

УДК 635.89:66.061.3:532.135

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РАСТВОРОВ ХИТИН-ГЛЮКАНОВОГО КОМПЛЕКСА ИЗ ПЛОДОВЫХ ТЕЛ *ARMILLARIA MELLEAE* В УКСУСНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТАХ

© Д.В. Минаков^{1*}, Д.В. Чащиллов², А.А. Минакова¹, В.И. Маркин¹

¹ Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 (Россия), e-mail: MinakovD-1990@yandex.ru

² Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия), e-mail: dmitry.chashchilov@mail.ru

Статья посвящена сравнительному исследованию реологических свойств хитин-глиюканового комплекса в водных растворах уксусной и соляной кислот. Образец ХГК выделен из плодовых тел опенка осеннего *Armillaria melleae*, полученного биотехнологическим способом из легковозобновляемого растительного сырья. Методом ротационной вискозиметрии исследовано течение растворов хитин-глиюканового комплекса концентрацией 1, 3, 5 % (масс.) в уксусной кислоте в диапазоне от 10 до 1000 с⁻¹ при температуре от 20°C до 50°C. Также использованы аналогичные данные для растворов хитин-глиюканового комплекса концентрацией 1, 5, 10 % (масс.) в соляной кислоте. Определены величины реологических коэффициентов уравнения Оствальда для этих растворов. Установлены явления неньютоновской аномалии вязкости. Высокая вязкость растворов может быть обусловлена присутствием внутренней надмолекулярной структуры в растворах хитин-глиюканового комплекса. Показан преимущественно псевдопластичный характер реологического поведения изученных растворов. Индекс течения при этом варьируется в пределах от 0,01 до 0,47 для растворов хитин-глиюканового комплекса в уксусной кислоте и от 0,18 до 0,79 в растворах соляной кислоты. Псевдопластичный механизм течения таких растворов может быть объяснен разрушением внутренней структуры раствора при росте сдвиговых нагрузок. Также выявлен дилатантный характер течения растворов ХГК в уксусной кислоте при концентрации 1 % (масс.) при скорости сдвига от 10 до 100 с⁻¹. Индекс течения при этом составляет от 1,28 до 1,57. Дилатантный характер течения может быть обусловлен преобладанием процессов образования новой внутренней структуры в растворе над разрушением существующей в растворе структуры при низкой концентрации хитин-глиюканового комплекса. Влияние температуры на реологическое поведение растворов сильно искажено влиянием прочих факторов.

Ключевые слова: ротационная вискозиметрия, степенной закон течения Оствальда, индекс течения, псевдопластичность, дилатанция.

Исследование выполнено в рамках госзадания на тему «Фундаментальные основы создания интегрированной технологии переработки легковозобновляемого непищевого растительного сырья в востребованные экономикой РФ продукты», № госрегистрации 121061500030-3.

Введение

Минаков Денис Викторович – кандидат биологических наук, доцент кафедры органической химии, e-mail: MinakovD-1990@yandex.ru

Чащиллов Дмитрий Викторович – кандидат технических наук, ведущий инженер лаборатории «Материаловедение минерального сырья», e-mail: dmitry.chashchilov@mail.ru

Минакова Анастасия Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, e-mail: nastya.sinitsyna.1994@mail.ru

Маркин Вадим Иванович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, e-mail: markin@chemwood.asu.ru

В мире активно развивается использование природного сырья, характеризующегося высокой воспроизводимостью и устойчивостью сырьевой базы. Также динамично ведется исследование различных биокomпозиционных материалов.

Хитин представляет собой азотсодержащий природный полисахарид. По объему синтеза в природе хитин занимает второе место, после целлюлозы [1]. Звенья N-ацетил-D-глиукозамина связаны

* Автор, с которым следует вести переписку.

через β -(1, 4)-связь, формируя линейные макромолекулы хитина. Нативный хитин на надмолекулярном уровне организован в виде наночастиц. В наночастице хитина периодически чередуются кристаллические и аморфные участки макромолекул полисахарида. По сравнению с другими биополимерами хитин имеет сравнительно высокую кристалличность и поэтому малорастворим в воде и водных растворах кислот и щелочей. В природе хитин является компонентом клеточной стенки грибов, некоторых бактерий и дрожжей [1]. В клеточных стенках хитин, являясь структурным компонентом, выполняет функцию силового армирующего элемента. В клеточной стенке грибов хитин находится вместе с β -(1, 3)- и β -(1, 6)-глюканами [2]. При этом карбонильная группа хитина и атом С-4 β -1, 3-глюкана [2] в ряде случаев, ковалентно связаны через β -(1, 4) связь. При выделении хитина из сырья трудно удалить эти связанные β -глюканы. Хитин с β -глюканами образует, таким образом, хитин-глюкановый комплекс (ХГК) – биоконпозиционный материал природного происхождения. При этом ХГК сочетает свойства глюкана и хитина, являясь биосовместимым материалом и обладая комплексом антибактериальных и антиоксидантных свойств [3]. Композиция из хитина и глюканов может быть использована для создания перспективных наноматериалов на их основе [4].

Например, согласно [5], выход хитина из сухой биомассы *Armillaria mellea* составляет 11,1%, а выход глюканов – 16,8% от массы хитинов. Известно, например, что увеличение содержания глюканов в ХГК, снижает вязкость растворов [6]. Особенностью хитина из грибного сырья также является сравнительно невысокое содержание минеральных компонентов [7]. Еще одним свойством грибного хитина является присутствие сравнительно небольшого количества хитозана. Его содержание для плодовых тел базидиомицетов составляет около одного процента [5]. Хитозан легко растворяется в слабых растворах кислот.

Одним из наиболее удобных способов использования ХГК является приготовление растворов [8] и формирование из них пленок. Хитин, например, может растворяться в водных растворителях (минеральные кислоты, водные растворы неорганических солей или щелочей), а также в неводных системах растворителей (LiCl-диметилацетамид, CaCl₂·2H₂O-метанол, ионные жидкости, глубокие эвтектические растворители, протонные органические растворители) [9, 10]. Пленки могут быть использованы как покрытия на подложке или как самостоятельные мембраны [11]. Растворы ХГК применимы в качестве упаковки пищевых продуктов – как покрытия, наносимые на поверхность. Также они используются как средства защиты растений или их семян [1]. Пленки применимы в качестве материалов для заживления ран [12]. Растворы на основе хитиновых материалов используют, например, для пропитки армирующего наполнителя, при получении полимерных композиционных материалов [13]. Вязкость растворов может быть снижена увеличением длительности обработки полупродуктов [14]. Та или иная возможность использования растворов ХГК определяется их вязкостными свойствами. Для производства важна стабильность реологических свойств жидких сред при хранении [15].

