2 рад/с) (см. рис. 8а).

На рис. 8б представлены зависимости $G'_{\text{пл}}$ гидрогелей РЖК–агар от рН, аппроксимированные линейными функциями (r^2 от 0.860 до 0.982). На рис. 8в – зависимость функции падения модуля упругости на плато $dG'_{\text{пл}}/d\text{pH}$ от концентрации агара, определенная как тангенс угла наклона аппроксимационных линий $G'_{\text{пл}}(\text{pH})$.

Показано, что при движении рН из кислой в слабощелочную область упругость геля значительно уменьшается, $G'_{\text{пл}}$ падает на величину от 0.5 десятичного порядка (при $C_A=0.2\text{--}0.4\%$) до 2 порядков (при $C_A=0.8\text{--}1.0\%$) (см. рис. 8б). Таким образом, при росте C_A увеличение рН все больше влияет на падение упругости гидрогелей РЖК–агар (см. рис. 8в). Падение $G'_{\text{пл}}$ гелей РЖК–агар при движении рН из кислой в щелочную область можно

объяснить следующим. В кислой среде остатки *His*, *Arg* и *Lys* желатина протонированы, а остатки *Asp* и *Glu*, напротив, деионизированы. Это создает благоприятные условия для электростатического взаимодействия РЖК с агаром при формировании комплексов и уменьшает электростатическое отталкивание отрицательных зарядов биополимеров. Существование электростатических взаимодействий РЖК–агар было показано нами ранее в [28] с помощью методов ИК- и УФ-спектроскопии, а также измерения ζ -потенциала. В результате создаются благоприятные условия для выпадения коацерватной фазы в водных дисперсиях [28] и формирования упругой 3D-сетки в гидрогелях комплексов РЖК–агар. В щелочной области (особенно выше *pI* желатина) в связи с депротонированием *His*, *Arg* и *Lys* и ионизацией *Asp* и *Glu* РЖК и агар имеют одинаковый отрицательный заряд, что ослабляет их электростатическое притяжение и усиливает отталкивание. В итоге формирование 3D-сетки затруднено, упругость геля РЖК–агар падает.

Синерезис гидрогелей

Как известно, синерезис гидрогелей агара [52] и комплексов желатин–агар [48] является характерной чертой их поведения, проявляющейся в процессе старения и связанной со структурной перестройкой биополимерных гидрогелей, протекающей во времени [52]. Визуальную качественную оценку синерезиса гелей РЖК и комплексов РЖК–агар проводили следующим образом. Сразу после смешивания биополимеров при 60°C дисперсии (золи) в стеклянных виалах помещали в холодильник, где в течение 24 ч происходило формирование гидрогелей при 4.0°C. После извлечения из холодильника виалы с гелями переворачивали вверх дном и оценивали их внешний вид при 23°C спустя 1 и 20 мин после холодильника. Полученные фотоизображения внешнего вида золь/гелей в виалах представлены на рис. 9.

Рис. 9. Внешний вид зелей/гелей РЖК и комплексов РЖК–агар: сразу после получения при 60°C (а), спустя 24 ч хранения в холодильнике при 4.0°C (б), спустя 1 мин после холодильника при 23°C (в), спустя 20 мин после холодильника при 23°C (г). $C_{РЖК}=10\%$; C_A , %, слева направо: 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0.

Сразу после получения при 60°C все золи прозрачные, желтая окраска обусловлена цветом РЖК (см. рис. 9а). После формирования гелей с последующим хранением при 4.0°C в течение 24 ч гель РЖК прозрачный, гели РЖК–агар мутные, мутность визуальнао возрастает с увеличением C_A (см. рис. 9б). Через 1 мин после извлечения виал из холодильника и нахождения при 23°C гель РЖК расплавился (см. рис. 9в), что обусловлено его низкой температурой $\Gamma \rightarrow 3$ перехода (9.4°C – см. точку 13 на рис. 3е). Через 20 мин при 23°C также расплавился гель РЖК–агар при $C_A=0.2\%$, а при концентрациях агара 0.4 и 0.6% границы комплексных гелей оказались скошенными: отделилась часть воды, произошел синерезис. Устойчивыми к плавлению и синерезису при выдерживании в течение 20 мин при 23°C оказались гели с C_A 0.08 и 0.10% (см. рис. 9г). Однако через 3 сут после выдерживания при 23°C синерезис визуальнао наблюдался и в геле с $Z=0.08$ г_А/г_{РЖК}.

На рис. 10а представлены экспериментально полученные значения интегральной величины синерезиса $\Sigma S_{уп}$ в разные моменты времени τ (точки) гидрогелей агара и комплексов РЖК–агар при 23°C при разных значениях C_A и, соответственно, Z , снятые за 13 сут (312 ч). В выбранном диапазоне Z от 0.06 до 0.10 г_А/г_{РЖК} гидрогели РЖК–агар были устойчивы к плавлению при комнатной температуре (см. рис. 9г).

Рис. 10. (а) Зависимость интегральной величины синерезиса $\Sigma S_{уп}$ от времени хранения образцов τ гидрогелей агара (пустые точки) и комплексов РЖК–агар (закрашенные

точки). C_A , %: 0.4 (1), 0.6 (2), 0.8 (3), 1.0 (4). Зависимость (б) предельной интегральной величины синерезиса ΣSyn_∞ и (в) среднего размера ячеек ξ от C_A гидрогелей агар (пустые точки) и комплексов РЖК–агар (закрашенные точки); $C_{РЖК}=10\%$; 23°C .

Полученные зависимости ΣSyn от τ с высокими значениями r^2 (от 0.984 до 0.991) аппроксимировали функцией роста (линии на рис. 10а), аналогичной уравнению Хилла:

$$\Sigma Syn = \frac{a\tau^n}{b^n + \tau^n} \quad (7)$$

где коэффициент a имеет смысл предельной интегральной величины синерезиса ΣSyn_∞ , достигаемой за время $\tau \rightarrow \infty$; степень n для всех исследованных гидрогелей лежала в пределах от 0.4 до 0.6.

Значения $\Sigma Syn(\tau)$ гидрогелей агар и РЖК–агар сопоставимы с приводимыми в исследованиях [31, 53] (были получены при 25°C). Увеличение содержания агара вызывает значительное понижение синерезиса как в гелях «чистого» агара, так и в гелях комплексов РЖК–агар, что ярко проявляется через 1 сут наблюдений. В свою очередь, при одинаковых значениях C_A синерезис существенно ниже в гидрогелях, содержащих РЖК, чем без него (см. рис. 10а). Сравнивая зависимости ΣSyn_∞ от C_A гидрогелей агара и комплексов РЖК–агар, представленные на рис. 10б, можно увидеть, что предельная интегральная величина синерезиса для геля РЖК–агар меньше таковой для геля агара в 2.0 раза при $C_A=0.6\%$, в 2.4 раза при $C_A=0.8\%$ и в 3.0 раза при $C_A=1.0\%$.

