

Научная статья

УДК 541.64:532.783

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XXXII. ВЯЗКОУПРУГОСТЬ РАСТВОРА ГИДРОФОБНО МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Михаил Петрович Вековищев*, Евгений Александрович Кирсанов

Государственный социально-гуманитарный университет, Коломна, Россия

И Н Ф О Р М А Ц И Я

А Н Н О Т А Ц И Я

История статьи:

Поступила 26.10.2021

Одобрена 22.11.2021

Принята 25.11.2021

Ключевые слова:

водный раствор
гидроксииэтилцеллюлозы,
вязкоупругие свойства,
структурная реологическая
модель,
реологические уравнения
для динамических модулей,
зависимость коэффициентов
реологического
уравнения от концентрации
и температуры

Рассмотрено вязкоупругое поведение водных растворов гидроксииэтилцеллюлозы, которая гидрофобно модифицирована присоединением гидрофобных групп перпендикулярно полимерной цепи. Частотные зависимости динамических модулей описаны с помощью реологических уравнений, полученных в рамках структурной реологической модели. Выделены различные виды осциллирующего течения на интервалах низких, средних и высоких частот. Характер реологических кривых на этих интервалах соответствует состоянию структуры раствора. Показано, что изменение коэффициентов реологических уравнений с увеличением концентрации и температуры объясняется в рамках структурной модели как результат разрушения или формирования ассоциатов макромолекул, связанных зацеплениями или контактами гидрофобных групп.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.1.56

Для цитирования:

Вековищев М. П., Кирсанов Е. А. Неньютоновское течение структурированных систем. XXXII. Вязкоупругость раствора гидрофобно модифицированной гидроксииэтилцеллюлозы // Жидк. крист. и их практич. использ. 2022. Т. 22, № 1. С. 56–66.

*Автор для переписки: mpv.71@mail.ru

© Вековищев М. П., Кирсанов Е. А., 2022

Research Article

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXXII. VISCOELASTICITY OF THE SOLUTION OF HYDROPHOBICALLY MODIFIED
HYDROXYETHYL CELLULOSE**

Mikhail P. Vekovishchev*, Evgeniy A. Kirsanov

State University of Humanities and Social Studies, Kolomna, Russia

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 26 October 2021
Approved 22 November 2021
Accepted 25 November 2021

Key words:

aqueous solution
of hydroxyethyl cellulose,
viscoelastic properties,
structural rheological model,
rheological equations for
dynamic moduli,
dependence of the coefficients
of the rheological equation on
concentration and temperature

ABSTRACT

The viscoelastic behavior of aqueous solutions of hydroxyethyl cellulose, which was hydrophobically modified by the addition of hydrophobic groups perpendicular to the polymer chain, is considered. The frequency dependences of the dynamic moduli are described using rheological equations obtained within the framework of a structural rheological model. Different types of oscillating flow are identified in the intervals of low, medium and high frequencies. The nature of rheological curves in these intervals corresponds to the solution structure state. It is shown that the change in the coefficients of the rheological equations with increasing concentration and temperature is explained within the framework of the structural model as a result of the destruction or formation of associates of macromolecules linked by entanglements or contacts of hydrophobic groups.

DOI:

10.18083/LCAppl.2022.1.56

For citation:

Vekovishchev M. P., Kirsanov E. A. Non-newtonian flow of structured systems. XXXII. Viscoelasticity of the solution of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2022, **22** (1), 56–66. (in Russ.).

*Corresponding author: mpv.71@mail.ru

© Vekovishchev M. P., Kirsanov E. A., 2022

Введение

Структурная реологическая модель [1] позволяет описать реологические кривые с помощью достаточно простых реологических уравнений, в которых присутствуют два или три подгоночных коэффициента. Однако эти реологические уравнения справедливы только на ограниченных участках частот (или скоростей сдвига), где существуют определенные режимы осциллирующего (или стационарного) течения. Выбор таких участков проводится с помощью проверки точности аппроксимации и сравнением кривых в координатных осях разного вида.

Справедливость реологической модели обычно оценивают по точности аппроксимации данных реологическим уравнением. Чем выше точность аппроксимации и больше ее диапазон, тем предпочтительней выбранная модель. Гораздо меньше внимания обращают на характер изменения коэффициентов уравнения при изменении характеристик текущей среды и внешних условий. Имеющее физический смысл изменение величины коэффициентов с температурой или концентрацией частиц служит подтверждением правильности реологической модели. Рассмотрим с этой точки зрения вязкоупругие свойства полимерного раствора.

Вязкоупругость раствора ассоциативного полимера.

