

УДК 541.182.022:532.135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XXX. ВЯЗКОУПРУГОСТЬ РАСТВОРОВ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ**

Государственный социально-гуманитарный университет,
ул. Зелёная, д. 30, 140411 Коломна, Московская область, Россия.
E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Вязкоупругие свойства растворов червеобразных мицелл обычно описывают в рамках обобщенной модели Максвелла, в отдельных случаях с помощью одномодовой модели Максвелла. В этой работе рассмотрено вязкоупругое поведение водных систем цетилпиридиния хлорид / салицилат натрия с различной концентрацией сурфактанта и соли. При малом содержании соли реологическое поведение хорошо аппроксимируется с помощью уравнений структурной реологической модели, которые ранее применялись для описания растворов и расплавов полимеров. Увеличение концентрации соли приводит к зависимости динамических модулей от частоты, которая хорошо описывается одномодовой моделью Максвелла. Те же реологические кривые при высокой концентрации соли на интервале низких частот можно описать линейными зависимостями, полученными в рамках структурной модели.

Ключевые слова: вязкоупругость, мицеллярные растворы, червеобразные мицеллы, структурная реологическая модель.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.64

E. A. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXX. VISCOSITY AND ELASTISITY OF WORM-LIKE MICELLES SOLUTIONS**

State University of Humanities and Social Studies,
30 Zelyonaya St., Kolomna, 140411, Moscow Region, Russia.
E-mail: Kirsanov47@mail.ru

The viscoelastic properties of solutions of worm-like micelles are usually described within framework of the generalized Maxwell model, or in some cases with the help of the single-mode Maxwell model. In this work, the viscoelastic behavior of cetylpyridinium chloride / sodium salicylate aqueous systems with different concentrations of surfactant and salt is considered. With low salt content, the rheological behavior is well approximated using the structural rheological model equations, which were previously used to describe solutions and melts of polymers. An increase in salt concentration leads to a dependence of dynamic modules on frequency, which is well described by the Maxwell single-mode model. The same rheological curves at high salt concentrations in the low frequency range can be described by linear dependences obtained within the framework of the structural model.

Key words: viscoelasticity, micellar solutions, worm-like micelles, structural rheological model.

Введение

В рамках структурной реологической модели [1] характерные особенности реологических кривых объясняются как результат изменения структуры системы. В случае мицеллярных систем структуру можно охарактеризовать количеством зацеплений между червеобразными (гибкими цилиндрическими) мицеллами и характером ориентации мицелл в сдвиговом течении. Поэтому на полном интервале скоростей сдвига возможно выделить район с неизменной структурой, район с закономерно разрушающейся структурой, район со значительным разрушением структуры и расслоением образца на слои с разной структурой и вязкостью. Такого рода реологическое поведение при стационарном течении системы червеобразных мицелл описано в работе [2].

Результаты динамических измерений в мицеллярных системах обычно интерпретируют в рамках обобщенной модели Максвелла, используя механические элементы-модели пружины и демпфера и представления о релаксационном спектре [3–5]. Важно отметить, что в отдельных случаях динамические модули подчиняются уравнениям модели Максвелла с одним временем релаксации, но только на интервале низких частот сдвиговых колебаний.

В структурной реологической модели [1] сдвиговые осцилляции рассматриваются как разновидность сдвигового течения с периодически изменяющейся величиной и направлением скорости сдвига. В так называемой области линейного вязкоупругого поведения предполагается линейная зависимость между скоростью сдвига и циклической частотой колебаний $\dot{\gamma} = k \gamma_0 \omega$, где k – постоянный фактор смещения. Если результаты воздействия на структуру стационарного течения со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ и сдвиговых колебаний с постоянной амплитудой γ_0 и с частотой ω будут одинаковы, то уравнения стационарного течения можно обобщить для сдвиговых колебаний с малой амплитудой прямой подстановкой $\dot{\gamma} = k \gamma_0 \omega$.

Для описания модуля потерь $G''(\omega)$ и модуля накопления $G'(\omega)$ на интервале высоких циклических частот будем использовать уравнения [1]:

$$G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_{\infty}' \omega^{1/2}, \quad (1)$$

$$G'^{1/2} = \frac{g'' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_{\infty}'' \omega^{1/2}. \quad (2)$$

На интервале низких частот, где структура практически не изменяется, возможно «ньютоновское» поведение модуля потерь $G'' = g_0' \omega$.

Поведение модуля накопления является более сложным, экспериментальные данные хорошо аппроксимируются линейным уравнением в координатах:

$$G'^{1/2} = g_0'' \omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2} = g_0'' (\omega^{1/2} - \omega_0^{1/2}). \quad (3)$$

Достаточно редко при самых малых частотах наблюдается степенная зависимость с показателем степени, близким к двум:

$$G' = g_2 \omega^2. \quad (4)$$

Например, такое реологическое поведение демонстрирует раствор полиизобутилена [6]. В отдельных случаях на кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в районе высоких частот наблюдается резкое уменьшение экспериментальных значений, сходное с явлением срыва течения при стационарном течении.

В данной работе представлено реологическое поведение различных систем червеобразных мицелл с точки зрения структурной модели и проводится сравнение с интерпретацией реологических кривых в рамках одномодовой модели Максвелла.

Вязкоупругие свойства водных растворов червеобразных мицелл

Будем рассматривать реологические кривые динамических измерений водных растворов червеобразных мицелл, полученных при различной концентрации поверхностно-активного вещества цетилпиридиния хлорид (CРyCl) и салицилата натрия (NaSal).

