

УДК 532.782:532:534.8:541.64

© 1990 г.

*Ю. С. Манучаров, А. И. Мусеев, Р. К. Рахмонов,
В. А. Соловьев*

К ВОПРОСУ О ДИНАМИЧЕСКОЙ СДВИГОВОЙ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

В связи с появлением в литературе результатов, не укладывающихся в существующие представления о свойствах жидкостей, проведено подробное экспериментальное исследование и анализ резонансно-импедансного метода измерения сдвиговых вязкоупругих свойств на низких ультразвуковых частотах. Показано, что при учете или исключении паразитных эффектов различные типы резонаторов дают согласующиеся результаты, которые для неполимерных жидкостей отвечают представлению о чисто ньютоновской вязкости.

Важное направление исследований в молекулярной физике жидкостей связано с акустическими измерениями их сдвиговых вязкоупругих свойств [1, 2]. Чаще всего применяются импедансные методы, например для частот 10^4 – 10^5 Гц измеряется акустическая нагрузка на стержень, совершающий крутильные колебания в исследуемой жидкости бесконечной (по сравнению с глубиной проникновения сдвиговых волн) протяженности. До сих пор, как правило, не отмечалось каких-либо противоречий между получаемыми этими методами результатами и другими данными. Исключением является серия работ [3–5] (в этих статьях см. также ссылки на более ранние работы этой серии), результаты которых для ряда жидкостей резко расходятся с другими данными, и, что еще важнее, не могут быть согласованы в рамках концепции линейной вязкоупругости с обычными, использующими стационарное течение, измерениями вязкости. Результаты получены на одной частоте (73 кГц) с использованием необычного для таких применений осциллятора — пьезокварцевого стержня «среза $X - 18,5^\circ$ » с осями X (поле), Y' (длина), Z' (нормаль к рабочей грани), угол $Y'Y - 18,5^\circ$, и трех независимых методов: импедансного, интерферрометрического и с акустически тонким слоем жидкости.

В условиях экспериментов [3–5] полную информацию о вязкоупругих характеристиках жидкости давал третий метод. Первые два использовались как подтверждающие. Ниже покажем, что сами по себе их результаты не находятся в противоречии с данными других работ (как и с результатами третьего метода). Таким образом, единственным основанием для принятия предложенной авторами [3–5] принципиально новой точки зрения на свойства жидкостей остаются пока результаты измерений этих авторов в акустически тонких слоях. Предполагаем, что эти измерения содержат какую-то, пока не выясненную, методическую ошибку. Но существование этих результатов, противоречащих данным традиционных импедансных методов, заставляет вернуться к тщательной проверке и анализу последних. Такому анализу и посвящена данная работа.

Сравним результаты измерений импедансным резонаторным методом, выполненные на одной и той же частоте (73 кГц) на следующих резонаторах: крутильный кварцевый резонатор — целиком погружаемый в жидкость стержень — длиной 80 мм по оси Z , диаметром 5 мм, с четырьмя электродами по всей длине в квадрантах XY , соединенными попарно накрест, резонансная частота 24,5 кГц (третья гармоника 73,5 кГц) — резонатор Kr ; такой же резонатор длиной 110 мм с электродами на половине длины, вторая половина полированная, стержень вклеен серединой

(узловой плоскостью) в дно стаканчика (схема, примененная в работе [6]), резонансная частота 17,3 кГц — резонатор Кр1/2; один из резонаторов, использованных в [3—5], любезно предоставленный нам У. Б. Базароном — резонатор Х18; близкий по размерам стержень с длиной, ориентированной вдоль оси Y, — резонатор ХУ; составной вибратор из стержня Х18 и приклеенного к его торцу стержня из плавленного кварца с приблизительно такой же резонансной частотой — резонатор СВ. В резонаторах Х18, ХУ, СВ жидкость наносилась тонким слоем на непьезоэлектрическую грань.

