

УДК 532.13

doi 10.18101/978-5-9793-0803-6-58-62

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛОВЯЗКИХ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 12-02-98012-р_сибирь_а, 15-42-04319-р_сибирь_а, 15-02-08204, 15-42-04319).

*При поддержке Бурятского госуниверситета
(проект 3822 базовой части госзадания БГУ МОН РФ).*

© **Дембелова Туяна Сергеевна**, доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник Института физического материаловедения СО РАН
Россия, г. Улан-Удэ
E-mail: tu_dembel@mail.ru

© **Макарова Дагзана Николаевна**, младший научный сотрудник
Института физического материаловедения СО РАН
Россия, г. Улан-Удэ
E-mail: dagzama@mail.ru

© **Бадмаев Бадма Банзаракцаевич**, доктор технических наук,
заведующий лабораторией Института физического материаловедения СО РАН,
профессор Восточно-Сибирского государственного университета
технологий и управления
Россия, г. Улан-Удэ

© **Дамдинов Баир Батувечич**, доктор физико-математических наук, доцент
Бурятского государственного университета
Россия, г. Улан-Удэ
E-mail: dababa@mail.ru

© **Барнаков Юрий Анатольевич**, кандидат химических наук, профессор
Университета Норфолка
США, Вирджиния, г. Норфолк
E-mail: ulanru@yahoo.com

Работа посвящена исследованию сдвиговых вязкоупругих свойств жидкостей акустическим резонансным методом. Суть резонансного метода заключается в применении пьезокварцевого резонатора для определения комплексного модуля сдвига жидкости и ее вязкости. Исследуемая жидкость помещается на одном из концов колеблющегося пьезокварца и накрывается твердой накладкой. По изменению акустических параметров колебательной системы «пьезокварц — жидкость — накладка» определяются сдвиговые свойства исследуемой жидкости. Измерены вязкоупругие свойства гомологического ряда маловязких полиметилсилоксановых (ПМС) жидкостей при частоте сдвиговых колебаний порядка 105 Гц. В работе проведено исследование изменения модулей сдвига и эффективной вязкости гомологического ряда ПМС жидкостей в зависимости от длины цепочки молекулы. Показано, что с увеличением вязкости гомолога как модуль упругости, так и тангенс угла механических потерь растут.

Ключевые слова: вязкость, жидкость, полиметилсилоксановые жидкости, реология, акустический резонансный метод, сдвиговые свойства.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF LOW VISCOSITY POLYMETHYLSILOXANE (PMS) LIQUIDS

Tuyana S. Dembelova, Doctor of Engineering Sciences, Leading Researcher,
Institute of Physical Material Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Ulan-Ude, Russia

Dagzama N. Makarova, Junior Researcher, Institute of Physical Material Science,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Ulan-Ude, Russia

Badma B. Badmaev, Doctor of Engineering Sciences,
Head of Laboratory of Institute of Physical Material Science, Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Professor at East Siberia State University
of Technology and Management
Ulan-Ude, Russia

Bair B. Damdinov, Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Associate Professor Buryat State University
Ulan-Ude, Russia

Yury A. Barnakov, Candidate of Chemical Sciences,
Professor at the University of Norfolk
Norfolk, Virginia, USA

The work is devoted to the investigation of shear viscoelastic properties of liquids by acoustic resonance method. The essence of the resonance method is using the quartz crystal resonator to determine the complex shear modulus of the liquid and its viscosity. The sample liquid is placed at one end of the oscillating piezoelectric quartz. The changes in the acoustic parameters of the oscillating system piezoquartz-liquid-coverplate allow defining shear properties of the liquid. Viscoelastic properties of homologous series of low-viscosity polymethylsiloxane (PMS) liquids at a frequency shear waves of about 105 Hz have been measured. The changes of the shear modulus and the effective viscosity of the homologous series of PMS liquids have been studied according to the length of the chain molecule. It is shown that an increase in the viscosity of the homologue both elasticity modulus and mechanical loss tangent of the angle are rising.