В книге Р. Ларсона [3] приведены экспериментальные данные для системы CРyCl / NaSal (рис. 1, 3). Было отмечено, что при небольшом увеличении концентрации соли резко изменяется характер кривых течения. При концентрации 15 mM CРyCl и 11 mM NaSal и соотношении $R = \text{Соль} / \text{ПАВ} = 0,733$ реологические характеристики (рис. 1) типичны для растворов полимеров.

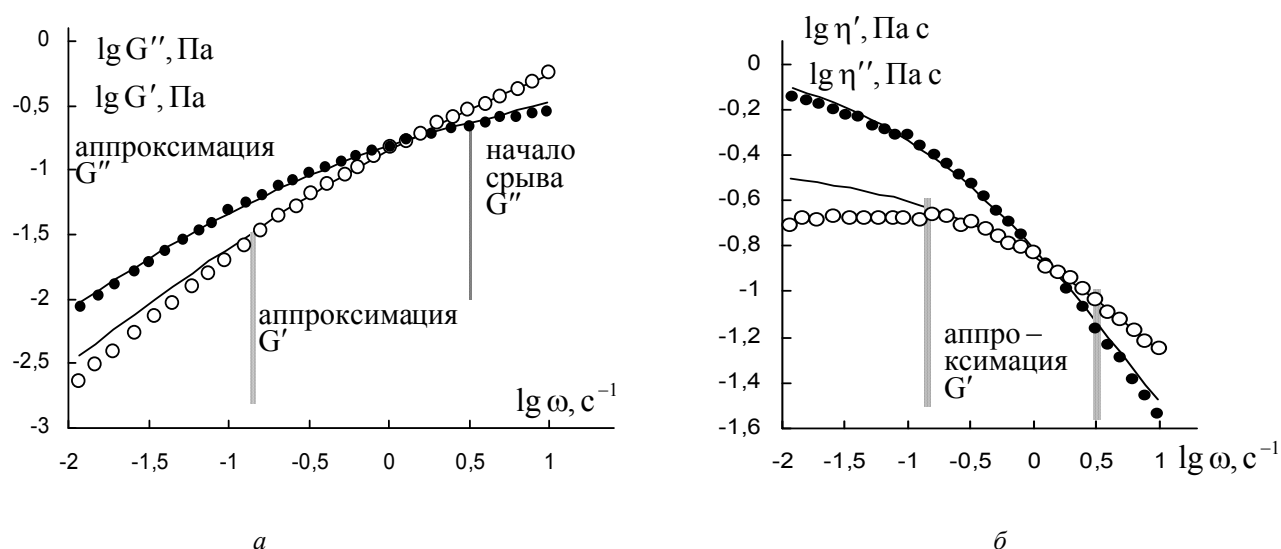


Рис. 1. Реологические характеристики мицеллярного раствора 15 mM CPyCl / 11 mM NaSal при температуре 20 °C в двойных логарифмических координатах:
 а – кривая модуля потерь G'' (точки) и кривая модуля накопления G' (кружки), б – кривая динамической вязкости η' (точки) и кривая динамической упругости η'' (кружки). Аппроксимация по уравнениям (1) и (2).
 Экспериментальные данные из [3]

Fig. 1. Rheological characteristics of the micellar solution 15 mM CPyCl / 11 mM NaSal at the temperature of 20 °C in double logarithmic coordinates:

a – the loss modulus curve G'' (dots) and the storage modulus curve G' (circles), *b* – dynamic viscosity curve η' (dots) and dynamic elasticity curve η'' (circles). Approximation performed by equations (1) and (2). Experimental data are taken from [3]

Как следует из рис. 1, 2, кривая $G''(\omega)$ хорошо аппроксимируется уравнением (1) вплоть до эффекта «срыва» примерно при циклической частоте 3 c^{-1} . Кривая $G'(\omega)$ хорошо аппроксимируется уравнением (2), за исключением интервала низких частот, где справедливо уравнение (3). Коэффициенты реологических уравнений представлены в таблице.

При концентрации 12,5 mM NaSal и соотношении Соль / ПАВ = 0,833 реологические характеристики хорошо описываются моделью Максвелла с одним временем релаксации, как утверждается в работе [3].

Известная модель вязкоупругой среды Максвелла представляет собой последовательное соединение пружины и демпфера [3–5], и в одномодовом приближении модель представлена уравнениями (5) и (6):

$$G' = \frac{G_0 (\omega \lambda)^2}{1 + (\omega \lambda)^2}, \quad (5)$$

$$G'' = \frac{G_0 \omega \lambda}{1 + (\omega \lambda)^2}. \quad (6)$$

Из этих уравнений легко получить соотношения:

$$G' / G'' = \lambda \omega, \quad (7)$$

$$(G'(\omega) - \frac{1}{2} G_0)^2 + G''(\omega)^2 = (\frac{1}{2} G_0)^2. \quad (8)$$

Уравнение (7) позволяет определить время релаксации λ , а уравнение (8) содержит коэффициент G_0 , соответствующий упругости пружины, имитирующей упругость мицеллярной системы.

На рисунке 3 показана аппроксимация уравнениями (5) и (6) экспериментальных данных [3]. На рис. 4, а представлено отношение динамических модулей (уравнение 7).

