

К. Т. ЗАНДАНОВА, член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, О. Р. БУДАЕВ,
У. Б. БАЗАРОН

КОМПЛЕКСНЫЙ МОДУЛЬ СДВИГА ЖИДКОСТЕЙ И ЕГО ЗАВИСИМОСТЬ ОТ УГЛА СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В работах ⁽¹⁾ резонансным методом с использованием пьезокварцевого вибратора было доказано существование низкочастотного модуля сдвига даже у маловязких жидкостей. В работе ⁽²⁾ проведены измерения комплексного модуля сдвига некоторых жидкостей. Зависимость измеряемого модуля сдвига от амплитуды колебаний пьезокварцевого кристалла, замеченная в ⁽¹⁾, была детально исследована в работе ⁽³⁾. При этом было показано, что при малых углах сдвига сохраняется пропорциональность напряжения деформации сдвига. При определенной величине напряжения модуль сдвига сравнительно резко уменьшается.

В данной работе исследуется зависимость от деформации не только модуля сдвига, но и угла механических потерь.

Резонансный метод измерения сдвиговой упругости жидкостей основан на изучении влияния, которое оказывает пленка жидкости, контактирующая с горизонтальной боковой поверхностью пьезокварца на одном его конце и накрытая твердой накладкой, на параметры его колебаний. Можно вывести общую формулу, выражающую комплексный сдвиг резонансной частоты пьезокварца, приравниванием импедансов жидкости $Z_{ж}$ и пьезокварца $Z_{кв}$. Импеданс жидкости равен отношению силы, действующей со стороны жидкости на пьезокварц, к скорости частиц жидкости при $z=0$ (начало координат располагаем на середине горизонтальной поверхности пьезокварца, причем ось z перпендикулярна ей):

$$Z_{ж} = \frac{SG^* \partial \xi(z, t) / \partial z|_{z=0}}{\partial \xi(z, t) / \partial t|_{z=0}}, \quad (1)$$

где S — площадь контакта, G^* — комплексный модуль сдвига жидкости.

Выражение для смещения частиц $\xi(z, t)$, являющееся суммой прямой и отраженной от накладки волн, имеет вид:

$$\xi(z, t) = \{ \exp(-i\kappa^* z) - \exp(-i[\kappa^*(2H-z) - \varphi^*]) \} \exp(-i\omega t), \quad (2)$$

где κ^* — комплексное волновое число жидкости, H — ее толщина, φ^* — комплексный сдвиг фазы при отражении волны от границы жидкость — накладка. Из закона движения накладки массы m под действием силы со стороны жидкости можно показать, что

$$\varphi^* = i \ln \frac{m\omega^2 - iS\kappa^*G^*}{m\omega^2 + iS\kappa^*G^*}, \quad (3)$$

откуда видно, что φ^* зависит от массы накладки и свойств жидкости. Определив из выражения (2) производные по z и t и подставив их в (1), для импеданса жидкости получим

$$Z_{ж} = \frac{S\kappa^*G^*}{\omega} \frac{1 + \exp[-i(2\kappa^*H - \varphi^*)]}{1 - \exp[-i(2\kappa^*H - \varphi^*)]}. \quad (4)$$

Импеданс пьезокварца равен отношению силы, действующей со стороны пьезокварца на жидкость, к скорости его частиц на конце:

$$Z_{\text{кв}} = \frac{(\lambda + 2\mu)Q \partial U / \partial x|_{x=l}}{\partial U / \partial t|_{x=l}}; \quad (5)$$

здесь λ и μ — коэффициенты Ламэ, Q — поперечное сечение пьезокварца, l — половина его длины. Полагая $U = U_0 \sin k^* x \cdot e^{-i\omega t}$, где k^* — комплексное волновое число пьезокварца, получим

$$Z_{\text{кв}} = icQ\rho_{\text{кв}} \operatorname{ctg} k^* l, \quad (6)$$

где c — скорость продольных волн в пьезокварце, $\rho_{\text{кв}}$ — его плотность.

Приравнявая выражения (4) и (6) и имея в виду, что $(k^* - \Delta\omega^*/c)l = \pi/2$, для комплексного сдвига частоты получаем

$$\Delta\omega^* = \frac{2S\kappa^*G^*}{M\omega} \frac{1 + \cos(2\kappa^*H - \varphi^*)}{\sin(2\kappa^*H - \varphi^*)}, \quad (7)$$

где $M = 2lQ\rho_{\text{кв}}$ — масса пьезокварца.

