

Научная статья
УДК 541.04:539.3:532.135
DOI 10.18101/2306-2363-2022-1-24-31

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ВЯЗКОУПРУГАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЯХ

© Дембелова Т. С.

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник,
Институт физических проблем СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
заведующий лабораторией,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
dembelovats@bsu.ru

© Сандитов Д. С.

доктор физико-математических наук, профессор,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а;
главный научный сотрудник,
Институт физических проблем СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Аннотация. В жидкостях наряду с высокочастотным (10^{10} Гц) релаксационным процессом обнаруживается низкочастотная вязкоупругая релаксация (10^4 – 10^5 Гц), определяемая коллективным взаимодействием групп молекул. Она по природе аналогична медленному процессу λ -релаксации в аморфных полимерах, который наблюдается выше температуры их стеклования и объясняется распадом физических микрообъемных узлов — ассоциатов молекулярной сетки. По оценке энергии активации для полиэтилсилоксановых полимерных жидкостей низкочастотная вязкоупругая релаксация в жидкостях относится к низкоактивационным процессам.

Ключевые слова: резонансный метод, жидкость, вязкоупругие свойства, сдвиговая упругость, релаксация, энергия активации.

Для цитирования: Дембелова Т. С., Сандитов Д. С. Низкочастотная вязкоупругая релаксация в полимерных жидкостях // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2022. Вып. 1. С. 24–31.

Введение

Сдвиговая упругость жидкостей при высоких частотах воздействия, порядка 10^{10} Гц, известна давно и объясняется характером диффузионной подвижности отдельных частиц [1, 2]. Частота перехода из жидкого в упруго-твердое состояние, в этом случае, сравнима с частотой колебаний молекулы. При таких высоких частотах молекулы жидкости не успевают реагировать на внешнее воздействие, и жидкость ведет себя как твердое упругое тело.

Однако в работах [3, 4], было установлено наличие сдвиговой упругости у различных жидкостей при частотах порядка 10^5 Гц. Это свидетельствует о том, что в жидкостях наряду с высокочастотным существует низкочастотная вязко-

упругая релаксация и природа этого необычного явления — низкочастотной сдвиговой упругости жидкостей — остается во многом неясной [5–12].

Метод

В настоящей работе проведено исследование низкочастотной вязкоупругой релаксации в полимерных жидкостях и ее сравнение с λ -процессом релаксации в аморфных полимерах. В качестве объектов исследований использованы полиорганосилоксановые жидкости, широко применяющиеся в современной технике. Характерные свойства этих полимерных жидкостей — низкие температуры стеклования, повышенная термостойкость, хорошие диэлектрические, а также гидрофобные свойства, значительная сжимаемость, малая величина коэффициента поверхностного натяжения; вязкость их слабо зависит от температуры. Эти жидкости обладают специфическими механическими и реологическими свойствами, которые связаны со слабым межмолекулярным взаимодействием и с высокой гибкостью полимерной силоксановой цепи [13].

Для исследования вязкоупругих свойств полиорганосилоксановых жидкостей использован акустический резонансный метод, основанный на изучении влияния сил добавочной связи на резонансные характеристики колебательной системы. Резонатор, пьезокварцевый кристалл X-18.5° среза, совершает тангенциальные смещения на основной резонансной частоте. Исследуемая жидкость помещается между поверхностями пьезокварца и покоящейся твердой накладки и испытывает чисто сдвиговые деформации, при этом в жидкости устанавливаются стоячие сдвиговые волны. Поскольку действие добавочной связи меняет как резонансную частоту пьезокварца, так и его затухание, то волновое число пьезокварца оказывается величиной комплексной. Решение задачи взаимодействия резонатора с прослойкой жидкости и твердой накладкой дает для комплексного сдвига резонансной частоты $\Delta f^* = \Delta f' + i\Delta f''$ следующее выражение [4, 11]:

$$\Delta f^* = \frac{SG^*k^*}{4\pi^2 Mf_o} \cdot \frac{1 + \cos(2k^*H - \varphi^*)}{\sin(2k^*H - \varphi^*)}, \quad (1)$$

где $G^* = G' + iG''$ — комплексный модуль сдвига жидкости, S — площадь основания накладки, H — толщина жидкой прослойки, M — масса резонатора, f_o — его резонансная частота, k^* — комплексное волновое число; φ^* — комплексный сдвиг фазы при отражении сдвиговой волны от границы жидкость — накладка.