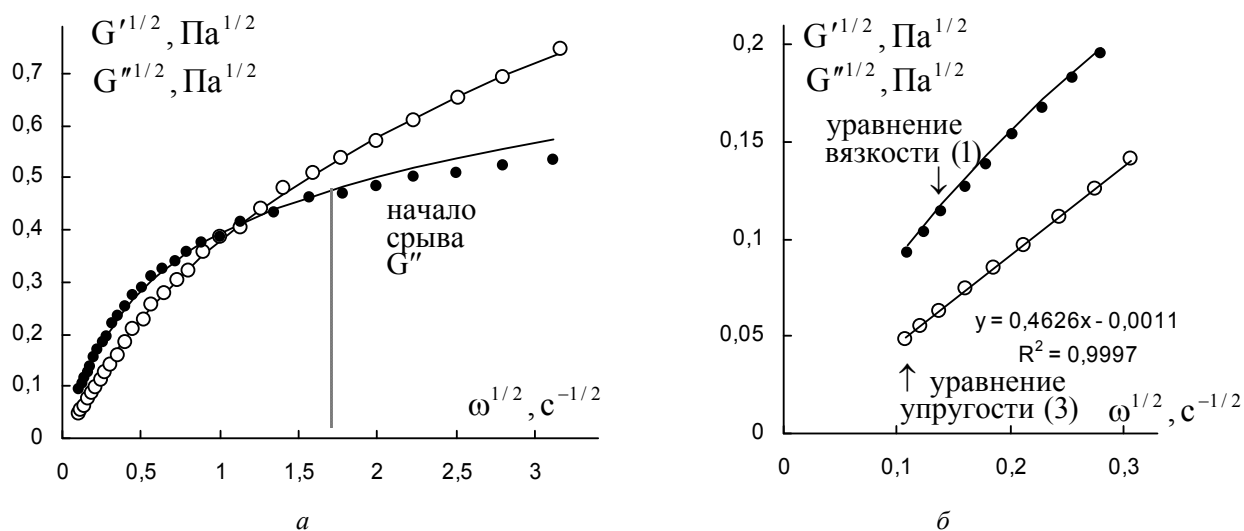


Рис. 2. Реологические характеристики мицеллярного раствора 15 mM CPyCl / 11 mM NaSal при температуре 20 °C в корневых координатах:
 а – кривая модуля потерь G'' (точки) и кривая модуля накопления G' (кружки) на полном интервале измерений,
 б – кривая модуля потерь G'' (точки) и кривая модуля накопления G' (кружки) на интервале низких частот.
 Аппроксимация по уравнениям (1), (2) и (3)

Fig. 2. Rheological characteristics of the micellar solution 15 mM CPyCl / 11 mM NaSal at the temperature of 20 °C in root coordinates:
 a – the loss modulus curve G'' (dots) and the storage modulus curve G' (circles) over the full measurement interval,
 b – the loss modulus curve G'' (dots) and the storage modulus curve G' (circles) in the low frequency range.
 Approximation performed by equations (1), (2) and (3)

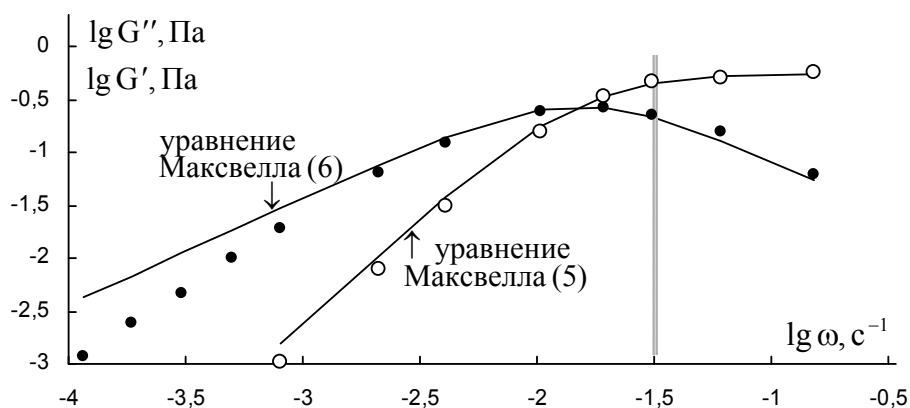


Рис. 3. Реологические характеристики мицеллярного раствора 15 mM CPyCl / 12,5 mM NaSal при температуре 20 °C в двойных логарифмических координатах:
 кривая модуля потерь G'' (точки) и кривая модуля накопления G' (кружки). Аппроксимация по уравнениям (5) и (6). Экспериментальные данные из [3]

Fig. 3. Rheological characteristics of the micellar solution 15 mM CPyCl / 12,5 mM NaSal at the temperature of 20 °C in double logarithmic coordinates:
 the loss modulus curve G'' (dots) and the storage modulus curve G' (circles). Approximation performed by equations (5) and (6). Experimental data are taken from [3]

Для вязкоупругой среды Максвелла в одно-модовом приближении часто используют уравнение (8), графически представленное в виде диаграммы Коул-Коула (рис. 4, б). Вертикальная линия на графиках (рис. 3, 4) ограничивает область наилучшего применения одномодовой модели Максвелла.

