АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 2004, том 50, № 2, с. 156–160

УДК 532.135

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ СДВИГОВЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЖИДКИХ ВЯЗКОУПРУГИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2004 г. Б. Б. Бадмаев[1], Б. Б. Дамдинов[1, 2], Д. С. Сандитов[1]

[1]*Отдел физических проблем Бурятского научного центра СО РАН, 670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6*

E-mail: lmf@ofpsrv.bsc.buryatia.ru

[2]*Акустический институт им. Н.Н. Андреева РАН, 117036 Москва, ул. Шверника 4*

E-mail: dababa@rambler.ru

Поступила в редакцию 31.03.2003 г.

Приводятся результаты экспериментального исследования сдвиговых параметров вязкоупругих жидкостей. Использовался акустический резонансный метод, основанный на изменении собственной частоты и добротности пьезокварцевого резонатора. Исследуемая жидкость помещалась между неподвижной кварцевой накладкой и колеблющимся на резонансной частоте кристаллом кварца. Получены значения действительного и мнимого модулей сдвига ряда буровых растворов при частоте 74 кГц. Измерения проводились при толщине прослойки, гораздо меньшей, чем длина сдвиговой волны. Показано, что модуль сдвига уменьшается с увеличением амплитуды деформации. Для объяснения низкочастотного вязкоупругого релаксационного процесса на основе нелокально-диффузионной теории Исаковича–Чабан предложена кластерная модель.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что многие жидкости имеют свойство менять свою вязкость при действии внешней нагрузки, обнаруживая при этом вязкоупругие свойства. Это так называемые неньютоновские жидкости. Большое внимание исследователей уделяется вязкоупругим материалам с неньютоновским поведением [1–3]. Для исследования механических свойств вязкоупругих жидкостей разработаны различные акустические методы. Подробный обзор различных акустических методов измерения вязкоупругих свойств материалов можно найти в работе [4]. Ранее нами проводились экспериментальные исследования низкочастотных сдвиговых свойств вязкоупругих жидкостей при постоянной величине деформации [5]. Эти исследования были выполнены акустическим резонансным методом с применением пьезокварцевого резонатора.

В настоящей работе мы применили развитую методику измерения комплексного модуля сдвига жидкостей для исследования сдвиговых свойств буровых растворов в зависимости от амплитуды колебаний резонатора.

МЕТОД

В работе [6] описан акустический резонансный метод измерения комплексного модуля сдвига жидкостей, по идее аналогичный методу, предложенному Л.И. Мандельштамом [7] и применен-ному С.Э. Хайкиным [8] для выяснения характера сил взаимодействия между двумя контактирующими твердыми телами. Пьезокварцевый кристалл (рис. 1), имеющий форму прямоугольного бруска *1*, приводится в колебания по длине на основной резонансной частоте. На кристалл помещается второе твердое тело (накладка) *3* и изучается характер их взаимодействия по изменению параметров колебаний. Этим методом было показано [8], что силы трения при малых амплитудах колебания носят упругий характер. В резонансном методе измерения вязкоупругих свойств жидкостей между пьезокварцем и накладкой помещается исследуемая жидкость *2* в виде тонкой прослойки. Рабочей поверхностью пьезокварца служит горизонтальная грань, перпендикулярная оптической оси кристалла. При колебании пьезокварца накладка практически покоится, так как

