

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 532.135

НИЗКОЧАСТОТНАЯ СДВИГОВАЯ УПРУГОСТЬ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА НОРМАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2024 г. Т. С. Дембелова^{a, b, *}, Д. Н. Макарова^{a, **}, Б. Б. Бадмаев^{a, c, ***}

^aИнститут физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

^bБурятский государственный университет, ул. Смолина 24а, Улан-Удэ, 670000 Россия

^cВосточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
ул. Ключевская 40В, стр. 1, Улан-Удэ, 670013 Россия

*e-mail: tu_dembel@mail.ru

**e-mail: dagzama@mail.ru

***e-mail: lmf@ipms.bscnet.ru

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.

После доработки 11.08.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Акустическим резонансным методом исследована низкочастотная (74 кГц) сдвиговая упругость гомологического ряда нормальных углеводородов (алканов). Измерены модуль сдвига, тангенс угла механических потерь, рассчитаны частота релаксации и эффективная вязкость. Установлены зависимости этих параметров от вязкости гомолога. Показано, что тангенс угла механических потерь у всех исследованных жидкостей меньше 1. Это показывает, что частота релаксации лежит ниже частоты эксперимента.

Ключевые слова: резонансный метод, модуль сдвига, релаксация, вязкость, тангенс угла механических потерь, алканы, структура

DOI: 10.31857/S0320791924010055 **EDN:** ZOXTMY

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей структурной характеристикой жидкости является период релаксации τ — время сохранения неравновесного состояния. В теории жидкости Френкеля [1] и др. период релаксации оценивается приравнением этого периода ко времени оседлого существования отдельных молекул. Такие расчеты дают для маловязких жидкостей времена релаксации 10^{-10} – 10^{-12} с. Следовательно, динамическая сдвиговая упругость у жидкостей должна наблюдаться при частотах сдвиговых колебаний 10^{10} – 10^{12} Гц.

Однако в работах [2, 3] акустическим резонансным методом впервые было обнаружено наличие сдвиговой упругости у жидкостей при частоте сдвиговых колебаний порядка 10^5 Гц. Дальнейшие исследования, проведенные в зависимости от толщины жидкой прослойки и по распространению сдвиговых волн [4, 5], показали, что низкочастотная сдвиговая упругость является свойством жидкости в объеме. Наличие сдвиговой упругости у жидкостей при частоте колебаний 10^5 Гц показывает, что наряду с высокочастотной релаксацией (10^{10} – 10^{12} Гц) в них существует низкочастотная

вязкоупругая релаксация, определяемая коллективными взаимодействиями больших групп молекул (кластеров). Исследования показали, что все жидкости независимо от их вязкости и полярности обладают комплексным модулем сдвиговой упругости при частоте сдвиговых колебаний 74 кГц [2–5]. Рассчитанные значения тангенса угла механических потерь у всех испытанных жидкостей оказались меньше единицы. Это говорит о том, что частота релаксации обнаруженного низкочастотного релаксационного процесса лежит ниже частоты эксперимента. В данной работе исследованы вязкоупругие свойства гомологического ряда предельных углеводородов (алканов). Предположено, что с изменением молекулярной массы гомологов удастся пройти через частоту релаксации низкочастотного вязкоупругого процесса.

Учет вязкоупругих свойств жидкостей важен при разработке современных методов создания материалов и сред с заранее заданными характеристиками [6–8]. В работе [9] исследована медленная кинетика вязкоупругих свойств нефти при низкочастотных сдвиговых колебаниях. Обнаружено, что вязкоупругие характеристики нефти медленно эволюционируют во времени. В работе [10] получены

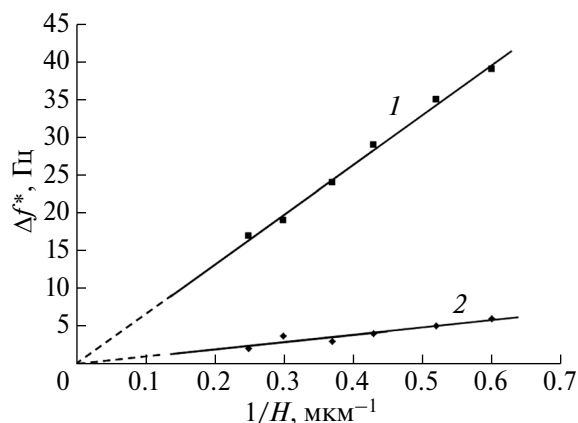


Рис. 1. Зависимости действительного (1) и мнимого (2) сдвигов резонансной частоты от обратной толщины жидкой прослойки для додекана.