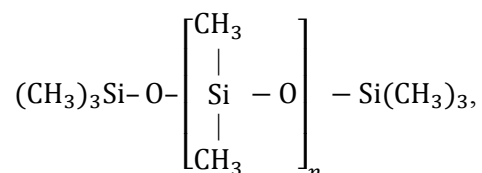
Keywords: viscosity, fluid, polymethylsiloxane liquids, rheology, acoustic resonance method, shear properties.

Важную информацию о природе низкочастотного вязкоупругого релаксационного процесса может дать исследование вязкоупругих свойств полимерных жидкостей. Данное исследование позволит проследить за характером изменения вязкоупругих параметров гомологического ряда полимеров по мере изменения длины цепочек n молекул гомолога. С изменением числа звеньев цепочки происходит изменение формы и размеров молекул и характера их взаимодействия. Все это ведет к изменению вязкоупругих свойств жидкостей данного ряда.

Деформации сжатия и сдвига, возникающие при распространении упругих волн, приводят к изменению порядка в расположении молекул и их комплексов, т. е. к перестройке структуры, а следовательно, к изменению всех структурно-чувствительных свойств, которые носят релаксационный характер [1].

Полимерные жидкости — это новая группа жидкостей, которая в силу своего особого строения должна обладать некоторыми свойствами, отличными от свойств простых жидкостей. Они отличаются от простых тем, что состоят из молекул, в свою очередь, состоящих из большого количества атомов и, следовательно, имеющих большое количество внутренних степеней свободы, позволяющих в случае линейных цепочек изгибаться в определенных пределах, вплоть до образования клубков [2].

Полиметилсилоксановые жидкости представляют собой полимеры линейной структуры общей формулы:



где $n = 0-2000$.

Полиметилсилоксаны отличаются от других жидких кремнийорганических полимеров тем, что имеют пологую кривую зависимости вязкости от температуры, и вязкость их может колебаться в широком интервале — от 0,65 до $2 \cdot 10^6$ сст.

Вязкоупругие свойства полиметилсилоксановых жидкостей исследованы акустическим резонансным методом. Пьезокварцевый кристалл, колеблющийся на основной резонансной частоте, контактирует своей верхней горизонтальной поверхностью с прослойкой жидкости, накрытой твердой накладкой. Накладка с прослойкой жидкости находится на одном из концов пьезокварца. При этом прослойка жидкости испытывает деформации сдвига и в ней должны установиться стоячие сдвиговые волны. В зависимости от толщины прослойки жидкости изменяются параметры резонансной кривой пьезокварца: резонансная частота и ширина резонансной кривой. Для действительного модуля сдвига G' и $\text{tg}\theta$ получены следующие расчетные формулы [3]:

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

$$\text{tg } \theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'}, \quad (2)$$

где $M = 6,28$ г — масса пьезокварца, $f_0 = 73,2$ кГц — резонансная частота пьезокварца, $S = 0,2$ см² — площадь основания накладки, $\Delta f'$ — действительный сдвиг резонансной частоты, $\Delta f''$ — мнимый сдвиг резонансной частоты.

Исследования вязкоупругих свойств полиметилсилоксановых жидкостей показали, что зависимости сдвига резонансной частоты от обратной величины толщины прослойки линейны, что свидетельствует согласно формуле (1) о наличии объемной сдвиговой упругости. Такая зависимость показана на рисунке 1 для двух полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-25, ПМС-900. Расчет по формуле (1) для ПМС-25 дает сдвиговую упругость, равную $0,22 \cdot 10^6$ дин/см², а для ПМС-900 $G' = 1,35 \cdot 10^6$ дин/см². Аналогичные линейные зависимости получены для мнимого сдвига резонансной частоты от обратной толщины прослойки.

Таким образом, все исследованные жидкости обладают комплексным модулем сдвига, не зависящим от толщины жидкой прослойки. Возможно, более тонкие слои этих жидкостей могли бы обнаружить наличие особой граничной упругости. Однако в наших экспериментах существование такой упругости не ощущается. В исследовании даже маловязких полиметилсилоксановых жидкостей толщина пленки была не меньше 1 мкм.