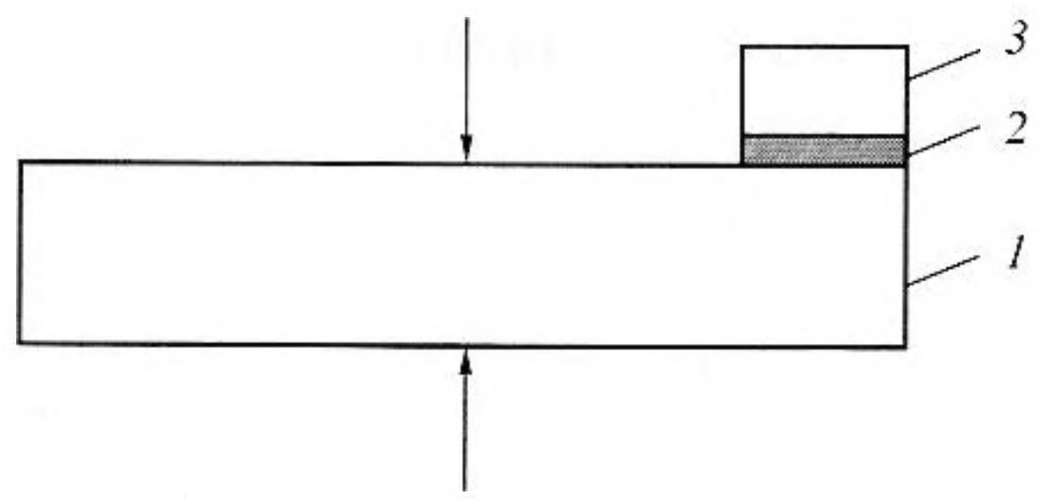

Рис. 1. Пьезокварцевый кристалл (*1*) с прослойкой жидкости (*2*), накрытой кварцевой накладкой (*3*).

связь, осуществляемая прослойкой жидкости, заведомо слаба и не способна сообщать накладке те ускорения, с которыми колеблется кварц. Пьезокварц закрепляется стальными иглами, в точках на узловой линии. Напряжение с выхода генератора подается на первую пару электродов пьезокварца, расположенных на одном его конце, на двух боковых гранях. Под влиянием подаваемого переменного электрического поля кристалл кварца совершает вынужденные колебания сжатия и растяжения. Возникающая при этом, вследствие пьезоэффекта, переменная э.д.с. снимается второй парой электродов, расположенных симметрично на другом конце боковых граней. При помощи осциллографа осуществляется контроль над колебаниями кварца. Резонансная частота пьезокварца определяется с точностью ±1 Гц. При плавном изменении частоты модуляции можно добиться положения, когда одна из боковых частот равняется собственной частоте кварца. При этом амплитуда колебаний кварца увеличивается, достигая максимума. Соответственно возрастает и напряжение, подаваемое на милливольтметр. При помощи вольтметра измеряется величина снимаемого с кварца напряжения, которая обычно не превышает нескольких сот милливольт. Измеряется сдвиг резонансной частоты пьезокварца при разных толщинах исследуемой пленки. Наблюдающееся возрастание резонансной частоты колебательной системы доказывает, что прослойка жидкости проявляет не только вязкие, но и упругие свойства. Так как, если действуют диссипативные силы, например, силы внутреннего трения, то резонансная частота может только уменьшаться. В экспериментах применяется пьезокварцевый кристалл X-18.5° среза, который обладает коэффициентом Пуассона равным нулю и имеет размеры 36 × 12 × 5 мм. Резонансная частота пьезокварца составляет 74 кГц. По изменению акустических параметров пьезокварца (резонансной частоты и ширины резонансной кривой) определяются действительный G' и мнимый G'' модули сдвига вязкоупругой жидкости.

Порядок проведения измерений следующий. Испытуемые жидкости и поверхности пьезокварца и накладки тщательно очищаются. Сразу же после очистки пьезокварц устанавливается в держателе, и на него наносится исследуемая жидкость, которая накрывается накладкой. Толщина пленки определяется и контролируется интерференционным методом [6]. После этого определяются резонансная частота колебательной системы и ширина резонансной кривой.

Теория резонансного метода [9] дает следующие формулы для действительного и мнимого модулей сдвига прослойки жидкости:

$$G' = \frac{4\pi^2 M f_0 \Delta f' H}{S}, \quad (1)$$

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

где M – масса пьезокварца, $\Delta f'$ – сдвиг резонансной частоты пьезокварца, $\Delta f''$ – изменение полуширины резонансной кривой пьезокварца, f_0 – его собственная резонансная частота, H – толщина жидкой прослойки, S – площадь накладки. Формулы (1) и (2) справедливы при следующих условиях:

$$m/M \ll 1, \quad H/\lambda \ll 1, \quad f_1/f_0 \ll 1, \quad (3)$$

где m – масса накладки, λ – длина волны сдвига, распространяющейся в прослойке толщиной H под влиянием колебаний пьезокварца; f_1 – собственная частота накладки, обусловленная упругой связью с поверхностью пьезокварца через жидкую прослойку. Условия (3) обеспечивались тем, что в опытах M = 7.04 г и m = 0.4 г. Длина сдвиговой волны имеет порядок 100 мкм при данной частоте, а толщины пленок H, как правило, не превышают нескольких микрон [10]. Поведение вязкоупругой жидкости при низких частотах внешних воздействий можно описывать с помощью простой реологической модели Максвелла [11]. Сдвиговая вязкость η рассчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{G'^2 + G''^2}{2\pi f_0 G''}. \quad (4)$$

По формулам (1), (2) и (4) вычисляются основные сдвиговые параметры жидкостей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы сдвиговые вязкоупругие свойства ряда буровых растворов различной динамической вязкости. Буровые растворы были выбраны как жидкости, проявляющие неньютоновское поведение при внешнем сдвиговом воздействии. Буровой раствор представляет собой водный раствор силикатов (глин). Растворы различной динамической вязкости обозначены как 1, 2, 3 и т.д. Для всех исследованных жидкостей при постоянной амплитуде колебаний пьезокварца получены линейные зависимости сдвигов частоты от обратной толщины прослойки. На рис. 2 представлены зависимости действительного сдвига резонансной частоты пьезокварца от толщины жидкой прослойки для бурового раствора № 3 и бурового раствора № 2. Видно, что зависимости линейные в исследованном диапазоне толщины H. По фор-