Величина синерезиса в биополимерных гидрогелях тесно связана с размером ячеек, полостей и капилляров 3D-сетки, по которым свободно циркулирует вода, покидая со временем гидрогель [18, 54]. При росте C_A в гелях происходит увеличение агрегации двойных спиралей полисахарида, что вызывает «уплотнение» 3D-сетки, уменьшение размеров ячеек и, соответственно, затруднение циркуляции воды [51, 55]. В итоге

наблюдается снижение синерезиса. Оценку среднего размера ячеек гидрогелей ξ (mesh-size) агара, РЖК и комплексов РЖК–агар при разных значениях C_A проводили, исходя из значения квазиравновесного модуля упругости на плато G'_{pl} (см. рис. 7 (5)) при температуре T по формуле [48, 54]:

$$\xi = \left(\frac{k_B T}{G'_{pl}} \right)^{1/3}, \quad (8)$$

где k_B – постоянная Больцмана.

Полученные результаты сопоставимы со значениями ξ гидрогелей агара, СЖК и комплексов СЖК–агар, приведенными в [48, 49], и представлены в виде зависимостей $\xi(C_A)$ на рис. 10в). Рост G'_{pl} гелей РЖК–агар при $C_A=1.0\%$ примерно на 2 порядка по сравнению с гелем «чистого» РЖК (см. рис. 7в) ожидаемо объясняет уменьшение ξ примерно в 6 раз (см. рис. 10в).

Итак, анализ экспериментальных данных, полученных методами ДСК, СЭМ, 3D-реометрии и исследованием синерезиса, позволяет предположить, что микроструктура комплексных гелей РЖК–агар представляет собой ячеистую 3D-сетку РЖК, «армированную» 3D-сеткой агара. Агар ускоряет $3 \rightarrow \Gamma$ переход РЖК, однако не влияет на температуры $3 \leftrightarrow \Gamma$ перехода компоненты желатина. В то же время РЖК увеличивает $t_{3 \rightarrow \Gamma}$, но не влияет на $t_{\Gamma \rightarrow 3}$ компоненты агара. Армирование агаром 3D-сетки желатина и уменьшение размера ячеек гидрогеля РЖК–агар вследствие роста массового соотношения биополимерных компонент приводит к увеличению прочности, упругости и хрупкости гидрогеля, а также к уменьшению синерезиса, что положительно сказывается на хранении гелей при комнатной температуре. Результаты исследования позволяют рекомендовать к практическому использованию гель РЖК 10% с концентрацией агара не ниже 0.8% ($Z=0.08$ гА/гРЖК), поскольку при этой концентрации определяющей в упругости геля

становится именно компонента агара, при длительном хранении при комнатной температуре синерезис незначителен, а плавление отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние концентрации агара на такие коллоидно-химические свойства биополимерных гидрогелей рыбный желатин–агар, как: скорость гелеобразования, теплоты и температуры золь \leftrightarrow гель перехода, реологические характеристики, синерезис, а также – на микроструктуру геля. При постоянной концентрации рыбного желатина 10% массовые соотношения Z биополимеров были выбраны в той области (0.02–0.10 г_A/г_{РЖК}), где при «естественных» значениях pH_{nat} в водных системах формируются стехиометричные комплексы рыбный желатин–агар. Показано, что добавка агара при Z от 0.06 до 0.10 г_A/г_{РЖК} увеличивает скорость гелеобразования примерно в 2 раза. Введение агаровой компоненты значительно увеличивает температуру формирования геля. Кроме того, агар вызывает рост теплоты плавления желатиновой компоненты гидрогеля в 13–14 раз, никак не смещая температуру ее плавления. В свою очередь РЖК не влияет на температуру плавления компоненты агара.

Сформированный гидрогель РЖК–агар является сложным супрамолекулярным ансамблем, представляющим собой волокнистую 3D-сетку агара, «оплетающую» 3D-сетку РЖК. В совместной двуединой сетке комплексного геля рыбный желатин электростатически связан с агаром.

Взаимное усиление РЖК и агара вызывает рост прочностных (предел текучести σ_Y) и упругих (модуль упругости на плато G'_{pl}) характеристик комплексных гидрогелей. Вместе с тем гели становятся более хрупкими (уменьшение критической амплитуды

деформации γ^*). «Уплотнение» 3D-сетки комплексного гидрогеля РЖК–агар и уменьшение размеров его ячеек по сравнению с гидрогелями отдельно взятых биополимеров приводит также к существенному снижению синерезиса при увеличении массового соотношения агар/РЖК в гидрогеле. Установлено, что оптимальным соотношением биополимеров в гидрогеле при $C_{РЖК}=10\%$ будет $Z=0.08$ г_А/г_{РЖК}. Пищевой гидрогель, сформированный с помощью комплексного желирующего агента рыбный желатин–агар при данных значениях $C_{РЖК}$ и Z , будет характеризоваться хорошими упруго-прочностными характеристиками, а также устойчивостью к плавлению и синерезису желированных продуктов питания при комнатной температуре.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-64-10020 на базе Научно-исследовательской лаборатории химии и технологии морских биоресурсов (Мурманский арктический университет), созданной при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ФЭНР-2024-0001, соглашение № 075-03-2024-024/1 от 15.02.24).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haug I.J., Draget K.I.* Gelatin // in: Handbook of hydrocolloids (Second edition). Boca Raton, Boston, New York, Washington, DC: CRC Press. 2009. P. 142–163.
<https://doi.org/10.1533/9781845695873.142>
2. *Inbaraj B.S., Sridhar K., Sharma M.* Recent developments in food gels. Basel: MDPI AG. 2023.
<https://doi.org/10.3390/books978-3-0365-9699-0>
3. *Joy J.M., Padmaprakashan A., Pradeep A., et al.* A review on fish skin-derived gelatin: elucidating the gelatin peptides—preparation, bioactivity, mechanistic insights, and strategies for stability improvement // *Foods*. 2024. V. 13. № 17. P. 2793.
<https://doi.org/10.3390/foods13172793>
4. *Ab. Aziz N.A., Zain N.M., Saidin S., et al.* The potential of hydrocolloid-modified fish gelatine in substituting non-halal gelatine for halal dessert cuisine // *Food Res*. 2024. V. 8. № 4. P. 252–265.
[https://doi.org/10.26656/fr.2017.8\(4\).163](https://doi.org/10.26656/fr.2017.8(4).163)
5. *Wu T.-T., Kuang Y.-T., Peng C.-Y., et al.* Effect of flaxseed gum on the gelling and structural properties of fish gelatin // *Fishes*. 2025. V. 10. № 7. 346.
<https://doi.org/10.3390/fishes10070346>
6. *Zuev Yu.F., Derkach S.R., Bogdanova L.R., et al.* Underused marine resources: Sudden properties of cod skin gelatin gel // *Gels*. 2023. V. 9. № 12. P. 990.
<https://doi.org/10.3390/gels9120990>
7. *da Silva C.G., Rodrigues A.S., Lima A.C., et al.* Gelatin extracted from jundiá skin (*Rhamdia quelen*): An alternative to the discarded by-product // *Food Res. Int*. 2022. V. 161. P. 111829.
<http://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111829>

8. *Oliveira V. de M., Assis C.R.D., Costa B. de A.M., et al.* Physical, biochemical, densitometric and spectroscopic techniques for characterization collagen from alternative sources: A review based on the sustainable valorization of aquatic by-products // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1224. P. 129023.