Зависимость коэффициентов реологических уравнений от концентрации и температуры

В работе [2] рассмотрены водные растворы гидроксиэтилцеллюлозы, которая гидрофобно мо-

дифицирована присоединением гидрофобных групп перпендикулярно к основной цепи. Такие ассоциативные полимеры часто используются в качестве загустителей. Очевидно, что в растворах ассоциированных полимеров присутствуют два вида контактов: обычные зацепления при соприкосновении полимерных цепей и контакты при соприкосновении гидрофобных групп в окружении воды. Авторы [2] трактуют сдвиговое разжижение в полимерных растворах как результат разрыва зацеплений и ориентации полимерных цепей в направлении течения. Динамические измерения были выполнены с помощью реометра *HAKE RS100* в геометрии конус-плоскость с контролируемым напряжением сдвига в области линейной вязкоупругости. Был использован полимер *HMHEC* со средневесовой молекулярной массой $M_w = 560000$ г/моль, степень замещения $DS = 2,0$ и молярное замещение $MS = 2,7 \div 3,4$.

Экспериментальные зависимости динамических модулей от циклической частоты представлены на рис. 1 и 3 для различных массовых концентраций и на рис. 6 и 9 при разных температурах. Анализ частотной зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ производится с помощью уравнений структурной реологической модели [1].

На участке средних частот применяется уравнение

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

На участке низких частот используется уравнение

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

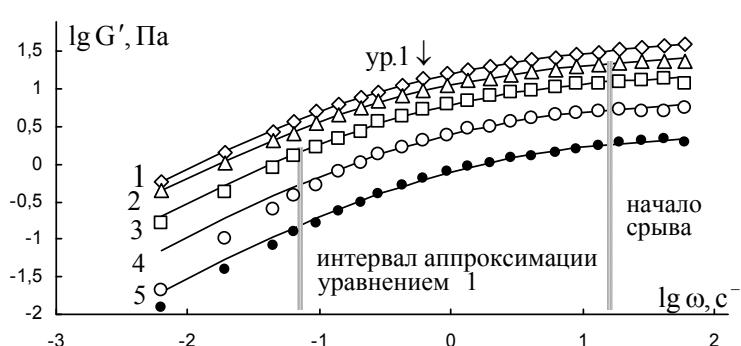


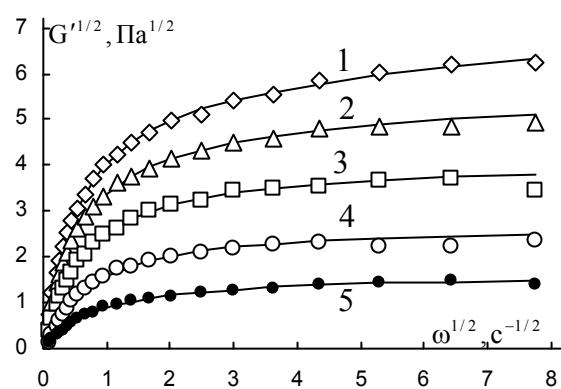
Рис. 1. Зависимость модуля накопления от циклической частоты для водного раствора полимера HMHEC при температуре 5 °C в логарифмических координатах при различных концентрациях, %: 1,5 (1); 1,25 (2); 1 (3); 0,75 (4); 0,5 (5)

Fig. 1. The dependence of storage modulus on cyclic frequency for aqueous solution of polymer HMHEC at 5 °C in logarithmic coordinates at several concentrations %: 1,5 (1); 1,25 (2); 1 (3); 0,75 (4); 0,5 (5)

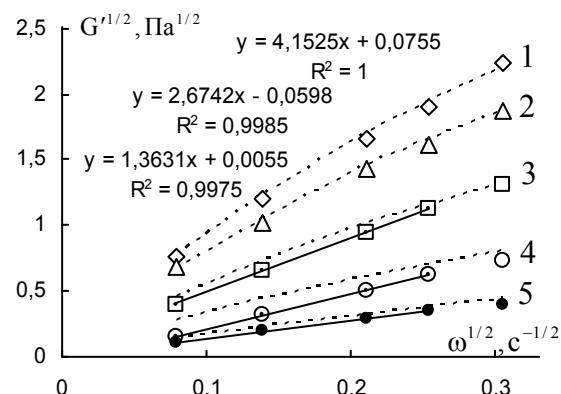
Выбор участков частоты можно осуществить, рассматривая реологические кривые в различных системах координат (рис. 2). На небольшом участке высоких частот проявляется тенденция к срыву, когда величина G' становится практически постоянной при дальнейшем увеличении частоты. На участке средних частот уравнение (1) описывает постепенное разрушение ассоциатов

макромолекул в результате разрыва зацеплений под действием сдвиговых колебаний.

