УДК 532.135

НИЗКОЧАСТОТНАЯ СДВИГОВАЯ УПРУГОСТЬ КОЛЛОИДНОЙ СУСПЕНЗИИ НАНОЧАСТИЦ

© 2020 г. Д. Н. Макарова^{*a*, *}, Т. С. Дембелова^{*a*}, Б. Б. Бадмаев^{*a*, **}

^аИнститут физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой 6, Улан-Удэ, 670047 Россия *e-mail: dagzama@mail.ru **e-mail: lmf@ipms.bscnet.ru Поступила в редакцию 25.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г. Принята к публикации 28.04.2020 г.

Приведены экспериментальные результаты исследования низкочастотной (10^5 Гц) сдвиговой упругости коллоидной суспензии наночастиц диоксида кремния SiO₂ разных размеров в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2 акустическим импедансным методом. Согласие экспериментальных результатов, полученных разными способами акустического резонансного метода, подтверждает, что низкочастотная сдвиговая упругость коллоидных суспензий наночастиц является их объемным свойством.

Ключевые слова: наносуспензия, пьезокварц, колебания, модуль, импедансный метод, наночастицы **DOI:** 10.31857/S032079192005010X

В работах [1, 2] описан акустический импедансный метод измерения низкочастотной (10⁵ Гц) сдвиговой упругости жидкостей. На один конец горизонтальной поверхности пьезокварца в виде прямоугольной призмы наносится слой исследуемой жидкости, накрытый твердой накладкой. При тангенциальных колебаниях пьезокварца прослойка жилкости испытывает деформации сдвига и в ней устанавливаются стоячие сдвиговые волны. При изменении толщины жидкой прослойки изменяются резонансная частота и ширина резонансной кривой пьезокварца. Из теории акустического резонансного метода [1-3] получены выражения для действительного $\Delta f'$ и мнимого $\Delta f''$ сдвигов резонансной частоты пьезокварца:

$$\Delta f' = \frac{S}{4\pi^2 M f_0} \times \frac{(G'\beta + G''\alpha)\sin 2\beta H + (G'\alpha - G''\beta)\sin 2\alpha H}{\cosh 2\alpha H - \cos 2\beta H}, \quad (1)$$

$$\Delta f'' = \frac{S}{4\pi^2 M f_0} \times \frac{(G''\beta - G'\alpha)\sin 2\beta H + (G''\alpha + G'\beta)\sin 2\alpha H}{\cosh 2\alpha H - \cos 2\beta H}, \quad (2)$$

где G' и G'' — действительный и мнимый модули сдвига, H — толщина жидкой прослойки, M — масса пьезокварца, S — площадь контакта жидкости с пьезокварцем, β и α — действительная и

мнимая составляющие комплексного волнового числа. На рис. 1 показаны теоретические зависимости действительного $\Delta f'$ и мнимого $\Delta f''$ сдвигов частот от толщины жидкой прослойки для жидкости с $G' = 3 \times 10^4$ Па и tg $\theta = 0.3$, рассчитанные по этим формулам [1, 2].

Видно, что при увеличении толщины жидкой прослойки сдвиги частот дают затухающие осцилляции. При полном затухании сдвиговой волны сдвиги частот принимают предельные значения $\Delta f'_{m}$ и $\Delta f'_{m}$.

Из анализа выражений (1) и (2) вытекают три способа определения низкочастотной сдвиговой упругости жидкостей [1-8]. Первый способ реализуется при малых толщинах жидкой прослойки, когда $H \ll \lambda$. В данном случае сдвиги частот проявляют линейную зависимость от обратной толщины жидкой прослойки 1/Н. Второй способ основан на определении G' по длине сдвиговой волны, которая определяется по максимумам затухания. Третий способ, аналогичный известному импедансному методу Мэзона [9], основан на измерении предельных значений сдвигов частот, к которым они стремятся при увеличении толщины жидкой прослойки. Поскольку при $H \to \infty$ сдвиговая волна полностью затухает, необходимость в накладке отпадает и всю горизонтальную поверхность пьезокварца можно нагрузить толстым слоем исследуемой жидкости.