Измеряемыми величинами в импедансных методах являются составляющие удельного акустического импеданса жидкости:

$$Z = R + iX = \sqrt{\rho G^*}. \quad (1)$$

Здесь ρ — плотность, $G^* = G_\omega + i\omega\eta_\omega$ — комплексный модуль сдвига, ω — угловая частота; величины G_ω и η_ω называются динамическим модулем и вязкостью. Общепринятая теория линейной вязкоупругости предполагает, что в общем случае

$$G^* = \sum_{j=1}^n \frac{i\omega G_j \tau_j}{1 + i\omega \tau_j}, \quad G_\omega = \sum_{j=1}^n \frac{\omega^2 \tau_j^2 G_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2}, \quad \eta_\omega = \sum_{j=1}^n \frac{G_j \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2}, \quad (2)$$

где n — число независимых тензорных параметров, определяющих неравновесное состояние, τ_j — характерные времена релаксационных процессов, G_j — соответствующие термодинамические постоянные. Вязкость, измеряемая при стационарном течении, есть

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta_\omega.$$

Если излучателем сдвиговой волны является резонансный вибратор, то непосредственно измеряются уширение резонансной кривой $\Delta f'$ и смещение частоты резонанса $\Delta f''$, из которых вычисляются

$$R = K'' \rho_q \Delta f'', \quad X = K' \rho_q \Delta f',$$

где ρ_q — плотность материала вибратора, а K'' и $K' = K''/2$ — константы, легко вычисляемые для вибраторов простой геометрической формы. При измерениях в акустически тонких слоях [3—5] величины $\Delta f'$ и $\Delta f''$ пропорциональны G_ω и $\omega\eta_\omega$ соответственно.

В интерферометрическом методе, вообще говоря, можно измерять скорость и затухание сдвиговой волны, но авторы [3—5] ограничились определением длины волны $\lambda = 2\pi / \text{Re} \sqrt{\rho / G^*}$. Результаты, полученные в [3—5] для ряда маловязких жидкостей, противоречат неравенствам, вытекающим из (2): $\eta_\omega \leq \eta_0$; $G_\omega \leq \omega\eta_0/2$. В частности, авторы нашли $G_\omega \approx (0,3-1,5) \cdot 10^5$ Па для многих жидкостей, среди которых были и маловязкие ($\eta_0 \approx 10^{-3}-10^{-2}$ Па·с), хотя для $\eta_0 \leq 10^{-2}$ Па·с $\omega\eta_0/2 \leq 2 \cdot 10^3$ Па.

В работах [3—5] наблюдалась также зависимость измеренных значений G_ω и η_ω от амплитуды деформации ϵ_m . Авторы предположили, что их измерения при малых амплитудах относятся к какому-то структурированному состоянию жидкости, а результаты других методов, включая измерения η_0 , — к состоянию со структурой, разрушенной измерительным воздействием.

В наших измерениях с вибратором Кр обычно применялись $\epsilon_m \sim 10^{-3}-10^{-5}$ (в зависимости от R). Мы провели также специальные измерения в широком диапазоне амплитуд, например для дибутилфталата $\epsilon_m \approx 3 \cdot 10^{-7}-10^{-3}$, для гексадекана $\epsilon_m \approx 3 \cdot 10^{-6}-10^{-2}$; зависимости R и X от ϵ_m не наблюдалось (по данным [3—5], полученным для тонких слоев, нелинейность начинается при $\epsilon_m \geq 5 \cdot 10^{-3}$). Таким образом, возражения против импедансного метода с этой точки зрения отпадают.

На рис. 1 приведены результаты измерений с перечисленными вибраторами в 14 жидкостях (см. таблицу) при 20° С. В дальнейшем жидкости будут обозначаться их номерами в таблице. Точками обозначены экспе

