

УДК 532.135

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ СДВИГОВОЙ УПРУГОСТИ НАНОСУСПЕНЗИЙ АКУСТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2021 г. Т. С. Дембелова<sup>1, \*</sup>, Д. Н. Макарова<sup>1</sup>, Б. Б. Бадмаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

\*E-mail: tu\_dembel@mail.ru

Поступила в редакцию 09.12.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 26.02.2021 г.

Акустическим резонансным методом с применением пьезокварцевого кристалла определен комплексный модуль сдвига суспензий наночастиц диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости. Метод основан на изучении влияния сил добавочной связи на резонансные характеристики колебательной системы. Особенности зависимости модуля сдвига от амплитуды деформации обусловлены межмолекулярными взаимодействиями в суспензиях, которые определены методом ИК-спектрии.

DOI: 10.31857/S0367676521060089

### ВВЕДЕНИЕ

Для приближенного описания линейных вязкоупругих свойств веществ принято пользоваться различными реологическими моделями. Простейшая реологическая модель вязкоупругого материала, состоящая из последовательно соединенных пружины и демпфера, предложена Максвеллом. В такой модели полная деформация  $\epsilon$  складывается из деформаций упругого и вязкого элементов. Под действием очень короткого импульса силы проявляется только обратимая упругая деформация, соответствующая твердому телу, если же время действия силы велико, то вещество течет, подобно вязкой жидкости. Если в момент времени  $t = 0$  деформация задана и в дальнейшем не меняется ( $\epsilon = \epsilon_0$ ), то из уравнения следует закон релаксации напряжения: при постоянной деформации напряжение экспоненциально убывает:  $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right)$ . Величина  $\tau_M$  характеризует скорость спадания напряжения и называется временем релаксации. При приложении к телу синусоидально изменяющегося с частотой  $\omega = 2\pi f$  напряжения  $\sigma = \sigma_0 \cos \omega t$ , деформация будет также изменяться синусоидально  $\epsilon = \epsilon_0 \cos(\omega t - \theta)$ , где  $\theta$  – сдвиг фаз между напряжением и деформацией. В случае периодических процессов рассматривается комплексный модуль  $G^*$ :

$$G^* = G_M \frac{\omega^2 \tau_M^2}{1 + \omega^2 \tau_M^2} + i\omega \frac{\eta_M}{1 + \omega^2 \tau_M^2}. \quad (1)$$

Действительную часть (1)  $\text{Re}G^* = G'(\omega)$  называют динамическим модулем упругости для частоты  $\omega$ . Величина  $\frac{1}{\omega} \text{Im}G^* = \eta(\omega)$  играет в акустических уравнениях роль вязкости и называется динамической вязкостью. Из уравнения (1) видно, что при низких частотах ( $\omega\tau \ll 1$ ) среда ведет себя как обычная вязкая жидкость, при увеличении частоты действительный модуль начинает возрастать и при очень высоких частотах ( $\omega\tau \gg 1$ ) среда ведет себя как упругое твердое тело. Максимальные потери энергии, соответствующие максимуму  $G''$ , имеют место, когда время действия силы совпадает по величине со временем релаксации  $\tau_M = \eta_M/G_M$ . Потери энергии характеризуют тангенсом угла механических потерь  $\text{tg} \theta = G''/G'$ .

Для исследования механических свойств вязкоупругих материалов разработаны различные методы [1–3]. Измерение динамических сдвиговых свойств жидкостей является одним из прямых методов исследования природы и характера процессов перестройки межмолекулярной структуры. В данной работе использован акустический резонансный метод определения комплексного модуля сдвига жидкостей, важным достоинством которого является возможность исследовать жидкости с широким диапазоном вязкостей ( $10^{-3}$ – $10^5$  Па · с). Для объяснения полученных результатов проведено исследование межмолекулярного взаимодействия методом ИК-спектрии.

## АКУСТИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНСНЫЙ МЕТОД

Акустический резонансный метод измерения сдвиговой упругости жидкостей с применением пьезокварцевого кристалла, колеблющегося на резонансной частоте, основан на изучении влияния сил добавочной связи на резонансные характеристики колебательной системы [4, 5]. С одного конца на горизонтальную поверхность кристалла наносится прослойка изучаемой жидкости, которая накрывается твердой накладкой из плавного кварца. При тангенциальных колебаниях пьезокварца, обеспечиваемых  $X$ -18.5° срезом, прослойка жидкости испытывает сдвиговые деформации. При этом в ней устанавливаются стоячие сдвиговые волны. Повышение резонансной частоты системы по сравнению с резонансной частотой свободного пьезокварца свидетельствует о консервативности сил, появляющихся в прослойке жидкости. Действие только диссипативных сил вязкого трения в прослойке жидкости привело бы к уменьшению резонансной частоты. Комплексный сдвиг резонансной частоты колебательной системы  $\Delta f^* = \Delta f' + i\Delta f''$  определяется приравнением импедансов жидкости и пьезокварца и имеет вид:

$$\Delta f^* = \frac{S\kappa^*G^*}{4\pi^2 Mf_0} \cdot \frac{1 + \cos(2\kappa^*H - \phi^*)}{\sin(2\kappa^*H - \phi^*)}, \quad (2)$$

где  $G^* = G' + iG''$  – комплексный модуль сдвига жидкости,  $\kappa^*$  – ее комплексное волновое число,  $S$  – площадь основания накладки,  $H$  – толщина жидкой прослойки,  $\phi^*$  – комплексный сдвиг фазы при отражении сдвиговой волны от границы жидкость–накладка,  $M$  – масса пьезокварца,  $f_0$  – резонансная частота.

Выражение для определения сдвиговой упругости предельно упрощается для случая, когда накладка практически покоится ввиду слабой связи, осуществляемой прослойкой жидкости ( $\phi^* = 0$ ), и толщина прослойки жидкости намного меньше длины сдвиговой волны ( $H \ll \lambda$ ):

$$G^* = \frac{4\pi^2 Mf_0 \Delta f^* H}{S}, \quad (3)$$

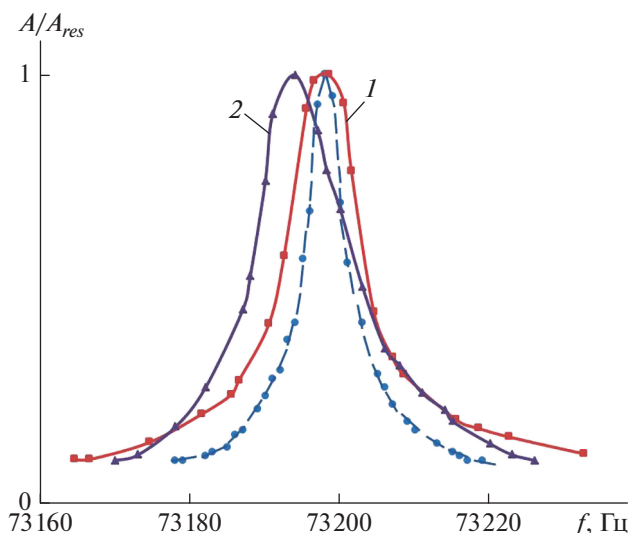
откуда видно, что при наличии у жидкости сдвиговой упругости как действительный  $\Delta f'$ , так и мнимый  $\Delta f''$  сдвиг частоты должны быть пропорциональны обратной величине толщины жидкой прослойки. Тангенс угла механических потерь равен  $\operatorname{tg} \theta = G''/G' = \Delta f''/\Delta f'$ , где мнимый сдвиг резонансной частоты равен изменению затухания колебательной системы  $\Delta f'' = \Delta\alpha/2$ , где  $\Delta\alpha$  – изменение ширины резонансной кривой. Из теории резонансного метода вытекают возможности определения комплексного модуля сдвига жидкостей, основанные на определении значений

длины сдвиговой волны  $\lambda$  и предельных сдвигов частоты  $\Delta f'_\infty$  и  $\Delta f''_\infty$ , когда сдвиговая волна полностью затухает в слое жидкости ( $H \gg \lambda$ ). В работах [6–8] проведены эксперименты по распространению низкочастотных сдвиговых волн в полимерных жидкостях и суспензиях наночастиц диоксида кремния в полимерной жидкости при частоте сдвиговых колебаний порядка  $10^5$  Гц и получено удовлетворительное согласие результатов, свидетельствующее, что низкочастотная сдвиговая упругость является свойством жидкости в объеме.