Рис. 1. Теоретические зависимости действительного (*1*) и мнимого (*2*) сдвигов частот от толщины жидкой прослойки.



Рис. 2. Профили образующейся прослойки жидкости: 1 – пьезокварц, 2 – жидкость.

В этом случае из выражения (1) для G' можно получить следующую расчетную формулу [1–3]:

$$G' = \frac{16\pi^2 M^2}{S^2 \rho} \left[\left(\Delta f_{\infty}'' \right)^2 - \left(\Delta f_{\infty}'' \right)^2 \right], \qquad (3)$$

где S — площадь всей горизонтальной поверхности пьезокварца. Из выражения (3), а также из рис. 1 видно, что при наличии сдвиговой упругости у жидкостей $\Delta f''$ должен быть больше $\Delta f'$. Все три способа определения низкочастотной сдвиговой упругости были реализованы на примере обычных и полимерных жидкостей, и они дали вполне согласующиеся результаты [1—8].

В работе [10] исследована низкочастотная сдвиговая упругость коллоидных суспензий наночастиц SiO₂ в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2 акустическим резонансным методом при толщинах H, много меньших длины сдвиговой волны λ . В этих экспериментах толщина слоя

исследуемых суспензий варьировалась в пределах нескольких микрометров. Поэтому наличие низкочастотной сдвиговой упругости у исследованных наносуспензий может быть приписано к особым свойствам граничных слоев под действием поля поверхностных сил.

В данной работе приведены экспериментальные результаты исследования сдвиговой упругости суспензий наночастиц SiO₂ в ПЭС-2 импедансным методом, когда $H \gg \lambda$. В экспериментах применялся пьезокварц X-18.5° среза с резонансной частотой 73.2 кГц с массой 6.82 г и размерами 35 × 12 × 6 мм. Коллоидные суспензии наночастиц SiO₂ в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2 получены путем длительного диспергирования ультразвуковыми методами [10].

На тщательно очищенную горизонтальную поверхность пьезокварца наносится толстый слой исследуемой суспензии, в которой сдвиговая волна полностью затухает (рис. 2). Затем измеряются предельные значения мнимого $\Delta f_{\infty}^{"}$ и действительного сдвига частоты $\Delta f_{\infty}^{"}$. Предельным значением действительного сдвига частоты $\Delta f_{\infty}^{"}$. Предельным пренебречь, так как вклад, вносимый им, пренебрежимо мал и не превышает 3% [1–3].

Для исследованной суспензии 0.5% по массовой доле наночастиц SiO₂ в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2 с размерами 100 нм предельное значение мнимого сдвига $\Delta f_{\infty}^{"}$ составило 8 Гц. Расчет по формуле (3) для действительного модуля сдвига *G*' дает значение 1.06 × 10⁵ Па. Результаты, полученные для других суспензий с разными размерами и с концентрацией *c* = 0.5 мас. %, даны в табл. 1. Плотность данных суспензий составляет 0.94 г/см³.

Сравнивая результаты, полученные при малых толщинах жидкой прослойки $H \ll \lambda$ [10], с результатами, полученными импедансным методом при $H \gg \lambda$, можно видеть их хорошее согласие. Это подтверждает, что низкочастотная (10⁵ Гц) сдвиговая упругость коллоидных суспензий наночастиц является их объемным свойством. Низкочастотное вязкоупругое поведение низкомолекулярных жидкостей обсуждается также в работах других исследователей [11–14].