<http://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129023>

9. *Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kuchina Yu.A., et al.* Rheological properties of fish and mammalian gelatin hydrogels as basis for potential practical formulation // *Gels.* 2024. V. 10. № 8. P. 486.

<https://doi.org/10.3390/gels10080486>

10. *Derkach S.R., Kuchina Yu.A., Kolotova D.S., et al.* Polyelectrolyte polysaccharide–gelatin complexes: Rheology and structure // *Polymers.* 2020. V. 12. № 2. P. 266.

<http://doi.org/10.3390/polym12020266>

11. *Shi X.-D., Huang J.-J., Wu J.-L., et al.* Fabrication, interaction mechanism, functional properties, and applications of fish gelatin–polysaccharide composites: A review // *Food Hydrocoll.* 2021. V. 122. P. 107106.

<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107106>

12. *Gubaidullin A.T., Galeeva A.I., Galyametdinov Yu.G., et al.* Modulation of structural and physical-chemical properties of fish gelatin hydrogel by natural polysaccharides // *Int. J. Mol. Sci.* 2025. V. 26. № 7. P. 2901.

<https://doi.org/10.3390/ijms26072901>

13. *Yilmaz O.L., Gümüs T., Kamer D.D.A., et al.* Effect of addition of different gums on the technological and rheological properties of fish gelatin // *J. Tekirdag Agric. Fac.* 2023. V. 20. № 3. P. 663–676.

<https://doi.org/10.33462/jotaf.1226398>

14. *Tong L., Kang X., Fang Q., et al.* Rheological properties and interactions of fish gelatin- κ -carrageenan polyelectrolyte hydrogels: The effects of salt // *J. Text. Stud.* 2022. V. 53. № 1. P. 122–132.
<https://doi.org/10.1111/jtxs.12624>
15. *Derkach S.R., Kolotova D.S., Voron'ko N.G., et al.* Rheological properties of fish gelatin modified with sodium alginate // *Polymers.* 2021. V. 13. № 5. P. 743.
<http://doi.org/10.3390/polym13050743>
16. *Derkach S., Voron'ko N., Bordiyan V., et al.* Influence of chitosan on fish gelatin hydrogel: Rheological properties and microstructure // *Polysaccharides.* 2025. V. 6. № 4. P. 110.
<https://doi.org/10.3390/polysaccharides6040110>
17. *Usov A.I.* Polysaccharides of the red algae // *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 2011. V. 65. P. 115–217.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385520-6.00004-2>
18. *Armisen R., Galatas F.* Agar // in: *Handbook of hydrocolloids (Second edition)*. Boca Raton, Boston, New York, Washington, DC: CRC Press. 2009. P. 82–107.
<https://doi.org/10.1533/9781845695873.82>
19. *Nishinari K., Fang Y.* Relation between structure and rheological/thermal properties of agar. A minireview on the effect of alkali treatment and the role of agarpectin // *Food Struct.* 2017. V. 13. P. 24–34.
<http://doi.org/10.1016/j.foostr.2016.10.003>
20. *Arnott S., Fulmer A., Scott W.E., et al.* The agarose double helix and its function in agarose gel structure // *J. Mol. Biol.* 1974. V. 90. № 2. P. 269–284.
[https://doi.org/10.1016/0022-2836\(74\)90372-6](https://doi.org/10.1016/0022-2836(74)90372-6)

21. Muthukumar J., Chidambaram R., Sukumaran S. Sulfated polysaccharides and its commercial applications in food industries—A review // J. Food Sci. Technol. 2020. V. 58. № 7. P. 2453–2466.

<https://doi.org/10.1007/s13197-020-04837-0>

22. Du M., Zhao Y., Zhang Y., et al. Fabrication of agarose/fish gelatin double-network hydrogels with high strength and toughness for the development of artificial beef tendons // Food Funct. 2022. V. 13. P. 6975–6986.

<https://doi.org/10.1039/D2FO00754A>

23. Shakeri F., Bahmani Z., Mirmoghtadaie L. Effect of deamination and agar addition on physical properties of gelatin extracted from *Thunnus tonggol* skin // J. Food Qual. Hazards Control. 2025. V. 12. P. 183–191.

<https://doi.org/10.18502/jfqhc.12.3.19782>

24. Uranga J., Nguyen B.T., Si T.T., et al. The effect of cross-linking with citric acid on the properties of agar/fish gelatin films // Polymers. 2020. V. 12. № 2. P. 291.

<https://doi.org/10.3390/polym12020291>

25. Salem A., Abdelhedi O., Kchaou H., et al. The effects of agar addition and ultrasound treatment on thermomechanical and physical properties of smooth hound (*Mustellus mustellus*) skin gelatin film // J. Food Meas. Charact. 2021. V. 15. № 3. P. 2211–2219.

<https://doi.org/10.1007/s11694-021-00818-9>

26. Fathiraja P., Gopalrajan S., Karunanithi M., et al. Process optimization and characterization of composite biopolymer films obtained from fish scale gelatin, agar and chitosan using response surface methodology // Polym. Bull. 2023. V. 80. № 10. P. 10775–10807.