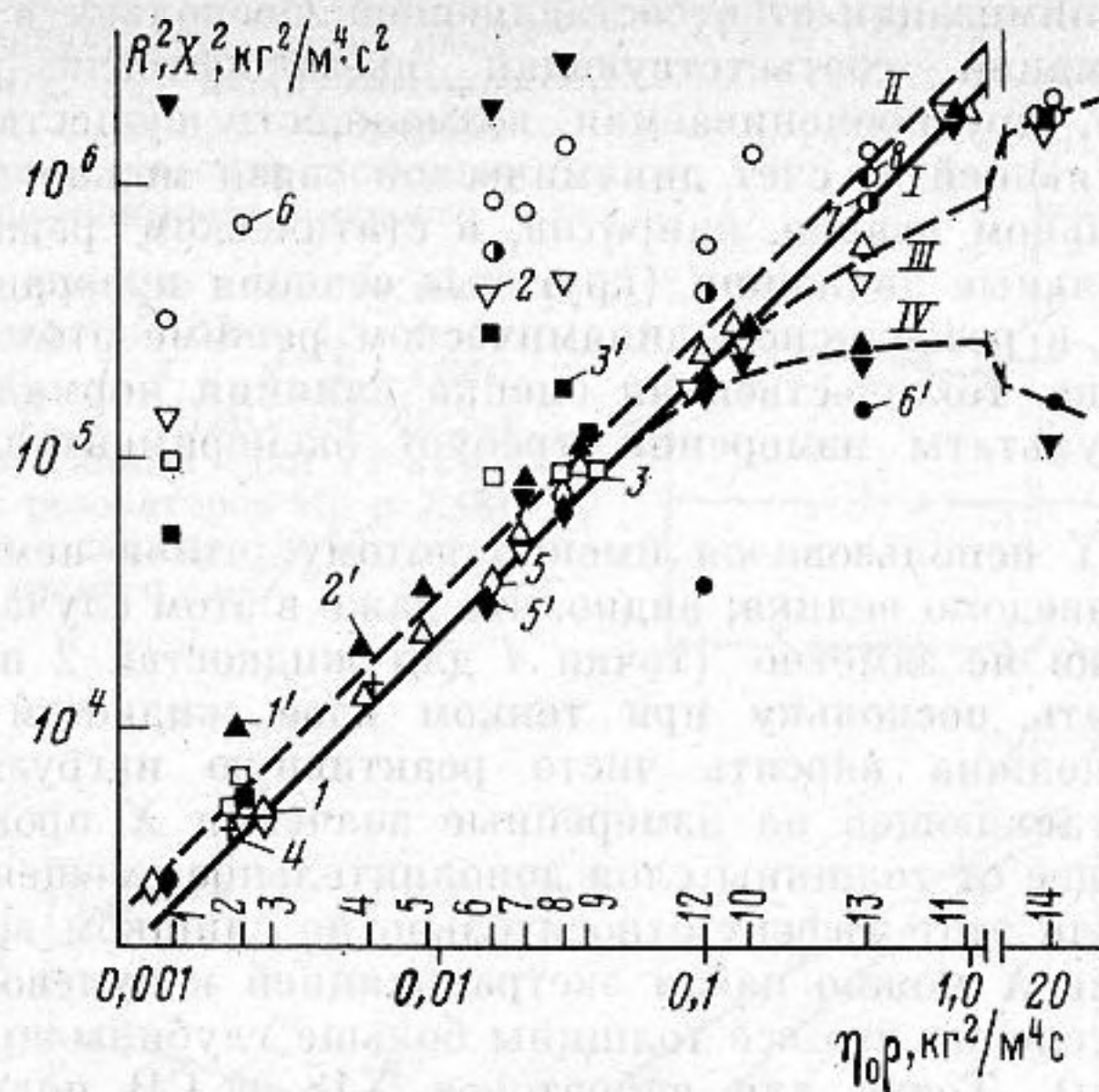


Рис. 1. Сдвиговые акустические импедансы жидкостей на частоте 73 кГц. Цифры на оси абсцисс — номера жидкостей в таблице. I — теоретические R^2 и X^2 для ньютоновской жидкости, II — максимальное R^2 , допускаемое теорией линейной вязкоупругости, III, IV — R^2 и X^2 для полимерных жидкостей; 1–8 — R^2 , 1'–6' — X^2 , 1–5 и 1'–5' — наши измерения с резонаторами Кр, Кр 1/2, X18, XY и СВ соответственно; 6–8 и 6' — измерения [3–5], 6 и 6' — тонкий слой, 7 — импедансный метод, 8 — интерферометрический метод

риментальные данные для разных вибраторов, а также данные авторов [3–5]. Сплошной и штрихованной прямыми указаны расчетные значения $R^2=X^2$ для ньютоновских жидкостей и максимальные значения R^2 , допускаемые теорией линейной вязкоупругости (максвелловская жидкость, $\omega\tau=0,6$).

Если исключить три полярные (1, 6, 8) и три полимерные (12–14) жидкости, то результаты всех импедансных методов в целом достаточно близко согласуются с предположением о ньютоновском характере жидкостей. Значения R для всех вибраторов согласуются с этим предположением в пределах погрешности измерений, которая близка к размерам точек на графике. Согласие для X может быть улучшено, если учесть более тонкие детали работы вибраторов.

