

03

Сдвиговая упругость и прочность структуры жидкости на примере диэтиленгликоля

© Б.Б. Бадмаев, Т.С. Дембелова, Д.Н. Макарова, Ч.Ж. Гулгенов

Институт физического материаловедения СО РАН,
670047 Улан-Удэ, Россия
e-mail: lmf@ipms.bscnet.ru

(Поступило в Редакцию 27 января 2016 г. В окончательной редакции 10 мая 2016 г.)

Приведены экспериментальные результаты исследования низкочастотной (10^5 Hz) сдвиговой упругости диэтиленгликоля в зависимости от угла сдвиговой деформации. При малых углах сдвига наблюдалась область линейной упругости, которая при увеличении деформации уменьшается. Аналогичным образом ведет себя и эффективная вязкость.

DOI: 10.21883/JTF.2017.01.44012.1745

Введение

В работах [1–3] акустическим резонансным методом впервые было показано, что жидкость независимо от вязкости и полярности обладает сдвиговой упругостью при частоте сдвиговых колебаний порядка 10^5 Hz. Дальнейшее всестороннее исследование, проведенное в зависимости от толщины жидкой прослойки [4–6] и по распространению сдвиговых волн [7–10], показало, что низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей является их объемным свойством. Это говорит о том, что в жидкостях наряду с высокочастотным релаксационным процессом, существует низкочастотная вязкоупругая релаксация, определяемая коллективными взаимодействиями больших групп молекул (кластеров).

В работах [11–14] также показано, что полярные жидкости при определенных условиях (например, в покое) обладают упорядоченной структурой, которая разрушается при больших сдвиговых нагрузках, при этом изменяются реологические параметры, а затем за определенное время релаксирует к первоначальному состоянию. Поэтому представляется важным исследование сдвиговой упругости и вязкости жидкостей в зависимости от величины деформации.

В настоящей работе представлено экспериментальное исследование комплексного модуля сдвига и эффективной вязкости от угла сдвиговой деформации на примере диэтиленгликоля.

Теория метода

Метод измерения сдвиговой упругости жидкостей основан на применении пьезокварцевого кристалла в виде прямоугольного бруска $X-18.5^\circ$ среза, у которого на грани, перпендикулярной оптической оси, коэффициент Пуассона равен нулю. Кристалл, закрепленный по узловой линии и колеблющийся на основной резонансной частоте в собственной плоскости, соприкасается на одном конце с прослойкой исследуемой жидкости, накрытой

кварцевой накладкой (рис. 1). При тангенциальных смещениях грани пьезокварца прослойка жидкости будет испытывать деформации сдвига и в ней должны установиться стоячие сдвиговые волны. В зависимости от толщины прослойки жидкости изменяются резонансная частота и ширина резонансной кривой пьезокварца. При наличии у жидкостей сдвиговой упругости резонансная частота будет возрастать по сравнению с частотой свободного пьезокварца, что и наблюдается в эксперименте. Если бы в прослойке действовали только диссипативные вязкие силы, то резонансная частота должна бы уменьшаться. Решая задачу взаимодействия колебательной системы пьезокварц–прослойка жидкости–накладка [5,8,9], было получено выражение для комплексного сдвига резонансной частоты:

$$\Delta f^* = \frac{Sk^*G^*}{4\pi^2 M f_0} \frac{1 + \cos(2k^*H - \varphi^*)}{\sin(2k^*H - \varphi^*)}, \quad (1)$$

где S — площадь основания накладки, $G^* = G' + iG''$ — комплексный модуль сдвига жидкости, $k^* = \beta - i\alpha$ — его комплексное волновое число, H — толщина жидкой прослойки между пьезокварцем и накладкой, φ^* — комплексный сдвиг фазы, который происходит при отражении вязкоупругой волны от границы жидкость–накладка, M — масса пьезокварца, f_0 — его резонансная частота.