На участке низких частот (рис. 2, б) при трех низких концентрациях можно использовать уравнение (2), которое описывает процесс одновременного разрушения и формирования ассоциатов макромолекул под действием сдвиговых колебаний.



а



б

Рис. 2. Зависимость модуля накопления от циклической частоты для водного раствора полимера НМНЕС при температуре 5 °С при различных концентрациях, %: 1,5 (1); 1,25 (2); 1 (3); 0,75 (4); 0,5 (5) в корневых координатах: а – на полном интервале частот, б – на интервале низких частот

Fig. 2. The dependence of storage modulus on cyclic frequency of aqueous solution of polymer HMHEC at 5 °C at several concentrations, %: 1,5 (1); 1,25 (2); 1 (3); 0,75 (4); 0,5 (5) in root coordinates:
 а – hole frequency interval, б – low frequency interval

На рисунке 2, б пунктирной линией показаны кривые, соответствующие уравнению (1), прямые линии соответствуют уравнению (2), указаны коэффициенты детерминации R^2 . Коэффициенты реологического уравнения приведены в табл. 1.

Очень низкие, практически равные нулю значения $\eta''_{\infty}^{1/2}$ можно объяснить крайне малым вкладом всех индивидуальных молекул в общую упругость системы. Большие значения предельной структурной упругости g''/χ'' свидетельствуют о преобладающем вкладе в упругость ассоциатов макромолекул, связанных зацеплениями.

Анализ частотной зависимости модуля потерь $G''(\omega)$ производится с помощью уравнений структурной реологической модели [1]. На участке средних частот применяется уравнение

$$G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_{\infty}^{1/2} \omega^{1/2}. \quad (3)$$

Выбор участков частоты проводится при рассмотрении реологических кривых в различных системах координат (рис. 3, 4).

Таблица 1. Коэффициенты уравнения модуля накопления для водного раствора полимера НМНЕС при различных концентрациях при температуре 5 °C

Table 1. The coefficients of the storage modulus equation for aqueous solutions of different concentrations of polymer HMHEC at temperature 5 °C

C %	1,5	1,25	1	0,75	0,5
g'' , Па $^{1/2}$	6,15	5,14	4,13	2,74	1,65
$\eta''_{\infty}^{1/2}$, (Па с) $^{1/2}$	0,0746	0,041	0	0	0
χ'' , с $^{-1/2}$	0,554	0,537	0,647	0,732	0,849
g''/χ'' , (Па с) $^{1/2}$	11,1	9,57	6,38	3,74	1,94
g''_0 , (Па с) $^{1/2}$	—	—	4,15	2,67	1,36
$\Delta G''^{1/2}$, (Па) $^{1/2}$	—	—	-0,0760	0,0598	-0,0055

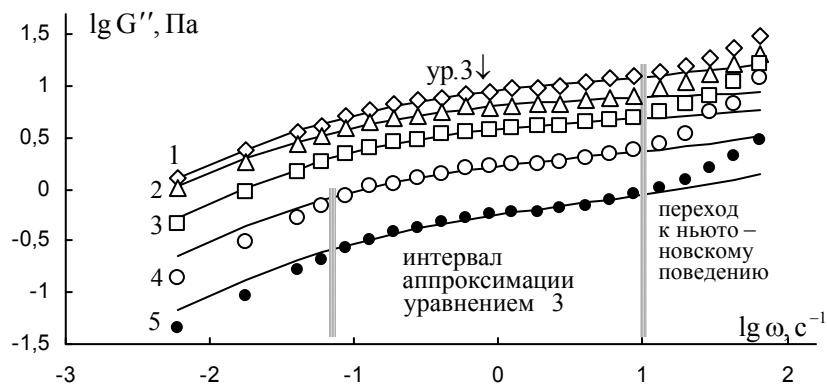


Рис. 3. Зависимость модуля потерь от циклической частоты для водного раствора полимера НМНЕС при температуре 5 °C в логарифмических координатах при различных концентрациях, %: 1,5 (1); 1,25 (2); 1 (3); 0,75 (4); 0,5 (5)

Fig. 3. The dependence of loss modulus on cyclic frequency for aqueous solution of polymer HMHEC at 5 °C in logarithmic coordinates at several concentrations, %: 1,5 (1); 1,25 (2); 1 (3); 0,75 (4); 0,5 (5)