данные о реологических свойствах нормальных углеводородов (алканов) при частоте сдвиговых колебаний 1 Гц и деформации 0.05%, которые использованы для обнаружения происходящих в них фазовых переходов. Алканы со средней и длинной цепью, имеющие 11 и более атомов углерода, и их смеси способны образовывать промежуточные структурные фазы между изотропной жидкостью и регулярно упорядоченной твердой кристаллической фазой, сохраняя при этом определенную подвижность для вращения, что приводит к сложному реологическому поведению [10–13]. В настоящее время связанные с этими структурами явления широко исследуются экспериментальными и численными методами.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Акустический резонансный метод измерения низкочастотной сдвиговой упругости жидкостей основан на применении пьезокварцевого кристалла в виде прямоугольного бруска. На один конец горизонтальной поверхности кристалла, колеблющегося на резонансной частоте, наносится испытуемая жидкость, накрытая покоящейся кварцевой накладкой [14, 15]. При этом прослойка жидкости испытывает динамические деформации сдвига и в ней устанавливаются стоячие сдвиговые волны. В зависимости от толщины жидкой прослойки изменяются параметры резонансной кривой: резонансная частота и ширина резонансной кривой. Возрастание резонансной частоты пьезокварца по сравнению с частотой свободно пьезокварца свидетельствует о наличии сдвиговой упругости у исследуемой жидкости. Если бы в прослойке действовали только диссипативные вязкие силы, то резонансная частота должна была бы уменьшаться.

Из теории акустического резонансного метода [4, 5] в случае, когда толщина жидкой прослойки H много меньше длины сдвиговой волны λ , для комплексного модуля сдвига и тангенса угла механических потерь $\tan \theta$ получены следующие выражения:

$$G^* = \frac{4\pi^2 M f_0 \Delta f^* H}{S}, \quad \tan \theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'}, \quad (1)$$

где G' и G'' — действительный и мнимый модули сдвига, M — масса пьезокварца, f_0 — его резонансная частота, $\Delta f'$ и $\Delta f''$ — действительный и мнимый сдвиги резонансной частоты, H — толщина жидкой прослойки, S — площадь контакта жидкости и пьезокварца.

Из этих формул видно, что при наличии комплексного модуля сдвига зависимости сдвигов частот от обратной величины толщины жидкой прослойки должны быть линейными. Мнимый сдвиг резонансной частоты $\Delta f''$ определяется изменением затухания колебательной системы. Таким образом, в эксперименте измеряются положительный сдвиг резонансной частоты, затухание и толщина жидкой прослойки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В экспериментах применялся пьезокварцевый кристалл X-18.5° среза с размерами $34.7 \times 12 \times 5.5$ мм, массой 6.24 г и с резонансной частотой 74 кГц. Площадь основания накладки равнялась 0.2 см^2 . Выбор среза пьезокристалла обусловлен тем, что у него коэффициент Пуассона равен нулю и исследуемая прослойка жидкости испытывала чисто сдвиговые деформации. Угловые деформации не превышали 10° , что обеспечивало определение комплексного модуля сдвига G^* в линейной области, где модуль сдвига имеет постоянное значение, соответственно, структура жидкости не нарушена. В данной работе исследован гомологический ряд предельных углеводородов. Предельные углеводороды — ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения и образующие гомологический ряд с общей формулой $C_n H_{2n+2}$. Каждый последующий член гомологического ряда отличается от предыдущего на постоянную группу атомов CH_2 и имеет более длинную углеводородную цепь. При этом изменяются их физико-химические свойства.

На рис. 1 приведены экспериментальные результаты измерения действительного $\Delta f'$ и мнимого $\Delta f''$ сдвигов частот от обратной величины толщины жидкой прослойки для додекана.

Видно, что зависимости сдвигов частот от обратной толщины прослойки линейны, что, согласно формулам (1), свидетельствует о наличии комплексного модуля сдвига у исследованной жидкости.