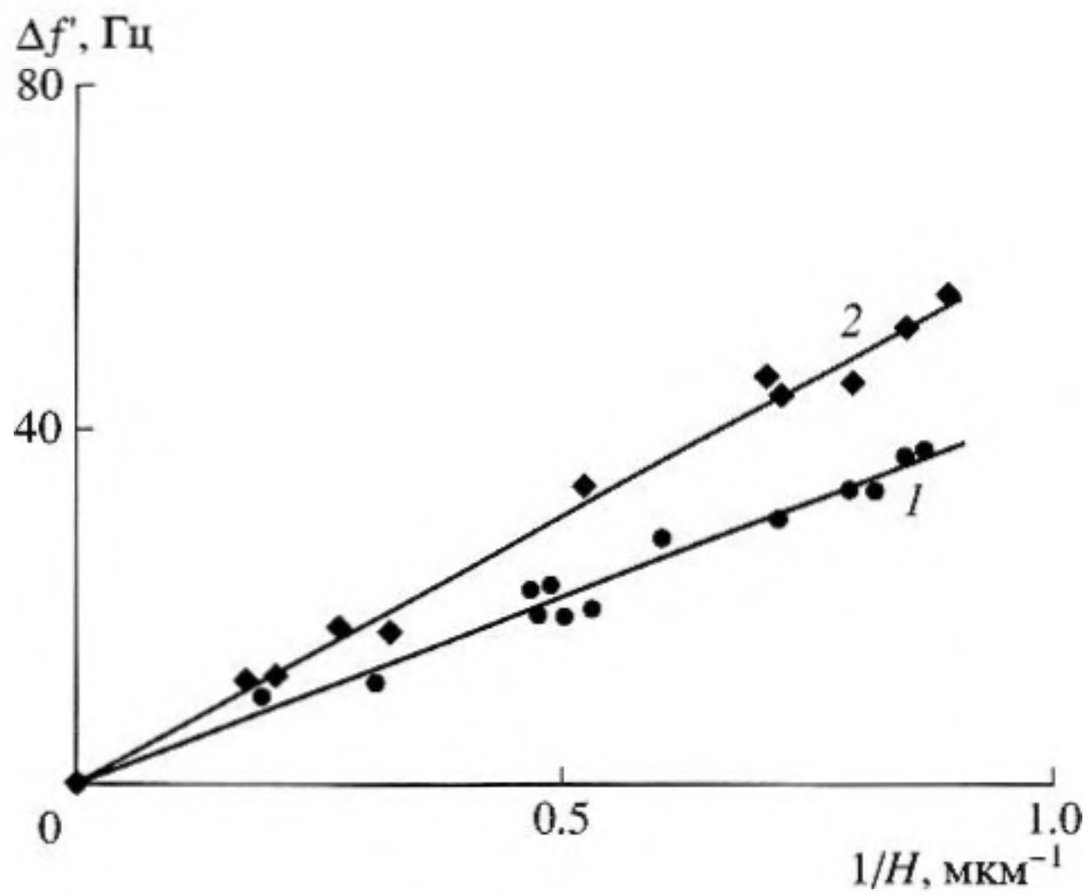

Рис. 2. Зависимости действительного сдвига частоты резонатора от обратной толщины прослойки для бурового раствора № 3 (*1*) и № 2 (*2*).

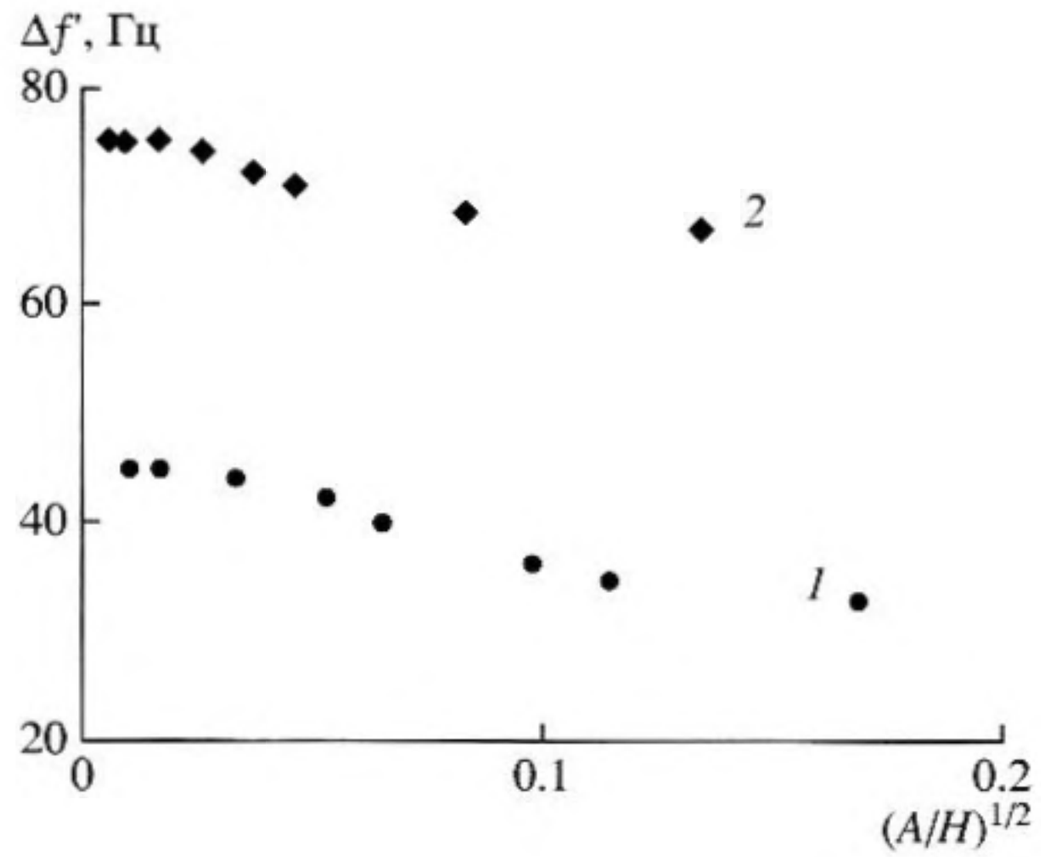

Рис. 3. Зависимости действительного сдвига резонансной частоты от амплитуды колебаний пьезокварца для бурового раствора № 3 (*1*) и № 2 (*2*).