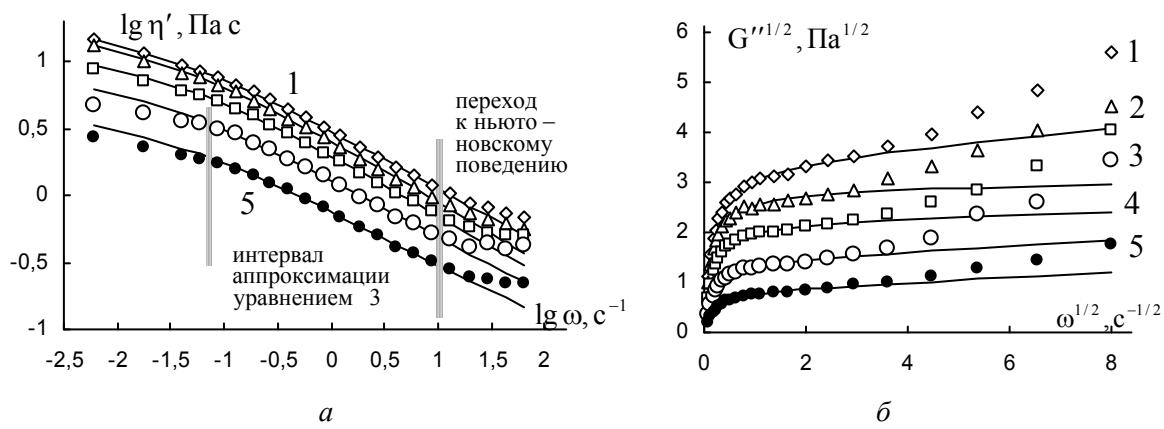


Рис. 4. Реологические кривые водного раствора полимера НМНЕС при температуре 5 °C для массовых концентраций, %: 1,5 (1); 1,25 (2); 1 (3); 0,75 (4); 0,5 (5): а – зависимость динамической вязкости в логарифмических координатах, б – зависимость модуля потерь в корневых координатах

Fig. 4. The rheological curves of aqueous solution of polymer HMHEC at 5 °C at several concentrations, %: 1,5 (1); 1,25 (2); 1 (3); 0,75 (4); 0,5 (5): a – the dependence of dynamic viscosity in logarithmic coordinates, b – the dependence of loss modulus in root coordinates

На небольшом участке высоких частот проявляется тенденция к ньютоновскому поведению, когда величина η' становится практически постоянной при дальнейшем увеличении частоты. На участке средних частот уравнение (3) описывает постепенное разрушение ассоциатов макромолекул в результате разрыва зацеплений под действием сдвиговых колебаний. На небольшом интервале низких частот при малых концентрациях наблюдаются небольшие отклонения от расчетной кривой $G''(\omega)$ и кривой $\eta'(\omega)$, которые можно ин-

терпретировать как постепенный переход к ньютоновскому поведению. Отметим, что границы выделенных интервалов частоты для модуля накопления и для модуля потерь примерно совпадают. В рамках структурной реологической модели постоянство значений сдвиговой вязкости и динамической вязкости на конечном интервале скоростей сдвига или частот означает отсутствие изменений структуры системы.

Коэффициенты реологического уравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения модуля потерь для водного раствора полимера НМНЕС при различных концентрациях при температуре 5 °C

Table 2. The coefficients of the loss modulus equation for aqueous solutions of different concentrations of polymer HMHEC at temperature 5 °C

C %	1,5	1,25	1	0,75	0,5
g' , Па $^{1/2}$	3,39	2,81	2,22	1,44	0,834
$\eta_\infty^{1/2}$, (Па с) $^{1/2}$	0,091	0,015	0,027	0,052	0,046
χ' , с $^{-1/2}$	0,158	0,140	0,149	0,157	0,178
g'/χ' , (Па с) $^{1/2}$	21,5	20,5	14,9	9,14	4,69

Коэффициент $\eta_\infty^{1/2}$ описывает динамическую вязкость совокупности индивидуальных молекул, не связанных зацеплениями. При увеличении концентрации значения этого коэффициента изменяются нерегулярно. Большие значения предельной структурной вязкости g'/χ' свидетельствуют о преобладающем вкладе в вязкость ассоциатов макромолекул, связанных зацеплениями.

Удобно рассмотреть одновременно концентрационные зависимости коэффициентов реологических уравнений для модулей накопления и модулей потерь (рис. 5).

Можно видеть, что значения коэффициентов компактности χ'' , χ' уменьшаются с ростом концентрации, за исключением наибольшей концентрации 1,5 %. Это означает, что вероятность спон-

танного разрыва зацеплений уменьшается с увеличением концентрации. Коэффициенты агрегации g'' , g' практически линейно увеличиваются с концентрацией, за исключением небольшого отклонения при концентрации 1,5 %. Действительно, в рамках структурной модели коэффициент агрегации прямо пропорционален количеству макромолекул в единице объема, т.е. концентрации полимера в растворе. Нужно также отметить, что предельные значения динамической упругости достаточно близки по величине и изменяются с концентрацией сходным образом как для модели с разрушением ассоциатов (g''/χ''), так и для модели с одновременным разрушением и формированием ассоциатов макромолекул под действием сдвига (g_0'').