Полученное выражение предельно упрощается при предположении, что накладка из-за слабой связи с пьезокварцем, осуществляемой прослойкой жидкости, покоится ($\varphi^* = 0$) и для действительного $\Delta f'$ и мнимого $\Delta f''$ сдвигов частот получаются следующие выражения:

$$\Delta f' = \frac{S}{4\pi^2 M f_0} \times \frac{(G'\beta + G''\alpha) \sin 2\beta H + (G'\alpha - G''\beta) \operatorname{sh} 2\alpha H}{\operatorname{ch} 2\alpha H - \cos 2\beta H}, \quad (2)$$

$$\Delta f'' = \frac{S}{4\pi^2 M f_0} \times \frac{(G''\beta + G'\alpha) \sin 2\beta H + (G''\alpha + G'\beta) \operatorname{sh} 2\alpha H}{\operatorname{ch} 2\alpha H - \cos 2\beta H}. \quad (3)$$

Если толщина жидкой прослойки H много меньше длины сдвиговой волны λ , то из выражений (2), (3) для действительного G' и мнимого G'' модулей сдвига и тангенса угла механических потерь получаются следующие расчетные формулы:

$$G' = \frac{4\pi^2 M f_0 \Delta f' H}{S}, \quad G'' = \frac{4\pi^2 M f_0 \Delta f'' H}{S},$$

$$\tan \theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'}. \quad (4)$$

Из этих формул видно, что при наличии у жидкости постоянного комплексного модуля сдвига зависимости действительного $\Delta f'$ и мнимого $\Delta f''$ сдвигов резонансной частоты от обратной величины толщины жидкой прослойки $1/H$ должны быть линейными. Мнимый сдвиг резонансной частоты $\Delta f''$ определяется изменением затухания колебательной системы.

Экспериментальные результаты

В наших экспериментах применялся пьезокварцевый кристалл в виде прямоугольного бруска размерами $34.9 \times 12 \times 6$ мм, массой 6.82 г и с резонансной частотой 73 кГц. Площадь основания накладки $S = 0.2$ см².

На рис. 2 показаны экспериментальные зависимости действительного и мнимого сдвигов частот от обратной величины толщины жидкой прослойки для диэтиленгликоля. Видно, что эти зависимости линейные. Согласно выражениям (4), это означает наличие у исследованной жидкости сдвиговой упругости при частоте колебаний 73 кГц. Расчет действительного модуля сдвига по (4) для диэтиленгликоля дает значение $G' = 1.22 \cdot 10^5$ Па, а для тангенса угла механических потерь $\tan \theta = 0.31$.

Учитывая, что тангенс угла механических потерь $\tan \theta$ для всех исследованных жидкостей меньше единицы, и предполагая, что механизм низкочастотной вязкоупругой релаксации описывается реологической моделью Максвелла, можно заметить, что частота релаксационного процесса расположена ниже частоты нашего эксперимента. В этом эксперименте угол сдвиговой деформации поддерживался постоянным и составлял менее $10'$.

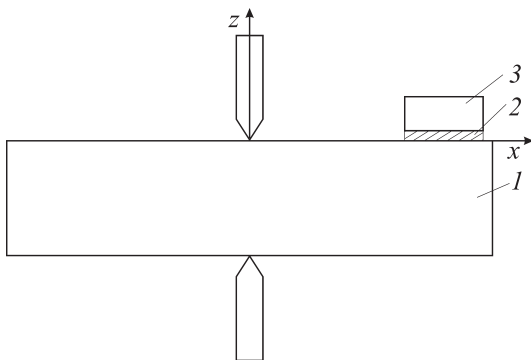


Рис. 1. Пьезокварц с добавочной связью: 1 — пьезокварц, 2 — прослойка жидкости, 3 — накладка.