мулам (1), (2) и (4) вычисляются действительная и мнимая части комплексного модуля сдвига, а также вязкость исследованных жидкостей. Результаты измерения представлены в таблице. В последней колонке для сравнения даны значения динамической вязкости, $\eta_д$.

Ранее в [6] показано, что сдвиговая упругость жидкостей носит нелинейный характер, т.е. зависит от амплитуды внешнего воздействия. Нами проведено исследование поведения буровых растворов при увеличении угла сдвиговой деформации. На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости действительного сдвига резонансной частоты от амплитуды колебаний пьезокварца для нескольких буровых растворов. По оси абсцисс отложено отношение A/H как мера угла сдвиговой деформации, где A – амплитуда колебаний пьезокварца в мкм. Амплитуда определялась по методике, описанной в работе [12]. Видно, что до определенного значения угла сдвиговой деформации действительный сдвиг частоты (а с ним и модуль сдвига) имеет постоянное значение, которое уменьшается при дальнейшем увеличении угла деформации. Исходя из этого, можно предположить, что жидкость в равновесном состоянии обладает некоторой равновесной структурой, которая сохраняется при малых значениях деформации, а при увеличении сдвиговой деформации данная структура разрушается, что выражается в уменьшении действительного модуля сдвига.

Сдвиговые вязкоупругие свойства жидкостей

Жидкости	$G' \times 10^{-5}$, Па	$G'' \times 10^{-5}$, Па	η, Па с	$\eta_д$, Па с
Буровой раствор № 1	1.353	0.271	1.528	0.0192
Буровой раствор № 2	0.334	0.072	0.353	0.0128
Буровой раствор № 3	0.201	0.063	0.153	0.0085
Буровой раствор № 4	0.442	0.099	0.451	0.0156

Таким образом, исследование буровых растворов показало, что они обладают комплексным модулем сдвиговой упругости. Это говорит о том, что в жидкостях существует низкочастотный вязкоупругий процесс, объясняемый коллективными взаимодействиями больших групп молекул – кластеров.

Согласно модели Исаковича–Чабан [13] сильновязкая жидкость рассматривается как микронеоднородная среда, состоящая из двух динамических компонентов: упорядоченных микрообластей – кластеров, расположенных в неупорядоченной рыхлоупакованной матрице. При внешних воздействиях кластеры испытывают перестройку. Мы предполагаем, что подобная динамическая структурная микронеоднородность является характерной чертой структуры всех жидкостей. Между сильновязкими и слабовязкими жидкостями нет принципиального качественного различия. Есть лишь количественное отличие, а именно время жизни кластеров у простых жидкостей существенно меньше, чем у сильновязких жидкостей. С этих позиций, низкочастотная вязкоупругая релаксация жидкостей обусловлена распадом и восстановлением таких флуктуационных кластеров – динамических микронеоднородностей структуры.

Предположим, что кластер представляет собой квазизамкнутую систему, состоящую из z одинаковых кинетических единиц (атомов, групп атомов). Время его жизни определяется уравнением [14]

$$\tau = B\exp[(U - TS)/kT]. \quad (5)$$

Термодинамическая вероятность существования кластера W в известном уравнении Больцмана $S = k\ln W$ тем больше, чем больше число частиц в кластере $W = cz$. Тогда имеем:

$$\tau = czB\exp(U/kT). \quad (6)$$

Коэффициент пропорциональности c равен единице, т.к. при $z = 1$, когда кластер состоит из одной кинетической единицы, величина τ определяется по известной формуле Френкеля [15]

$$\tau = B\exp(U/kT), \quad (7)$$

где предэкспонента B имеет смысл периода колебаний частицы около положения равновесия τ_0

$$B \approx \tau_0 \approx 10^{-12}\ \text{с}. \quad (8)$$

Поэтому уравнение для времени релаксации принимает вид

$$\tau = B_\lambda\exp(U/kT), \quad (9)$$

где предэкспоненциальный множитель B_λ для низкочастотного релаксационного процесса оказывается в z раз больше, чем в случае высокочастотного процесса релаксации, связанного с подвижностью отдельной частицы $B_\lambda = zB$. В аморфных полимерах [16] наблюдается большое разнообразие упорядоченных микрообластей, играющих роль микрообъемных физических λ-узлов, и в соответствии с этим в них возникает не один, а целая группа λ-переходов с одинаковыми энергиями активации, но с разными коэффициентами B_λ.