<https://doi.org/10.1007/s00289-022-04540-4>

27. *Fathiraja P., Gopalrajan S., Kumar K., et al.* Augmentation of bioactivity with addition of clove essential oil into fish scale gelatin, agar and chitosan composite film and biodegradable features // *Polym. Bull.* 2024. V. 81. № 6. P. 5329–5357.
<https://doi.org/10.1007/s00289-023-04961-9>
28. *Воронько Н.Г., Кузина Т.Д., Колотова Д.С. и др.* Фазовое состояние водных смесей рыбный желатин–агар // *Коллоидный журнал.* 2025. Т. 87. № 5. С. 470–483.
<http://doi.org/10.7868/S3034543X25050019> [*Voron'ko N.G., Kuzina T.D., Kolotova D.S., et al.* Phase behavior of aqueous fish gelatin–agar mixtures // *Colloid J.* V. 87. № 5. P. 607–622.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X25600629>]
29. *Malkin A.Ya., Isayev A.I.* Rheology. concepts, methods, and applications. Toronto: ChemTec Publishing. 2017.
30. *Mezger T.G.* The rheology handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers. Hannover: Vincentz Network. 2020.
31. *Somboon N., Karrila T.T., Kaewmanee T., et al.* Properties of gels from mixed agar and fish gelatin // *Int. Food Res. J.* 2014. V. 21. № 2. P. 485–492.
32. *Mandelkern L.* Crystallization of polymers. Vol. 2. Kinetics and mechanisms. Cambridge: Cambridge University Press. 2004.
33. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985. 240 с.
34. *Malkin A.Ya., Derkach S.R.* Gelation of polymer solutions as a rheological phenomenon (mechanisms and kinetics) // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2024. V. 73. 101844.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2024.101844>
35. *Djabourov M., Papon P.* Influence of thermal treatment on the structure and stability of gelatin gels // *Polymer.* 1983. V 24. № 5. P. 537–541.

[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90101-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(83)90101-5)

36. *Voron'ko N.G., Derkach S.R., Vovk M.A., et al.* Complexation of κ -carrageenan with gelatin in the aqueous phase analysed by ^1H NMR kinetics and relaxation // *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 169. P. 117–126.

<http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.010>

37. *Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kuchina Yu.A.* Intermolecular interactions in the formulation of polysaccharide–gelatin complexes: A spectroscopic study // *Polymers.* 2022. V. 14. № 14. P. 2777.

<https://doi.org/10.3390/polym14142777>

38. *Деркач С.Р., Воронько Н.Г., Маклакова А.А. и др.* Реологические свойства гелей желатины с κ -каррагинаном: роль полисахарида // *Коллоидный журнал.* 2014. Т. 76. № 2. С. 164–170. <http://doi.org/10.7868/S0023291214020025> [*Derkach S.R., Voron'ko N.G., Maklakova A.A., et al.* The rheological properties of gelatin gels containing κ -carrageenan. The role of polysaccharide // *Colloid J.* V. 76. № 2. P. 146–152.

<https://doi.org/10.1134/S1061933X14020021>

39. *Derkach S.R., Voron'ko N.G., Sokolan N.I.* The rheology of hydrogels based on chitosan–gelatin (bio)polyelectrolyte complexes // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2017. V. 38. № 10. P. 1427–1434.

<http://doi.org/10.1080/01932691.2016.1250218>

40. *Barnes H.A.* The yield stress—A review or ‘ $\pi\alpha\nu\tau\alpha$ $\rho\epsilon\iota$ ’—everything flows? // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1999. V. 81. № 1–2. P. 133–178.

[https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(98\)00094-9](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(98)00094-9)

41. *Møller P.C.F., Fall A., Chikkadi V., et al.* An attempt to categorize yield stress fluid behavior // *Philos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 2009. V. 367. № 1909. P. 5139–5155.

<http://doi.org/10.1098/rsta.2009.0194>

42. *Dimitriou Ch.J., Ewolt R.H., McKinley G.H.* Describing and prescribing the constitutive response of yield stress fluids using large amplitude oscillatory shear stress (LAOStress) // *J. Rheol.* 2013. V. 57. P. 27–70.

<http://doi.org/10.1122/1.4754023>

43. *Clark A.H., Ross-Murphy S.B.* Biopolymer network assembly: Measurements and theory // in: *Modern biopolymer science*. London: Academic Press. 2009. P. 1–7.

<http://doi.org/10.1016/B978-0-12-374195-0.00001-X>

44. *Samrot A.V., Sivasuriyan K.S., Xavier S., et al.* Biopolymer-based gels // in: *Handbook of biopolymers*. Singapore: Springer. 2023. P. 469–490.

http://doi.org/10.1007/978-981-16-6603-2_17-1

45. *Schramm G.* A practical approach to rheology and rheometry. Karlsruhe: Thermo Electron GmbH. 2004.

46. *Almdal K., Dyre J., Hvidt S., et al.* Towards a phenomenological definition of the term ‘gel’ // *Polym. Gels Networks*. 1993. V. 1. № 1. P. 5–17.

[https://doi.org/10.1016/0966-7822\(93\)90020-I](https://doi.org/10.1016/0966-7822(93)90020-I)

47. *Clark A.H., Richardson R.K., Ross-Murphy S.B., et al.* Structural and mechanical properties of agar/gelatin co-gels. Small-deformation studies // *Macromolecules*. 1983. V. 16. № 8. P. 1367–1374.

<https://doi.org/10.1021/ma00242a019>

48. *Singh S.S., Aswal V.K., Bohidar H.B.* Structural evolution of aging agar–gelatin co-hydrogels // *Polymer*. 2009. V. 51. № 23. P. 5589–5597.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.09.032>

49. Singh S.S., Aswal V.K., Bohidar H.B. Internal structures of agar–gelatin co-hydrogels by light scattering, small-angle neutron scattering and rheology // Eur. Phys. J. E. 2011. V. 34. 62.

<https://doi.org/10.1140/epje/i2011-11062-3>

50. Sharma D., George P., Button P.D., et al. Thermomechanical study of the phase behaviour of agarose/gelatin mixtures in the presence of glucose syrup as co-solute // Food Chem. 2011. V. 127. № 4. P. 1784–1791.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.02.060>

51. Sinthusamran S., Benjakul S., Hemar Y. Rheological and sensory properties of fish gelatin gels as influenced by agar from *Gracilaria tenuistipitata* // Int. J. Food Sci. Technol. 2016. V. 51. № 6. P. 1530–1536.

<https://doi.org/10.1111/ijfs.13117>

52. Divoux T., Mao B., Snabre P. Syneresis and delayed detachment in agar plates // Soft Matter. 2015. V. 11. № 18. P. 3677–3685.

<http://doi.org/10.1039/C5SM00433K>

53. Sinthusamran S., Benjakul S., Hemar Y. Physical and sensory properties of gelatin from seabass (*Lates calcarifer*) as affected by agar and κ -carrageenan // J. Text. Stud. 2018. V. 49. № 1. P. 1–9.

