

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОБЛАСТНОЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи
УДК 532.783 + 532.133

СУРНЫЧЕВ ВЯЧЕСЛАВ ВЛАДИМИРОВИЧ

**РЕЛАКСАЦИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ АНИЗОТРОПНЫХ
И ИЗОТРОПНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико–математических наук

Москва – 2005

Работа выполнена на кафедре общей физики
Московского государственного областного университета

Научный руководитель: доктор технических наук, старший
научный сотрудник **Беляев В. В.**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Сонин А. А.**
кандидат физико-математических наук,
доцент **Уманский Б. А.**

Ведущая организация: Московская государственная академия
приборостроения и информатики

Защита состоится « 16 » июня 2005 года в 14 часов 00 минут на заседании
специализированного Совета Д 212.155.07 по присуждению ученой степени
доктора физико–математических наук в Московском государственном
областном университете по адресу: 107005, Москва, ул. Радио, д. 10а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского
государственного областного университета.

Автореферат разослан « 14 » мая 2005 года

Ученый секретарь диссертационного Совета
доктор физ. – мат. наук, профессор



Богданов Д. Л

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Повышенный интерес к экспериментальным и теоретическим исследованиям физико–химических свойств как жидких кристаллов (ЖК), так и кремнийорганических соединений (КОС) во многом связан с широким применением жидкостей такого класса в приборостроении. ЖК используются в качестве рабочих тел в устройствах вывода информации. Исследование физико–химических свойств КОС также представляет интерес, поскольку пленки этих веществ оказывают ориентирующее воздействие на молекулы ЖК. Кроме того, эти вещества используют для изготовления смазочных материалов, герметиков, красок, покрытий, клеев и т. д. Кремнийорганические полимеры представляют собой цепочки чередующихся атомов кислорода и кремния, связанного с органическими радикалами. Введение в цепь различных органических групп даёт возможность изменять свойства полимеров в требуемом направлении.

Исследование релаксационных свойств ЖК и КОС акустическими методами, достаточно чувствительными к изменению молекулярных свойств жидкости, позволяет установить связь между акустическими и молекулярно-кинетическими параметрами вещества. В анизотропных жидкостях критический характер скорости и коэффициента поглощения ультразвука вблизи температуры просветления содержит информацию не только о структурных и критических релаксационных процессах, но и о процессах ориентационной релаксации. В изотропных жидкостях структурные и кинетические процессы проявляются в характере частотной зависимости скорости и коэффициента поглощения ультразвука.

Настоящая работа посвящена вопросу исследования акустическим методом процессов релаксации вязких и упругих свойств как анизотропных, так и изотропных жидкостей. Представлены результаты экспериментальных исследований температурно-частотной зависимости скорости и коэффициента поглощения ультразвука в нематическом жидком кристалле ЖК–1282, диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане. На основе экспериментальных данных исследован релаксационный характер коэффициентов сдвиговой и объемной вязкостей, а также модулей объемной упругости и адиабатической сжимаемости при переходе от анизотропного состояния к изотропному.

Научная новизна.

1. Проведены экспериментальные исследования вязкоупругих и релаксационных свойств нематического жидкого кристалла, включая область фазового перехода НЖК–ИЖ, а также кремнийорганических изотропных жидкостей с различной молекулярной структурой.
2. Исследовано влияние температуры на релаксационные процессы в ЖК—1282, диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане.
3. Установлен релаксационный характер коэффициентов объемной и сдвиговой вязкостей, модулей упругости и адиабатической сжимаемости.

4. Для исследуемых веществ определен диапазон времен релаксации объемной и сдвиговой вязкостей, модулей упругости и адиабатической сжимаемости.

Впервые исследовано:

1. температурная зависимость коэффициента сдвиговой вязкости и плотности в ЖК–1282, диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане;
2. температурно–частотная зависимость скорости и коэффициента поглощения ультразвука в ЖК–1282, диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане;
3. температурно–частотная зависимость коэффициентов объемной и сдвиговой вязкостей;
4. температурная зависимость модулей объемной упругости и изотермической сжимаемости;
5. зависимость времени релаксации коэффициентов вязкости и модулей упругости от температуры.

Обнаружено:

1. Наложение процессов релаксации объемной и сдвиговой вязкостей в диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане;
2. Процесс релаксации модулей объемной упругости и адиабатической сжимаемости в диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане;
3. Существенное различие значений времен релаксации коэффициентов вязкости и модулей объемной упругости для диэтилсилоксана и этилоктилсилоксана, и совпадение этих значений для ЖК–1282 вблизи нематико-изотропного перехода.