Проблемой является ограниченность данных о реологическом поведении растворов ХГК, извлеченного из грибного сырья. Актуальность работы заключается в необходимости понимания особенных свойств хитин-глюкановых биоконпозиционных материалов.

Цель исследования – установление характера реологического поведения растворов ХГК в уксусной и соляной кислотах.

Задачи исследования: экспериментальное определение величин сдвиговой вязкости растворов ХГК различной концентрации и при различной температуре в уксусной кислоте; установление характера аномалии неньютоновского поведения испытуемых растворов; сравнение реологического поведения растворов ХГК в уксусной и соляной кислотах.

Экспериментальная часть

Приготовление растворов ХГК. Готовили растворы ХГК с концентрацией 1, 3, 5 % (масс.) в уксусной кислоте. Для получения растворов проводили растворение порошка ХГК (размер частиц 100–200 мкм) в 2% водном растворе уксусной кислоты. Образец ХГК помещали в стеклянный химический стакан и гомогенизировали в течение 10 мин при 4000 об/мин на гомогенизаторе HG-15D-Set-B Daihan (КНР) для получения однородной суспензии. Полученные образцы термостатировали при 50°C в течение 60 мин и снова гомогенизировали при тех же условиях.

Определение реологических характеристик проводили по методике, описанной в работе [16].

Результаты настоящих экспериментов, полученные методом ротационной вискозиметрии, а также результаты [16] математически обрабатывали для определения реологических коэффициентов [1717]. Считали, что кривые течения испытуемых растворов биополимера могут быть описаны степенным уравнением Оствальда [18]:

$$t = K \times g^m, \quad (1)$$

где τ – касательное напряжение сдвига, Па; K – коэффициент консистенции, Па \times с; γ – скорость сдвига, с $^{-1}$; m – индекс неньютоновского поведения или индекс течения, б/р.

Для аномально вязких жидкостей используют параметр эффективной, или кажущейся вязкости. Поэтому, аналогично, может быть представлено выражение для эффективной (кажущейся) вязкости $\mu_{эф}$, Па \times с.

$$m_{эф} = K \times g^{m-1}. \quad (2)$$

Для получения подобного описания для каждой из кривых течения, представленных в графическом виде, в координатах «скорость сдвига – напряжение», подбирали регрессионное уравнение вида (1) и определяли для него коэффициенты K и m .

Обсуждение результатов

Свойства водно-кислотных растворов ХГК во многом определяются степенью деацетилирования (СД), молекулярной массой (ММ) и полидисперсностью полимера, высокой жесткостью цепи, обусловленной β -(1,3)-, β -(1,4)- и β -(1,6) гликозидными связями, а также наличием свободных аминогрупп, способных либо протонироваться с образованием поликатиона, либо (наряду с гидроксильными группами) образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи, приводящие к возможному объединению макроцепей. Эти факторы определяют весьма сложное поведение макромолекул ХГК в растворе [19].

В настоящее время в литературных источниках представлено небольшое количество публикаций, посвященных исследованию реологических свойств растворов ХГК из высших грибов. В основном это информация о реологических свойствах разбавленных и концентрированных растворов хитозана, полученного из ракообразных. В связи с тем, что ХГК, как и хитозан, могут применяться в пищевой промышленности (защитное антибактериальное покрытие, загустители, стабилизаторы, сорбенты) [20, 21], медицине (ранозаживляющие пленки, гели, мази, носители лекарственных веществ) [22, 23], а также в качестве армирующих компонентов в составе композиционных материалов [24], исследование реологических свойств водных растворов является важным показателем, описывающим технологичность создаваемого продукта.

На рисунках 1–3 приведены результаты исследований зависимости касательных напряжений и кажущейся вязкости от скорости сдвига при различных концентрациях раствора ХГК, в уксусной кислоте при температуре 20° С, а также – в соляной кислоте [16]. Точками показаны результаты экспериментов, линиями проведены аппроксимирующие зависимости. Графики приведены в двойных логарифмических координатах.

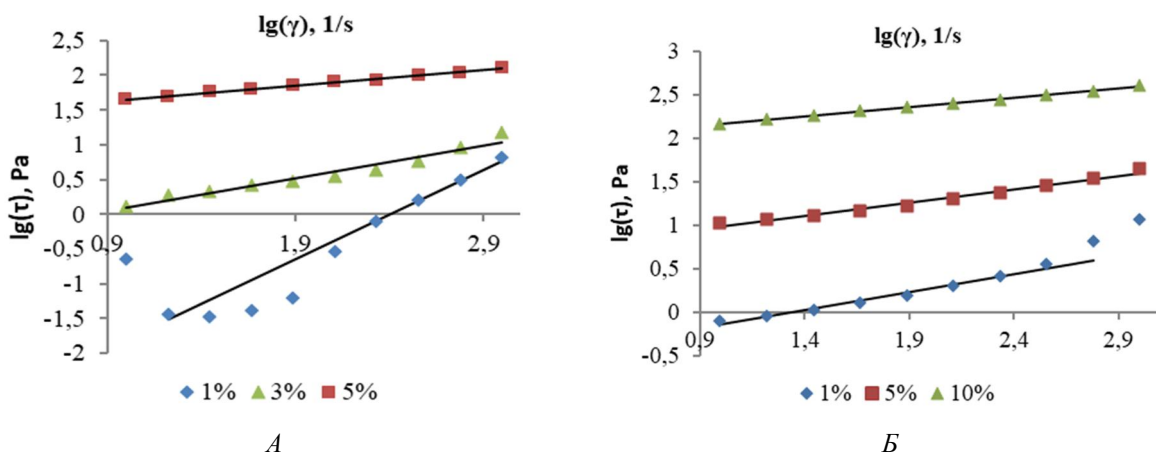


Рис. 1. Зависимость касательных напряжений от скорости сдвига растворов различной концентрации ХГК при температуре 20°С: А – в уксусной кислоте; Б – в соляной кислоте [16]