<https://doi.org/10.1111/jtxs.12280>

54. Thompson B.R., Zarket B.C., Lauten E.H., et al. Liposomes entrapped in biopolymer hydrogels can spontaneously release into the external solution // Langmuir. 2020. V. 36. № 26. P. 7268–7276.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00596>

55. Boral S., Saxena A., Bohidar H.B. Syneresis in agar hydrogels // Int. J. Biol. Macromol. 2010. V. 46. № 2. P. 232–236.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.12.008>

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Кинетика золь→гель перехода $[G^*]=f(\tau)$ РЖК (1) и смесей РЖК–агар (2–6) при частоте $f=1$ Гц и амплитуде деформации $\gamma=0.1\%$. $C_{РЖК}=10\%$; $C_A, \%$: 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1.0 (6); начальная температура 40°C ; температура измерений 4.00°C ; pH_{nat} 5.2–5.7.

Рис. 2. ДСК-кривые $dQ/dt=f(t)$ охлаждения (точечные линии) и нагревания (сплошные линии) водных систем агара (а), РЖК и смесей РЖК–агар (б). $C_{РЖК}=10\%$ (1, 7–10); $C_A, \%$: 0.2 (2, 7), 0.4 (3, 8), 0.6 (4, 9), 0.8 (5, 10), 1.0 (6).

Рис. 3. ДСК-термограммы $C_p=f(t)$ охлаждения (а, б) и нагревания (в–д) водных систем агара (а, в), РЖК и смесей РЖК–агар (б, г, д). Термограммы нагревания компонент агара (г) и РЖК (д) в смесях РЖК–агар; $C_{РЖК}=10\%$ (1, 7–10); $C_A, \%$: 0 (1), 0.2 (2, 7), 0.4 (3, 8), 0.6 (4, 9), 0.8 (5, 10), 1.0 (6). (е) Зависимость температур золь→гель $t_{з\rightarrow\text{Г}}$ (11, 12) и гель→золь $t_{\text{Г}\rightarrow\text{з}}$ (13–15) перехода водных систем агара (11, 14), РЖК (13) и смесей РЖК–агар (12, 15) от концентрации агара C_A .

Рис. 4. Микрофотографии СЭМ ксерогелей РЖК (а), агара (б) и комплексов РЖК–агар с массовым соотношением Z ($\Gamma_A/\Gamma_{РЖК}$): 0.4 (в), 0.8 (г); гистограммы распределения эквивалентных диаметров $d_{\text{экв}}$ ячеек ксерогелей РЖК и агара (д), комплексов РЖК–агар при 0.4 и 0.8 $\Gamma_A/\Gamma_{РЖК}$ (е).

Рис. 5. Кривые течения $\eta(\sigma)$ (а) и $\sigma(\dot{\gamma})$ (б) гидрогелей РЖК (1), агара (2–6) и комплексов РЖК–агар (7–11). $C_{РЖК}=10\%$ (1, 7–11); $C_A, \%$: 0.2 (2, 7), 0.4 (3, 8), 0.6 (4, 9), 0.8 (5, 10), 1.0 (6, 11); 4.00°C ; pH_{nat} 5.2–5.7.

Рис. 6. Амплитудные зависимости с разверткой по амплитуде деформации γ (а) и по напряжению сдвига σ (б) при $f=1$ Гц, а также частотные (ω) зависимости при $\gamma=0.1\%$ (в) модуля накопления G' (пустые точки) и модуля потерь G'' (закрашенные точки)

гидрогелей РЖК (1) и комплексов РЖК–агар (2–6). $C_{РЖК}=10\%$; C_A , %: 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5), 1.0 (6); 4.00°C ; $\text{pH}_{\text{нат}} 5.2\text{--}5.7$.

Рис. 7. Зависимость реологических характеристик гидрогелей агара (пустые точки), РЖК и комплексов РЖК–агар (закрашенные точки) от концентрации агара C_A . Предел текучести по модели Кэссона $\sigma_{Y,K}$ (1), по модели Гершеля-Балкли $\sigma_{Y,ГБ}$ (2), по амплитудной зависимости $\sigma_{Y,A}$ (3), критическая амплитуда деформации γ^* (4), модуль упругости на плато G'_{pl} (5); 4.00°C ; $\text{pH}_{\text{нат}} 5.2\text{--}5.7$.

Рис. 8. (а) Частотные зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ (пустые символы) и модуля потерь $G''(\omega)$ (закрашенные символы) гидрогелей комплекса РЖК–агар ($C_{РЖК}=10\%$, $Z=0.1$ гА/гРЖК) при разных значениях рН; $\gamma=0.1\%$, 4.00°C . (б) Зависимость модуля упругости на плато G'_{pl} от рН гидрогелей комплексов РЖК–агар. $C_{РЖК}=10\%$; C_A , %: 0.2 (1), 0.4 (2), 0.8 (3), 1.0 (4); 4.00°C . (в) Зависимость функции падения модуля упругости на плато $dG'_{pl}/d\text{pH}$ от C_A .

Рис. 9. Внешний вид зелей/гелей РЖК и комплексов РЖК–агар: сразу после получения при 60°C (а), спустя 24 ч хранения в холодильнике при 4.0°C (б), спустя 1 мин после холодильника при 23°C (в), спустя 20 мин после холодильника при 23°C (г). $C_{РЖК}=10\%$; C_A , %, слева направо: 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0.

Рис. 10. (а) Зависимость интегральной величины синерезиса $\Sigma S_{уп}$ от времени хранения образцов τ гидрогелей агара (пустые точки) и комплексов РЖК–агар (закрашенные точки). C_A , %: 0.4 (1), 0.6 (2), 0.8 (3), 1.0 (4). Зависимость (б) предельной интегральной величины синерезиса $\Sigma S_{уп\infty}$ и (в) среднего размера ячеек ξ от C_A гидрогелей агара (пустые точки) и комплексов РЖК–агар (закрашенные точки); $C_{РЖК}=10\%$; 23°C .