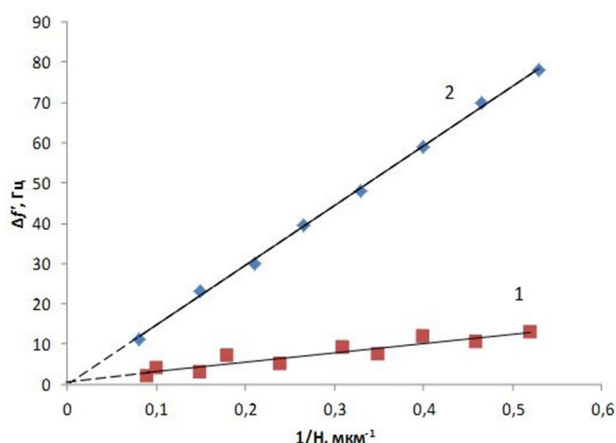


Рис. 1. Зависимость действительного сдвига частоты $\Delta f'$ от обратной величины толщины прослойки жидкости H для ПМС-25 (1), ПМС-900 (2)

По-видимому, толщины граничных слоев меньше 1 мкм. В работе [4] влияние поверхностных сил на свойства тонких прослоек жидкости, заключенных между твердыми поверхностями, наблюдается при толщине порядка 1 нм.

В таблице 1 сведены полученные результаты по исследованным полимерным жидкостям [5]. В первом столбце указаны температуры эксперимента, во втором столбце приведены измеренные значения действительного модуля сдвиговой упругости, в третьем столбце — значения тангенса угла механических потерь.

В следующем столбце даны значения табличной вязкости жидкостей. В последнем столбце приведены значения эффективной вязкости, рассчитанные по модели Максвелла:

$$\eta_m = \frac{G'(1 + \operatorname{tg}^2 \theta)}{2\pi f_o \operatorname{tg} \theta} \quad (3)$$

Таблица 1
Экспериментальные результаты исследования вязкоупругих параметров маловязких полиметилсилоксановых жидкостей

ЖИДКОСТИ	t °С	$G' \cdot 10^{-6}$ дин/см ²	tgθ	η _т , П	η _м , П
ПМС-25	24	0,22	0,35	0,25	1,51
ПМС-100	23	0,6	0,5	1,00	3,22
ПМС-200	22	0,86	0,55	2,00	4,37
ПМС-400	21	1,24	0,75	4,00	5,55
ПМС-900	22	1,35	0,8	9,00	5,95

Из таблицы видно, что с увеличением вязкости гомолога как модуль упругости, так и тангенс угла механических потерь растут. Тангенсы угла механических потерь для ПМС-жидкостей меньше единицы. Если предположить, что механизм данной вязкоупругой релаксации описывается реологической моделью Максвелла, то частота релаксационного процесса должна быть меньше частоты эксперимента. Так, для ПМС-25 частота релаксации по формуле $f_{\text{рел}} = f_o \cdot \operatorname{tg} \theta$ оказывается равным 25.9 кГц. Из таблицы видно, что рассчитанные вязкости для маловязких полимерных жидкостей больше известных табличных значений. Можно предположить, что при малых сдвиговых колебаниях, которые реализуются в акустическом резонансном методе, структура жидкости остается неизменной. Это может соответствовать большим вязкостям, т. е. аномально большим периодам релаксации.

Литература

1. Релаксация объемной и сдвиговой вязкостей в диэтилсилоксане и этилгексилсилоксане / В. В. Сурнычев, В. И. Коваленко, А. С. Лагунов, В. В. Беляев // ЖТФ. 2005. Т. 75, вып. 10. С. 131–134.
2. Полиоргансилоксановые жидкости // ВДНХ. М.: Тип. ЦИНТИ легкой промышленности, 1960. 24 с.
3. Базарон У. Б., Дерягин Б. В., Будаев О. Р., Бадмаев Б. Б. // ДАН. 1978. Т. 238, № 1. С. 50–53.
4. Карасев В. В., Дерягин Б. В. Изучение граничной вязкости органических жидкостей методом сдувания // Коллоидный журнал. 1953. Т. 15, вып. 5. С. 365–370.
5. Бадмаев Б. Б., Дембелова Т. С., Даудинов Б. Б. // Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей. Улан-Удэ: Изд-во ИФМ СО РАН, 2013. 190 с.