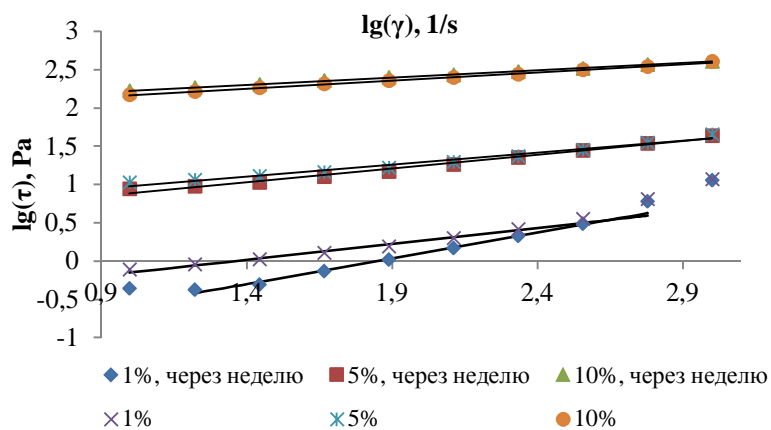
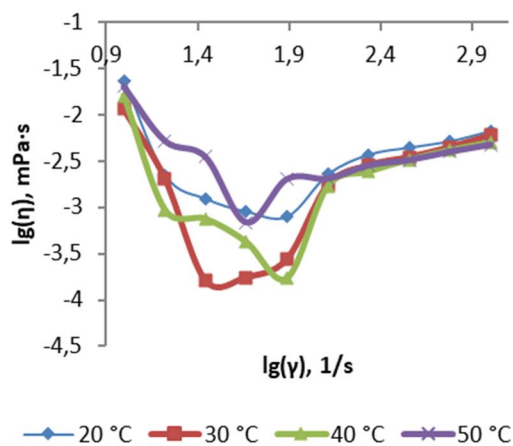
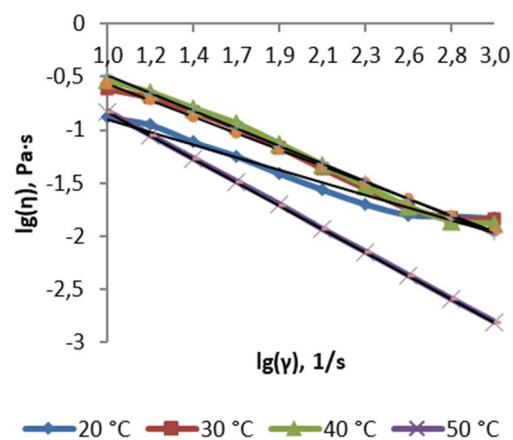


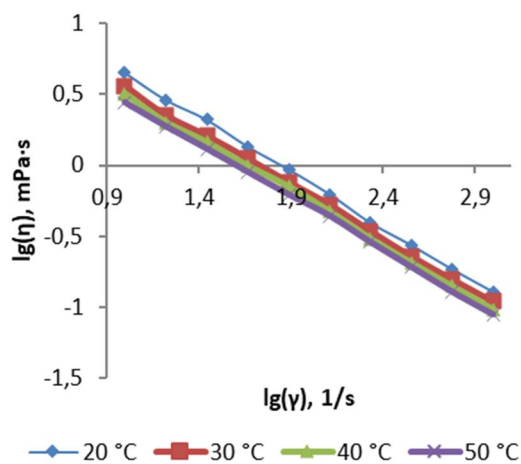
Рис. 2. Зависимость касательных напряжений от скорости сдвига растворов различной концентрации ХГК в соляной кислоте [16] при температуре 20 °С, свежеприготовленных и через 7 суток хранения



А



Б



В

Рис. 3. Зависимость кажущейся вязкости от скорости сдвига растворов различной концентрации ХГК в уксусной кислоте при различных температурах: А – 1%, Б – 3%, В – 5%.

Определение реологических характеристик растворов ХГК в уксусной и соляной кислотах. Полученные реологические коэффициенты K , m и квадрат коэффициента корреляции R^2 , для различных образцов растворов ХГК приведены в таблицах 1–3.

С учетом того, что кривые течения растворов ХГК при концентрации 1 % (масс.) в уксусной кислоте проявляли сильное отклонение от линейной закономерности (в логарифмических координатах), для обработки по уравнению (1) использовали только участки с кривой течения при скорости сдвига свыше 100 с^{-1} . При меньших скоростях сдвига наблюдалось сильное отклонение от линейной зависимости. Возможная причина этого эффекта будет пояснена чуть ниже.

Таблица 1. Реологические коэффициенты раствора ХГК в уксусной кислоте

Температура, °С	K , для растворов с концентрацией, %			m , для растворов с концентрацией, %			R^2 , для растворов с концентрацией, %		
	1	3	5	1	3	5	1	3	5
20	$8,44 \cdot 10^4$	0,427	27,10	1,278	0,469	0,221	0,9894	0,9538	0,9930
30	$1,17 \cdot 10^4$	1,334	19,93	1,574	0,307	0,246	0,9967	0,9171	0,9942
40	$1,38 \cdot 10^4$	1,790	17,91	1,528	0,256	0,245	0,9981	0,9157	0,9925
50	$3,95 \cdot 10^4$	1,434	15,59	1,360	0,012	0,255	0,9980	0,8336	0,9957

Таблица 2. Реологические коэффициенты свежеприготовленного раствора ХГК в соляной кислоте

Температура, °С	K , для растворов с концентрацией, %			m , для растворов с концентрацией, %			R^2 , для растворов с концентрацией, %		
	1	3	5	1	1	3	5	5	1
20	0,273	4,617	90,41	0,417	0,312	0,212	0,9836	0,9784	0,9981
30	0,459	4,229	90,14	0,324	0,297	0,184	0,9622	0,9712	0,9986
40	0,618	3,904	75,18	0,273	0,287	0,192	0,9786	0,9631	0,9949
50	0,759	3,586	50,32	0,247	0,282	0,179	0,9344	0,9679	0,9882