Таблица. Вязкоупругие свойства гомологического ряда нормального углеводорода

Жидкость	Химическая формула	μ , г/моль	t , °C	$G' \times 10^{-5}$, Па	$\text{tg}\theta$	$f_{\text{rel}} \times 10^{-3}$, Гц	η_{eff} , Па·с	$\eta_T \times 10^3$ Па·с, 20°C [16]
Ундекан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	156.31	23	0.58	0.18	13.30	0.71	1.182
Додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	170.34	24	0.62	0.15	11.01	0.90	1.492
Тридекан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	184.40	22	0.65	0.10	8.80	1.40	1.878
Тетрадекан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	198.39	23	0.68	0.10	7.40	1.47	2.322
Пентадекан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	212.42	22	0.70	0.09	6.66	1.67	2.841
Гексадекан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	226.44	24	0.75	0.08	5.92	2.02	3.451
Гептадекан	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	240.48	24	0.85	0.07	5.03	2.61	4.209

Расчеты действительного модуля сдвига и тангенса угла механических потерь по формулам (1) дают для додекана значения $G' = 0.6 \times 10^5$ Па и $\text{tg}\theta = 0.15$. Аналогичные линейные зависимости получены и для других исследованных жидкостей гомологического ряда, результаты расчетов приведены в таблице.

В первых столбцах таблицы указаны исследованные жидкости, их химическая формула и молекулярная масса, далее приведены температура эксперимента и полученные результаты. Из таблицы видно, что с увеличением молекулярной массы гомолога модуль сдвига растет (5 столбец), а тангенс угла механических потерь уменьшается (6 столбец). Очевидно, алканы с длинной цепью образуют более упорядоченную структуру. Полагая, что вязкоупругие свойства жидкостей описываются реологической моделью Максвелла, по формулам

$$f_{\text{rel}} = f_0 \text{tg}\theta \text{ и } \eta_{\text{eff}} = \frac{G'(1 + \text{tg}^2 \theta)}{\omega \text{tg}\theta} \text{ рассчитаны частоты}$$

релаксации и эффективные вязкости, проявляемые в эксперименте. Так, для додекана частота релаксации 11.1 кГц, а рассчитанная эффективная вязкость составляет 0.90 Па·с.

Как показано в таблице, рассчитанные частоты релаксации (7 столбец таблицы) у всех исследованных гомологов на несколько порядков меньше значений, соответствующих высокочастотной релаксации для маловязких жидкостей. Частота релаксации у низших гомологов исследованного ряда больше, чем у высших, при этом остается меньше частоты сдвиговых деформаций, равной 74 кГц. Таким образом, при исследовании вязкоупругих свойств узкого гомологического ряда алканов не удастся пройти через частоту релаксации. В предпоследнем столбце таблицы приведены рассчитанные значения эффективной вязкости гомологов исследованного ряда. Видно, что эффективная вязкость гомологов значительно превышает табличные данные из справочной литературы [16]. Полученные данные можно интерпретировать следующим образом. Жидкость обладает развитой

кластерной структурой и, как было показано в работах [17, 18], при малых амплитудах колебания пьезокварца (до $10'$), реализуемых в данной работе, структура жидкости остается неизменной и наблюдается область линейной упругости, когда напряжение в прослойке жидкости оказывается пропорциональным величине деформации. Такая структура может соответствовать большим вязкостям, т.е. аномально большим периодам релаксации. При увеличении амплитуды колебания равновесная структура жидкости разрушается, что ведет к уменьшению сдвиговой упругости и эффективной вязкости, которая стремится к табличному значению вязкости [17, 18]. Табличная же вязкость будет относиться к жидкости с разрушенной пространственной структурой, которая соответствует ламинарному течению в обычных вискозиметрах, где сдвиговые деформации равны бесконечности. Обнаруженное явление повышенной вязкости может иметь практическое значение во всех процессах, где преобладают медленные течения, таких как фильтрация жидкостей через искусственные и естественные мембраны, пропитка твердых тел и др. Для ускорения этих процессов необходимо разрушение структуры жидкости, например, под действием ультразвука.