Выражение (7) предельно упрощается в предположениях, что при колебаниях пьезокварца накладка, ввиду слабой связи, осуществляемой

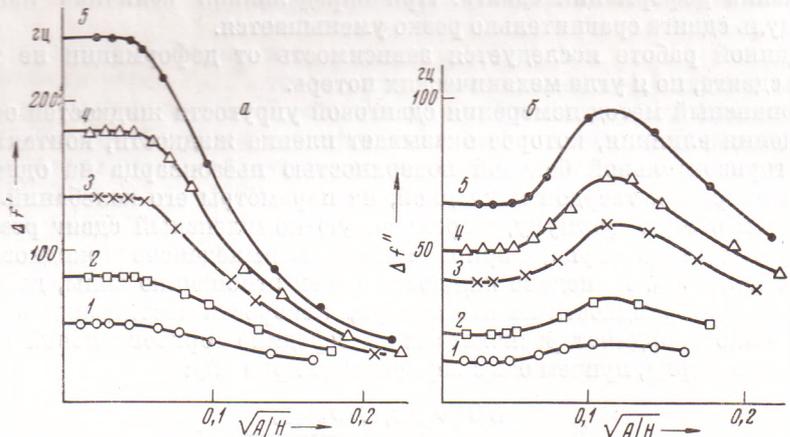


Рис. 1. Зависимость действительного (а) и мнимого (б) сдвига частоты от угла сдвиговой деформации для диэтиленгликоля при различной толщине пленок (мкм): 1 — 4,75; 2 — 3,05; 3 — 1,73; 4 — 1,37, 5 — 1,05

пленкой жидкости, практически покоится и что толщина прослойки много меньше длины сдвиговых волн в жидкости. В условиях наших экспериментов эти предположения хорошо выполнялись и из (7), учитывая, что местом контакта является только один конец горизонтальной поверхности пьезокварца, получим

$$G^* = 4\pi^2 M f \Delta f^* H / S. \quad (8)$$

Важным для исследования сдвиговой упругости жидкостей в зависимости от угла сдвиговой деформации является измерение значений амплитуды колебаний пьезокварца. Для этого мы воспользовались методом, основанным на принципе интерферометра Фабри — Перо⁽³⁾. Одним из зеркал интерферометра служила оптически полированная торцевая сторона пьезокварца, при колебаниях которого интерференционные кольца уширялись пропорционально амплитуде. Зная амплитуду колебаний A и толщину прослойки жидкости H , можно определить амплитуду угловой деформации; при малых углах она равна A/H .

На рис. 1а показаны зависимости действительного сдвига частоты пьезокварца от угла сдвиговой деформации при различной толщине пленки диэтиленгликоля. Отметим некоторые особенности этих зависимостей. Во-первых, при малых углах сдвига наблюдаются горизонтальные участки, т. е. соблюдается закон Гука: сдвиговое напряжение пропорционально сдвиговой деформации. Во-вторых, нарушение пропорциональности упругого напряжения сдвиговой деформации не зависит от толщины пленки и происходит при одном и том же угле φ_k , которое назовем критическим углом сдвига. В-третьих, граница линейной упругости выражена достаточно резко. И, наконец, можно заметить, что все кривые имеют точку перегиба, соответствующую также одному и тому же углу деформации.

На рис. 1б показаны зависимости мнимого сдвига частоты пьезокварца от угла сдвиговой деформации. Можно видеть, что затухание при малых углах также остается постоянным. Максимум затухания наблюдается для всех толщин пленок при одном и том же угле сдвига, равном углу наибольшей крутизны изменения действительного сдвига частоты; обозначим этот угол, характерный для каждой жидкости, через φ_p . Для диэтиленгликоля этот угол равен $\sim 42'$.

На рис. 2 показана зависимость тангенса угла механических потерь диэтиленгликоля от угла сдвиговой деформации. По мере увеличения деформации угол потерь возрастает и наибольшая крутизна его изменения

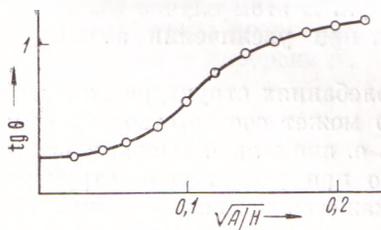


Рис. 2. Зависимость тангенса угла θ механических потерь от угла сдвиговой деформации

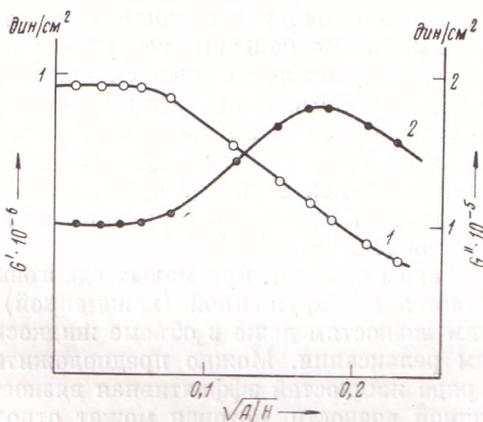


Рис. 3. Зависимость действительного (1) и мнимого (2) модулей сдвигов от угла сдвиговой деформации для диметилфталата

происходит также при угле φ_p . Подобная зависимость характерна для всех исследованных жидкостей.