Таблица 3. Реологические коэффициенты раствора ХГК в соляной кислоте через 7 сут. хранения

Температура, °С	K , для растворов с концентрацией, %			m , для растворов с концентрацией, %			R^2 , для растворов с концентрацией, %		
	1	3	5	1	1	3	5	5	1
20	$5,88 \cdot 10^2$	3,380	106,68	0,668	0,357	0,193	0,9944	0,9852	0,9997
30	$2,47 \cdot 10^2$	3,844	98,76	0,786	0,317	0,182	0,9994	0,9756	0,9973
40	$2,57 \cdot 10^2$	3,643	83,97	0,774	0,309	0,179	0,9988	0,9801	0,9896
50	$2,78 \cdot 10^2$	3,686	68,28	0,722	0,298	0,188	0,9536	0,9896	0,9834

По данным таблиц 1–3 можно отметить, что во всех случаях индекс течения больше нуля и, соответственно, это указывает на неньютоновский характер течения растворов. Также видно, что с ростом концентрации в большинстве случаев понижается величина индекса течения. Из этого правила наблюдается два исключения. Во-первых, для раствора ХГК в уксусной кислоте, при температуре 50 °С, при изменении концентрации от 3 до 5 % (масс.) наблюдается рост индекса течения. Правда, этому росту предшествует сильное снижение индекса течения при изменении концентрации раствора от 1 до 3 % (масс.). При этом абсолютная величина индекса течения при концентрации 5 % (масс.) при температуре 50 °С сопоставима с величинами индексов течения при других, более низких температурах. Поэтому, скорее, в этом случае аномалией является сильное снижение индекса течения при концентрации 3 % (масс.). Во-вторых, это проявляется для свежеприготовленных растворов ХГК в соляной кислоте, при повышенных температурах от 40 до 50 °С. В этом случае, при повышении концентрации раствора от 1 до 5 % (масс.), наблюдается локальное повышение индекса течения. При дальнейшем повышении концентрации раствора до 10 % (масс.), индекс течения понижается. Причиной обеих указанных аномалий может являться специфическое поведение растворов в таких условиях. В частности, для последнего случая можно отметить, что практически во всем диапазоне скоростей сдвига касательное напряжение сдвига практически постоянно. То есть в соответствии с формой уравнений (1) и (2), рост кажущейся вязкости практически полностью нивелируется ростом скорости сдвига.

В отношении срока хранения раствора можно отметить следующее. Из литературы известно, что в слабой уксусной кислоте растворы хитозана сохраняют свои реологические свойства, без существенных изменений, вплоть до 16 сут. хранения [25, 26]. Выдержанные в течение одной недели растворы ХГК (в соляной кислоте) проявляют более крутое падение индекса течения с ростом концентрации раствора, чем свежеприготовленные. При этом для выдержанных растворов большие значения по абсолютной величине проявляют растворы при концентрации 1 % (масс.). При концентрациях 5 и 10 % (масс.) величины индексов течения как свежеприготовленных растворов, так и выдержанных в течение одной недели растворов находятся на сопоставимых друг с другом значениях. Кроме того, для выдержанных растворов не наблюдается аномального повышения индекса течения при концентрации 5 %, при температурах 40 и 50 °С, о чем было сказано выше.

При сравнении кислот, образующих раствор, можно отметить, что растворы в уксусной кислоте имеют более высокие индексы течения при концентрации 1 %. При этом можно отметить меньшие по величине индексы течения при концентрации раствора 5 %, для раствора ХГК в уксусной кислоте. Это значит,

что для растворов в уксусной кислоте увеличение концентрации слабее влияет на увеличение кажущейся вязкости раствора, чем для аналогичных растворов в соляной кислоте.

Что касается влияния температуры, то, как правило, повышение температуры при неизменной концентрации раствора, приводит к уменьшению индекса течения. Из этого правила также есть исключение – для растворов ХГК в уксусной кислоте при концентрации 5 % рост температуры приводит к росту индекса течения.

Также, как видно из данных таблиц 1–3, для всех случаев температур, концентраций раствора и сроков хранения, кроме растворов в уксусной кислоте при концентрации 1 % (масс.), величина индекса течения варьируется в диапазоне от 0,012 до 0,786 и при этом всегда менее единицы. Как хорошо известно, это условие соответствует эффекту псевдопластичности. Таким образом, все варианты раствора ХГК в соляной кислоте и растворы ХГК в уксусной кислоте, при концентрации не менее трех процентов, являются псевдопластичными жидкостями.

Для таких жидкостей, как следует из кривых течения и уравнения (2), эффективная вязкость снижается с ростом скорости сдвига. Причина в следующем. В подобных растворах, вследствие термодинамического сродства полисахаридов – хитина и β -глюканов, имеющих гидроксильные группы, могут образовываться водородные связи. Таким образом, наблюдается структурообразование между макромолекулами хитина и β -глюканов в потоке раствора биополимера. Этим обуславливается сравнительно высокая вязкость растворов при низких скоростях сдвига. Подобное явление наблюдалось и для растворов хитозана [27].

Однако эти образующиеся связи являются очень слабыми. При приложении внешней механической нагрузки (сдвиг в зазоре системы «ротор-цилиндр» вискозиметра) происходит частичный разрыв этих связей и, соответственно, наблюдается частичное разрушение подобной структуры. При увеличении скорости сдвига (увеличении подведенной механической энергии) степень разрушения этой структуры также возрастает. На кривых течения при этом наблюдается рост касательного напряжения сдвига с ростом скорости сдвига. Однако, скорость сдвига возрастает гораздо быстрее, чем происходит рост касательного напряжения сдвига. Соответственно, наблюдается снижение величины эффективной (кажущейся) вязкости.

Корректнее сказать, что параллельно происходят два взаимно противоположных процесса. Происходит как разрушение существующей внутренней структуры, так и образование новой внутренней структуры раствора биополимера, инициированное механическим воздействием. Однако скорость разрушения структуры по своей величине, очевидно, превышает скорость нового структурообразования. В итоге наблюдается постепенное разрушение существующей структуры, и кажущаяся вязкость раствора биополимера снижается.