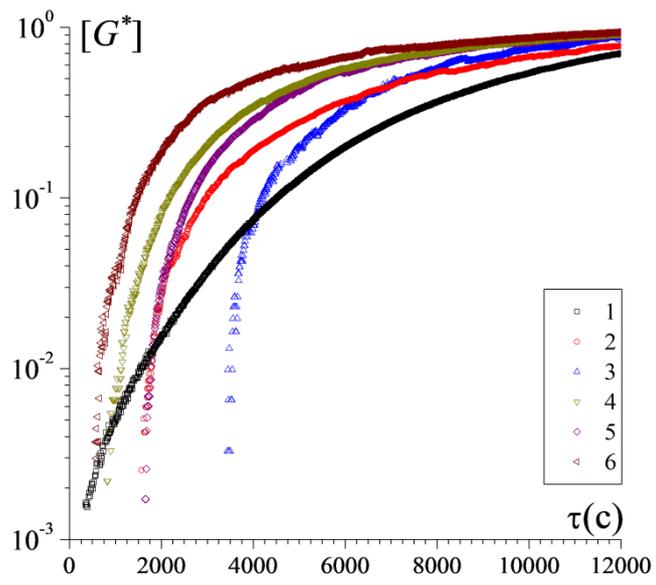


Рисунок 1. Воронько

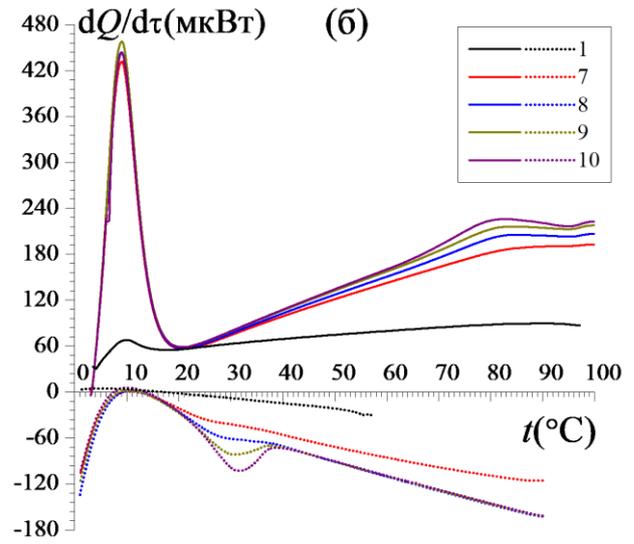
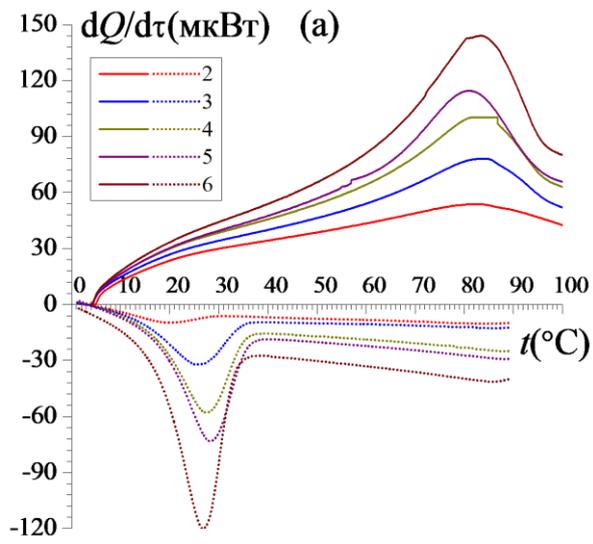


Рисунок 2. Воронько

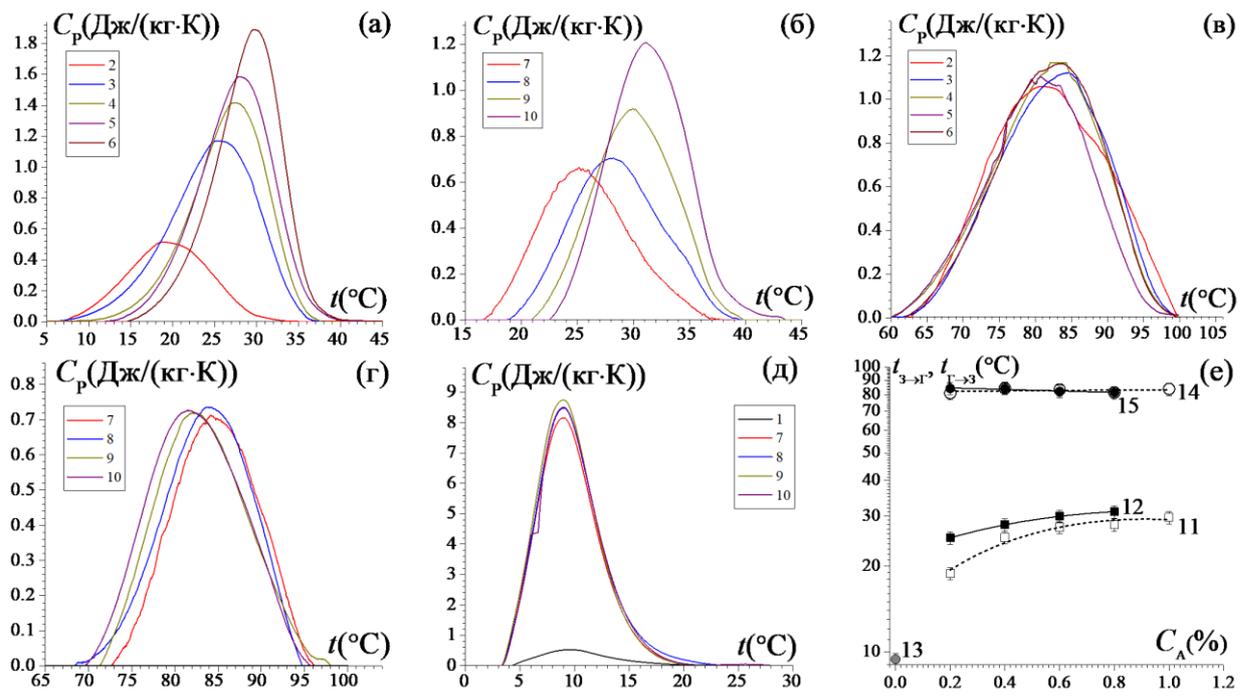


Рисунок 3. Воронько

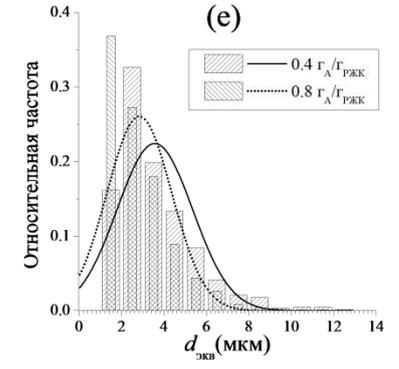
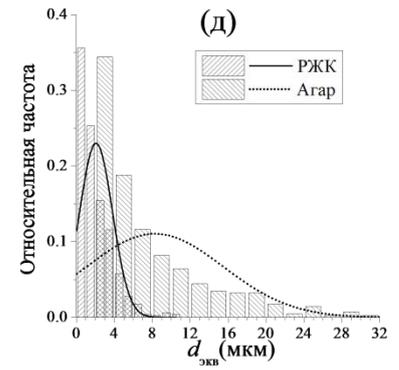
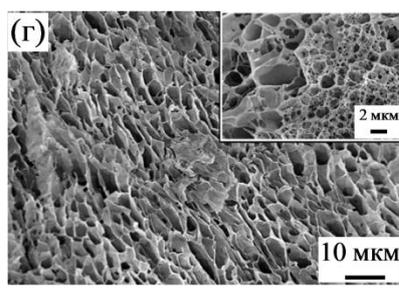
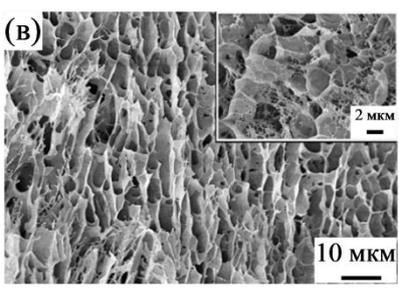
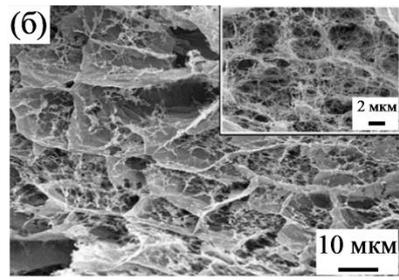
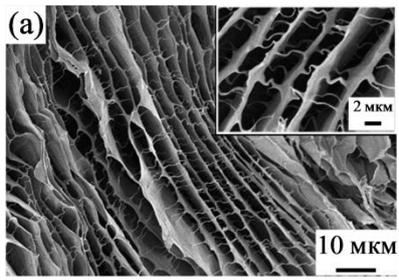