Нами исследованы нелинейные свойства сдвиговой упругости на основе анализа изменений резонансных кривых колебательной системы пьезокварц–прослойка жидкости–накладка по мере увеличения амплитуды колебания пьезокварца. В работе использован пьезокварц в форме прямоугольного бруска с размерами  $34.9 \times 12 \times 6$  мм и массой 6.82 г, основная резонансная частота 73.2 кГц, площадь основания накладки  $0.2 \text{ см}^2$ . В качестве объекта исследований использованы образцы суспензий наночастиц диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  торговой марки Таркосил в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2, приготовленные ультразвуковым диспергированием. Полиэтилсилоксановые жидкости представляют собой либо смесь полимеров линейной  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{O}-[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и циклической  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n$  структур, либо полимеры линейной структуры. Эти жидкости применяют при рабочей температуре от  $-60$  до  $+150^\circ\text{C}$  в качестве масел и смазок. Для улучшения смачиваемости поверхности пьезокварца и накладки подвергались комплексной очистке, последним этапом которой являлась обработка водородным пламенем [9].

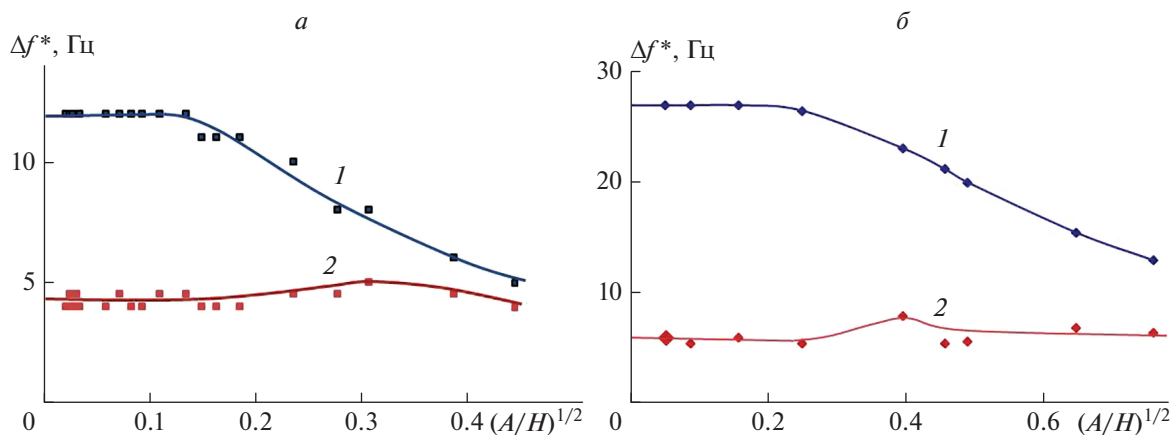
В случае нелинейной сдвиговой упругости жидкостей резонансные кривые колебательной системы деформируются при увеличении амплитуды колебания пьезокварца, свойства колебательной системы будут определяться через параметры резонансных кривых. Определение амплитуды колебания пьезокварца  $A$  осуществлено методом, основанным на принципе интерферометра Фабри-Перо, где в качестве одного из зеркал используется оптически полированная торцевая сторона пьезокварца [10]. Отношение  $A/H$  может служить мерой угловой деформации.

На рис. 1 показаны приведенные резонансные кривые при максимальной резонансной амплитуде  $150 \text{ \AA}$  для свободного пьезокварца (пунктирная линия) и с прослойкой суспензии  $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$  толщиной  $2.06 \text{ мкм}$  (кривая 1). Из рисунка видно, что обе кривые почти симметричны, это свидетельствует об отсутствии проявлений нелинейных свойств сдвиговой упругости при малых величинах сдвиговой деформации. С увеличением амплитуды колебания пьезокварца до  $1000 \text{ \AA}$  резонансная кривая становится асимметричной



**Рис. 1.** Резонансные кривые свободного пьезокварца (пунктирная линия) и нагруженного суспензией SiO<sub>2</sub>/ПЭС-2 ( $H = 2.06$  мкм) при максимальной амплитуде колебания: 1 – 150; 2 – 1000 Å.