Согласно теории метода, считая насадку практически покоящейся вследствие слабого воздействия на нее со стороны жидкости ($\varphi = 0$) и толщину прослойки жидкости много меньшей длины сдвиговой волны, комплексный модуль сдвига и тангенс угла механических потерь будут определяться выражениями:

$$G^* = \frac{4\pi^2 Mf_o \Delta f^* H}{S}, \quad \operatorname{tg}\theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'}, \quad (2)$$

Из выражения (2) комплексный сдвиг резонансной частоты пьезокварца Δf^* должен быть пропорционален обратной величине толщины прослойки. В работе использован пьезокварц массой 6.24 г и основной резонансной частотой 73.2 кГц, площадь основания накладки 0.2 см². В эксперименте измеряются толщина прослойки жидкости H и сдвиги резонансной частоты. Мнимый сдвиг частоты $\Delta f''$

равен половине изменения ширины резонансной кривой. По формулам (2) вычисляются основные вязкоупругие параметры жидкостей.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследование вязкоупругих свойств гомологического ряда полиэтилсилоксановых жидкостей показало, что зависимость сдвига резонансной частоты от обратной величины толщины жидкой прослойки для всех исследованных ПЭС-жидкостей линейна, что свидетельствует о наличии у них объемного модуля сдвига. Линейные зависимости получены и для мнимого сдвига резонансной частоты. В табл. 1 приведены результаты исследования вязкоупругих параметров полиэтилсилоксановых жидкостей. В первом столбце указана температура эксперимента, во втором столбце приведены измеренные значения модуля сдвиговой упругости, в третьем — тангенс угла механических потерь. В следующем столбце даны значения табличной вязкости. В последнем столбце приведены значения эффективной вязкости. Полагая, что механизм наблюдаемой вязкоупругой релаксации описывается реологической моделью Максвелла, эффективная вязкость рассчитана по следующей формуле:

$$\eta_m = \frac{G'(1 + \operatorname{tg}^2 \theta)}{2\pi f_0 \operatorname{tg} \theta} \quad (3)$$

Можно видеть, что для маловязких жидкостей рассчитанные вязкости оказываются намного больше известных табличных значений. Необходимо учитывать, что простая механическая модель Максвелла с одним временем релаксации приближенно описывает поведение реальных жидкостей. Тем не менее, можно предположить, что при малых сдвиговых колебаниях структура маловязких ПЭС-жидкостей остается неизменной и это может соответствовать большим вязкостям, т.е. аномально большим временам релаксации.

Тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \theta$ для ПЭС-жидкостей возрастает. По модели Максвелла частота релаксационного процесса может быть определена выражением

$$f_{\text{рел}} = f_0 \operatorname{tg} \theta, \quad (4)$$

тогда частота релаксации наблюдаемого процесса приближается к частоте сдвиговых колебаний, используемой в эксперименте, проходит через нее и в дальнейшем уходит в область более высоких частот.

Таблица 1

Экспериментальные результаты исследования вязкоупругих параметров полиэтилсилоксановых жидкостей

Жидкости	$T, ^\circ\text{C}$	$G' \cdot 10^{-5}$ Па	$\operatorname{tg} \theta$	$\eta_r, \text{Па} \cdot \text{с}$	$\eta_m, \text{Па} \cdot \text{с}$	Число атомов Si в цепи
ПЭС-1	23	9.83	0.11	0.003	19,45	2
ПЭС-2	24	4.81	0.63	0.012	2,32	3
ПЭС-3	24	3.45	0.87	0.014	1,52	4
ПЭС-4	23	2.96	2.00	0.046	1,61	5
ПЭС-5	24	5.90	6.60	0,388	8,67	15

Для проведения исследования температурной зависимости комплексного модуля сдвига акустическим резонансным методом система пьезокварц — про-

слойка жидкости — накладка помещалась в термостатируемую ячейку [14]. На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость тангенса угла механических потерь от температуры для жидкости ПЭС-2.

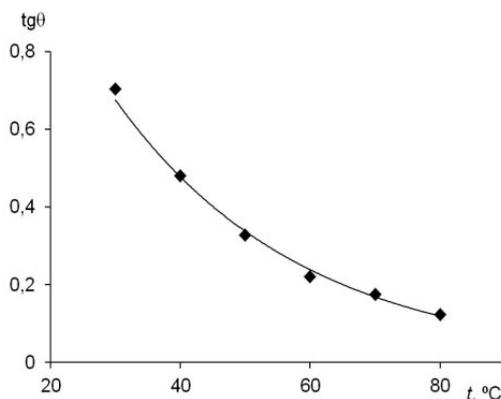


Рис. 1. Зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg}\theta$ от температуры для ПЭС-2

Поскольку значения тангенса угла механических потерь $\text{tg}\theta$ с увеличением температуры уменьшаются, то частота релаксации отдалается от частоты сдвиговых колебаний. Для того чтобы приблизиться к $f_{\text{рел}}$, необходимо проведение экспериментов при более низких температурах.

