

С. Дембелова, канд. техн. наук
 Б.Б. Дамдинов, канд. физ.-мат. наук
 Д. Н. Макарова, мл. науч. сотр.
 А.Б. Цыренжапова, аспирант
 А.А. Цыремжитова, аспирант

Отдел физических проблем Бурятского научного центра СО РАН

УДК 532.135

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИХ СМЕСЕЙ

Экспериментально измерены сдвиговые вязкоупругие характеристики полимерных жидкостей и их смесей акустическим резонансным методом при частоте колебаний 74 кГц. Установлена зависимость вязкоупругих характеристик от длины цепочки полимера, а для смесей - от их процентных соотношений.

Ключевые слова: полимерные жидкости, смеси, модуль упругости, тангенс угла механических потерь, вязкость, резонанс, пьезокварц.

T.S. Dembelova, Cand. Sc. Engineering
 B.B. Damdinov, Cand. Sc. Physics and Maths
 B.B. Badmaev, D.Sc. Engineering, Prof.
 A.B. Tsirenzhapova, P.G.
 A.A. Tsiremzhitova, P.G.

VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYMERIC LIQUIDS AND THEIR MIXES

Shear viscoelastic characteristics of polymer liquids and their mixtures are experimentally measured by acoustic resonance method at a frequency oscillations of 74 kHz. The dependence of the viscoelastic characteristics on the length of the polymer chains, and for mixtures on their percentages are determined.

Key words: polymer liquid mixture, the elastic modulus and tangent of mechanical losses angle, viscosity, resonance, piezoquartz.

Полимерные жидкости находят широкое применение в современной технике. Большой интервал рабочей температуры и хорошие смазывающие свойства позволяют применять их в качестве консистентных смазок, приборных масел, полирующих средств, а также в качестве гидротормозных жидкостей. Поэтому изучение физико-механических и химических свойств полимерных жидкостей и их смесей открывает новые области исследований для решения практических задач. Полимерные жидкости – это новая группа жидкостей, которая в силу своего особого строения должна обладать некоторыми свойствами, отличными от свойств простых жидкостей. Эти жидкости отличаются от простых тем, что состоят из молекул, состоящих в свою очередь 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.

Большое внимание уделяется исследованию природных полимеров. В частности, коллагену [1], который является одним из наиболее распространенных в природе высокомолекулярных соединений. Простейшими структурными элементами коллагена являются цепи, объединяющие большое число различных остатков аминокислот или иминокислот; цепи соединены между собой пептидными связями. Установлено, что по длине полипептидных цепей коллагена правильно чередуются: 1) менее полярные участки (блоки), образованные из остатков иминокислот (пролина и оксипролина) и гликоля; 2) более полярные участки, которых много остатков карбоновых и диаминокислот. Таким образом, коллаген является природным блоксополимером. В соединительных тканях животных коллаген всегда присутствует в совокупности с различными веществами, например, с полисахаридами, образуя белково-углеводные комплексы. Полисахариды – природные биополимеры, содержащие цепи, образованные остатками моносахаридов.

В данной работе акустическим резонансным методом исследованы вязкоупругие свойства гомологического ряда полиэтилсилоксановых жидкостей (ПЭС), которые представляют собой либо смесь полимеров линейной $(C_2H_5)Si-O-[Si(C_2H_5)_2O]_n-Si(C_2H_5)_3$ и циклической $[(C_2H_5)_2SiO]_n$ структур, либо полимеры линейной структуры.

Также были исследованы смеси таких полимеров, как коллаген и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). КМЦ – полисахарид, содержащий остатки глюкозы. Смешение полимеров во многом аналогич-

но сополимеризации как способу достижения заданных свойств химических структур. Разница состоит в том, что смешение позволяет достичь этой цели физическим, а не химическим путем.

Суть акустического резонансного метода заключается в следующем [2]. Пьезокварцевый кристалл, колеблющийся на основной резонансной частоте, контактирует своей горизонтальной поверхностью, совершающей тангенциальные смещения, с прослойкой жидкости, накрытой твердой накладкой, расположенной на одном конце. При этом прослойка жидкости испытывает деформации сдвига и в ней устанавливаются стоячие сдвиговые волны. В зависимости от толщины прослойки жидкости изменяются параметры резонансной кривой пьезокварца, по которым определяются действительный модуль сдвига G' и тангенс угла механических потерь $tg\theta$.

Теория акустического резонансного метода дает следующие выражения для G' и $tg\theta$ [3]:

$$G' = \frac{4\pi^2 M f_0 \Delta f' H}{S};$$

$$tg\theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'}, \quad (1)$$

где M – масса пьезокварца, $\Delta f'$ и $\Delta f''$ – действительный и мнимый сдвиги резонансной частоты, S – площадь основания накладки, f_0 – резонансная частота пьезокварца. Мнимый сдвиг $\Delta f''$ равен половине изменения ширины резонансной кривой. В эксперименте измеряются толщина прослойки жидкости H и сдвиги резонансной частоты. По формулам (1) вычислялись основные вязкоупругие параметры жидкостей. В эксперименте применялся пьезокварц X-18,5⁰ среза с резонансной частотой 74 кГц, с массой 6,24 г, площадь основания накладки составляла 0,2 см².