Практическая ценность.

1. Разработана и сконструирована экспериментальная установка для исследования акустических свойств жидкостей при атмосферном давлении.
2. Усовершенствована методика проведения эксперимента по исследованию температурной и частотной зависимостей акустических параметров жидкостей.
3. Результаты экспериментальных исследований позволяют выполнить анализ и осуществить проверку отдельных положений теории конденсированного состояния вещества, а также установить зависимость физических свойств веществ от их молекулярного строения, что необходимо для возможности синтеза веществ с заданными физическими свойствами.

Автор защищает:

1. Методические и конструкторские разработки, позволяющие исследовать характер релаксационных процессов в жидкостях при изменяющихся термодинамических параметрах состояния в интервале температур от 293 до 358 К и давлении 10^5 Па и частоты внешнего воздействия в диапазоне от 3 до 63 МГц.
2. Результаты экспериментальных исследований акустических свойств новых классов жидкокристаллических материалов и кремнийорганических соединений при изменяющейся температуре и частоте внешнего воздействия.
3. Результаты теоретического анализа процессов связанных с релаксацией вязких и упругих свойств как анизотропных, так и изотропных жидкостей.

Апробация работы

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в работах, приведенных в списке литературы, докладывались и обсуждались на научных конференциях преподавателей и аспирантов МГОУ, г. Москва, 2001-2004 г.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов, списка литературы и приложения. Содержит 163 страницы машинописного текста, 49 таблиц, 69 рисунков, библиографию из 84 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**Во введении**

Обоснована актуальность исследуемой проблемы. Определена цель работы, научная новизна, практическая ценность и основные положения выносимые на защиту.

В первой главе

Представлен обзор теоретических и экспериментальных работ по исследованию релаксационных процессов как в анизотропных, так и в изотропных жидкостях.

Обзор теоретических работ показал, что в большинстве жидкостей процесс распространения звуковой волны носит релаксационный характер, и все термодинамические параметры (объемная и сдвиговая вязкости, модули объемной и сдвиговой упругости и т. д.) являются функциями частоты. Функциональная зависимость этих параметров от частоты проявляется в виде частотной зависимости скорости и коэффициента поглощения ультразвука.

Обзор экспериментальных работ показал, что в большинстве жидкостей, в диапазоне частот доступных исследованию акустическими методами, дисперсии скорости и коэффициента поглощения ультразвука вызвано релаксацией объемной вязкости. В ЖК, вблизи температуры просветления T_C , основным механизмом дисперсии скорости и коэффициента поглощения ультразвука является процесс релаксации гетерофазных флуктуаций. Вклад этого процесса в дисперсию скорости и коэффициента поглощения во много раз превышает вклад остальных процессов и тем самым определяет характер процессов связанных с релаксацией коэффициентов вязкости и модулей упругости.

Однако, существует множество жидкостей, у которых в доступном диапазоне частот можно наблюдать релаксацию как объемной так и сдвиговой вязкости. При этом величина коэффициента поглощения, обусловленная сдвиговой вязкостью $(\alpha/f^2)_s$, становится сравнима с экспериментальным значением коэффициента поглощения (α/f^2) :

$$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_s = \frac{2\pi^2}{\rho c_0^3} \eta_s, \quad (1)$$

$$\frac{(\alpha/f^2)_s}{(\alpha/f^2)} \sim 1. \quad (2)$$

Процессы такого рода наблюдаются в жидкостях со структурной релаксацией.

На основе анализа теоретических и экспериментальных результатов сформулирована физическая задача настоящей работы, обоснован выбор объектов исследования, определена методика исследования вязкоупругих свойств данных объектов. В качестве объектов исследования были выбраны кремнийорганические жидкости диэтилсилоксан (ДЭС) и этилоктилсилоксан (ЭОС) (общие формулы $(C_2H_5)_3SiO[(C_2H_5)_2SiO]_4Si(C_2H_5)_3$ и $(C_2H_5)_3SiO[(C_2H_5)(C_8H_{17})SiO]_{18}Si(C_2H_5)_3$ соответственно) (ГНИИХТЭОС, Россия) с концевыми триэтилсилоксан звеньями и анизотропная жидкость – нематический жидкий кристалл ЖК–1282 (НИОПИК, Россия). В состав ЖК–1282 входят алкоксицианбифенилы $C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-C_6H_4-CN$ ($n = 3 \div 8$) (80%), эфир Демуса $C_4H_9-C_6H_{10}-COO-C_6H_4-OC_2H_5$ (16%) и эфир Грея $C_4H_9-C_6H_{10}-COO-C_6H_4-C_6H_4-CN$ (4%). Температурный интервал существования нематической мезофазы данного вещества от 253,1 К до 335,1 К (температура просветления T_c) при атмосферном давлении. Эта смесь характеризуется наличием как сильно, так и слабополярных компонентов с различным типом межмолекулярного взаимодействия.