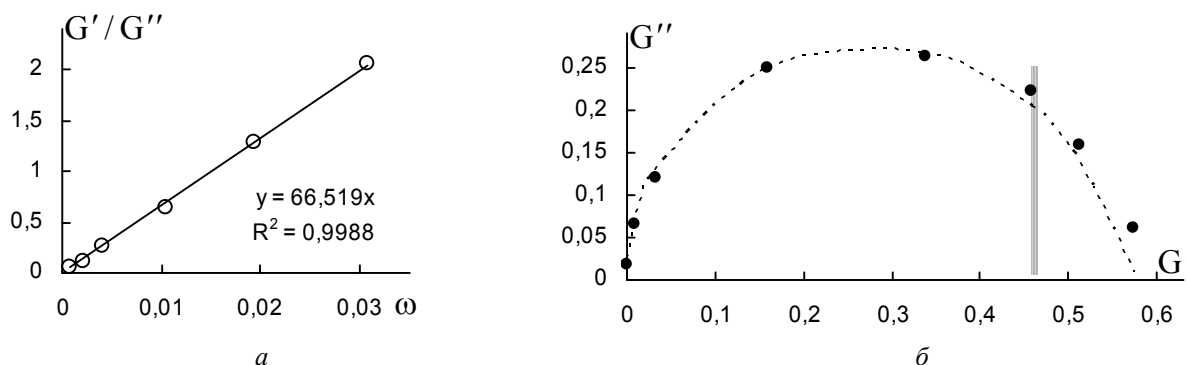


Рис. 4. Реологические характеристики мицеллярного раствора 15 mM CPyCl / 12,5 mM NaSal при температуре 20 °C: а – зависимость отношения G' / G'' от частоты на интервале низких частот с коэффициентом наклона прямой $\lambda = 66,52$, б – диаграмма Коул-Коула с параметрами $\lambda = 66,52$, $G_0 = 0,55$ Па. Аппроксимация по уравнениям (7), (8)

Fig. 4. Rheological characteristics of the micellar solution 15 mM CPyCl / 12,5 mM NaSal at the temperature of 20 °C: а – dependence of the ratio G' / G'' on frequency in the low frequency interval with the slope coefficient of the straight line $\lambda = 66,52$, б – Cole-Cole diagram with parameters $\lambda = 66,52$, $G_0 = 0,55$ Pa. Approximation performed by equations (7), (8)

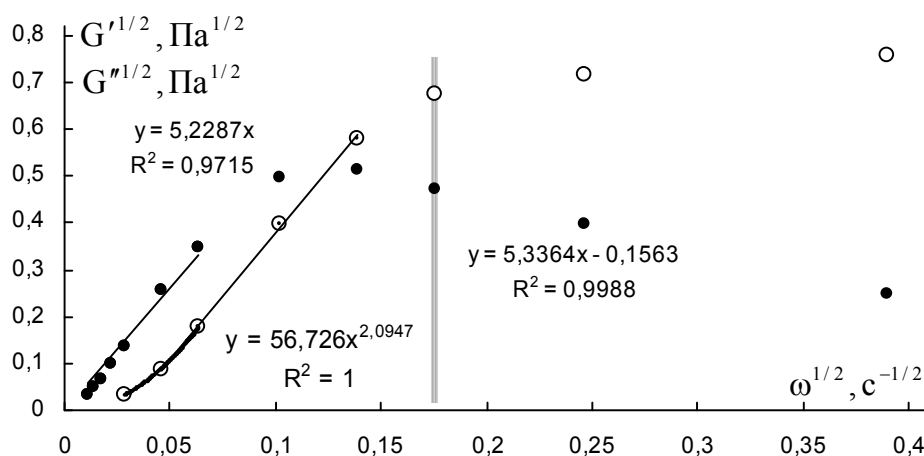


Рис. 5. Реологические характеристики мицеллярного раствора 15 mM CPyCl / 12,5 mM NaSal при температуре 20 °C в корневых координатах: кривая модуля потерь G'' (точки) и кривая модуля накопления G' (кружки). Аппроксимация по уравнениям (3) и (4). Экспериментальные данные из [3]

Fig. 5. Rheological characteristics of the micellar solution 15 mM CPyCl / 12,5 mM NaSal at the temperature of 20 °C in root coordinates: the loss modulus curve G'' (dots) and the storage modulus curve G' (circles). Approximation performed by equations (3) and (4). Experimental data are taken from [3]

Таблица. Коэффициенты уравнений для модуля вязкости (1) и модуля упругости (2, 3) водного раствора системы червеобразных мицелл CPyCl / NaSal

Table. Equations coefficients for viscosity modulus (1) and elastic modulus (2, 3) for the aqueous solution of the system of worm-like micelles CPyCl / NaSal

Динамическая вязкость G'' , η' , Ур. 1			Динамическая упругость G' , η'' , Ур. 2			Упругость G' при низких частотах, Ур. 3		
g'	$\eta_{\infty}'^{1/2}$	χ'	g''	$\eta_{\infty}''^{1/2}$	χ''	g_0''	$\Delta G'^{1/2}$	$\omega_0^{1/2}$
15 mM CPyCl / 11 mM NaSal Соль / ПАВ = 0,733 при 20°								
0,557	0,032	0,545	0,718	0,076	1,38	0,463	0,0011	0,0024
15 mM CPyCl / 12,5 mM NaSal Соль / ПАВ = 0,833 при 20°								
–	5,23	–	–	–	–	5,34	0,156	0,03
100 mM CPyCl / NaSal Соль / ПАВ = 0,5								
2,78	0,039	1,87	4,95	0,0219	6,91	–	–	–
100 mM CPyCl / NaSal Соль / ПАВ = 2,8								
4,35	0,034	22,0	6,54	0,017	0,602	1,28	1,56	1,22
80 mM CPyCl / 60 mM NaSal Соль / ПАВ = 0,75 при 22,8 °C								
0,064	5,62	0	–	–	–	5,73	1,11	0,194

Известно, что при очень низких концентрациях соли мицеллы в растворе являются сферическими, с увеличением отношения Соль / ПАВ появляются длинные червеобразные мицеллы, способные к зацеплениям. Эти мицеллы иногда называют «равновесными» или «живыми» полимерами. В общем, можно допустить, что длина мицелл и количество зацеплений возрастают с увеличением концентрации ПАВ и отношения Соль / ПАВ.