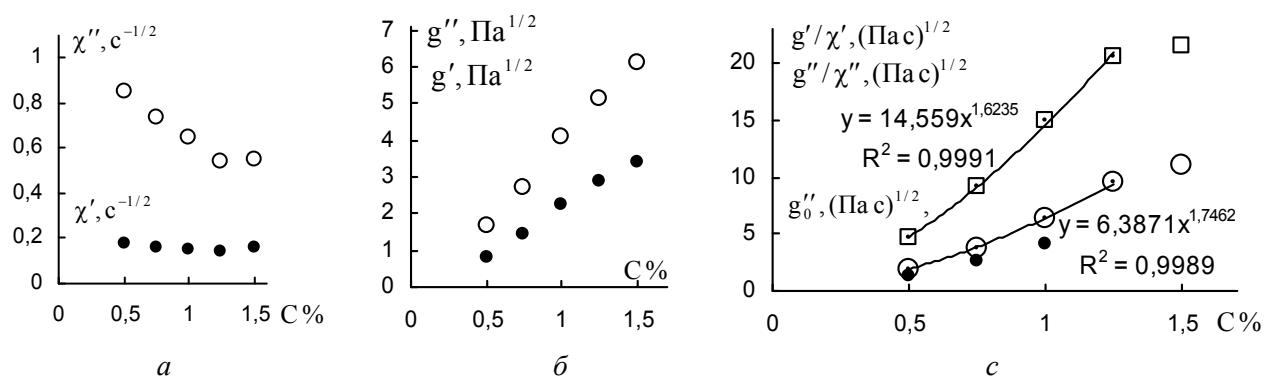


Рис. 5. Зависимость коэффициентов реологических уравнений от концентрации полимера:
 а – коэффициенты компактности χ'' , χ' ; б – коэффициенты агрегации g'' , g' ; в – предельные значения структурной динамической вязкости g'/χ' (квадраты); структурной динамической упругости при разрушении упругих ассоциатов g''/χ'' (кружки); динамической упругости при одновременном формировании и разрушении ассоциатов g''_0 (точки)

Fig. 5. The dependence of rheological equations coefficients on polymer concentration:
 a – compactness coefficients, χ'' , χ' ; b – aggregation coefficients, g'' , g' ; c – limiting values of structural dynamic viscosity g'/χ' (squares); structural dynamic elasticity upon destruction of elastic associates g''/χ'' (circles); dynamic elasticity during simultaneous formation and destruction of associates g''_0 (points)

Частотные зависимости модуля накопления и динамической упругости при различных температурах представлены на рис. 6. На указанном ин-

тервале аппроксимации используется уравнение 1. На высоких частотах имеется тенденция к срыву осциллирующего течения (рис. 7, а).

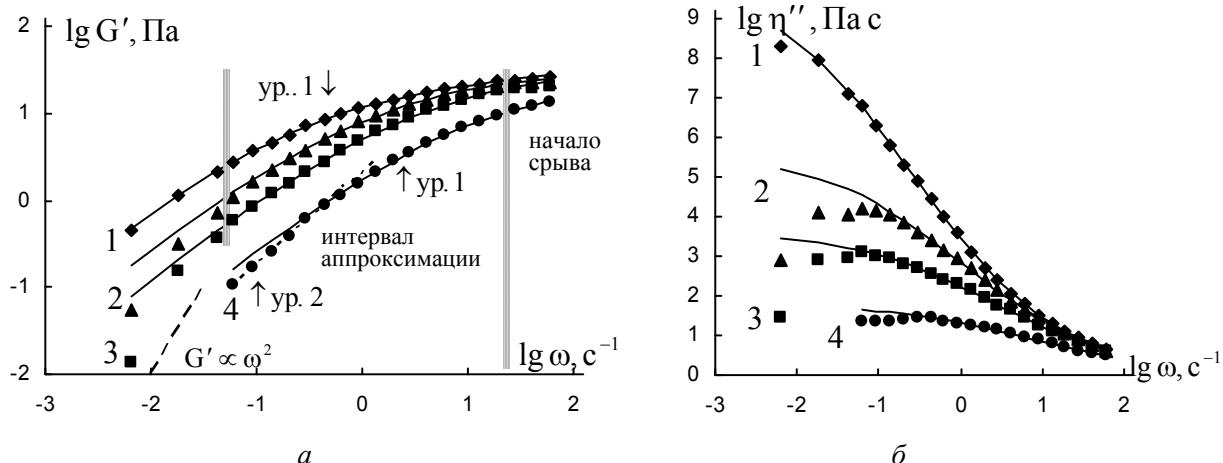


Рис. 6. Реологические кривые водного раствора полимера HMHEC при концентрации 1,25 %
 при температурах °C: 5 (1); 20 (2); 30 (3); 40 (4):
 а – зависимость модуля накопления от циклической частоты; б – зависимость динамической упругости от циклической частоты в логарифмических координатах