На рис. 3 показаны зависимости действительного и мнимого модулей сдвигов для диметилфталата. Можно видеть, что результаты аналогичны предыдущим. Интересно, что максимум мнимого модуля сдвига наблюдается при гораздо большем угле сдвиговой деформации. Следовательно, диметилфталат больше сопротивляется изменению структуры. Угол φ_p для него равен $1^\circ 50'$. Область линейной упругости у него также больше, чем у диэтиленгликоля.

Основные экспериментальные результаты для исследованных жидкостей приведены в табл. 1. В первом столбце приводится температура, при которой выполнены эксперименты; в следующих — значения действительного G' и мнимого G'' модулей сдвигов в области линейной упругости; в четвертом и пятом столбцах — значения критических углов φ_k и напряжений P_k соответственно; в последнем столбце приведены углы деформации φ_p , которые, как можно видеть, изменяются в довольно широких пределах.

Жидкости	$t, ^\circ\text{C}$	$G' \cdot 10^{-6}$, дин/см ²	$G'' \cdot 10^{-6}$, дин/см ²	$\Phi_{\text{к}}$, угл. мин.	$P_{\text{к}} \cdot 10^{-3}$, дин/см ²	$\Phi_{\text{р}}$, угл. мин.
Этиленгликоль	24	0,91	0,25	12	3,2	1°46
Диэтиленгликоль	23	1,22	0,37	10	3,6	0°42
Триэтиленгликоль	21	1,27	0,34	9	3,3	0°59
Бутиловый спирт	21	1,06	0,11	7	2,1	0°34
Октиловый спирт	23	1,34	0,21	7	2,6	0°58
Циклогексанол	24	1,12	0,34	9	2,8	1°02
Диметилфталат	23	0,97	0,10	12	3,4	1°51
Олеиновая кислота	24	1,60	1,40	10	4,6	0°45
Гексадекан	24	0,75	0,06	7	1,5	1°05

Таким образом, эксперимент показывает, что в жидкостях существует область линейной комплексной упругости, т. е. выполняется обобщенный закон Гука. В этой области диссипативные процессы могут быть феноменологически трактованы на основе интегродифференциальных уравнений упругого последействия Больцмана. Молекулярный аспект этих процессов должен быть аналогичен максвелловской релаксации. Рост угла механических потерь за «пределом упругости» может объясняться резким ускорением диссипативных процессов. По-видимому, при больших углах сдвига избыточная свободная энергия деформации способна преодолеть активационные барьеры, ведущие к другим перегруппировкам молекул жидкости, увеличивая интенсивность диссипативных процессов. В частности, удлиненные молекулы жидкости могут ориентироваться вдоль направления колебаний пьезокварца, что ведет к резкому уменьшению упругости и наличию максимума затухания, являющегося следствием затраты энергии колебания на ориентацию молекул. В этом случае мы можем говорить об изменении структуры жидкости при увеличении амплитуды сдвиговых деформаций.

Таким образом, при малых сдвиговых колебаниях структура жидкости остается неразрушенной (неизменной). Это может соответствовать большим вязкостям даже в объеме жидкости, т. е. аномально высоким периодам релаксации. Можно предположить, что при равновесной структуре у ряда жидкостей эффективная вязкость окажется намного большей таковой вязкости, которая может относиться к жидкости с разрушенной пространственной структурой, соответствующей ламинарному течению жидкостей в обычных вискозиметрах. Можно провести аналогию с тиксотропными структурами (⁴⁻⁷).

Бурятский государственный
педагогический институт им. Д. Банзарова
Улан-Удэ

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступил
26 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ У. Б. Базарон, Б. В. Дерягин, А. В. Булгадаев, ДАН, т. 160, 799 (1965). ² У. Б. Базарон, Б. В. Дерягин, О. Р. Будаев, ДАН, т. 205, 1324 (1972). ³ У. Б. Базарон, Б. В. Дерягин, К. Т. Занданова, ДАН, т. 206, 1325 (1972). ⁴ Н. Н. Серб-Сербин, П. А. Ребиндер, Колл. журн., т. 9, 381 (1947). ⁵ А. А. Трапезников, В. А. Федотова, ДАН, т. 81, 1101 (1951). ⁶ В. А. Федотова, Х. Ходжаева, П. А. Ребиндер, ДАН, т. 17, 155 (1967). ⁷ П. А. Ребиндер, В. А. Федотова, Колл. журн., т. 30, 644 (1968).