Во второй главе

Приводится описание акустического метода исследования релаксационных процессов в анизотропных и изотропных жидкостях в интервале температур 293...358 К и диапазоне частот 3...63 МГц. Сформулированы основные требования, предъявляемые к параметрам акустического тракта экспериментальной установки и геометрии проведения эксперимента. Рассмотрены функциональные схемы экспериментальных установок (см. рис.1), конструкция акустической камеры, отдельные узлы радиоэлектронной аппаратуры, система термостатирования. Изложена методика проведения эксперимента по исследованию температурно–частотной зависимости скорости и коэффициента поглощения ультразвука.

Приводится описание методики измерения плотности жидкостей (метод

гидростатического взвешивания) и коэффициента кинематической вязкости (вискозиметр Оствальда).

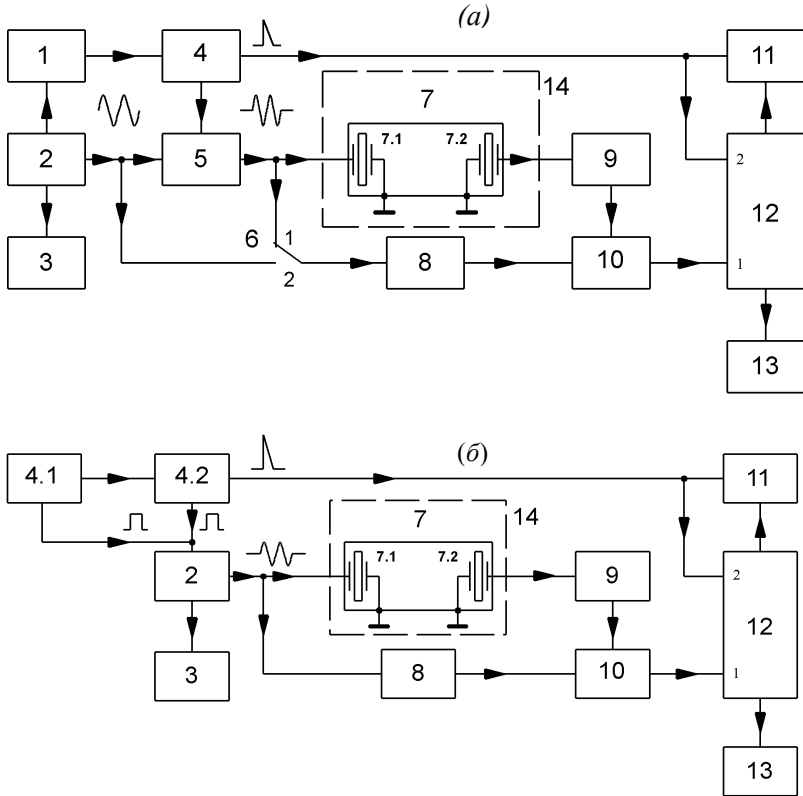


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для работы в режиме 3...27 МГц (а) и 30...63 МГц (б). Делитель частоты (1), задающий генератор (2), частотомер (3), генераторы импульсов (4), (4.1) и (4.2), модулятор (5), ячейка с исследуемой жидкостью (7), пьезопреобразователи (7.1) и (7.2), аттенюаторы (8) и (9), смеситель (10), осциллограф (11), измерительный приемник (12), вольтметр (13).

Дана оценка погрешности измерения скорости и коэффициента поглощения ультразвука. Относительные погрешности измерения исследуемых параметров составляют: коэффициента поглощения ультразвука на частоте 4,2 МГц для ДЭС и ЭОС не более 10 %, для ЖК-1282 не более 4 %.