(кривая 2). На рис. 2 показано изменение действительного  $\Delta f'$  и мнимого  $\Delta f''$  сдвигов резонансной частоты для образцов суспензий диоксида кремния SiO<sub>2</sub> с размером наночастиц  $d = 100$  и 50 нм в ПЭС-2 в зависимости от угла сдвиговой деформации. Для удобства анализа результаты представлены в зависимости от величины  $(A/H)^{1/2}$ . При малых величинах угловой деформации  $\Delta f'$  и  $\Delta f''$  постоянны, далее с увеличением деформации  $\Delta f'$  уменьшается, а  $\Delta f''$  проходит через максимум. Наличие горизонтального участка на кривых свидетельствует о пропорциональности упругого напряжения к величине сдвиговой деформации (гуксовская область). Аналогичные кривые для других жидкостей получены в работах [10, 11].



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости действительного  $\Delta f'$  (1) и мнимого  $\Delta f''$  (2) сдвига резонансной частоты от величины сдвиговой деформации для суспензий SiO<sub>2</sub>/ПЭС-2:  $d = 100$  нм,  $H = 2.34$  мкм (а);  $d = 50$  нм,  $H = 0.96$  мкм (б).

На рис. 3 показаны зависимости от угла сдвиговой деформации динамического модуля упругости  $G'$  образцов суспензий, рассчитанного по формуле (3). При малых углах деформации, не превышающих критический угол  $\phi_k$ , модуль сдвига равен постоянной величине, зависящей от размера наночастиц. Полагая, что суспензия обладает равновесной надмолекулярной структурой со сравнительно большим периодом релаксации и с конечной прочностью, структура жидкости остается неразрушенной и наблюдается область линейной упругости. При дальнейшем увеличении угла деформации равновесная структура начинает разрушаться и происходит уменьшение модуля сдвига  $G'$ . С увеличением угла сдвига проявляется нелинейный характер зависимости. Аналогичным образом ведет себя и динамическая вязкость  $\eta_M$ . Характерный критический угол для суспензии SiO<sub>2</sub>/ПЭС-2 с частицами размером 100 нм  $\phi_k = 1^\circ$ , с частицами 50 нм  $\phi_k = 3.6^\circ$ . На рис. 3 в области сдвиговой деформации, когда  $\phi > \phi_k$ , штриховой линией показана параболическая зависимость  $G'$  с высокой степенью достоверности аппроксимации. Считая, что механизм наблюдаемой вязкоупругой релаксации описывается реологической моделью Максвелла, характерная частота релаксации для суспензий должна быть меньше частоты эксперимента.

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ

Спектрометрические исследования функциональных групп объектов исследования на ИК-Фурье-спектрометре ALPNA (Bruker, Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения показали, что надмолекулярная структура суспензий обусловлена водородными связями.