На основе сходства между акустическим поведением сильновязких жидкостей и микронеоднородных сред Исакович и Чабан [15] предложили релаксационную теорию, согласно которой сильновязкая жидкость является микронеоднородной двухкомпонентной средой, состоящей из динамических упорядоченных и неупорядоченных областей. Эта теория успешно объясняет аномальное поглощение и дисперсию скорости звука в сильновязких жидкостях.

Исходя из этой и аналогичных моделей [16-19], полагаем, что динамическая структурная микронеоднородность характерна для всех жидкостей и аморфных сред. Между сильновязкими и маловязкими жидкостями существует лишь количественное различие, время жизни микронеоднородностей в маловязких простых жидкостях существенно меньше, чем у сильновязких [5]. Низкочастотную релаксацию в жидкостях можно сравнить с медленным процессом λ — релаксации в аморфных полимерах, который наблюдается выше температуры их стеклования и объясняется распадом физических микрообъемных узлов — ассоциатов молекулярной сетки [18, 19]. Низкочастотная вязкоупругая релаксация жидкостей обусловлена распадом и восстановлением кластеров, состоящих из большого числа связанных молекул, природа которых является флуктуационной. Распад кластера представляет собой многоступенчатый процесс перехода связанная молекула — свободная молекула и характеризуется большим временем релаксации τ .

Как и в случае λ -процесса релаксации в аморфных полимерах, можно полагать, что энергия активации низкочастотного релаксационного процесса U не зависит от температуры. Она характеризует энергию сцепления между кластером и возбужденной кинетической единицей, ответственной за элементарный акт релаксационного перехода с временем релаксации [5]:

$$\tau = B_{\lambda} \exp(U/kT), \quad (5)$$

где B_{λ} — предэкспоненциальный множитель для низкочастотного релаксационного процесса. В аморфных полимерах 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} [18, 19].

Рассматривая время релаксации τ как величину, обратную частоте релаксации $\tau = 1/f_{\text{рел}}$, которой соответствует максимум механических потерь, определим значения $\tau(T)$ при разных температурах. Величину $f_{\text{рел}}(T)$ найдем по данным о температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ с помощью соотношения (4).

Линейная зависимость $\ln\tau$ от обратной величины температуры ($1/T$) (рис. 2) подтверждает экспоненциальную температурную зависимость времени релаксации (5) для полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2. Отсюда получаем следующую оценку энергии активации низкочастотного релаксационного процесса (R — газовая постоянная)

$$U = R[\Delta \ln\tau / \Delta(1/T)] \approx 26 \text{ кДж/моль.}$$

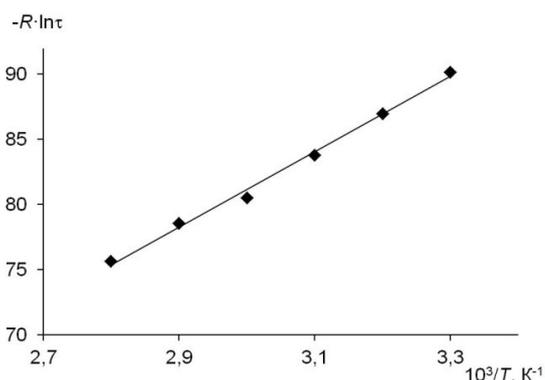


Рис. 2. Зависимость $R \cdot \ln\tau$ от обратной величины температуры T для ПЭС-2

Полученный результат свидетельствует о том, что низкочастотный процесс релаксации в полиэтилсилоксановых жидкостях относится к низкоактивационным процессам и согласуется с представлением, что полиорганосилоксаны обладают механическими и реологическими свойствами, которые связаны со слабым межмолекулярным взаимодействием и с высокой гибкостью полимерной силоксановой цепи [13]. В дальнейшем для более надежного определения энергии активации и коэффициента B_{λ} необходимо провести измерения внутреннего трения жидкостей при разных частотах и температурах, как в физике полимеров [18, 19].