Fig. 6. The rheological curves of aqueous solution of polymer HMHEC at concentration 1,25 %
 at temperatures °C: 5 (1); 20 (2); 30 (3); 40 (4):
 a – the dependence of storage modulus on cyclic frequency; b – the dependence of dynamic elasticity on cyclic frequency in logarithmic coordinates

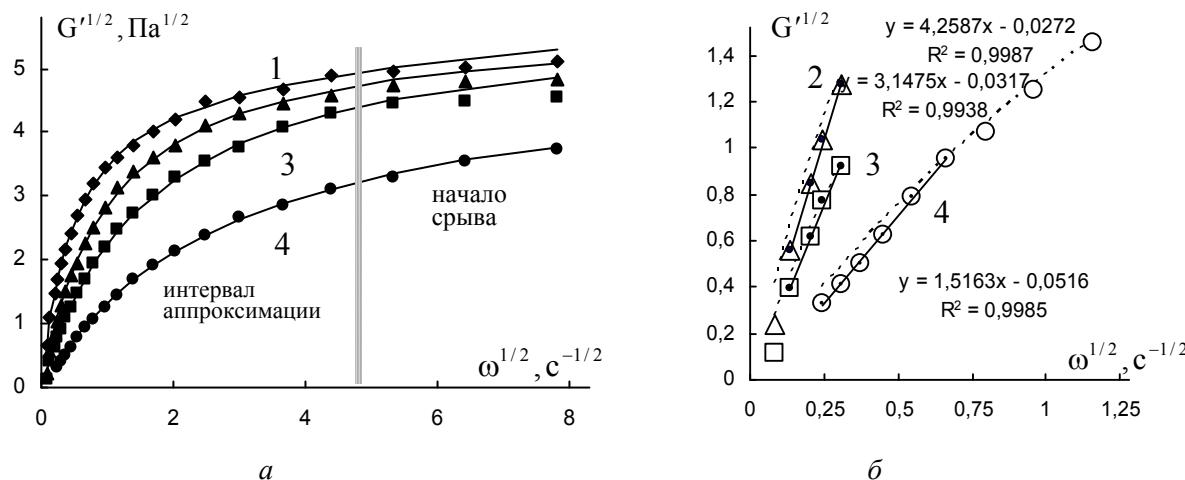


Рис. 7. Зависимость модуля накопления от циклической частоты для водного раствора полимера НМНЕС при концентрации 1,25 % при температурах °C: 5 (1); 20 (2); 30 (3); 40 (4) в корневых координатах:
 а – на полном интервале частот; б – на интервале низких частот

Fig. 7. The dependence of storage modulus on cyclic frequency for aqueous solution of polymer HMHEC at concentration 1,25 % at several temperatures °C: 5 (1); 20 (2); 30 (3); 40 (4) in root coordinates:
 a – hole frequency interval; b – low frequency interval

На рисунке 7, б показан участок низких частот, где заметны отклонения от кривой уравнения (1) (пунктирные линии). За исключением мини-

мальной частоты экспериментальные точки можно аппроксимировать уравнением (2). Коэффициенты реологических уравнений представлены в табл. 3.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения модуля накопления и уравнения модуля потерь для водного раствора полимера НМНЕС при различных температурах

Table 3. The coefficients of the storage modulus equation and the loss modulus equation for aqueous solution of polymer HMHEC at different temperatures

$t^{\circ}\text{C}$	5	20	30	40	$t^{\circ}\text{C}$	5	40
g'' , $\text{Pa}^{1/2}$	5,14	5,73	5,86	5,17	g' , $\text{Pa}^{1/2}$	3,09	2,85
$\eta''^{1/2}$, $(\text{Pa c})^{1/2}$	0,060	0	0	0	$\eta'^{1/2}$, $(\text{Pa c})^{1/2}$	0,05	0,05
χ'' , $\text{c}^{-1/2}$	0,516	1,02	1,62	2,91	χ' , $\text{c}^{-1/2}$	0,152	0,859
g''/χ'' , $(\text{Pa c})^{1/2}$	9,97	5,63	3,62	1,78	g'/χ' , $(\text{Pa c})^{1/2}$	20,3	3,32
g''_0 , $(\text{Pa c})^{1/2}$	–	4,26	3,15	1,52	–	–	–
$\Delta G'^{1/2}$, $(\text{Pa})^{1/2}$	–	0,027	0,032	0,052	–	–	–