Прежде всего на измеряемые значения X может влиять нагрузка за счет нормальной составляющей движения поверхности вибраторов. Срез $X - 18,5^\circ$ в резонаторе X18 был выбран в работах [3–5] именно из

№	Жидкость	η_0 , Па·с
1	Вода	0,0010
2	Декалин	0,0020
3	Гексадекан	0,0034
4	Дибензиловый эфир	0,0053
5	Дибутилсебацат	0,010
6	Этиленгликоль	0,019
7	Дибутилфталат	0,020
8	Диэтиленгликоль	0,034
9	Диизобутилфталат	0,037
10	Вазелиновое масло	0,15
11	Минеральное масло МС-20	1,07
12	ПМС-100 (полидиметилсилоксан, молекулярная масса $M \approx 7 \cdot 10^3$)	0,10
13	ПМС-400 ($M \approx 25 \cdot 10^3$)	0,40
14	ПМС-20000 ($M \approx 75 \cdot 10^3$)	20

соображений минимизации этой составляющей, поскольку в режиме статической деформации соответствующая пьезоконстанта равна нулю; имеется, однако, труднооцениваемая возможность существования нормальной составляющей за счет динамической связи между модами колебаний. В крутильном кварце, напротив, в статическом режиме должны возникать радиальные движения (круговые сечения превращаются в эллиптические), а в резонансном динамическом режиме этот эффект должен быть меньше. Количественная оценка влияния нормальной составляющей на результаты измерений требует экспериментального исследования.

Резонатор ХУ использовался именно потому, что в нем нормальная составляющая заведомо велика; видно, что даже в этом случае ее влияние на R практически не заметно (точки 4 для жидкостей 2 и 4). Этого и следовало ожидать, поскольку при тонком слое жидкости нормальная составляющая должна вносить чисто реактивную нагрузку. Влияние нормальной составляющей на измеренные значения X проявляется как линейно зависящее от толщины слоя дополнительное смещение резонансной частоты. Если этот эффект относительно не слишком велик, то правильное значение X можно найти экстраполяцией к нулевому значению толщины (при условии что все толщины больше глубины проникновения сдвиговой волны). Точки для вибраторов Х18 и СВ получены таким образом.

Для толщины слоя 0,1 мм добавка к величине X , связанная с влиянием массы жидкости, составляет для различных вибраторов следующие величины: Х18 — 700, СВ — 1000, ХУ — 1500 кг/м²·с; такие нагрузки отвечают излучению сдвиговой волны в ньютоновские жидкости с вязкостями 3; 5 и 12 мПа·с соответственно. Для меньших η_0 описанная экстраполяция, очевидно, теряет смысл.

Для выяснения роли нормальной составляющей для крутильного резонатора он погружался в цилиндрические сосуды разного диаметра — расстояния от вибратора до стенки были порядка $1/2$ и $1/4$ длины продольной волны в жидкости. При этом стенки сосуда путем выбора их материала и толщины (оргстекло; 0,5 мм) и жидкости (CCl_4) приближались к акустически мягким. Никакого влияния на измеренные значения R и X смена сосудов не оказывала. Полученный результат может означать не отсутствие нормальной составляющей колебаний поверхности вибратора, а компенсацию ее влияния в силу того, что эти колебания не содержат нулевой цилиндрической моды. Повышение измеренных значений X (точки 1') в области малых вязкостей ($\eta_0 \leq 30$ мПа·с) должно, очевидно, объясняться другой причиной. Можно предположить, что эти завышенные значения объясняются присоединенной массой жидкости, вовлекаемой в движение из-за шероховатости поверхности. Это объяснение подтверждается тем, что эффект растет с повышением частоты (номера гармоники). Решающим доводом в пользу этого объяснения является то, что отклонения X^2 от прямой I полностью устраняются при использовании вибратора Кр1/2 с полированной поверхностью¹ (точки 2'). Обычно в жидкость погружается весь вибратор вместе с электродами (наносимыми на шлифованную поверхность); в этом случае влияние присоединенной массы можно исключить, используя калибровку K'' по ньютоновским жидкостям; такой метод применялся в работах [7, 8]. Для полярных и проводящих жидкостей резонаторы Кр1/2 и Х18 дают очень сильно завышенные значения R и X (точки 2 и 2', 3 и 3' для жидкостей 1, 6, 8). При этом значения R существенно зависят от очистки поверхности (как и указывалось в [3—5]). На графике приведены наиболее высокие из достигнутых нами значений R , полученные после обжига поверхности водородным пламенем. Завышенные значения R и X можно объяснить, предполагая, что емкость и проводимость жидкостей при отсутствии электродов на вибраторе (Х18) или на его части (Кр1/2) через пьезо-