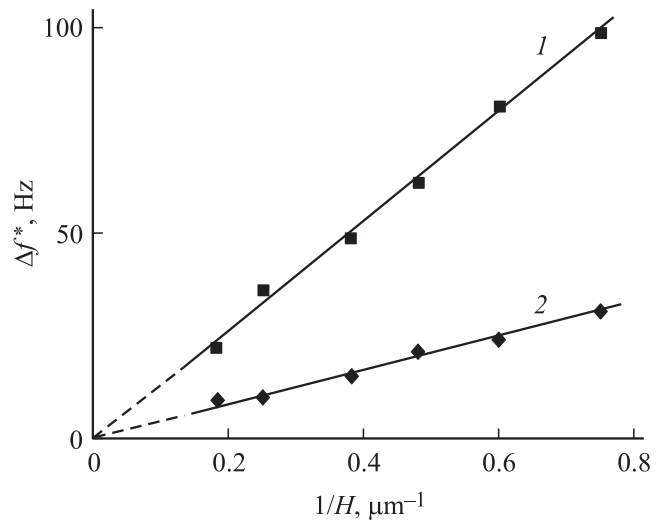


Рис. 2. Зависимости действительного $\Delta f'$ (1) и мнимого $\Delta f''$ (2) сдвигов резонансной частоты от обратной толщины жидкой прослойки для диэтиленгликоля.

Ценная информация о природе наблюдаемого явления была получена при исследовании сдвиговой упругости жидкостей в зависимости от угла сдвиговой деформации. Угол деформации при его малых значениях определяется как отношение амплитуды колебания пьезокварца A к толщине жидкой прослойки H .

Для измерения абсолютного значения амплитуды колебания пьезокварца получена зависимость амплитуды колебаний пьезокварца от снимаемого с него напряжения. Для этого был использован метод, основанный на принципе работы интерферометра Фабри–Перо [6]. Уширение интерференционной картины, возникающей между торцевой стороной колеблющегося пьезокварца и параллельно расположенной плоской стеклянной пластинкой (зеркалом), пропорционально амплитуде колебания A .

Зависимости действительного G' и мнимого G'' модулей сдвига диэтиленгликоля от угла сдвиговой деформации показаны на рис. 3. Для удобства (наглядности) угол деформации A/H приведен от квадратного корня. Видно, что упругие свойства жидкости изменяются с увеличением угла сдвиговой деформации. При малых углах деформации наблюдаются горизонтальные участки действительного сдвига частоты G' (кривая 1), что свидетельствует о пропорциональности упругого напряжения к величине сдвиговой деформации (гуковская область).

Нарушение пропорциональности упругого напряжения не зависит от толщины жидкой прослойки и происходит при одном и том же угле деформации φ_k . Характерной чертой зависимости G' от $\sqrt{A/H}$ является то, что граница линейной упругости выражена достаточно резко, зависимость имеет точку перегиба, которая соответствует определенному углу сдвиговой деформации.

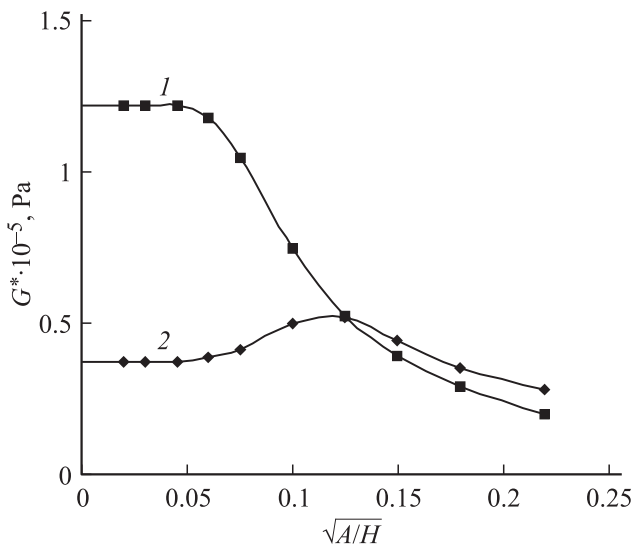


Рис. 3. Зависимости действительного G' (1) и мнимого модуля сдвига G'' (2) диэтиленгликоля от угла сдвиговой деформации $\sqrt{A/H}$, где A — амплитуда колебания пьезокварца.