Физико-механические свойства некристаллических твердых тел определяются во многом структурой жидкости, которая фиксируется в области стеклования [20-24]. В модели делокализованных атомов [25-27] элементарным актом пластической деформации стекол служит молекулярный механизм вязкого тече-

ния расплавов этих систем [26, 27]. Обращает внимание то обстоятельство, что энергия активации низкочастотного релаксационного процесса в полиорганосилоксановых жидкостях совпадает с энергией делокализации атома $\Delta\varepsilon \approx (20-25)$ кДж/моль в силикатных стеклах и их расплавах с силоксановыми связями [28, 29]. Процесс делокализации атома в них представляет собой предельное смещение «шарнирного» мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si, связанное с локальной низкоактивационной деформацией кремнекислородной сетки. Поэтому исследование природы вязкоупругих процессов, в частности, механизма вязкого течения жидкостей представляет интерес для решения проблемы эффекта пластичности стекол.

Заключение

Проведенные исследования полимерных жидкостей наряду с предыдущими работами [3, 5-12] подтверждают представление о том, что все жидкости независимо от их природы обладают низкочастотной сдвиговой упругостью. В соответствии с кластерной моделью она обусловлена распадом и восстановлением относительно долговечных динамических упорядоченных областей структуры, природа которых является флуктуационной: с течением времени они образуются и распадаются. Распад происходит путем перехода связанная молекула — свободная молекула и характеризуется большим временем релаксации и, следовательно, низкой частотой перехода. Считая время релаксации величиной, обратной частоте релаксации, которой соответствует максимум механических потерь, установлена экспоненциальная температурная зависимость времени релаксации $\tau(T)$, откуда определена энергия активации низкочастотного релаксационного процесса для полиэтилсилоксановой полимерной жидкости: $U \approx 26$ кДж/моль. Следовательно, низкочастотная вязкоупругая релаксация в полимерных (и, возможно, в других) жидкостях относится к низкоактивационным процессам.

Развивается представление о том, что низкочастотная вязкоупругая релаксация в жидкостях по природе аналогична λ -процессам релаксации в аморфных полимерах, которые наблюдаются выше их температур стеклования и связаны с распадом и восстановлением микрообъемных физических узлов молекулярной сетки.

Литература

1. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. Ленинград; Москва: ОГИЗ, 1948. 291 с. Текст: непосредственный.
2. Корнфельд М. Н. Упругость и прочность жидкостей. Москва: Гостехиздат, 1951. 194 с. Текст: непосредственный.
3. Базарон У. Б., Дерягин Б. В., Булгадаев А. В. Измерение сдвиговой упругости жидкостей и их граничных слоев резонансным методом // ЖЭТФ. 1966. Т. 51, вып. 4. С. 969–981. Текст: непосредственный.
4. Базарон У. Б. Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2000. 166 с. Текст: непосредственный.
5. Сандитов Д. С. Дырочно-кластерная модель низкочастотной сдвиговой упругости жидкостей // Доклады СО АН Высшей школы. 2001. № 2(4). С. 38–44. Текст: непосредственный.
6. Badmaev B. B., Dembelova T. S., Damdinov B. B. Shear viscoelastic properties of liquids and their boundary layers // Advances in Colloid and Interface Science. 2003. V. 104, Issues 1–3. P. 299–305. Текст: непосредственный.