¹ Измерения с резонатором Кр 1/2 проводились на первой гармонике (18 кГц), значения R и X на рис. 1 пересчитаны на 73 кГц.

Рис. 2. Эквивалентная схема резонатора Кр 1/2; C_0 — междуэлектродная емкость, C_1 и $1/R_1$ пропорциональны диэлектрической проницаемости и проводимости жидкости

Рис. 3. Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей 12 и 13: 1-4 — G_ω , 1'-4' — η_ω , 1, 3 и 1', 3' — ПМС-100, 2, 4 и 2', 4' — ПМС-400; 1, 2 и 1', 2' — наши данные (для 73 кГц — среднее для резонаторов Кр и X18), 3, 4 и 3', 4' — данные [3-5], метод тонкого слоя

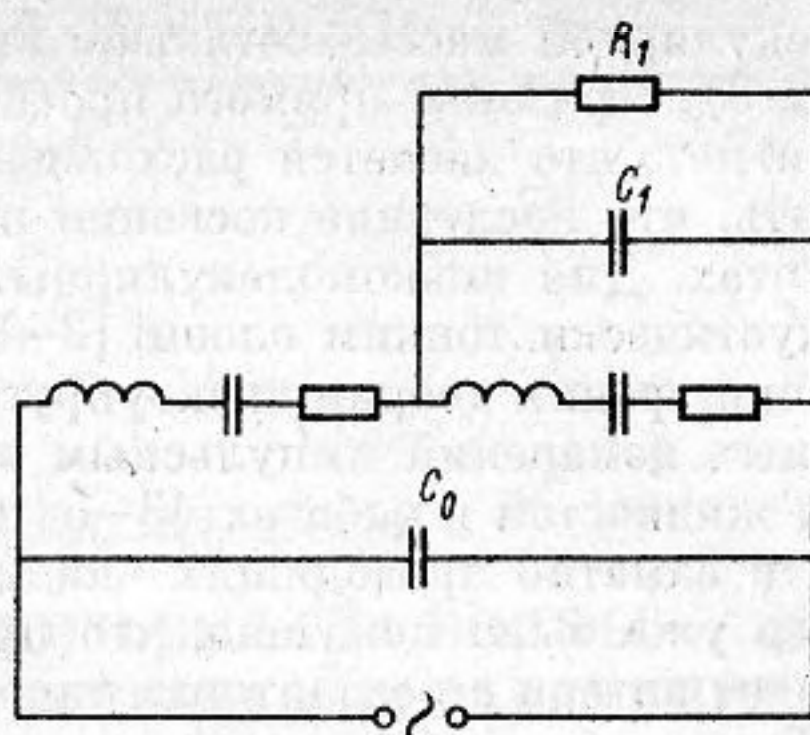


Рис. 2

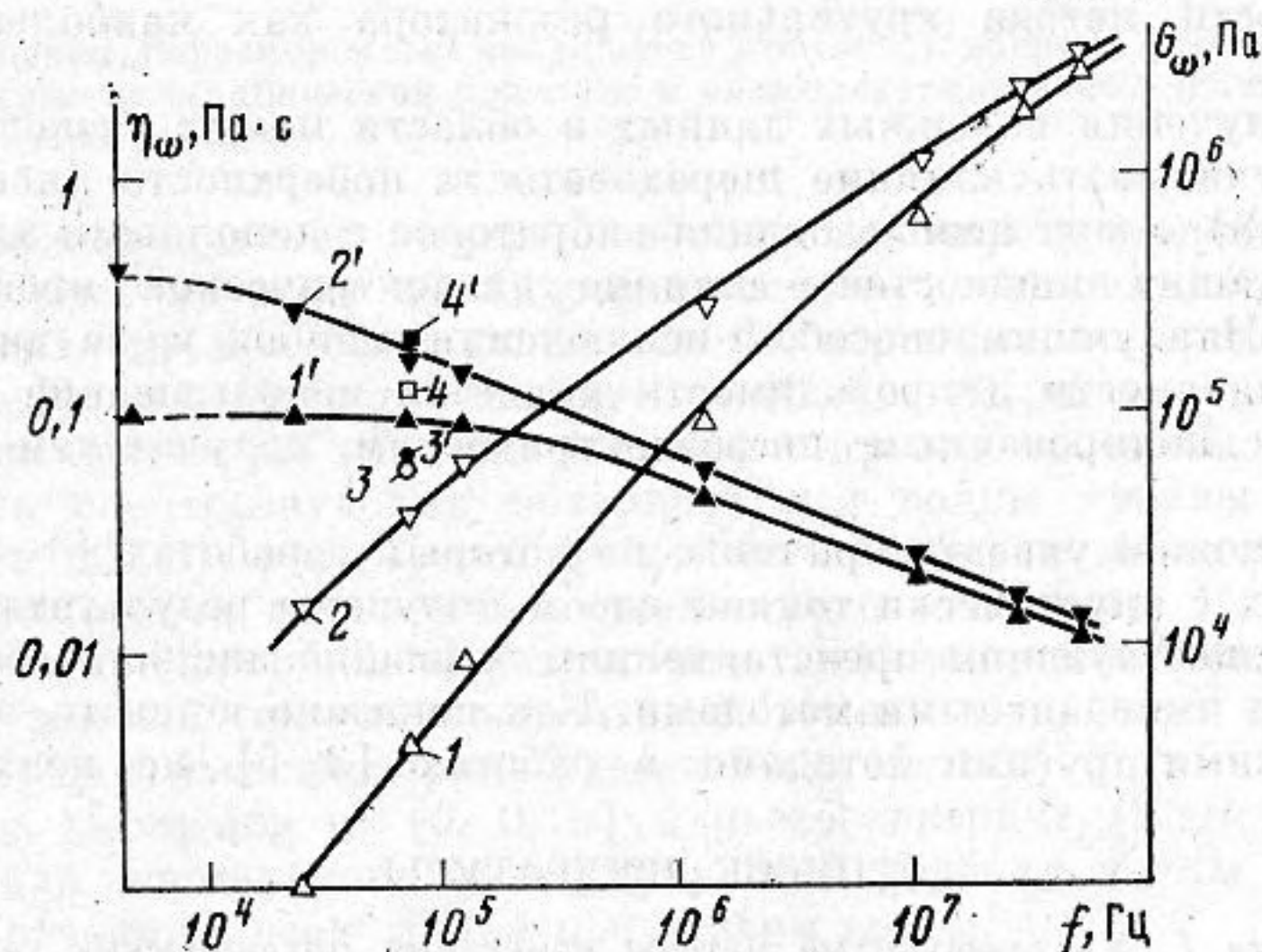


Рис. 3

электрическое поле подключается к его эквивалентной схеме (см., например, рис. 2). Заметим, что в эквивалентной схеме вибратора с полностью нанесенными электродами влияние C_1 и R_1 на резонанс механической ветви эквивалентной схемы не имеет места, а в электрической ветви оно компенсируется при применении мостового метода измерений. Действительно, измерения на вибраторе Кр в нитробензоле привели к неискаженному значению X . Из сказанного следует, что завышенные значения R , полученные на резонаторе Кр1/2, можно исправить, используя полное погружение вибратора в жидкость, но для проводящих жидкостей это невозможно, так как большая проводимость сильно снижает чувствительность измерительного моста.

Для полимерных жидкостей (12-14) значения R и X меньше значений, вычисляемых из η_0 , а X меньше R , но различные импедансные методы в наших измерениях по-прежнему находятся в удовлетворительном согласии друг с другом (см. точки 1 и 3, 1' и 3'). В этих жидкостях имеет место вязкоупругая релаксация. На рис. 3 показаны значения η_ω и G_ω в широком диапазоне частот, полученные в основном с использованием различных гармоник вибратора Кр, радиальной моды того же вибратора (1,3 МГц) и метода отражения от границы твердое тело — жидкость (10-50 МГц).