Можно предположить, что жидкость обладает развитой кластерной структурой со сравнительно большим периодом релаксации и конечной прочностью. При малых углах сдвиговой деформации структура жидкости остается неизменной, и мы обнаруживаем область линейной упругости, в которой выполняется закон Гука. При некотором критическом напряжении сдвига P_k равновесная структура (кластер) начинает разрушаться, поэтому действительный модуль сдвига уменьшается. Критическому напряжению сдвига соответствует определенный критический угол сдвига φ_k , который можно определить по данным рис. 3. В рассматриваемом случае угол $\varphi_k = 10'$, $P_k = 3.6 \cdot 10^2$ Па. В точке перегиба скорость изменения модуля сдвига от угла деформации максимальна. По-видимому, это соответствует максимальной скорости изменения равновесной структуры. Также из рис. 3 видно, что кривая зависимости мнимого модуля сдвига G'' (кривая 2) от угла сдвиговой деформации при его малых значениях также линейна. При дальнейшем увеличении угла сдвига наблюдается ярко выраженный максимум, причем он соответствует точке перегиба на кривой зависимости действительного модуля сдвига от угла деформации. При наибольшей скорости разрушения равновесной структуры затухание колебательной системы проходит через максимум.

По данным кривой 1 можно определить изменение напряжения сдвига в прослойке жидкости при увеличении угла деформации. Эта зависимость показана на рис. 4. По оси абсцисс на данном рисунке отложены тангенсы угла сдвиговой деформации. Штриховой линией показана линейная зависимость напряжения сдвига, чтобы нагляднее увидеть нелинейность сдвиговой упругости с увеличением угла деформации.

Другим важным структурно-механическим свойством жидкостей является их вязкость. Если рассчитать по

реологической модели Максвелла по формуле

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{G'(1 + \tan^2 \theta)}{\omega \tan \theta}$$

проявляющуюся в эксперименте эффективную вязкость диэтиленгликоля, то оказывается, что в линейной области (т. е. при малых углах деформации) вязкость намного больше известной ньютоновской вязкости (табличной), что соответствует практически неразрушенной структуре жидкости. Эффективная вязкость в этой области $\eta_{\text{eff}} = 0.95$ Па·с. По мере увеличения сдвиговой деформации эффективная вязкость уменьшается, стремясь к

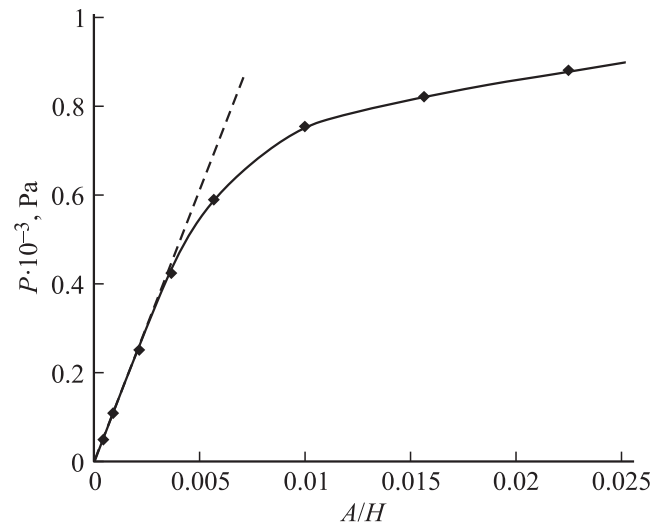


Рис. 4. Зависимость напряжения P от величины сдвиговой деформации $\sqrt{A/H}$ для диэтиленгликоля, где A — амплитуда колебания пьезокварца. Штриховая линия соответствует линейной зависимости.