На температурной зависимости тангенса угла механических потерь вазелинового масла при частоте $\nu_1 = 40$ кГц в интервале температур 300–340 К обнаружены два максимума при температурах 303 и 323 К. При другой частоте $\nu_2 = 74$ кГц в интервале 263–303 К наблюдается один максимум при температуре около 283 К [17]. По-видимому, второй максимум при этой частоте лежит выше 303 К. По аналогии с полимерами можно предположить, что в вазелиновом масле в интервале 300–340 К при $\nu_1 = 40$ кГц имеют место два λ-процесса релаксации, соответствующие двум разным типам физических узлов-кластеров.

Подставив (9) в условие максимума механических потерь [16]: $\omega\tau = 2\pi\nu\tau = c$, получаем следующую связь между частотой и температурой

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp(-U/kT), \quad (10)$$

$$\nu_0 = \frac{c}{2\pi B_\lambda} \quad (11)$$

где констатнта c для мелкомасштабных переходов равна единице $c \approx 1$, что соответствует известному уравнению Дебая для диэлектрической релаксации в жидкостях. Для ряда релаксационных переходов в аморфных органических полимерах, связанных с подвижностью сегментов макромолекул, величина c близка десяти $c \approx 10$ [16].

Записав формулу (10) для зависимости $\nu(T)$ при частотах $\nu_1 = 40$ кГц и $\nu_2 = 74$ кГц и подставив в них температуры λ_1-перехода $T_1 = 303$ К и $T_2 = 283$ К при этих частотах, получаем следующую приближенную оценку энергии активации низкочастотного вязкоупругого релаксационного перехода (λ_1-процесса) для вазелинового масла:

$$U = \left(R\ln\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{-1} \approx 21.6\ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad (12)$$

что близко к энергии водородной связи ($U \approx 5$ ккал/моль).

Зная U, можно далее оценить предэкспоненциальный множитель

$$B_\lambda = \frac{c}{2\pi\nu_0} \approx 2 \times 10^{-9}\ \text{с},$$

где принято $c = 10$ и $\nu_0 = \nu_1 \cdot \exp(U/kT_1) \approx 7 \times 10^8$ Гц. Полагая $B = 10^{-12}$ с для одной частицы, приходим к следующему порядку величины числа частиц в кластере вазелинового масла

$$z = B_\lambda/B \approx 10^3,$$

При $c = 1$ имеем $z = 102$. Для бутадиенметилстирольного эластомера СКМС-10 получена оценка [14, 16]

$$z = B_\lambda/B \approx 10^4\text{–}10^6.$$

Объем сегмента составляет около $V \approx 10^{-21}$ см^3, откуда объем кластера zV равен 10^{-15}–10^{-17} см^3, что соответствует линейному размеру $l \approx 10^{-5}$–10^{-6} см, который согласуется с прямыми оценками размеров упорядоченных микрообластей структуры эластомеров [16]. Близкое значение линейного размера кластера в глицирине получили Исакович и Чабан [13]

$$l = (2D\tau)1/2 \approx 10^{-7}\ \text{см},$$

где D – коэффициент самодиффузии, τ – время релаксации.

Таким образом, с точки зрения предлагаемой кластерной модели низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей обусловлена наличием относительно долговечных кластеров, природа которых является флуктуационной: с течением времени они образуются и распадаются. Время их жизни велико не из-за частиц больших размеров, а вследствие большого числа связанных молекул, входящих в кластер. Распад кластера происходит путем перехода "связанная молекула–свободная молекула", напоминающего распад капли жидкости за счет испарения отдельных молекул. Такой многоступенчатый процесс характеризуется большим временем релаксации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Резонансным акустическим методом с применением пьезокварцевого резонатора получены значения действительного и мнимого модулей сдвига, тангенса угла механических потерь буровых растворов при постоянной амплитуде колебаний кварца. Показано, что все исследованные жидкости обладают измеримым значением комплексного модуля сдвига.