Очень низкие, практически равные нулю значения $\eta''_{\infty}^{1/2}$ демонстрируют крайне малый вклад всех индивидуальных молекул в общую упругость системы. Зависимость коэффициента компактности χ'' от обратной абсолютной температуры показана на рис. 8, *a*. Величина χ'' уменьшается в соответствии с экспоненциальной зависимостью, поскольку этот коэффициент пропорционален вероятности разрыва связей за счет теплового движения макромолекул и их сегментов. Коэффициент агрегации g'' практически не зависит от температуры при постоянной концентрации раствора полимера (рис. 8, *б*). Предельные значения структурной динамической упругости

(g''/χ'') и (g''_0) близки между собой. Они уменьшаются с ростом температуры за счет разрушения зацеплений-контактов между макромолекулами за счет теплового движения (рис. 8, *б*).

Частотные зависимости модуля потерь и динамической вязкости для двух значений температуры представлены на рис. 9. Для аппроксимации экспериментальных данных используется уравнение 3. На высоких частотах имеется тенденция перехода к ньютоновскому поведению (рис. 10, *б*). Кроме того, можно выделить участки, где аппроксимация лучше проводится при значении $\chi' = 0$ (выделены жирной прямой на графиках в корневых координатах).

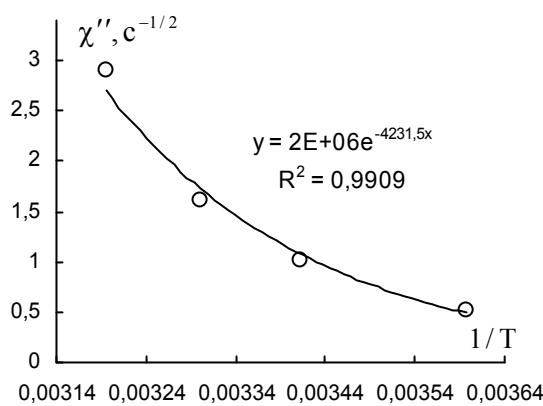
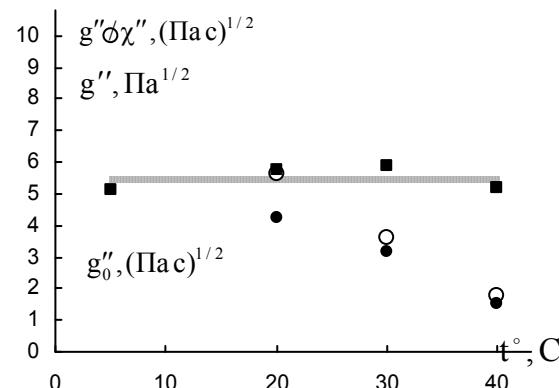
*а**б*

Рис. 8. Зависимость коэффициентов реологических уравнений от температуры:
а – зависимость коэффициента компактности χ'' от обратной абсолютной температуры; *б* – предельные значения структурной динамической упругости g''/χ'' (кружки); динамической упругости g''_0 (точки); коэффициенты агрегации g'' (квадраты)

Fig. 8. The dependences of the rheological equations coefficients on temperature:
a – the dependence of compactness factor χ'' on inverse absolute temperature; *b* – limiting values of structural dynamic elasticity g''/χ'' (circles); dynamic elasticity g''_0 (points); aggregation coefficients g'' (squares)

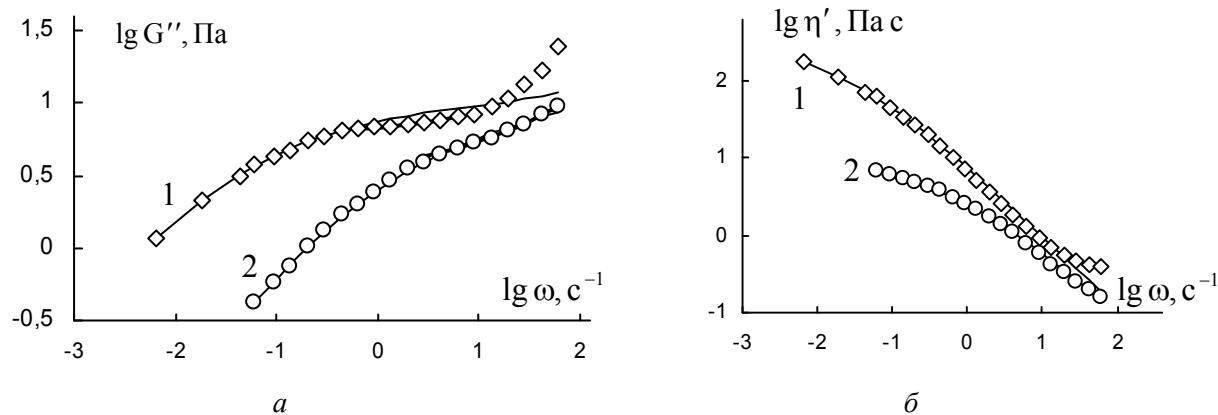


Рис. 9. Реологические кривые водного раствора полимера HMHEC при концентрации 1,25 % при температурах 5 °C (1) и 40 °C (2):
a – зависимость модуля потерь от циклической частоты в логарифмических координатах;
б – зависимость динамической вязкости от циклической частоты