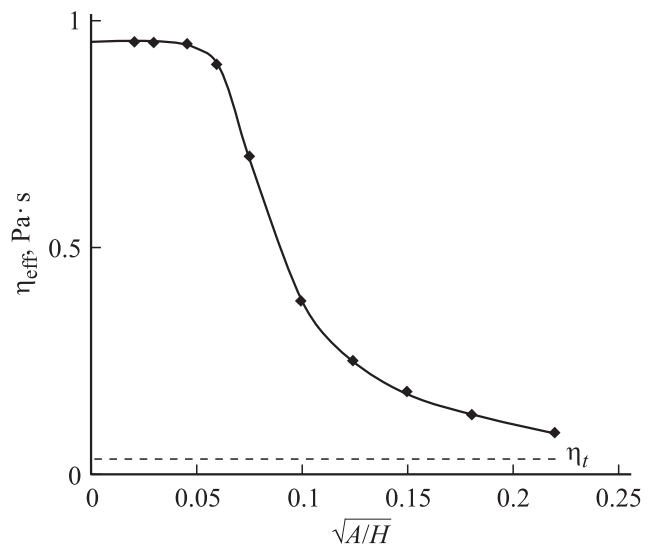


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости η от величины сдвиговой деформации $\sqrt{A/H}$ для диэтиленгликоля, где A — амплитуда колебания пьезокварца. Штриховая линия соответствует ньютоновской вязкости.

величине табличной вязкости η_t (рис. 5). Штриховой линией на рисунке показана табличная вязкость. Из этого предположено, что табличная вязкость характеризует жидкость с полностью разрушенной пространственной структурой, соответствующей ламинарному течению в обычных вискозиметрах. Аналогичное поведение проявляют и другие исследованные жидкости, такие как гликоли, спирты, кислоты. Поэтому возможность прямого измерения вязкости жидкости с неразрушенной равновесной структурой представляет большой интерес.

Заключение

Проведенные исследования низкочастотной (10^5 Hz) сдвиговой упругости жидкостей в зависимости от угла сдвиговой деформации на примере диэтиленгликоля показали, что жидкости в состоянии покоя обладают упорядоченной структурой. При малых углах сдвига наблюдается область линейной комплексной упругости, т.е. выполняется обобщенный закон Гука. При увеличении угла сдвига структура жидкости начинает разрушаться, что ведет к уменьшению модуля упругости. Показано, что эффективная вязкость жидкости с равновесной структурой, т.е. при малых углах сдвига, на много порядков превышает табличное значение. При увеличении угла сдвига вязкость стремится к табличному значению.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ СО РАН и частично поддержана грантами РФФИ, проекты № 15-42-04319-р_сибирь_a, 16-32-00599-мол_a.

Список литературы

- [1] Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В. // ДАН СССР. 1965. Т. 160. № 4. С. 799–803.
- [2] Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В. // ЖЭТФ. 1966. Т. 51. Вып. 4. С. 969–981.
- [3] Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Будаев О.Р. // ДАН СССР. 1972. Т. 205. № 6. С. 1324–1327.
- [4] Бадмаев Б.Б., Занданова К.Т., Будаев О.Р., Дерягин Б.В., Базарон У.Б. // ДАН СССР. 1980. Т. 254. № 2. С. 381–385.
- [5] Derjaguin V.V., Bazaron U.B., Zandanova K.T., Budaev O.R. // Polymer. 1989. Vol. 30. P. 97–103.
- [6] Badmaev B.B., Dembelova T.S., Damdinov B.B. // Advances in Colloid and Interface Science. 2003. Т. 104. N 1–3. P. 299–305.
- [7] Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Будаев О.Р., Бадмаев Б.Б. // ДАН СССР. 1978. Т. 238. № 1. С. 50–53.
- [8] Бадмаев Б.Б., Будаев О.Р., Дембелова Т.С. // Акустич. журн. 1999. Т. 45. № 5. С. 610–614.
- [9] Badmaev B.B., Dembelova T.S., Budaev O.R., Damdinov B.B. // Ultrasonics. 2006. Vol. 44. P. 1491–1494.
- [10] Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Дамдинов Б.Б. Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. 190 с.
- [11] Апакашев Р.А., Павлов В.В. // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 1997. № 1. С. 3–7.
- [12] Стебновский С.В. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 24–27.
- [13] Стебновский С.В. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 1. С. 21–23.
- [14] Стебновский С.В. // ПМТФ. 2005. Т. 46. № 3. С. 41–49.