

## НИЗКОЧАСТОТНАЯ СДВИГОВАЯ УПРУГОСТЬ КОЛЛОИДНОЙ СУСПЕНЗИИ НАНОЧАСТИЦ

© 2020 г. Д. Н. Макарова<sup>а, \*</sup>, Т. С. Дембелова<sup>а</sup>, Б. Б. Бадмаев<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

\*e-mail: dagzama@mail.ru

\*\*e-mail: lmf@ipms.bsnet.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  $\text{SiO}_2$  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 ( $10^5$  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 жидкости 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:

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

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

где  $G'$  и  $G''$  – действительный и мнимый модули сдвига,  $H$  – толщина жидкой прослойки,  $M$  – масса пьезокварца,  $S$  – площадь контакта жидкости с пьезокварцем,  $\beta$  и  $\alpha$  – 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  $\operatorname{tg} \theta = 0.3$ , 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  $\Delta f'_\infty$  и  $\Delta f''_\infty$ .

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  $1/H$ . Вторым способом основан на определении  $G'$  по длине сдвиговой волны, которая определяется по максимумам затухания. Третий способ, аналогичный известному импедансному методу Мэсона [9], основан на измерении предельных значений сдвигов частот, к которым они стремятся при увеличении толщины жидкой прослойки. Поскольку при  $H \rightarrow \infty$  сдвиговая волна полностью затухает, необходимость в накладке отпадает и всю горизонтальную поверхность пьезокварца можно нагрузить толстым слоем исследуемой жидкости.

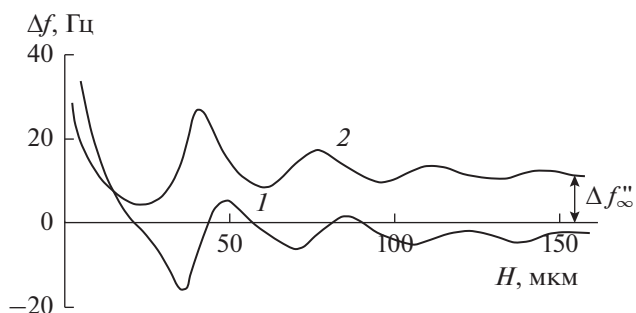


Рис. 1. Теоретические зависимости действительного (1) и мнимого (2) сдвигов частот от толщины жидкой прослойки.

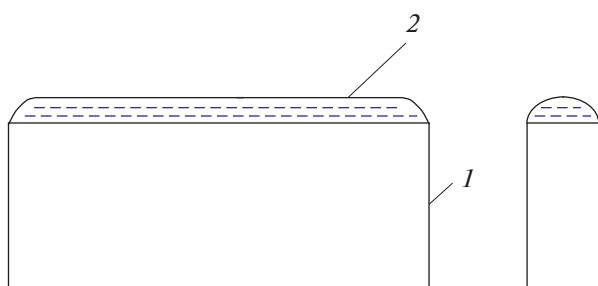


Рис. 2. Профили образующейся прослойки жидкости: 1 – пьезокварц, 2 – жидкость.

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

$$G' = \frac{16\pi^2 M^2}{S^2 \rho} [(\Delta f''_{\infty})^2 - (\Delta f'_{\infty})^2], \quad (3)$$

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  $\text{SiO}_2$  в полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-2 акустическим резонансным методом при толщинах  $H$ , много меньших длины сдвиговой волны  $\lambda$ . В этих экспериментах толщина слоя

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

В данной работе приведены экспериментальные результаты исследования сдвиговой упругости суспензий наночастиц  $\text{SiO}_2$  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  $35 \times 12 \times 6$  мм. Коллоидные суспензии наночастиц  $\text{SiO}_2$  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  $\Delta f'_{\infty}$  можно пренебречь, так как вклад, вносимый им, пренебрежимо мал и не превышает 3% [1–3].

Для исследованной суспензии 0.5% по массовой доле наночастиц  $\text{SiO}_2$  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  $1.06 \times 10^5$  Па. Результаты, полученные для других суспензий с разными размерами и с концентрацией  $c = 0.5$  мас. %, даны в табл. 1. Плотность данных суспензий составляет  $0.94 \text{ г/см}^3$ .

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 ( $10^5$  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  $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$  с разными размерами наночастиц

$\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$	$G' \times 10^{-5}$ Па, при $H \ll \lambda$ [10]	$\text{tg}\theta$	$G' \times 10^{-5}$ Па, при $H \gg \lambda$
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 сред во множестве технологических процессов определяет большой интерес к исследованиям их механических свойств [15–19].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Дамдинов Б.Б. Вязкоупругие свойства полимерных жидкостей // Изд-во БНЦ СО РАН. 2013. 190 с.
2. 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.
3. 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.
6. 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 ультразвуке. 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 жидкостей // Учен. зап. физ. фак-та Моск. ун-та. 2017. № 5. 1751302.
10. 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. фак-та Моск. ун-та. 2014. № 5. 145301.
11. 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.
13. Noirez L., Baroni P. Revealing the solid-like nature of glycerol at ambient temperature // J. Molecular Structure. 2010. V. 972. P. 16–21.
14. 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. Структурно-реологические свойства масляных суспензий на основе технического углерода и наноразмерных наполнителей // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 2. С. 176–179.
18. Есинов 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., Есинов И.Б. Сдвиговые вязкоупругие свойства бурового раствора (бентонита) // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2018. № 2–3. С. 45–49.