Fig. 9. The rheological curves of aqueous solution of polymer HMHEC at concentration 1,25 %
 at temperatures 5 °C (1) and 40 °C (2):
a – the dependence of loss modulus on cyclic frequency in logarithmic coordinates;
b – the dependence of dynamic viscosity on cyclic frequency

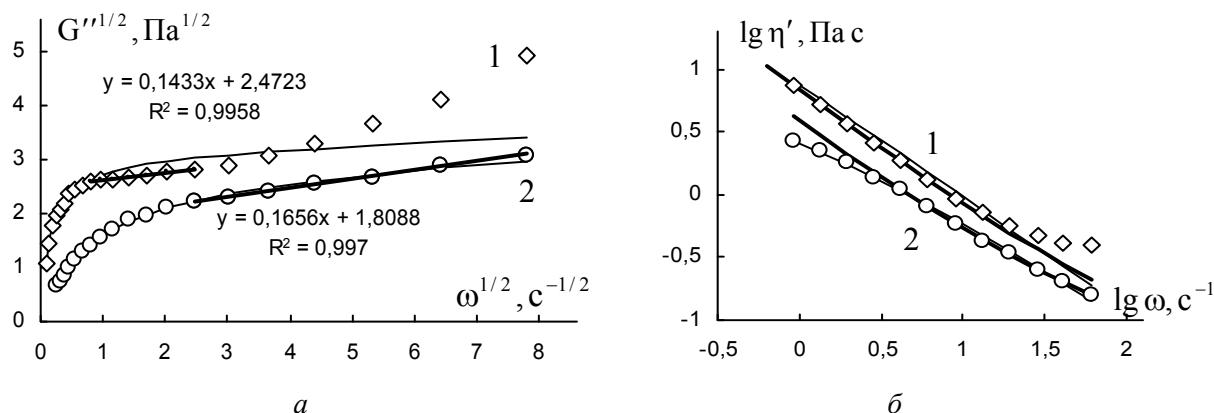


Рис. 10. Реологические кривые водного раствора полимера HMHEC при концентрации 1,25 %
 при температурах 5 °C (1); 40 °C (2):
a – зависимость модуля потерь от циклической частоты в корневых координатах;
б – зависимость динамической вязкости от циклической частоты в логарифмических координатах
 на интервале высоких частот

Fig. 10. The rheological curves of aqueous solution of polymer HMHEC at concentration 1,25 %
 at temperatures 5 °C (1) and 40 °C (2):
a – the dependence of loss modulus on cyclic frequency in root coordinates;
b – the dependence of dynamic viscosity on cyclic frequency in logarithmic coordinates in the high frequency interval

Выводы

Нами рассмотрены частотные зависимости динамических модулей, измеренных в водных растворах гидроксигидрополицеллюлозы, которая гидрофобно модифицирована присоединением гидрофобных групп перпендикулярно полимерной цепи. Были выделены участки частот с предполагаемым различным характером течения: высокие, средние и низкие частоты. Проведена аппроксимация экспериментальных данных с помощью соответствующих реологических уравнений, полученных в рамках структурной реологической модели. Показано, что зависимость коэффициентов реологических уравнений от концентрации и температуры согласуется с положениями структурной модели.

В целом вязкоупругое поведение раствора такого гидрофобизированного полимера не отличается существенно от поведения других полимерных растворов.

Список источников / References

1. Кирсанов Е. А., Матвеенко В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М. : Техно-

сфера, 2016. 384 с. [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. Maestro A., González C., Gutiérrez J.M. Rheological behavior of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose solutions: A linear viscoelastic model. *J. Rheol.*, 2002, **46** (1), 127–143.

DOI: 10.1122/1.1427910.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

Вековицев М.П. – <https://orcid.org/0000-0001-9100-9526>
 Кирсанов Е.А. – <https://orcid.org/0000-0003-3030-7989>

Поступила 26.10.2021, одобрена 22.11.2021, принята 25.11.2021
 Received 26.10.2021, approved 22.11.2021, accepted 25.11.2021