При существенном увеличении концентрации ПАВ реологические характеристики изменяются, что показано в работе [4]. При концентрации 100 mM CPyCl и соотношении Соль / ПАВ = 0,5 на всем интервале частот справедливы уравнения (1) и (2), отсутствуют явление «срыва» и отсутствует участок низких частот с линейными зависимостями (рис. 6).

При существенном увеличении концентрации соли (NaSal) кривая $G'(\omega)$ демонстрирует два

вида реологического поведения (рис. 7): в соответствии с уравнением (2) на участке высоких частот и в соответствии с уравнением (3) на участке низких частот (разделены вертикальной линией). Слева от вертикальной линии находится участок частот, где с хорошей точностью выполнялась одномодовая модель Максвелла [4].

Кривая $G''(\omega)$ может быть разделена на три участка, сходные с теми, что наблюдались на кривой стационарного течения $\tau(\dot{\gamma})$ в сходной системе червеобразных мицелл [2]. А именно справедливо уравнение (1) на участках высоких и низких частот (рис. 8, 9) и существует промежуточный участок с «волнообразной» кривой, где можно предположить переходное состояние между двумя режимами осциллирующего течения.

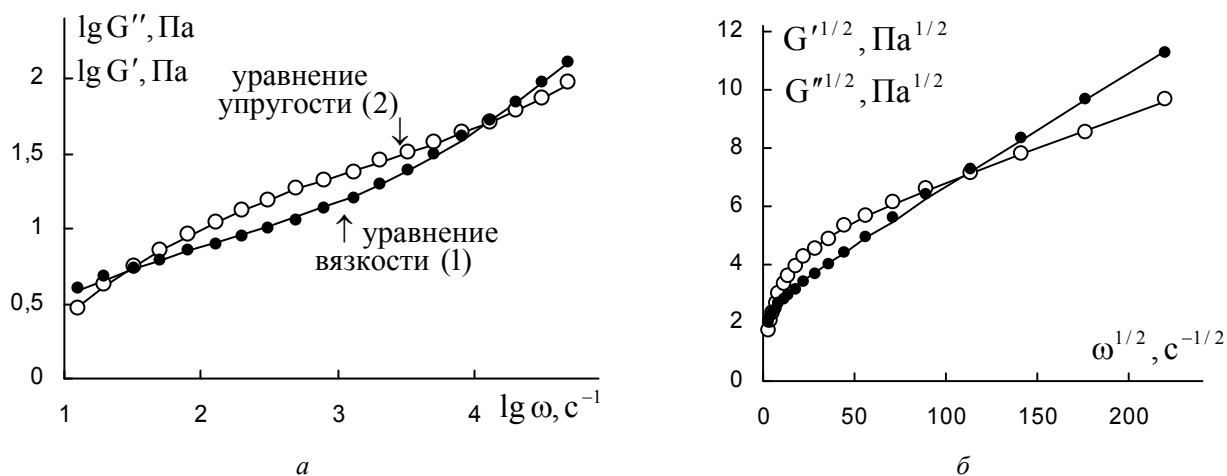


Рис. 6. Реологические характеристики мицеллярного раствора CPyCl / NaSal, 100 mM, $R = 0,5$:
 a – кривая модуля потерь G'' (точки) и кривая модуля накопления G' (кружки) в двойных логарифмических координатах, b – кривая модуля потерь G'' (точки) и кривая модуля накопления G' (кружки) в корневых координатах. Аппроксимация по уравнениям (1) и (2). Экспериментальные данные из [4]

Fig. 6. Rheological characteristics of the micellar solution CPyCl / NaSal, 100 mM, $R = 0,5$:
 a – the loss modulus curve G'' (dots) and the storage modulus curve G' (circles) in double logarithmic coordinates, b – the loss modulus curve G'' (dots) and the storage modulus curve G' (circles) in root coordinates. Approximation performed by equations (1) and (2). Experimental data are taken from [4]