Наносуспензии находят применение в различных нанотехнологиях, в частности, в создании

Таблица 1. Значения модулей сдвига суспензии SiO₂/ПЭС-2 с разными размерами наночастиц

SiO ₂ /ПЭС-2	<i>G</i> ′ × 10 ⁻⁵ Па, при <i>H</i> ≪ λ [10]	tgθ	$G' × 10^{-5}$ Па, при $H ≥ \lambda$
20 нм	0.09	0.73	0.08
50 нм	0.17	0.18	0.15
100 нм	1.08	0.10	1.06

лекарственных препаратов, для интенсификации теплопередачи, при производстве новых функциональных материалов, смазочных материалов, красок и т.д. Использование различных реологических жидких сред во множестве технологических процессов определяет большой интерес к исследованиям их механических свойств [15–19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Дамдинов Б.Б. Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей // Издво БНЦ СО РАН. 2013. 190 с.
- Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Дамдинов Б.Б., Гулгенов Ч.Ж. Импедансный метод измерения сдвиговой упругости жидкостей // Акуст. журн. 2017. Т. 63. № 6. С. 602–605.
- Badmaev B., Dembelova T., Damdinov B., Makarova D., Budaev O. Influence of surface wettability on the accuracy of measurement of fluid shear modulus // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2011. V. 383. P. 90–94.
- 4. Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Будаев О.Р. Измерение комплексного модуля сдвига жидкостей // ДАН СССР. 1972. Т. 205. № 6. С. 1324–1327.
- 5. Бадмаев Б.Б., Дамдинов Б.Б., Сандитов Д.С. Низкочастотные сдвиговые параметры жидких вязкоупругих материалов // Акуст. журн. 2004. Т. 50. № 2. С. 156–160.
- Бадмаев Б.Б., Бальжинов С.А., Дамдинов Б.Б., Дембелова Т.С. Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей // Акуст. журн. 2010. Т. 56. № 5. С. 602–605.
- 7. *Мэзон У*. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике. М.: ИЛ, 1952. 720 с.
- 8. Бадмаев Б.Б., Будаев О.Р., Дембелова Т.С. Распространение сдвиговых волн в полимерных жидкостях // Акуст. журн. 1999. Т. 45. № 5. С. 610-614.
- 9. Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Дамдинов Б.Б., Макарова Д.Н., Намдакова Е.Д. Акустическое исследование нелинейных вязкоупругих свойств жид-

костей // Учен. зап. физ. фак-та Моск. ун-та. 2017. № 5. 1751302.

- Дембелова Т.С., Цыренжапова А.Б., Макарова Д.Н., Дамдинов Б.Б., Бадмаев Б.Б. Акустическое исследование сдвиговых вязкоупругих свойств коллоидных суспензий наночастиц // Учен. зап. физ. факта Моск. ун-та. 2014. № 5. 145301.
- Collin D., Martinoty P. Dynamic macroscopic heterogeneities in a flexible linear polymer melt // Physica A. 2003. V. 320. P. 235–248.
- 12. *Kavehpoor H.P., McKinley G.H.* Triborheometry from gap-dependent rheology to tribology // Trib. Lett. 2004. V. 17(2). P. 327–336.
- Noirez L., Baroni P. Revealing the solid-like nature of glycerol at ambient temperature // J. Molecular Structure. 2010. V. 972. P. 16–21.
- Noirez L., Baroni P. Identification of a low-frequency elastic behaviour in liquid water // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. 372101.
- 15. Рудяк В.Я., Минаков А.В., Пряжников М.И. Особенности вязкости наножидкостей. Экспериментальное изучение // Труды Новосибирского государственного архитектурно-строительного университета (Сибстрин). 2018. Т. 21. № 1(67). С. 30–41.
- 16. *Chevalier J., Tillement O., Ayela F.* Rheological properties of nanofluids flowing through microchannels // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. № 23. P. 233103.
- 17. Урьев Н.Б., Емельянов С.В., Титов К.А. Структурнореологические свойства масляных суспензий на основе технического углерода и наноразмерных наполнителей // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 2. С. 176–179.
- Есипов И.Б., Зозуля О.М., Миронов М.А. Медленная кинетика нелинейности вязкоупругих свойств нефти при сдвиговых колебаниях // Акуст. журн. 2014. Т. 60. № 2. С. 166.
- 19. *Макарова Д.Н., Есипов И.Б.* Сдвиговые вязкоупругие свойства бурового раствора (бентонита) // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2018. № 2–3. С. 45–49.