Рисунок 4. Воронько

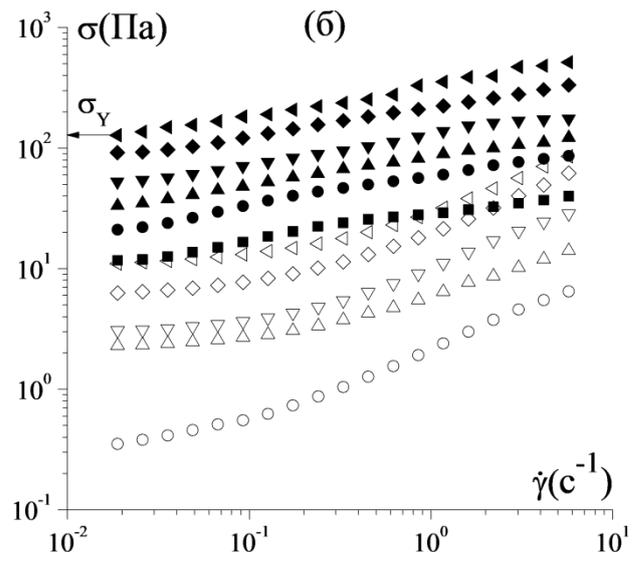
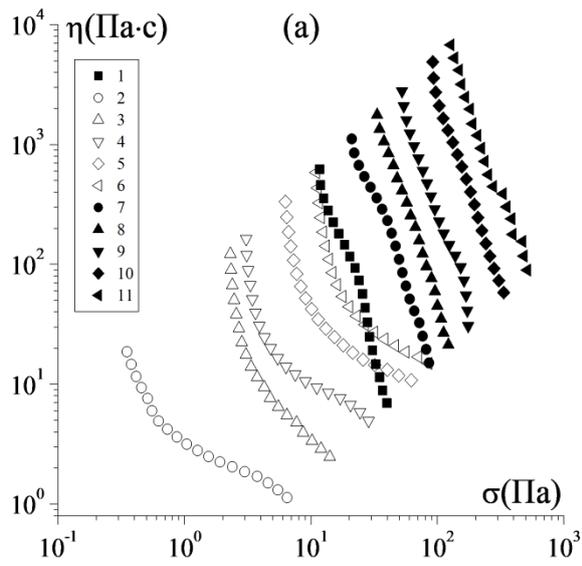