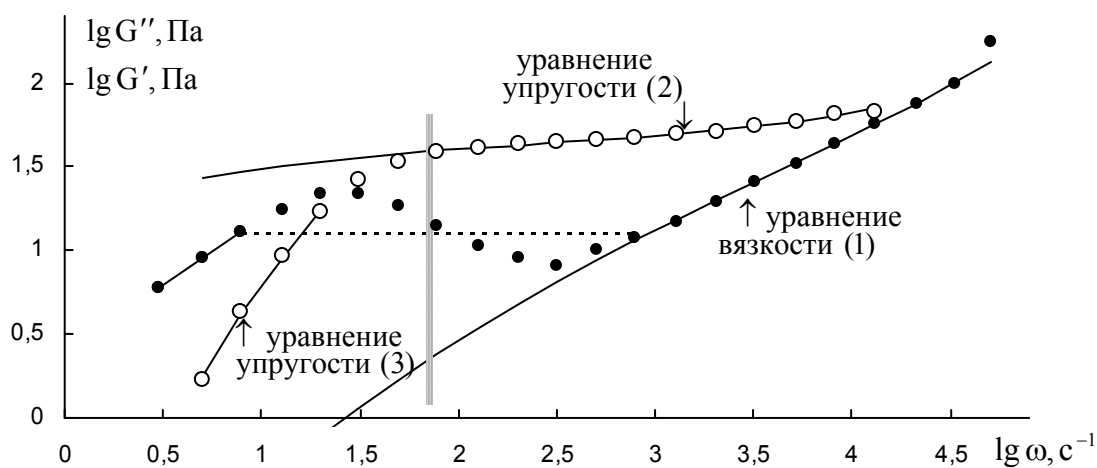


Рис. 7. Реологические характеристики мицеллярного раствора CPyCl / NaSal, 100 mM, $R = 2,8$: кривая модуля потерь G'' (точки) и кривая модуля накопления G' (кружки) в двойных логарифмических координатах. Аппроксимация по уравнениям (1), (2) и (3). Экспериментальные данные из [4]

Fig. 7. Rheological characteristics of the micellar solution CPyCl / NaSal, 100 mM, $R = 2,8$: the loss modulus curve G'' (dots) and the storage modulus curve G' (circles) in double logarithmic coordinates. Approximation performed by equations (1), (2) and (3). Experimental data are taken from [4]

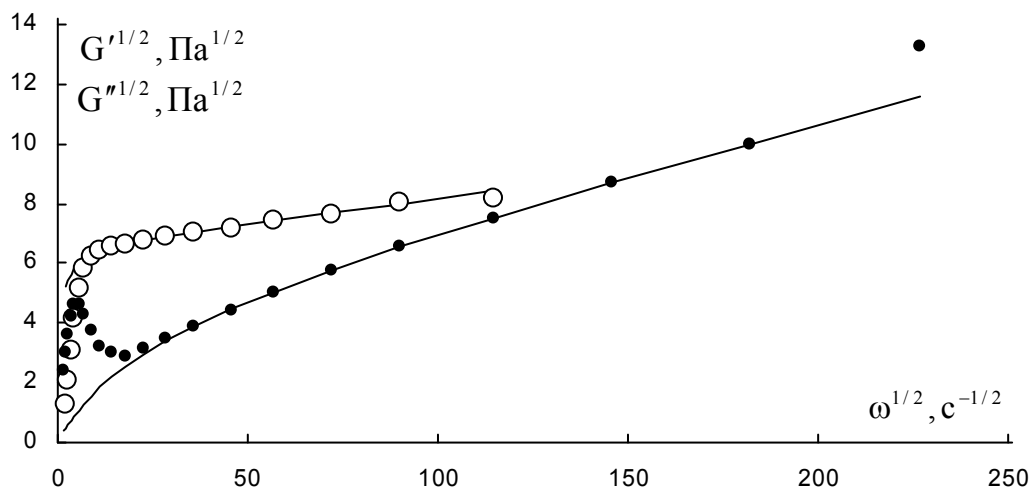


Рис. 8. Реологические характеристики мицеллярного раствора CPyCl / NaSal, 100 mM, $R = 2,8$: кривая модуля потерь G'' (точки) и кривая модуля накопления G' (кружки) в корневых координатах. Аппроксимация по уравнениям (1), (2). Экспериментальные данные из [4]

Fig. 8. Rheological characteristics of the micellar solution CPyCl / NaSal, 100 mM, $R = 2,8$: the loss modulus curve G'' (dots) and the storage modulus curve G' (circles) in root coordinates. Approximation performed by equations (1), (2) and (3). Experimental data are taken from [4]

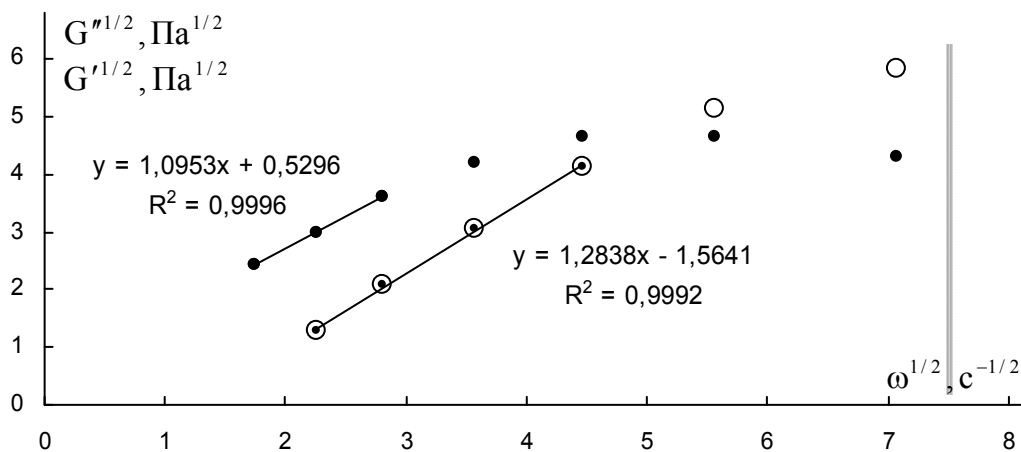


Рис. 9. Реологические характеристики мицеллярного раствора CPyCl / NaSal, 100 mM, $R = 2,8$: кривая модуля потерь G'' (точки) и кривая модуля накопления G' (кружки) в корневых координатах на интервале низких частот. Аппроксимация по уравнениям (1), (3)

Fig. 9. Rheological characteristics of the micellar solution CPyCl / NaSal, 100 mM, $R = 2,8$: the loss modulus curve G'' (dots) and the storage modulus curve G' (circles) in root coordinates in the low frequency interval. Approximation performed by equations (1) and (3)

В случае стационарного течения [2] сходный промежуточный участок с «волнообразной» кривой интерпретируется как результат сдвигового расслоения, т. е. перехода к гетерогенному состоянию образца в зазоре ячейки вискозиметра.