Из выражений (1) видно, что при наличии комплексного модуля упругости зависимости $\Delta f'$ и $\Delta f''$ от обратной величины толщины жидкой прослойки должны быть линейными.

На рисунке 1 показаны экспериментальные результаты для ПЭС жидкостей с различными значениями n . По оси абсцисс отложены обратные величины толщины жидкой прослойки, по оси ординат – действительный сдвиг резонансной частоты. Аналогичные линейные зависимости получаются и для $\Delta f''$.

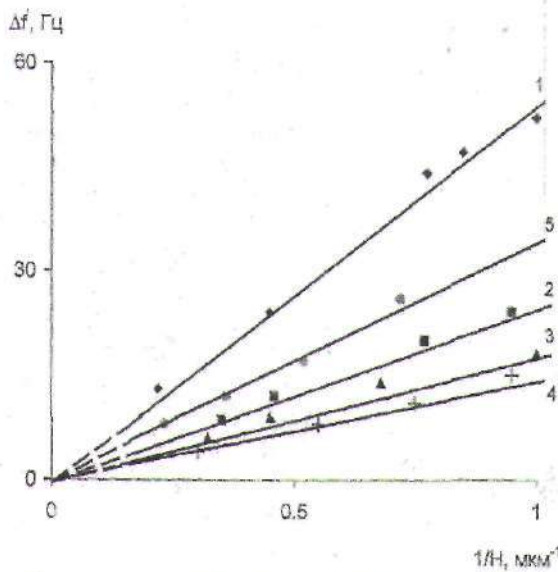


Рис. 1. Зависимость действительного сдвига частоты $\Delta f'$ от обратной величины толщины прослойки жидкости H для ПЭС-1 (1), ПЭС-2 (2), ПЭС-3 (3), ПЭС-4 (4) и ПЭС-5 (5)

Рассчитанные значения G' и $tg\theta$ приведены в таблице 1. В таблице также приведены значения табличной и эффективной вязкости, рассчитанной по реологической модели Максвелла:

$$\eta_M = \frac{G'(1 + tg^2\theta)}{2\pi f_0 tg\theta}. \quad (2)$$

Анализируя данные таблицы, можно заметить существенное отличие вязкоупругих свойств полиметилсилоксановых жидкостей от полиметилсилоксановых (ПМС) жидкостей [4-6]. Если у ПМС жидкостей с увеличением молекулярной массы или n действительный модуль сдвига G' растет, то у ПЭС-

жидкостей G' сначала уменьшается и, проходя через минимум, вновь возрастает. ПМС жидкости с большими числами n обладают большим конформационным набором, т.е. полимерные цепи могут принимать больше различных пространственных форм, легче свертываться, что ведет к увеличению модуля сдвига. ПЭС жидкости, вероятно, при малых n более структурированы, молекулы более компактны, упорядочены, с возрастанием n увеличивается количество степеней свободы, степень упорядоченности молекул при этом уменьшается, что выражается в уменьшении G' . В дальнейшем удлинение звеньев цепочки ведет к увеличению конформационного набора, молекулы ПЭС способны зацепляться друг за друга с образованием межмолекулярных связей, что ведет к увеличению модуля сдвига.

Таблица 1

Вязкоупругие характеристики полиэтилсилоксановых жидкостей

Жидкости	t°C	$G' \cdot 10^{-6}$ дин/см ²	tgθ	$\eta_r, П$	$\eta_m, П$	число атомов Si в цепи
ПЭС-1	23	9.83	0.11	0.03	194.48	2
ПЭС-2	24	4.81	0.63	0.12	23.2	3
ПЭС-3	24	3.45	0.87	0.14	15.16	4
ПЭС-4	23	2.96	2	0.46	16.1	5
ПЭС-5	24	5.9	6.6	3.88	86.69	15

Изменение тангенса угла механических потерь с увеличением молекулярной массы у этих жидкостей проявляется по-разному. У ПМС-жидкостей он проходит через максимум, оставаясь при этом меньше 1, для ПЭС-жидкостей возрастает, достигая значений больше единицы. Согласно реологической модели Максвелла частота релаксации наблюдаемого процесса приближается к частоте эксперимента, проходит через нее и в дальнейшем уходит в область высоких частот.

При исследовании смеси природных полимеров сначала были определены значения модуля упругости и тангенса угла механических потерь для исходных компонентов смеси (2% водные растворы коллагена и КМЦ). Значения действительного модуля низкочастотной сдвиговой упругости оказались равны $0,65 \cdot 10^6$ дин/см² и $0,8 \cdot 10^6$ дин/см² для коллагена и КМЦ соответственно. Затем исходные компоненты смешивались в различных соотношениях и определялись те же параметры.