Для объяснения низкочастотной сдвиговой упругости жидкостей предлагается развиваемая нами кластерная модель жидкости [18, 19] по аналогии с λ -процессом релаксации в аморфных полимерах, которые наблюдаются выше их температуры стеклования и связаны с распадом и восстановлением микрообъемных физических узлов молекулярной сетки. Представляется, что структурная микронеоднородность присуща и простым маловязким жидкостям. Согласно кластерной модели, любая жидкость представляет собой микронеоднородную среду, состоящую из двух динамических компонентов — упорядоченных областей (кластеров), расположенных в неупорядоченной рыхлоупакованной матрице. Время жизни кластеров велико вследствие большого числа связанных молекул, входящих в кластер. Механизм низкочастотной

вязкоупругой релаксации в жидкостях связан с распадом кластера, который представляет собой многоступенчатый процесс перехода “связанная молекула—свободная молекула”. Приближенная оценка энергии активации показала, что низкочастотный процесс релаксации в жидкостях относится к низкоактивационным процессам. Так, для вазелинового масла, представляющего собой смесь предельных углеводородов C_{10} — C_{15} , энергия активации оценивается значением 22 кДж/моль [18, 19], что находится в согласии с элементарным механизмом данного процесса, который сводится к отрыву кинетической единицы от кластера.

В рамках кластерной модели вполне объяснимо увеличение модуля сдвига и уменьшение тангенса угла механических потерь с удлинением углеродной цепи алканов. Алканы способны образовывать пластинчатые структуры [10], поэтому с увеличением их молекулярной массы увеличивается упорядоченность структуры. Таким образом, размеры кластеров будут иметь больший размер с ростом молекулярной массы гомолога, что ведет к увеличению времени релаксации и, следовательно, к уменьшению частоты релаксации упругих сдвиговых напряжений.

Данные о вязкоупругих свойствах углеводородов имеют важное значение в контексте их применения (в химической, энергетической промышленности) в качестве смазочных материалов, в медицине и косметике, при добыче и транспортировке нефти. В многочисленных работах, например, [20–23], исследуются вязкость нефти и методы снижения вязкости для облегчения добычи и транспортировки. В работе [20] исследованы реологические свойства образцов нефти, относящихся к разным классам (легкая, тяжелая, парафинистая нефть и битум) при стационарном течении и при малоамплитудном колебательном сдвиге. Показаны линейные и нелинейные вязкоупругие свойства нефтей, построена универсальная температурная зависимость вязкости масел с использованием уравнения Вильямса—Ландела—Ферри. В [21] исследовано влияние мощности ультразвука и времени облучения на насыщенные углеводороды в сырой нефти методом ультразвуковой кавитации, в результате которого происходит расщепление молекулярных цепей. В работах [22, 23] исследованы методы снижения вязкости нефти ультразвуковыми преобразователями разной мощности. Рассмотренная в данной статье низкочастотная вязкоупругость нормальных углеводородов будет иметь значимую ценность в решении прикладных задач.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Акустическим резонансным методом исследованы низкочастотные (10^5 Гц) вязкоупругие свойства гомологического ряда нормальных углеводородов

(алканов). Изучены зависимости вязкоупругих параметров исследованного гомологического ряда жидкостей от молекулярной массы. Показано, что частота релаксации с увеличением молекулярной массы гомологов уменьшается, а эффективная вязкость растет. Следовательно, в дальнейшем представляет интерес исследование низкочастотных вязкоупругих свойств низшего ряда гомологов, где возможно удастся пройти через частоту релаксации. Продолжение исследований гомологического ряда углеводородов имеет кроме фундаментального значительное прикладное значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
2. Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В. О сдвиговой упругости граничных слоев жидкостей // Докл. Акад. наук СССР. 1965. Т. 160. № 4. С. 799–803.
3. Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В. Измерение сдвиговой упругости жидкостей и их граничных слоев резонансным методом // Журн. эксп. теор. физ. 1966. Т. 51. Вып. 4. С. 969–981.
4. Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Макарова Д.Н., Гулгенов Ч.Ж. Ультразвуковой интерферометр на сдвиговых волнах в жидкостях // Известия ВУЗов. Физика. 2019. Т. 62. № 9. С. 151–156.
5. 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.
6. Гусев В.А., Жарков Д.А. Акустические поля и радиационные силы, создаваемые стоячей поверхностной волной в слоистых вязких средах // Акуст. журн. 2022. Т. 68. № 6. С. 589–604. <https://doi.org/10.31857/S0320791922060041>
7. Шамсутдинова Е.С., Анисимкин В.И., Фионов А.С., Смирнов А.В., Колесов В.В., Кузнецова И.Е. Совершенствование методов исследования электрофизических и вязкостных свойств жидкостей // Акуст. журн. 2023. Т. 69. № 1. С. 56–62. <https://doi.org/10.31857/S03207919220600238>
8. Минаков А.В., Пряжников М.И., Дамдинов Б.Б., Немцев И.В. Исследование объемной вязкости наносuspензий методом акустической спектроскопии // Акуст. журн. 2022. Т. 68. № 2. С. 182–189. <https://doi.org/10.31857/S0320791922020058>
9. Миронов М.А., Шеломихина И.А., Зозуля О.М., Есипов И.Б. Медленная кинетика вязкоупругих свойств нефти при низкочастотных сдвиговых колебаниях // Акуст. журн. 2012. Т. 58. № 1. С. 132–140.
10. Cholakova D., Tsvetkova K., Tcholakova S., Denkov N. Rheological properties of rotator and crystalline phases of alkanes // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2022. V. 634. Article 127926.