Для растворов ХГК в уксусной кислоте при концентрации 1 % (масс.) во всем изученном температурном диапазоне величины индекса течения варьируются в диапазоне от 1,28 до 1,58, т.е. всегда больше единицы. Такое явление известно, как дилатансия. Соответственно, подобные растворы являются дилатантными жидкостями. На кривых течения можно отметить, что касательное напряжение также возрастает с ростом скорости сдвига, однако рост касательного напряжения опережает соответствующий рост скорости сдвига.

Механизм этого явления может быть следующий. Как было отмечено выше, в растворе гидрофильных полимеров в присутствии молекул воды конкурируют два процесса, связанные с разрушением прежней структуры и созданием новой структуры [25]. Очевидно, при сравнительно низкой концентрации биополимеров условия роста скорости сдвига свыше 100 с^{-1} благоприятствуют структурообразованию. То есть скорость образования новой структуры опережает по величине скорость разрушения прежней структуры. В результате при увеличении скорости сдвига кажущаяся вязкость возрастает.

Еще одним обстоятельством, способствующим подобному эффекту, является то, что при предыдущих опытах, проведенных непосредственно перед описываемыми, при скорости сдвига до 100 с^{-1} наблюдались крайне низкие значения касательного напряжения и кажущейся вязкости соответственно. Это может быть обусловлено тем, что в таких условиях преимущественно преобладал механизм разрушения структуры, приведший к ее сильной дезинтеграции. И, таким образом, на фоне прежде произведенных разрушений при последующем увеличении скорости сдвига этот процесс сильно ослабевает. Поэтому преобладает процесс структурообразования, инициированный механическим воздействием. В итоге наблюдается рост кажущейся вязкости с ростом скорости сдвига свыше 100 с^{-1} .

Еще одним следствием проявления предложенного механизма является крайне низкое значение величины кажущейся вязкости, наблюдаемое при скорости сдвига свыше 10 с^{-1} , но ниже 100 с^{-1} . Как было изло-

жено выше, в этих условиях могло произойти практически полное разрушение внутренней структуры раствора, созданной прежде вследствие образования водородных связей. Концентрация раствора биополимера мала и составляет 1 % (масс.), значит, макромолекулы растворенных биополимеров зачастую могут быть обособлены друг от друга.

В условиях действия направленной скорости сдвига, очевидно, происходит ориентирование макромолекул вдоль линий тока жидкой фазы раствора. Таким образом, расположение макромолекул является упорядоченным в потоке жидкости. Поток жидкости является ламинарным, соседние слои не перемешиваются друг с другом. Этому также способствуют ориентированные в потоке макромолекулы полимера или их агрегаты. Подобное движение является устойчивым, по крайней мере в диапазоне указанных скоростей сдвига. Это проявляется внешне в аномально низком снижении кажущейся вязкости раствора. Такое явление известно как эффект Томса, который проявляется для низкоконцентрированных растворов полимеров и волокнистых суспензий. Ориентированные элементы в потоке жидкости способствуют гашению турбулентных микровихрей. При этом сильно снижается внутреннее сопротивление течению жидкости. Очевидно, характерный масштаб микротурбулентности в жидкости не превышает значительно характерный масштаб (длину) макромолекул или их агрегатов.

При дальнейшем росте скорости сдвига, вследствие роста внутренней энергии потока, усиливается действие возмущений потока. Характерный масштаб турбулентных микровихрей начинает существенно превышать масштаб макромолекул или их агрегатов. Последние перестают выполнять функцию стабилизации струйных линий тока жидкости. Происходит нарушение струйности ламинарного течения, поток сильно возмущается и переходит к сильной турбулентности. Это приводит к росту внутреннего трения в жидкости и к росту сопротивления движению. Вихревые возмущения потока изотропны, что нарушает устойчивое направленное движение макромолекул или их агрегатов. Последние начинают сталкиваться друг с другом, образуя более крупные агрегаты. Также при столкновениях выше вероятность образования новых водородных связей, делающих такой агрегат более устойчивым. Таким образом, формируется новая внутренняя структура, приводящая к росту внутреннего трения в растворе, росту касательных напряжений сдвига, и наконец, к росту кажущейся вязкости раствора.

В отношении второй реологической характеристики можно отметить, по данным таблиц 1–3, рост концентрации раствора сопровождается сильным ростом коэффициента консистенции. То есть более концентрированные растворы имеют более высокую кажущуюся вязкость. Выдержанные растворы ХГК в соляной кислоте имеют более высокие значения коэффициента консистенции при высокой концентрации (10 %) и меньшие значения при концентрациях 1 % и 5 %, чем свежеприготовленные растворы. Растворы в уксусной кислоте имеют меньшие значения коэффициента консистенции при концентрации 1 % и большие значения при концентрации 5 %, чем аналогичные растворы ХГК в соляной кислоте. Также в большинстве случаев рост температуры раствора сопровождается снижением коэффициента консистенции.

Также можно отметить очень высокие значения квадрата коэффициента корреляции R^2 , также приведенные в таблицах 1-3, за рядом исключений, на уровне не менее 0,96. Это говорит об удачной форме регрессионной зависимости – степенном уравнении типа (1) и высокой степени корреляции между анализируемыми факторами.

Заключение

Экспериментально, методом ротационной вискозиметрии, в диапазоне от 10 с^{-1} до 1000 с^{-1} , при температуре от 20 до $50 \text{ }^\circ\text{C}$, в разбавленных растворах уксусной кислоты получены кривые течения растворов ХГК, выделенного из грибного сырья, при концентрации от 1 до 5 % (масс.). Эти растворы при течении демонстрируют явную аномалию вязкости в изученном диапазоне скоростей сдвига, концентраций и температур и являются неньютоновскими жидкостями. Проведено сравнение реологических характеристик растворов ХГК в уксусной и соляной кислотах. Показано, что реологическое поведение может быть описано степенным законом Оствальда. Определены реологические характеристики – коэффициенты консистенции и индексы течения растворов ХГК при различных температурах и концентрациях. По характеру аномалии в большинстве случаев индекс течения не превышает единицы и проявляются свойства псевдопластичных жидкостей. С ростом скорости сдвига кажущаяся вязкость растворов сильно снижается.