Можно предложить аналогичное объяснение для осциллирующего сдвигового течения. Слой «новой» структуры увеличивается, пока не заполняет весь объем ячейки вискозиметра. После этого наблюдается новый режим, описываемый также

уравнением (1), но с другими значениями коэффициентов.

В работе [5] представлены результаты динамических измерений системы червеобразных мицелл при некоторой средней концентрации ПАВ (CPyCl). На большом интервале частот зависимость $G'(\omega)$ хорошо аппроксимируется уравнением Максвелла (5). Зависимость $G''(\omega)$ также описывается уравнением Максвелла (6), но достаточно хорошо только на интервале низких частот (рис. 10).

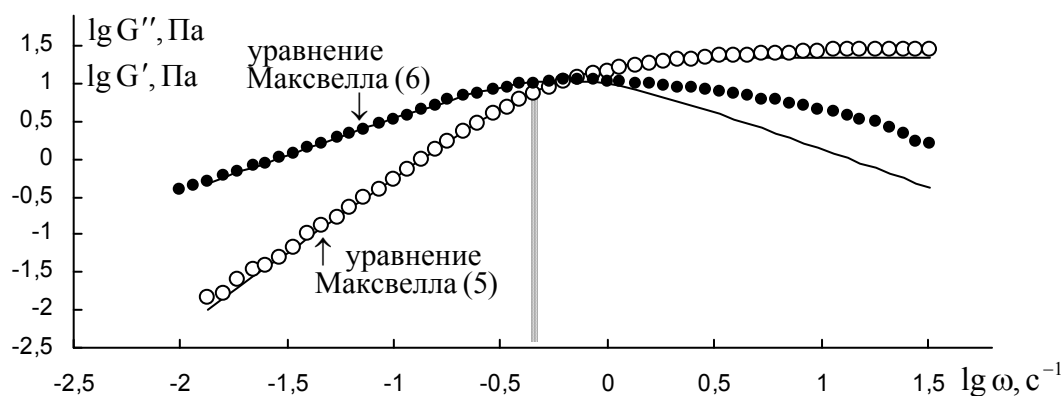


Рис. 10. Реологические характеристики мицеллярного раствора 80 mM CPyCl / 60 mM NaSal при температуре 22,8 °C в двойных логарифмических координатах: кривая модуля потерь G'' (точки) и кривая модуля накопления G' (кружки). Аппроксимация по уравнениям (5) и (6). Экспериментальные данные из [5]

Fig. 10. Rheological characteristics of the micellar solution 80 mM CPyCl / 60 mM NaSal, at the temperature of 22,8 °C in double logarithmic coordinates: the loss modulus curve G'' (dots) and the storage modulus curve G' (circles). Approximation performed by equations (5) and (6). Experimental data are taken from [5]

Уравнения (5) и (6) выполняются одинаково хорошо на интервале циклических частот до 1 c^{-1} . Это утверждение подтверждается зависимостями на рис. 11.

В то же время можно интерпретировать реологические кривые с точки зрения структурной модели. На интервале низких частот (рис. 12)

можно использовать уравнения (1), (3). Пунктирная линия на графике соответствует возможной квадратичной зависимости модуля накопления $G' = g_2 \cdot \omega^2$. Ситуацию на интервале высоких частот можно сравнить со срывом течения.

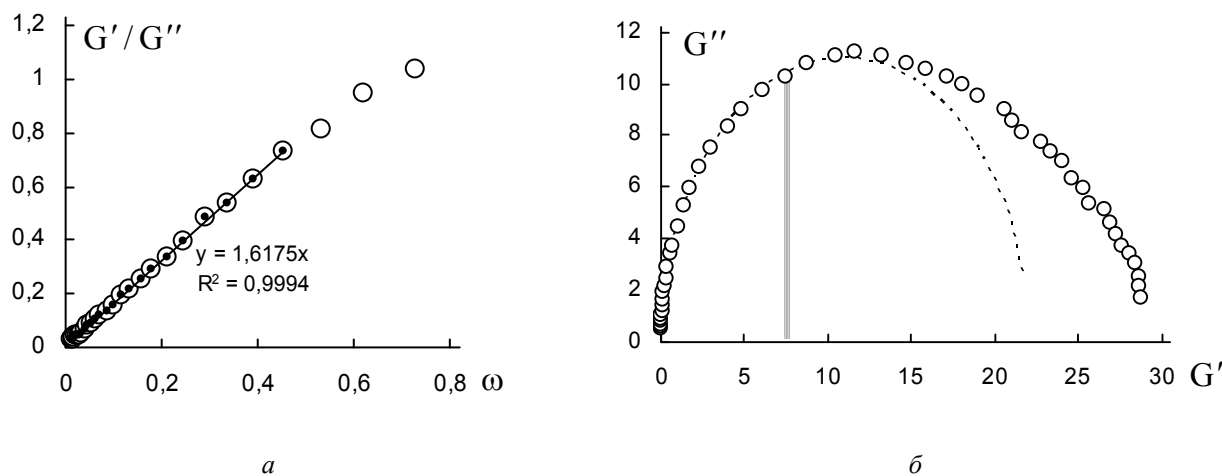


Рис. 11. Реологические характеристики мицеллярного раствора 80 mM CPyCl / 60 mM NaSal при температуре 22,8 °C:

a – зависимость отношения G'/G'' от частоты на интервале низких частот с коэффициентом наклона прямой $\lambda = 1,62$, b – диаграмма Коул-Коула с параметрами $\lambda = 1,62$, $G_0 = 22$ Па. Аппроксимация по уравнениям (7), (8)