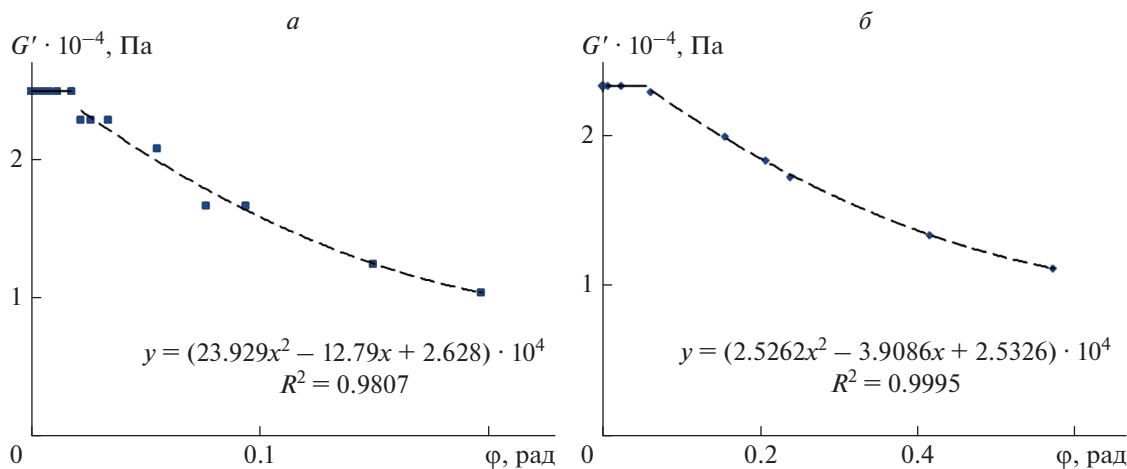


Рис. 3. Зависимости динамического модуля сдвига  $G'$  от угла сдвиговой деформации суспензий  $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$ :  $d = 100$  (а), 50 нм (б).

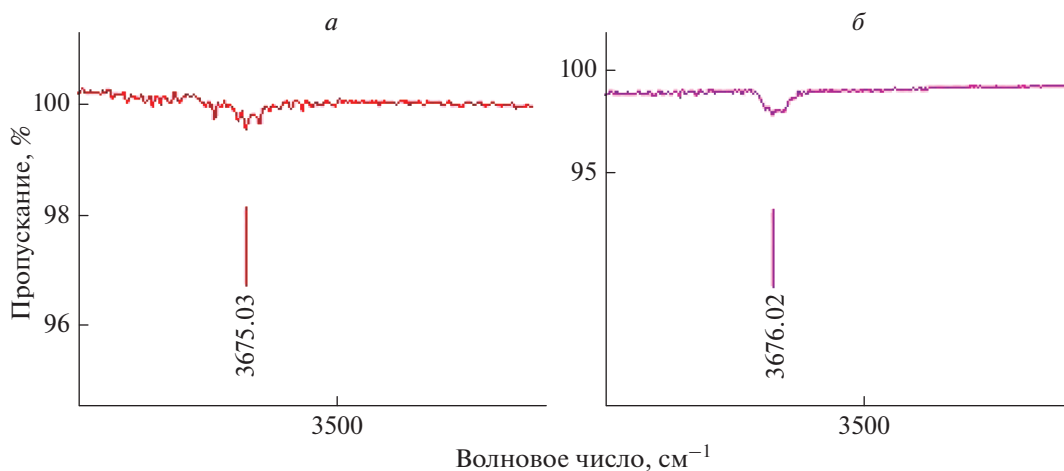


Рис. 4. Инфракрасные спектры:  $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$ :  $c = 1.25$  (а), 5 мас. % (б).

В ИК-спектре частиц диоксида кремния с размерами 100 и 50 нм обнаруживаются выраженные характерные пики поглощения силоксановой и силанольных групп, что объясняется присутствием на поверхности частиц ОН-групп с концентрацией порядка  $0.5\text{--}4 \text{ нм}^{-2}$  в зависимости от особенностей метода получения наночастиц  $\text{SiO}_2$  [12]. В спектрах суспензий  $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$  наблюдаются некоторые изменения по сравнению с контрольным спектром базовой жидкости ПЭС-2, свидетельствующие о характере взаимодействия дисперсионной среды с наночастицами. Для суспензий 50-нм частиц диоксида кремния с концентрацией 0.5 и 1.25 мас. % наблюдается смещение максимума полосы  $1060.48 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентному колебанию Si–O связи, до  $1062.52 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на упрочнение этой связи. Наряду с этим увеличивается энергия ва-