Для растворов ХГК в уксусной кислоте при концентрации 1 % и при скорости сдвига свыше 100 с^{-1} проявляется иной характер течения. Индекс течения в этом случае превышает единицу, что указывает на

дилатантное поведение растворов. Проявляется это в увеличении кажущейся вязкости при росте скорости сдвига. Предположен механизм подобного явления – преобладание процесса структурообразования над процессом структуроразрушения при высоких скоростях сдвига.

Отмечена специфическая аномалия вязкости для растворов ХГК в уксусной кислоте при концентрации 1 %. В диапазоне от 10 до 100 с⁻¹ вязкость сильно снижается и в данном диапазоне слабо меняется с ростом скорости сдвига. Предположено проявление эффекта Томса для данного случая. Косвенным следствием этого эффекта является дилатансия этих же растворов при более высоких скоростях сдвига.

Растворы ХГК в уксусной кислоте имеют более высокую вязкость, чем аналогичные по концентрации растворы ХГК в соляной кислоте. С ростом температуры вязкость всех растворов снижается. Влияние температуры на реологические характеристики всех изученных растворов ХГК сильно искажено влиянием других факторов. Время хранения раствора ХГК в соляной кислоте приводит к более сильному выражению аномалии вязкости, индекс течения сильнее варьирует от концентрации раствора. Наиболее заметно снижается кажущаяся вязкость растворов при концентрации 1 % (масс.).

Проведенные исследования позволяют рекомендовать к использованию растворы ХГК из высших грибов для мокрого формования пленок и мембран путем полива на подложку. Для растворов в соляной кислоте допустимы концентрации до 10 % (масс.), для растворов в уксусной кислоте – до 5 % (масс.). Предпочтительно использование более высоких концентраций, поскольку это уменьшает время на удаление влаги при сушке отформованных пленок и снижает потери растворителя. Температура для формования желативно повышенная, по сравнению с комнатной, в диапазоне от 40 до 50 °С, для снижения вязкости растворов. Время хранения приготовленных растворов сроком до одной недели не приводит к существенному ухудшению подвижности и технологичности растворов ХГК.

Полученное математическое описание реологического поведения растворов может быть использовано для определения расчетного значения вязкости при проведении различных процессов – перемешивания, фильтрования, перекачивания, формования при приготовлении и использовании растворов ХГК. Результаты описания могут быть применены для растворов ХГК из высших грибов в уксусной кислоте (концентрацией свыше 1 до 5 %) и в соляной (концентрацией от 1 до 10 %) при температуре от 20 до 50 °С, при скорости сдвига от 10 до 1000 с⁻¹ (для 1 % растворов ХГК в соляной кислоте – от 10 до 400 с⁻¹), а для растворов ХГК концентрацией 1 % в уксусной кислоте при тех же температурах – от 100 до 1000 с⁻¹.

Список литературы

1. Muzzarelli R.A.A., Boudrant J., Meyer D., Manno N., Demarchis M., Paoletti M.G. Current views on fungal chitin/chitosan, human chitinases, food preservation, glucans, pectins and inulin: A tribute to Henri Braconnot, precursor of the carbohydrate polymers science, on the chitin bicentennial // *Carbohydrate Polymer*. 2012. Vol. 87, no. 2. Pp. 995–1012. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.09.063.
2. Neux L., Brugnerotto J., Desbrière, J., Versal, M. F., Rinaud M. Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan // *Biomacromolecules*. 2000. Vol. 1 (4). Pp. 746–751. DOI: 10.1021/bm000070y.
3. Ившин В.П., Артамонова С.Д., Ившина Т.Н., Шарнина Ф.Ф. Методы выделения хитин-глюканового комплекса из нативной биомассы высших грибов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2007. Т. 49, №12. С. 2215–2222. EDN: IBMOIV.
4. Nawawi W.M.F.B.W., Jones M., Richard J. Murphy R.J., Lee K.-Y., Kontturi E., Bismarck A. Nanomaterials Derived from Fungal Sources Is It the New Hype? // *Biomacromolecules*. 2020. Vol. 21 (1). Pp. 30–55. DOI: 10.1021/acs-biomac.9b01141.
5. Di Mario F., Rapana P., Tomati U., Galli E. Chitin and chitosan from Basidiomycetes // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2008. Vol. 43, no. 1. Pp. 8–12. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2007.10.005.
6. Zhang M., Zhao K., Zhang K., Wang W., Xing J., Li Y. Influence of glucan on physicochemical and rheology properties of chitin nanofibers prepared from Shiitake stipes // *Carbohydr. Polym.* 2022. Vol. 294. 119762. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119762.
7. Ившина Т.Н., Артамонова С.Д., Ившин В.П., Шарнина Ф.Ф. Выделение хитин-глюканового комплекса из плодовых тел шляпочных грибов // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2009. Т. 45, №3. С. 348–353. EDN: KAVSIH.
8. Сливкин А.И., Беленова А.С., Шаталов Г.В., Кузнецов В.А., Сливкин Д.А., Фирсова Л.И. Изучение свойств растворов хитозана // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2014. №1. С. 134–137. EDN: SBNFED.
9. Zhong Y., Cai J., Zhang L.N. A Review of Chitin Solvents and Their Dissolution Mechanisms // *Chin. J. Polym. Sci.* 2020. Vol. 38. Pp. 1047–1060. DOI: 10.1007/s10118-020-2459-x.