Точки 6 и 6' (рис. 1) получены расчетом из данных, полученных авторами [3-5] в условиях акустически тонкого слоя. Точки 7 и 8 (для R^2) получены этими авторами соответственно импедансным и интерферометрическими методами (значения X этими методами не измерялись). Для наиболее высокомолекулярного полимера (14) наблюдается полное согласие всех результатов [3-5] с нашими данными. По мере уменьшения

молекулярной массы согласие ухудшается, особенно для величины G_0 (рис. 3). При этом прямого противоречия с теорией линейной вязкоупругости нет; что касается расхождения с нашими данными, то следует заметить, что последние косвенно подтверждаются измерениями на других частотах. Для низкомолекулярных жидкостей (1, 3, 6, 7, 8, 10) измерения с акустически тонким слоем [3–53] приводят к недопустимо большим, с точки зрения теории вязкоупругости, значениям R^2 (точки 6). При этом прямых измерений импульсным или интерферометрическим методом для этих жидкостей в работах [3–5] нет, если не считать двух сильно поляризованных и заметно проводящих жидкостей (точки 7 для жидкостей 1 и 6). Выше уже было показано, что проводимость жидкостей существенно увеличивает потери в резонаторах такого типа.

Таким образом, проведенными исследованиями подтверждена адекватность импедансных методов измерения сдвиговых вязкоупругих свойств, в особенности метода крутильного резонатора как наиболее чувствительного.

Для получения надежных данных в области малых вязкостей нужно при этом учитывать влияние шероховатости поверхности (исправляется калибровкой), а при использовании вибраторов с неполными электродами для проводящих жидкостей — влияние диэлектрической проницаемости жидкости. Наилучшим способом исключения ошибок из-за диэлектрической проницаемости и проводимости является использование составного вибратора с полированным пьезоэлектрическим излучателем сдвиговой волны.

Мы не можем указать причины, по которым в работах [3–5] при исследованиях с акустически тонким слоем получены результаты, противоречащие существующим представлениям о физике жидкого состояния и измерениям импедансными методами. Как показано в тексте, эти результаты никакими другими методами в работах [3–5] не подтверждены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мак-Скимин Г. Ультразвуковые методы измерения механических характеристик жидкостей и твердых тел/Под ред. Мэсона У. М.: Мир, 1964. Т. 1. Ч. А. С. 327–397.
2. Ferry J. Viscoelastic Properties of Polymers // 3-d. N. Y.: Wiley, 1980. 641 с.
3. Бадмаев Б. Б., Занданова К. Т., Будаев О. Р., Дерягин Б. В., Базарон У. В. Низкочастотный комплексный модуль сдвига воды, этиленгликоля и триэтиленгликоля // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 2. С. 381–385.
4. Badmaev B. B., Bazaron U. V., Derjaguin B. V., Budaev O. R. Measurement of the shear elasticity of polymethylsiloxane liquids // Physica. 1983. V. 122. P. 241–245.
5. Базарон У. В., Дерягин Б. В., Занданова К. Т., Ламажанова Х. Д. Нелинейные свойства сдвиговой упругости жидкостей // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2812–2816.
6. Табидзе А. А., Кошкин Н. И., Новоселов В. И. Ультразвуковой измеритель сдвиговой вязкости жидкости // Измерительная техника. 1981. № 12. С. 59–61.
7. Моисеев А. И. Исследование акустических и вязкоупругих свойств полимерных жидкостей: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ. 1986. 19 с.
8. Alig I., Stieber F., Bakhratov A. D., Manucharov Yu. S., Solovyev V. A. Ultrasonic absorption and dynamic shear properties of the transition from dilute solution to the melt for polybutadiene // Polymer. 1989. V. 30. № 5. P. 842–848.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию
30.11.89

Yu. S. Manucharov, A. I. Moiseev, R. K. Rakhmonov, V. A. Solov'ev

ON THE DYNAMIC SHEAR VISCOELASTICITY OF LIQUIDS

In connection with the publication of results, which are considerably out of the existing views on liquid properties, the resonance impedance method for measuring shear viscoelastic properties at low ultrasonic frequencies has been studied in details and analyzed experimentally. Some parasitic effects have been found but after their elimination resonators of different types give consistent results, which for non-polymeric liquids agree with the concept of the purely Newtonian viscosity. Experimental results for two polydimethylsiloxanes are cited for a frequency band 20 kHz – 50 MHz.