лентной связи Si–C со смещением положения максимума с  $689.311$  до  $691.351 \text{ см}^{-1}$ , а также присутствует сдвиг полосы поглощения валентной связи C–H с  $2912.24$  до  $2914.28 \text{ см}^{-1}$  для суспензии с концентрацией 1.25 мас. %. На рис. 4 представлены фрагменты ИК-спектра исследуемой суспензии  $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$  с концентрацией частиц 1.25 и 5 мас. % с учетом фонового спектра. Получены широкие полосы поглощения в области частот  $3675 \text{ см}^{-1}$  вследствие образования водородных связей. При большей концентрации наночастиц в суспензии полоса более выражена. Исходя из анализа полученных спектров, можно заключить, что взаимодействие наночастиц диоксида кремния с полимером обусловлено водородными связями между гидроксильными группами на поверхности диоксида кремния с атомами кислорода в молекуле полимера, а также, возможно, с

небольшим количеством алкильных групп в полимерных цепях.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование вязкоупругих свойств суспензий наночастиц диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости SiO<sub>2</sub>/ПЭС-2 акустическим резонансным методом показало наличие постоянного динамического модуля сдвига и повышенного значения динамической вязкости при малых амплитудах сдвигового колебания. Равновесная надмолекулярная структура суспензии обусловлена взаимодействием наночастиц SiO<sub>2</sub> с молекулами жидкости ПЭС-2 посредством образующихся водородных связей. При увеличении амплитуды деформации надмолекулярная структура разрушается и происходит нелинейное изменение модуля сдвига и вязкости.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-48-030020).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wu X., Zhao Z., Kang Y. et al.* // Polym. J. 2019. V. 51. P. 471.
2. *Yamada Y., Ichii T., Utsunomiya T. et al.* // Japan J. Appl. Phys. 2020. V. 59. Art. No. SN1009.
3. *Merchi C., Scalerandi M., Bentahar M.* // Phys. Rev. Appl. 2019. V. 11. Art. No. 054050.
4. *Базарон У.Б.* Низкочастотная сдвиговая упругость жидкостей. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2000.
5. *Бадмаев Б.Б., Будаев О.Р., Дембелова Т.С.* // Акуст. журн. 1999. Т. 45. № 5. С. 610; *Badmaev B.B., Budayev O.R., Dembelova T.S.* // Acoust. Phys. 1999. V. 45. No. 5. P. 541.
6. *Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Дамдинов Б.Б. и др.* // Акуст. журн. 2017. Т. 63. № 6. С. 602; *Badmaev B.B., Dembelova T.S., Damdinov B.B. et al.* // Acoust. Phys. 2017. V. 63. No. 6. С. 642.
7. *Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Макарова Д.Н. и др.* // Вестник БГУ. Мат. инф. 2018. № 4. С. 37.
8. *Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Макарова Д.Н. и др.* // Изв. вузов. Физ. 2019. Т. 62. № 9(741). С. 151; *Badmaev B.B., Dembelova T.S., Makarova D.N. et al.* // Russ. Phys. J. 2020. V. 62. No. 9. С. 1708.
9. *Badmaev B., Dembelova T., Damdinov B. et al.* // Colloids Surf. A. 2011. V. 383. P. 90.
10. *Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Макарова Д.Н. и др.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 1. С. 18; *Badmaev B.B., Dembelova T.S., Makarova D.N. et al.* // Tech. Phys. 2017. V. 62. No. 1. P. 14.
11. *Бадмаев Б.Б., Дамдинов Б.Б., Дембелова Т.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 10. С. 1461; *Badmaev B.B., Damdinov B.B., Dembelova T.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 10. P. 1301.
12. *Бардаханов С.П., Викулина Л.С., Лысенко В.И. и др.* // Вестн. НГУ. Сер. физ. 2012. Т. 7. № 4. С. 107.

## Acoustic study of nonlinearity of the shear elasticity of nanosuspensions

**T. S. Dembelova<sup>a,\*</sup>, D. N. Makarova<sup>a</sup>, B. B. Badmaev<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Institute of Physical Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, 670047 Russia*

\**e-mail: tu\_dembel@mail.ru*

The complex shear modulus of suspensions of silica nanoparticles in a polyethylsiloxane liquid was determined by the acoustic resonance method using a piezoelectric crystal. The method is based on the study of the effect of additional coupling forces on the resonant characteristics of the oscillatory system. The specific features of the dependence of the shear modulus on the deformation amplitude are due to intermolecular interactions in suspensions, which were determined by IR spectrometry.