10. Roy J.C., Salaün F., Giraud S., Ferri A., Chen G., Guan J. Solubility of Chitin: Solvents, Solution Behaviors and Their Related Mechanisms // In Tech. 2017. DOI: 10.5772/intechopen.71385.
11. Апрятина К.В., Храмова Е.М., Сивохин А.П., Смирнова Л.А. Вязкостные свойства умеренно-концентрированных растворов хитозана // Известия Уфимского научного центра РАН. 2016. №3-1. С. 12-15. EDN: WJUOCH.
12. Малкин А.Я. Растворы и расплавы полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2009. Т. 51, №1. С. 21–36. EDN: IVSKLO.
13. Rath A., Grisin B., Pallicity T.D., Glaser L., Guhathakurta J., Oehlsen N., Simon S., Carosella S., Middendorf P., Stegbauer L. Fabrication of chitosan-flax composites with differing molecular weights and its effect on mechanical properties // Composites Science and Technology. 2023. Vol. 235. 10995. DOI: 10.1016/j.compscitech.2023.109952.
14. Sampath L., Ngasotter S., Layana P., Balange A.K., Nayak B.B., Xavier K.A.M. Effect of chemical treatment duration on physicochemical, rheological, and functional properties of colloidal chitin // Food Hydrocoll. Health. 2022. Vol. 2. 100091. DOI: 10.1016/j.fhfh.2022.100091.
15. Сакошев З.Г., Блазнов А.Н. Исследование реологических и физико-механических свойств эпоксидных систем с отвердителями разной природы // Пластические массы. 2022. № 9-10. С. 7–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-7-9. EDN WCCCKGN.
16. Минаков Д.В., Минакова А.А., Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Тихонов С.Л., Егорова Е.Ю. Выделение, структура и физико-химические свойства хитин-глюкановых комплексов высших грибов // Химия растительного сырья. 2023. №1. С. 313–322. DOI: 10.14258/jcprn.20230112519.
17. Пухначев В.В., Фроловская О.А., Петрова А.Г. Растворы полимеров и их математические модели // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2020. №2. С. 84–93. DOI: 10.18522/1026-2237-2020-2-84-93. EDN: KJNJFV.
18. Evageliou V. Shear and extensional rheology of selected polysaccharides // Int. J. Food Sci. Technol. 2020. Vol. 55. Pp. 1853–1861. DOI: 10.1111/ijfs.14545.
19. Shipovskaya A.B., Abramov A.Y., Pyshnograï G.V., Aziz A.J.H.N. Rheological Properties of Aqueous Acid Solutions of Chitosan: Experiment and Calculations of the Viscometric Functions on the Basis of a Mesoscopic Model // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2016. Vol. 89(3), Pp. 642–651. DOI: 10.1007/s10891-016-1422-8.
20. Liao J., Hou B., Huang H. Preparation, Properties and Drug Controlled Release of Chitin-Based Hydrogels: An Updated Review // Carbohydr. Polym. 2022. Vol. 283. Pp. 119–177. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119177.
21. Araújo D., Ferreira I.C., Torres C.A., Neves L., Freitas F. Chitinous Polymers: Extraction from Fungal Sources, Characterization and Processing towards Value-added Applications // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2020. Vol. 95. Pp. 1277–1289. DOI: 10.1002/jctb.6325.
22. Araújo D., Rodrigues T., Alves V.D., Freitas F. Chitin-Glucan Complex Hydrogels: Optimization of Gel Formation and Demonstration of Drug Loading and Release Ability // Polymers. 2022. Vol. 14. 785. DOI: 10.3390/polym14040785.
23. Pushpamalar J., Meganathan P., Tan H.L., Dahlan N.A., Ooi L.-T., Neerooa B.N.H.M., Essa R.Z., Shameli K., Teow S.-Y. Development of a Polysaccharide-Based Hydrogel Drug Delivery System (DDS): An Update // Gels. 2021. Vol. 7 (4). 153. DOI: 10.3390/gels7040153.
24. Nawawi W.M.F.W., Lee, K.-Y., Kontturi, E., Murphy, R., Bismarck, A. Chitin nanopaper from mushroom extract: natural composite of nanofibres and glucan from a single bio-based source // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2019. Vol. 7. Pp. 6492–6496. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00721.
25. Zhang M., Zhao K., Zhang K., Wang W., Xing J., Li Y. Influence of glucan on physicochemical and rheology properties of chitin nanofibers prepared from Shiitake stipes // Carbohydrate Polymers. 2022. Vol. 294. 119762. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119762.
26. Agnihotri S.A., Kulkarni V.D., Kulkarni, A.R. Aminabhavi, T.M. Degradation of chitosan and chemically modified chitosan by viscosity measurements // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol.102. Pp. 3255–3258. DOI: 10.1002/app.24663
27. Mucha M. Rheological characteristics of semi-dilute chitosan solutions // Macromol. Chem. Phys. 1997. Vol. 198. Pp. 471–484. DOI: 10.1002/macp.1997.021980220.

Поступила в редакцию 5 мая 2023 г.

После переработки 7 июля 2023 г.

Принята к публикации 21 июля 2023 г.

Для цитирования: Минаков Д.В., Чащилов Д.В., Минакова А.А., Маркин В.И. Сравнительное исследование реологического поведения растворов хитин-глюканового комплекса из плодовых тел *Armillaria Mellea* в уксусной и соляной кислотах // Химия растительного сырья. 2023. №3. С. 271–281. DOI: 10.14258/jcprn.20230312963.

Minakov D.V.^{1*}, Chashchilov D.V.², Minakova A.A.¹, Markin V.I.¹ COMPARATIVE STUDY OF THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF SOLUTIONS OF THE CHITIN-GLUCAN COMPLEX FROM THE FRUIT BODIES OF *ARMILLARIA MELLEA* IN ACETIC AND HYDROGENIC ACID

¹Altai State University, pr. Lenina, 61, Barnaul, 656049 (Russia), e-mail: MinakovD-1990@yandex.ru

²Institute of Problems of Chemical and Energy Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, st. Socialisticheskaya, 1, Biysk, 659322 (Russia), e-mail: dmitry.chashchilov@mail.ru

The article is devoted to the study of the rheological properties of the chitin-glucan complex (CGC) in aqueous solutions of hydrochloric and acetic acids. The CGC sample was isolated from the fruiting bodies of the *Armillaria mellea*, biotechnologically obtained from an easily renewable plant material. The flow of solutions of chitin-glucan complex with a concentration of 1, 5, 10% (wt.) in hydrochloric acid and 1, 3, 5% (wt.) in acetic acid was studied by the method of rotational viscometry in the range from 10 s⁻¹ to 1000 s⁻¹ at temperatures from 20°C to 50°C. The values of the rheological coefficients of the Ostwald equation are determined. The phenomena of non-Newtonian viscosity anomalies are established. The high viscosity of solutions may be due to the presence of an internal supramolecular structure in solutions of the chitin-glucan complex. The predominantly pseudoplastic nature of the rheological behavior of the studied solutions is shown. The flow index in this case varies from 0,18 to 0,79 for solutions of the chitin-glucan complex in hydrochloric acid and from 0,01 to 0,47 in solutions of acetic acid with a concentration of 3 to 5% (wt.). The pseudoplastic flow mechanism of such solutions can be explained by the destruction of the internal structure of the solution with an increase in shear loads. The dilatant nature of the flow of CGC solutions in acetic acid at a concentration of 1% (wt.) at a shear rate of 10 to 100 s⁻¹ was also revealed. The flow index in this case ranges from 1,28 to 1,57. The dilatant nature of the flow may be due to the predominance of the processes of formation of a new internal structure in solution over the destruction of the existing structure in solution at a low concentration of the chitin-glucan complex. The influence of temperature on the rheological behavior of solutions is strongly distorted by the influence of other factors.