2. Исследование сдвиговых параметров при увеличении амплитуды колебаний пьезокварца показало, что сдвиговый модуль исследованных объектов уменьшается с увеличением угла деформации.

3. Предложена кластерная модель жидкостей на основе нелокально-диффузионной теории Исаковича–Чабан. В рамках модели оценена энергия активации вязкоупругого релаксационного процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 02-02-16453 и 02-01-00007. Выражаем благодарность П.А. Пятакову и И.Б. Есипову за обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 536 с.
2. *Hyun K., Kim S.H., Ahn K.H., Lee S.J.* Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2002. V. 107. P. 51–65.
3. *Есипов И.Б.* Нелинейные акустические процессы в вязкоупругих средах / Сб. Акустика неоднородных сред. Ежегодник Российского акустического общества. Труды научной школы проф. С.А. Рыбака. М.: Изд-во МФТИ, 2000. Вып. 1. С. 51–57.
4. *Мак-Скимин Г.* Ультразвуковые методы измерения механических характеристик жидкостей и твердых тел // Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. М.: ИЛ, 1966. Т. 1. Ч. А. С. 327–397.
5. *Badmaev B.B., Damdinov B.B.* Study of the Viscoelastic Properties of Organic Liquids by an Acoustic Method // Acoustical Physics. 2001. V. 47. № 4. P. 487–489.
6. *Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В.* Исследование сдвиговой упругости жидкостей и их граничных слоев динамическим методом // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. Вып. 3. С. 639–643.
7. *Мандельштам Л.И.* Собр. сочинений. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 390 с.
8. *Хайкин С.Э., Лисовский Л.П., Саломонович А.Е.* О силах "сухого" трения // Докл. АН СССР. 1939. Т. 24. С. 134–136.
9. *Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Будаев О.Р.* Измерение комплексного модуля сдвига жидкостей // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 6. С. 1326–1327.
10. *Badmaev B.B., Budaev O.R., Dembelova T.S.* Propagation of shear waves in polymer liquids // Acoustical Physics. 1999. V. 45. № 5. P. 541–544.
11. *Алексеев В.Н., Рыбак С.А.* Простые модели биологических сред / Акустика неоднородных сред. Ежегодник Российского акустического общества. Труды научной школы проф. С.А. Рыбака. М.: Изд-во МФТИ, 2001. Вып. 2. С. 115–126.
12. *Базарон У.Б.* Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2000. 166 с.
13. *Исакович М.А., Чабан И.А.* Распространение волн в сильновязких жидкостях // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. № 5. С. 1343–1362.
14. *Сандитов Д.С.* Дырочно-кластерная модель низкочастотной сдвиговой упругости жидкостей // Докл. СО АН ВШ. 2001. № 2(4). С. 1–8.
15. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
16. *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 256 с.
17. *Бадмаев Б.Б., Иванова М.Н., Бальминов С.А.* Температурная зависимость сдвиговой упругости вазелинового и косторового масел // Тез докл. 1 конф. по фунд. и прикл. проблемам физткт. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 1999. С. 62–64.

Low-Frequency Shear Parameters of Liquid Viscoelastic Materials

B. B. Badmaev, B. B. Damdinov, and D. S. Sanditov

An experimental study of the shear parameters of viscoelastic liquids is carried out by the acoustic resonance method based on the changes in the natural frequency and Q factor of a piezoelectric quartz resonator. The liquid to be studied is placed between a stationary quartz strap and the piezoelectric quartz crystal vibrating at the resonance frequency. For a set of drilling muds, the values of the real and imaginary shear moduli are obtained at a frequency of 74 kHz. The measurements are performed with a liquid layer thickness much smaller than the shear wavelength. It is shown that the shear modulus decreases with increasing strain amplitude. A hole-cluster model based on the Isakovich–Chaban nonlocal diffusion theory is proposed for explaining the low-frequency viscoelastic relaxation process.