Fig. 11. Rheological characteristics of the micellar solution 80 mM CPyCl / 60 mM NaSal at the temperature of 22,8 °C:

a – dependence of the ratio G'/G'' on frequency in the low frequency interval with the slope coefficient of the straight line $\lambda = 1,62$, b – Cole-Cole diagram with parameters $\lambda = 1,62$, $G_0 = 22$ Pa. Approximation performed by equations (7), (8)

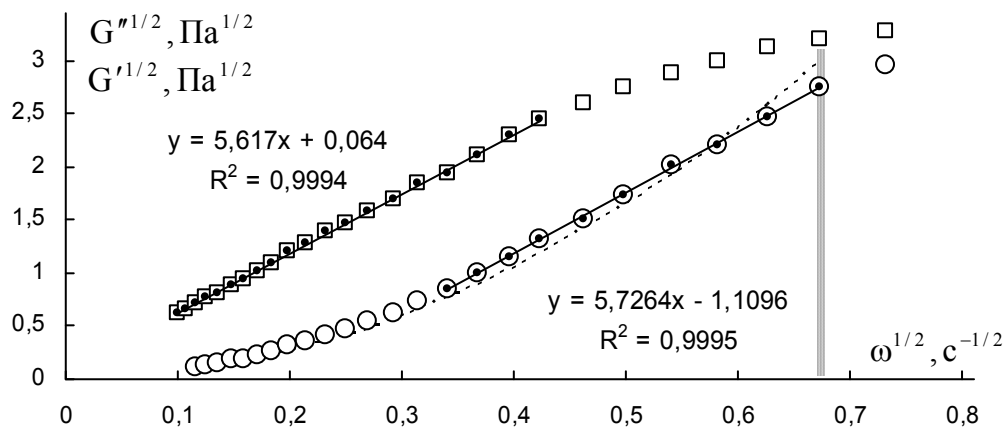


Рис. 12. Реологические характеристики мицеллярного раствора 80 mM CPyCl / 60 mM NaSal при температуре 22,8 °C в корневых координатах на интервале низких частот. Аппроксимация по уравнениям (1), (3)

Fig. 12. Rheological characteristics of the micellar solution of 80 mM CPyCl / 60 mM NaSal at the temperature of 22,8 °C in root coordinates in the low frequency interval. Approximation performed by equations (1), (3)

Выводы

Вязкоупругое поведение мицеллярных растворов имеет много общего с поведением расплавов и растворов полимеров. Действительно, длинная цилиндрическая мицелла, способная изгибаться и сцепляться с соседними мицеллами, весьма напоминает гибкую макромолекулу. В то же время червеобразные мицеллы являются той редкой системой, которая может демонстрировать поведение, описываемое моделью Максвелла с одним временем релаксации, на довольно большом интервале низких частот.

Нами проведено сравнение водных систем цетилпиридиния хлорид/салицилат натрия с различной концентрацией компонентов ПАВ и соли. При малом содержании соли реологическое поведение хорошо описывается с помощью уравнений структурной реологической модели.

При большой концентрации соли модель Максвелла демонстрирует хорошие результаты в области низких частот. Однако в той же области частот можно применять линейные уравнения структурной модели. Обнаружено, что на большом интервале частот реологическая кривая модуля потерь $G''(\omega)$ сходна по форме с кривой течения $\tau(\dot{\gamma})$, наблюдаемой в системе червеобразных мицелл, при условиях возможного сдвигового расслоения.

Список литературы / References

1. Кирсанов Е. А., Матвеев В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М. : Техносфера, 2016. 384с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian flow of dispersed, polymer and liquid

- crystal systems. Structural approach. Moscow : Technosphere, 2016, 384 p. (in Russ.)].
2. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. VII. Сдвиговое расслоение // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2014. Т. 14, № 1. С. 22–31. [Kirsanov E.A., Timoshin Yu.N. Non-Newtonian flow of structured systems. VII. Shear banding. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2014, **14** (1), 22–31 (in Russ.)].
3. Larson R.G. The structure and rheology of complex fluids. N.Y., Oxford, Oxford University Press, 1999, 663 p.
4. Sachsenheimer Dirk. Capillary thinning of viscoelastic fluid filaments. Diss. Dr.-Ing. von der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2014. 139 p.
5. Smolka L.B., Belmonte A. Drop pinch-off and filament dynamics of wormlike micellar fluids. *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2003, **115** (1), 1–25. DOI: 10.1016/S0377-0257(03)00116-2.
6. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н. Неньютоновское течение структурированных систем. XXVII. Вязкость и упругость раствора полиизобутилена // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2018. Т. 18, № 4. С. 66–77. [Kirsanov E.A., Timoshin Yu.N. Non-Newtonian flow of structured systems. XXVII. Viscosity and elasticity of polyisobutylene solution. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2018, **18** (4), 66–77 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2018.4.66].

Поступила 22.08.2019 г.

Received 22.08.2019

Принята 19.11.2019 г.

Accepted 19.11.2019