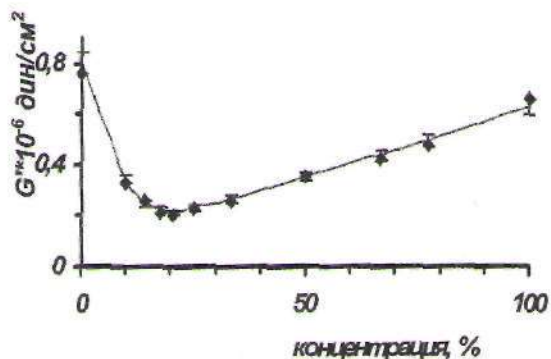


Рис 2. Зависимость G' от концентрации коллагена в КМЦ при 74 кГц

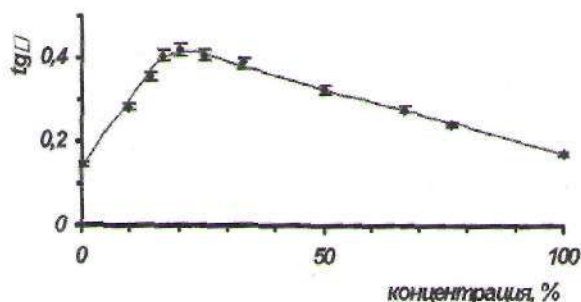


Рис 3. Зависимость tgθ от концентрации коллагена в КМЦ при 74 кГц

На рисунке 2 представлены результаты исследования свойств данной смеси. По оси абсцисс отложено содержание КМЦ в коллагене, выраженное в процентах. Видно, что G' проходят через минимум при содержании 80% КМЦ и 20% коллагена, а $tg\theta$ проходит через максимум при этом же составе смеси (рис.3).

А по модели Такаянаги [7], в которой поведение смеси, состоящей из двух компонентов с различными модулями упругости, справедливо соотношение:

$$G_{\text{м}} = G_1 \cdot \frac{\varphi_1 G_1 + (\alpha + \varphi_2) G_2}{(1 + \alpha \varphi_2) G_1 + \alpha \varphi_1 G_2}, \quad (3)$$

где G_1 и G_2 – модули упругости компонентов, φ_1 и φ_2 – объемные доли компонентов в смеси. Из формулы (3) видно, что для такой модели модуль упругости смеси будет равномерно увеличиваться от G_1 до G_2 . В модели предполагается, что смесь является чисто механическим соединением компонентов ($\alpha = 0$). Исходя из экспериментальных результатов исследования смеси коллагена и КМЦ, можно предположить, что их молекулы взаимодействуют между собой. При определенном составе смеси наблюдается минимум взаимодействия молекул и смесь является менее упругой, но более пластичной, поэтому наблюдается минимум модуля упругости.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 09-02-00748-а.

Библиография

1. Райх Г. Коллаген. - М., 1969, 420 с.
2. Базарон У.Б. Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2000, 165 с.
3. Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Будаев О.Р. и др. Определение низкочастотного комплексного модуля сдвига жидкостей по измерениям длины сдвиговых волн // ДАН СССР. 1978. Т.238. №1. С.50-53.
4. Бадмаев Б.Б., Базарон У.Б., Дерягин Б.В. и др. Измерение сдвиговых механических свойств полиметилсилоксановых жидкостей // ДАН СССР. 1982. Т.266, № 4. С.885-889.
5. Derjaguin B.V., Badmaev B.B., Bazaron U.B., Lamazhapova Kh.D., Budaev O.R. Measurement of the low-frequency shear modulus of polymeric liquids // Phys.Chem.Liq. 1995. V.29. P.201-209.
6. Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С. Измерение вязкоупругих свойств жидкостей резонансным акустическим методом // Сб. тр. XI сессии Российского акустического общества, Т.1. М.: ГЕОС, 2001. С.136-139.
7. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. - М., 1981. – 400 с.

Bibliography

1. Reich H. Collagen. Moscow, 1969, 420 p.
2. Bazaron U.B. Low-frequency shear elasticity of liquids. - Ulan-Ude: Publishing house of BSC SB RAS, 2000, 165 p.
3. Bazaron U.B., Derjaguin B.V., Budaev O.R., Badmayev B.B. Determination of low-frequency complex shear modulus of liquids by measuring the length of the shear waves // DAS. SSSR. 1978. Vol.238. № 1. P.50-53.
4. Badmaev B.B., Bazaron U.B., Deryaguin B.V. et al. Measurement of the shear mechanical properties of Polymethylsilicone liquids // DAS. SSSR. 1982. Vol.266. № 4. P.885-889.
5. Derjaguin B.V., Badmaev B.B., Bazaron U.B. et. al. Measurement of the low-frequency shear modulus of polymeric liquids // Phys.Chem.Liq. 1995. V. 29. P.201-209.
6. Badmaev B.B., Dembelova T.S. Measuring the viscoelastic properties of liquids, the resonant acoustic method // Proceedings of the eleventh session of the Russian Acoustical Society, Vol.1. - M.: GEOS, 2001. P.136-139.
7. Polymeric mixtures, under the editorship of D. Pole and S. Newman. - M., 1981. P.400.