Рисунок 5. Воронько

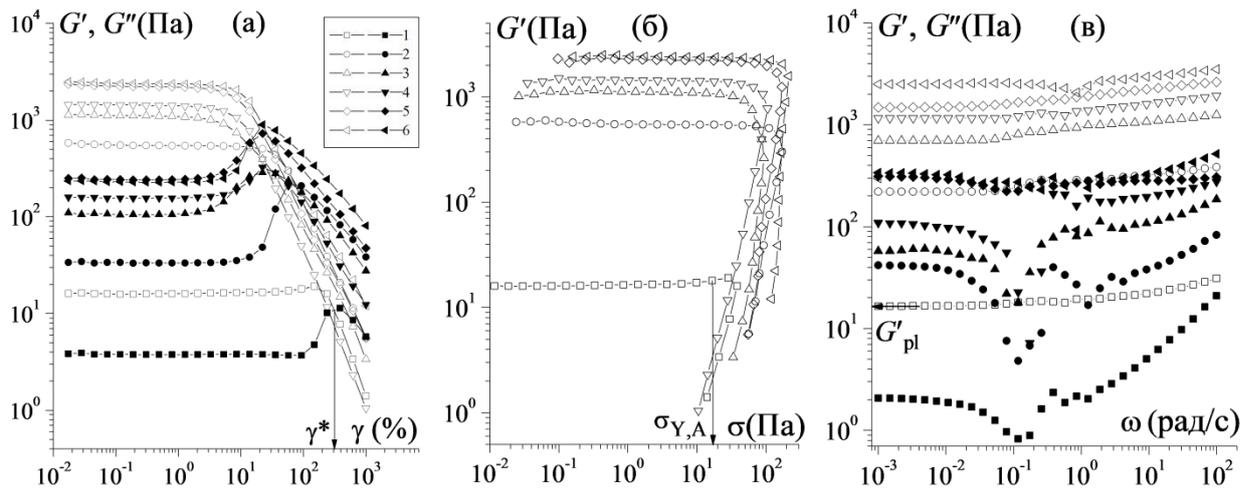


Рисунок 6. Воронько

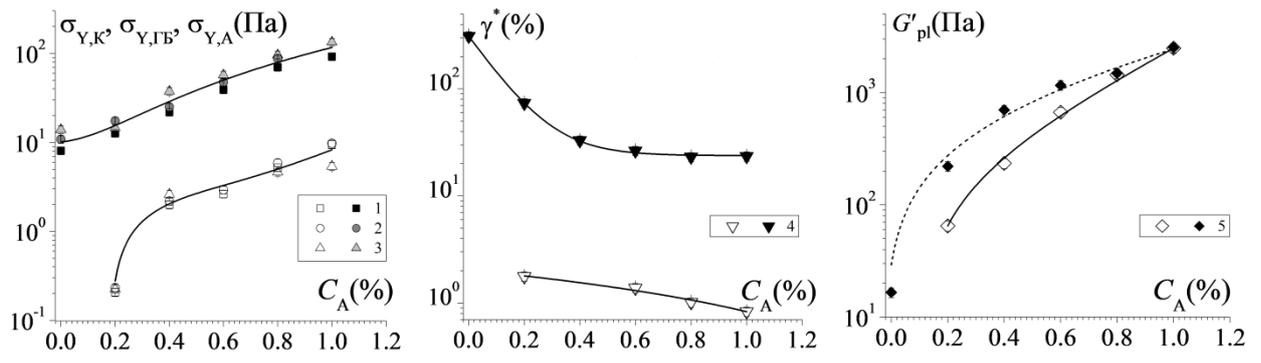


Рисунок 7. Воронько

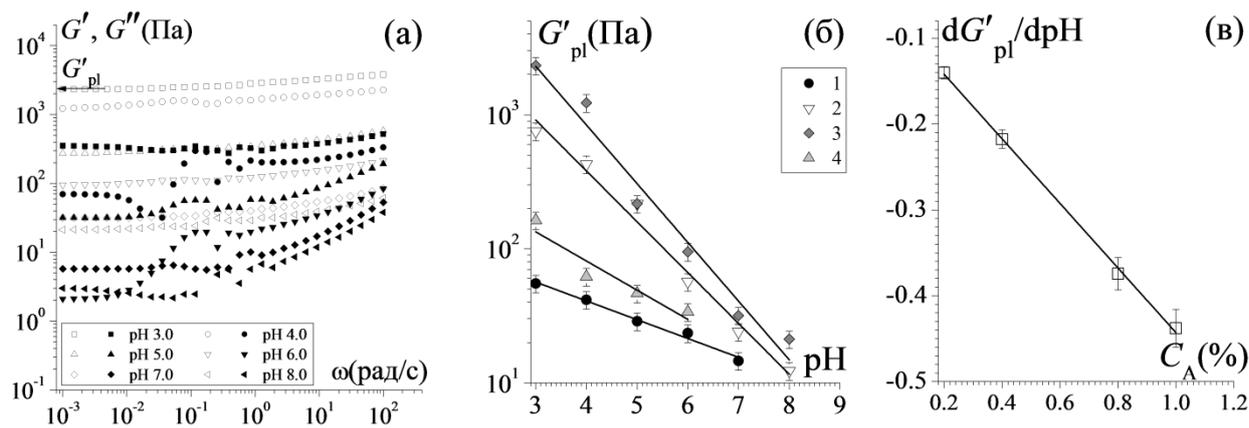


Рисунок 8. Воронько

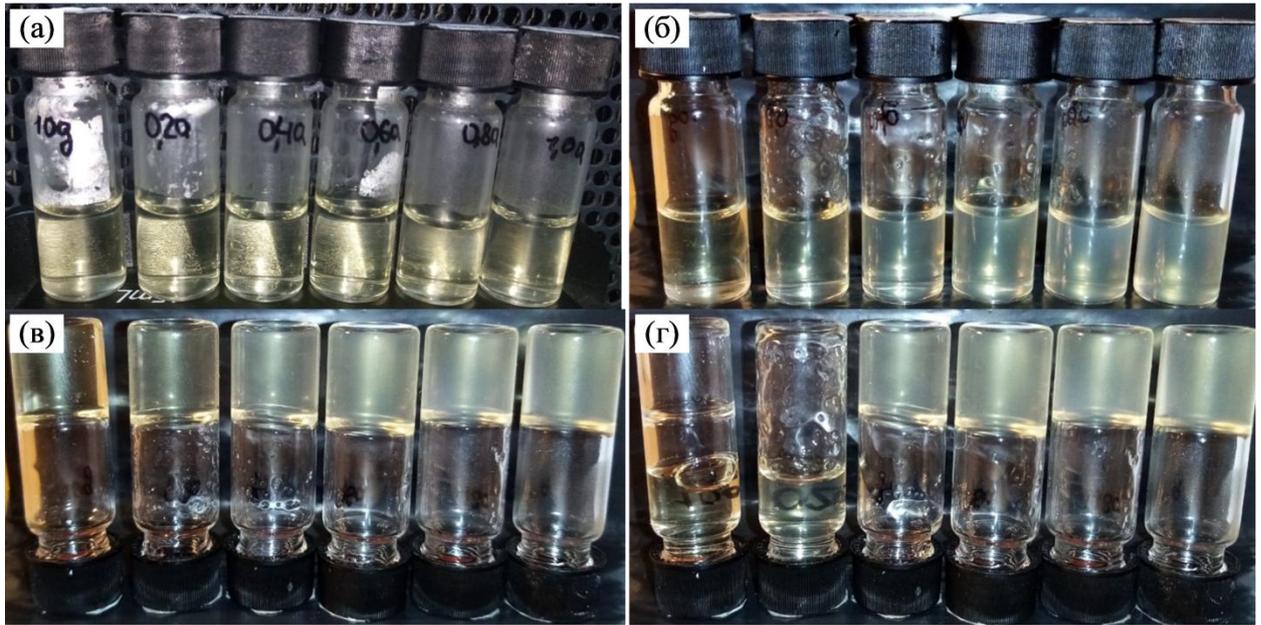


Рисунок 9. Воронько

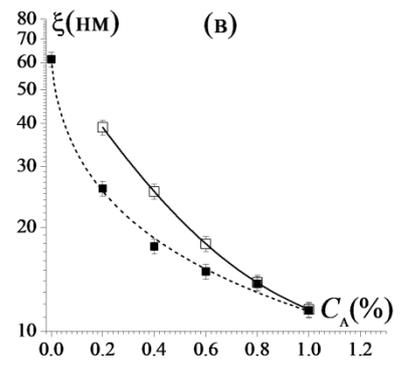
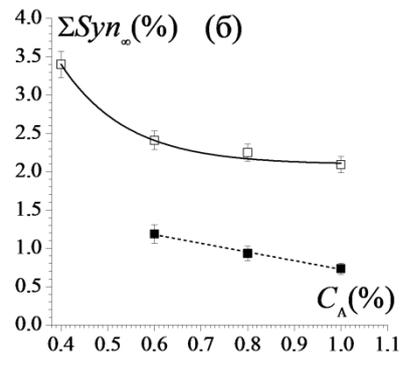
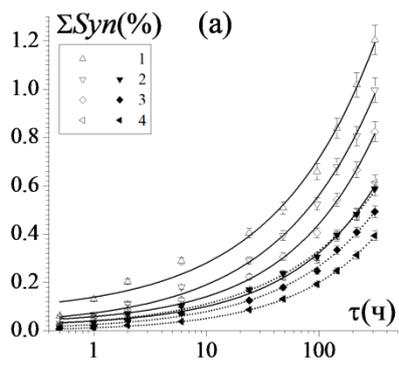


Рисунок 10. Воронько