7. Низкочастотная вязкоупругая релаксация в жидкостях / Б. Б. Бадмаев, Д. Н. Макарова, Д. С. Сандитов, Б. Б. Дамдинов, Т. С. Дембелова // Изв. высших учебных заведений. Физика. 2014. Т. 57, № 6. С. 34–39. Текст: непосредственный.
8. Сдвиговая упругость и прочность структуры жидкости на примере диэтиленгликоля / Б. Б. Бадмаев, Т. С. Дембелова, Д. Н. Макарова, Ч. Ж. Гулгенов // ЖТФ. 2017. Т. 87, вып.1. С.18–21. Текст: непосредственный.
9. Influence of surface wettability on the accuracy of measurement of fluid shear modulus / B. Badmaev, T. Dembelova, B. Damdinov, D. Makarova, O. Budaev // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2011. 383. P. 90–94.
10. Импедансный метод измерения сдвиговой упругости жидкостей / Б. Б. Бадмаев, Т. С. Дембелова, Б. Б. Дамдинов, Ч. Ж. Гулгенов // Акустический журнал. 2017. Т. 63, № 6. С. 602–605. Текст: непосредственный.
11. Бадмаев Б. Б., Дембелова Т. С., Дамдинов Б. Б. Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. 190 с. Текст: непосредственный.
12. Ультразвуковой интерферометр на сдвиговых волнах в жидкостях / Б. Б. Бадмаев, Т. С. Дембелова, Д. Н. Макарова, Ч. Ж. Гулгенов // Изв. высших учебных заведений. Физика. 2019. Т. 62, № 9. С.151–156. Текст: непосредственный.
13. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / под общей ред. проф. М. В. Соболевского. Москва: Химия, 1975. 296 с. Текст: непосредственный.
14. Дембелова Т. С. Температурная зависимость сдвиговой упругости полимерных жидкостей // Вестник ВСГУТУ. 2011. № 4(35). С. 9–15. Текст: непосредственный.
15. Исакович М. А., Чабан И. А. Распространение волн в сильновязких жидкостях // ЖЭТФ. 1965. Т. 50, № 4. С. 1343–1354. Текст: непосредственный.
16. Malomuzh N. P., Stepanyan R. R. // Russ. J. Phys. Chem. A. 1998. V. 72, № 4. P. 521.
17. Козлов Г. В., Сандитов Д. С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма, 1994. 261 с. Текст: непосредственный.
18. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 256 с. Текст: непосредственный.
19. Бартенев Г. М., Бартенева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. Москва: Химия, 1992. 384 с. Текст: непосредственный.
20. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 256 с. Текст: непосредственный.
21. Бартенев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. Москва: Стройиздат, 1974. 240 с. Текст: непосредственный.
22. О природе обобщенного физико-механического поведения полимерных стекол / Г. М. Луковкин, М. С. Аржаков, А. Е. Салько, С. А. Аржаков // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 6. С. 18–24. Текст: непосредственный.
23. Универсальный характер физико-механического поведения полимерных стекол и их обобщенная модель / М. С. Аржаков, Г. М. Луковкин, С. А. Аржаков, А. Е. Салько // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 7. С. 2–12. Текст: непосредственный.
24. A new approach to treating plastic strain in glassy polymers / E. F. Olejnik, O. B. Salamatina, S. N. Rudnev, S. V. Shenogin // Polymer Science. Series A. 1993. V. 35, № 11. P. 1819–1849.
25. Сандитов Д. С., Новиков В. У., Сандитов Д. С. Модель пластической деформации стеклообразных твердых тел // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 5. С. 39–48. Текст: непосредственный.
26. Сандитов Д. С., Ожован М. И. Релаксационные аспекты перехода жидкость-стекло // УФН. 2019. Т. 189, № 2. С. 113–133. Текст: непосредственный.

27. Сандитов Д. С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. 2012. Т. 142, № 1. С. 123–137. Текст: непосредственный.

28. Sanditov D. S. Thermally induced low-temperature relaxation of plastic deformation in glassy organic polymers and silicate glasses // Polymer Science Series A. 2007. V. 49, Issue 5. P. 549–557.

29. Sanditov D. S., Ojovan M. I. On relaxation nature of glass transition in amorphous materials // Physica B. 2017. V. 523. P. 96–113.

Статья поступила в редакцию 14.04.2022; одобрена после рецензирования 05.05.2022; принята к публикации 11.05.2022

LOW-FREQUENCY VISCOELASTIC RELAXATION IN POLYMER LIQUIDS

Dembelova T. S.

Doctor of Technical Sciences

Leading Researcher

Institute of Physical Materials Science SB RAS

670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6

tu_dembel@mail.ru;

Head of Laboratory

Buryat State University

670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a

dembelovats@bsu.ru;

Sanditov D. S.

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

Buryat State University

670000, Ulan-Ude, Smolin Str., 24a

Chief Researcher

Institute of Physical Materials Science SB RAS

670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6

Abstract. In liquids, along with a high-frequency (10^{10} Hz) relaxation process, there is a low-frequency viscoelastic relaxation (10^4 – 10^5 Hz), which is determined by the collective interaction of groups of molecules. It is similar in nature to the slow process of α -relaxation in amorphous polymers, which is observed above their glass transition temperature and is explained by the disintegration of physical microvolume nodes — associates of the molecular network. According to the evaluation of the activation energy for polyethylsiloxane polymer liquids, low-frequency viscoelastic relaxation in liquids refers to low-activation processes.

Keywords: resonance method, liquid, viscoelastic properties, shear elasticity, relaxation, activation energy.

For citation

Dembelova T. S., Sanditov D. S. Low-frequency viscoelastic relaxation in polymer liquids // Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics. 2022; 1: 24-31 (In Russ.)

The article was submitted 14.04.2022; approved after reviewing 05.05.2022; accepted for publication 11.05.2022