11. *Iliev S., Tsibranska S., Ivanova A., Tcholakova S., Denkov N.* Computational assessment of hexadecane freezing by equilibrium atomistic molecular dynamics simulations // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 638. P. 743–757.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.01.126>
12. *Nowak M.J., Severtson S.J.* Dynamic mechanical spectroscopy of plastic crystalline states in n-alkane systems // *J. Materials Science.* 2001. V. 36. P. 4159–4166.
13. *Cholakova D., Denkov N.* Rotator phases in alkane systems: in bulk, surface layers and micro/nano-confinements // *Adv. Colloid interface Sci.* 2019. V. 269. P. 7–42.
14. *Макарова Д.Н., Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С.* Низкочастотная сдвиговая упругость коллоидной суспензии наночастиц // *Акуст. журн.* 2020. Т. 66. № 6. С. 610–612.
<https://doi.org/10.31857/S032079192005010X>
15. *Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Макарова Д.Н., Вершинина Е.Д., Федорова С.Б., Машанов А.Н.* Теория резонансного метода определения комплексного модуля сдвига жидкости // *Вестник БГУ.* 2022. № 1. С. 45–56.
<https://doi.org/10.18101/2304-5728-2022-1-45-56>
16. *Никольский Б.П.* Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1966. 1072 с.
17. *Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Макарова Д.Н., Гулгенов Ч.Ж.* Сдвиговая упругость и прочность структуры жидкости на примере диэтиленгликоля // *Журнал техн. физики.* 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 18–21.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2017.01.44012.1745>
18. *Бадмаев Б.Б., Дамдинов Б.Б., Дембелова Т.С.* Вязкоупругая релаксация в жидкостях // *Изв. РАН Сер. физич.* 2015. Т. 79. № 10. С. 1461–1466.
<https://doi.org/10.7868/S036767651510004X>
19. *Бадмаев Б.Б., Макарова Д.Н., Сандитов Д.С., Дамдинов Б.Б., Дембелова Т.С.* Низкочастотная вязкоупругая релаксация в жидкостях // *Изв. ВУЗов. Физика.* 2014. Т. 57. № 6. С. 34–39.
20. *Ilyin S.O., Strelets L.A.* Basic Fundamentals of Petroleum Rheology and Their Application for the Investigation of Crude Oils of Different Natures // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. P. 268–278.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03058>
21. *Zhu S., Liu X., Zhang Z.* Experimental Investigation of the Effect of Ultrasonic Wave on the Saturated Hydrocarbons in Castilla Crude Oil // Wang Y., Martinsen K., Yu T., Wang K. (Eds.) *Advanced Manufacturing and Automation XI. IWAMA 2021. Lecture Notes in Electrical Engineering.* 2022. V. 880. Springer, Singapore.
https://doi.org/10.1007/978-981-19-0572-8_17
22. *Abramov V.O., Abramova A., Bayazitov V., Mulla-kaev M.S., Marnosov A.V., Ildiyakov A.* Acoustic and sonochemical methods for altering the viscosity of oil during recovery and pipeline transportation // *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 35. P. 389–396.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.10.017>
23. *Huang X., Zhou C., Suo Q., Zhang L., Wang S.* Experimental study on viscosity reduction for residual oil by ultrasonic // *Ultrason. Sonochem.* 2018. V. 41. P. 661–669.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.021>