Keywords: rotational viscometry, Ostwald's power law of flow, flow index, pseudoplasticity, dilatancy.

References

- Muzzarelli R.A.A., Boudrant J., Meyer D., Manno N., Demarchis M., Paoletti M.G. *Carbohydrate Polymer*, 2012, vol. 87, no. 2, pp. 995–1012. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.09.063.
- Heux L., Brugnerotto J., Desbrières J., Versal M. F., Rinaud M. *Biomacromolecules*, 2000, vol. 1 (4), pp. 746–751. DOI: 10.1021/bm000070y.
- Ivshin V.P., Artamonova S.D., Ivshina T.N., Sharnina F.F. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya B*, 2007, vol. 49, no. 12, pp. 2215–2222. EDN: IBMOIV. (in Russ.).
- Nawawi W.M.F.B.W., Jones M., Richard J. Murphy R.J., Lee K.-Y., Kontturi E., Bismarck A. *Biomacromolecules*, 2020, vol. 21 (1), pp. 30–55. DOI: 10.1021/acs.biomac.9b01141.
- Di Mario F., Rapana P., Tomati U., Galli E. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008, vol. 43, no. 1, pp. 8–12. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2007.10.005.
- Zhang M., Zhao K., Zhang K., Wang W., Xing J., Li Y. *Carbohydr. Polym.*, 2022, vol. 294. 119762. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119762.
- Ivshina T.N., Artamonova S.D., Ivshin V.P., Sharnina F.F. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*, 2009, vol. 45, no. 3, pp. 348–353. EDN: KAVSIH. (in Russ.).
- Slivkin A.I., Belenova A.S., Shatalov G.V., Kuznetsov V.A., Slivkin D.A., Firsova L.I. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2014, no. 1, pp. 134–137. EDN: SBNFED. (in Russ.).
- Zhong Y., Cai J., Zhang L.N. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2020, vol. 38, pp. 1047–1060. DOI: 10.1007/s10118-020-2459-x.
- Roy J.C., Salaün F., Giraud S., Ferri A., Chen G., Guan J. *In Tech.*, 2017. DOI: 10.5772/intechopen.71385.
- Apryatina K.V., Khrantsova Ye.M., Sivokhin A.P., Smirnova L.A. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2016, no. 3-1, pp. 12-15. EDN: WJUOCH. (in Russ.).
- Malkin A.Ya. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A*, 2009, vol. 51, no. 1, pp. 21–36. EDN: IVSKLO. (in Russ.).
- Rath A., Grisin B., Pallicity T.D., Glaser L., Guhathakurta J., Oehlsen N., Simon S., Carosella S., Middendorf P., Stegbauer L. *Composites Science and Technology*, 2023, vol. 235. 10995. DOI: 10.1016/j.compscitech.2023.109952.
- Sampath L., Ngasotter S., Layana P., Balange A.K., Nayak B.B., Xavier K.A.M. *Food Hydrocoll. Health*, 2022, vol. 2. 100091. DOI: 10.1016/j.fhfh.2022.100091.
- Sakoshev Z.G., Blaznov A.N. *Plasticheskiye massy*, 2022, no. 9-10, pp. 7–9. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-7-9. EDN WCKGN. (in Russ.).
- Minakov D.V., Minakova A.A., Markin V.I., Bazarnova N.G., Tikhonov S.L., Yegorova Ye. YU. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 1, pp. 313–322. DOI: 10.14258/jcprm.20230112519. (in Russ.).
- Pukhnachev V.V., Frolovskaya O.A., Petrova A.G. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Yestestvennyye nauki*, 2020, no. 2, pp. 84–93. DOI: 10.18522/1026-2237-2020-2-84-93. EDN: KJNJFV. (in Russ.).
- Evageliou V. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2020, vol. 55, pp. 1853–1861. DOI: 10.1111/ijfs.14545.
- Shipovskaya A.B., Abramov A.Y., Pyshnograï G.V., Aziz A.J.H.N. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2016, vol. 89(3), pp. 642–651. DOI: 10.1007/s10891-016-1422-8.
- Liao J., Hou B., Huang H. *Carbohydr. Polym.*, 2022, vol. 283, pp. 119–177. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119177.

* Corresponding author.

21. Araújo D., Ferreira I.C., Torres C.A., Neves L., Freitas F. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2020, vol. 95, pp. 1277–1289. DOI: 10.1002/jctb.6325.
22. Araújo D., Rodrigues T., Alves V.D., Freitas F. *Polymers*, 2022, vol. 14, 785. DOI: 10.3390/polym14040785.
23. Pushpamalar J., Meganathan P., Tan H.L., Dahlan N.A., Ooi L.-T., Neerooa B.N.H.M., Essa R.Z., Shameli K., Teow S.-Y. *Gels*, 2021, vol. 7 (4), 153. DOI: 10.3390/gels7040153.
24. Nawawi W.M.F.W., Lee K.-Y., Kontturi E., Murphy R., Bismarck A. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, vol. 7, pp. 6492–6496. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00721.
25. Zhang M., Zhao K., Zhang K., Wang W., Xing J., Li Y. *Carbohydrate Polymers*, 2022, vol. 294, 119762. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119762.
26. Agnihotri S.A., Kulkarni V.D., Kulkarni, A.R. Aminabhavi, T.M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, vol. 102, pp. 3255–3258. DOI: 10.1002/app.24663
27. Mucha M. *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, vol. 198, pp. 471–484. DOI: 10.1002/macp.1997.021980220.

Received May 5, 2023

Revised July 7, 2023

Accepted July 21, 2023

For citing: Minakov D.V., Chashchilov D.V., Minakova A.A., Markin V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 3, pp. 271–281. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230312963.