Для частот от 9 МГц и выше величина погрешности измерения коэффициента поглощения во всех веществах не превышает 3%; скорости ультразвука в ДЭС и ЭОС – 0,01 %; в ЖК-1282 – 0,01 % при $|\Delta T| > 4 \text{ К}$, и 0,14% при $|\Delta T| < 4 \text{ К}$, где $\Delta T = |T_c - T|$

Относительная погрешность измерения коэффициента кинематической вязкости ν для ДЭС и ЭОС не превышает 0,7%, а для ЖК–1282 – 1,5%. Относительная погрешность измерения плотности составляет 0,26 %.

В третьей главе

Приведены результаты экспериментальных исследований температурно–частотных зависимостей скорости и коэффициента поглощения ультразвука в частотном диапазоне от 3 до 63 МГц и температурном интервале от 293 до 358 К, а также температурных зависимостей плотности и коэффициента сдвиговой вязкости в интервале температур от 293 до 358 К в ЖК–1282, ДЭС, ЭОС.

В ЖК–1282 коэффициент поглощения ультразвука в диапазоне частот 3...63 МГц, вдали от температуры фазового перехода T_C , как в анизотропной, так и в изотропной фазах имеет относительно малое значение (рис. 2). В низкотемпературной области анизотропного состояния величина (α/f^2) остается практически постоянной. При приближении к температуре фазового перехода T_C наблюдается возрастание коэффициента поглощения, причем со стороны изотропной фазы кривая поглощения идет более круто. Кроме того, на низких частотах относительное изменение величины (α/f^2) намного больше, чем на высоких частотах. Установлено, что величина коэффициента поглощения $(\alpha/f^2)_s$, обусловленного сдвиговой вязкостью, намного меньше экспериментального значения коэффициента поглощения.

В ДЭС и ЭОС на всем частотном диапазоне от 4 до 63 МГц с ростом температуры величина (α/f^2) монотонно убывает (рис. 3). На графике температурных зависимостей коэффициента поглощения ультразвука кривая величины $(\alpha/f^2)_s$ разбивает эту плоскость на две области: (I) для $(\alpha/f^2) > (\alpha/f^2)_s$, и (II) для $(\alpha/f^2) < (\alpha/f^2)_s$.

Исследование температурной зависимости скорости ультразвука показало, что в изотропной и нематической фазе ЖК–1282 вдали от T_C , а также в ДЭС и ЭОС температурная зависимость скорости подчиняется линейному закону. Вблизи T_C на частоте 3,1 МГц температурная зависимость скорости как со стороны изотропной, так и со стороны нематической фазы стремится к минимуму. На частотах от 9 МГц и выше минимум скорости не обнаружен.

При исследовании частотной зависимости скорости в ЖК–1282 наибольшая дисперсия при температуре близкой к T_C составляет 41 м/с. При других температурах значение дисперсии скорости колеблется от 10 до 20 м/с.

При исследовании частотной зависимости скорости ультразвука в ДЭС и ЭОС обнаружено значительное увеличение скорости при переходе от

частоты 4,2 МГц к частоте 9 МГц. При дальнейшем увеличении частоты ультразвука дисперсия скорости незначительна. С ростом температуры дисперсия скорости значительно возрастает.

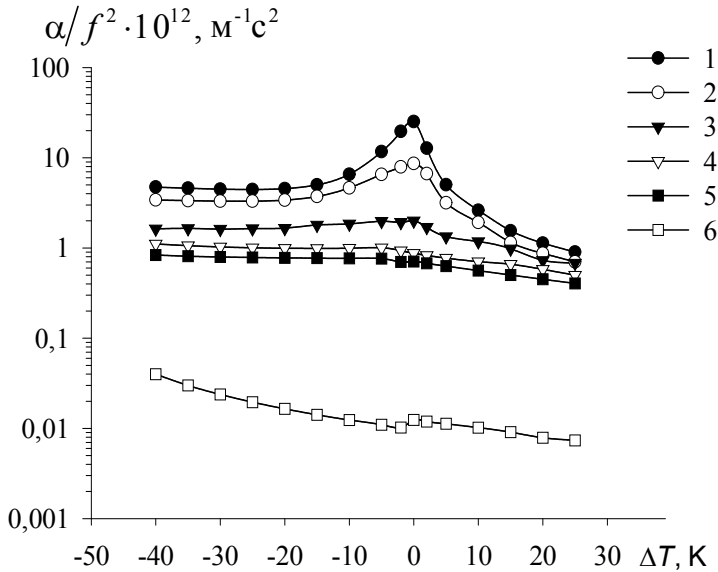
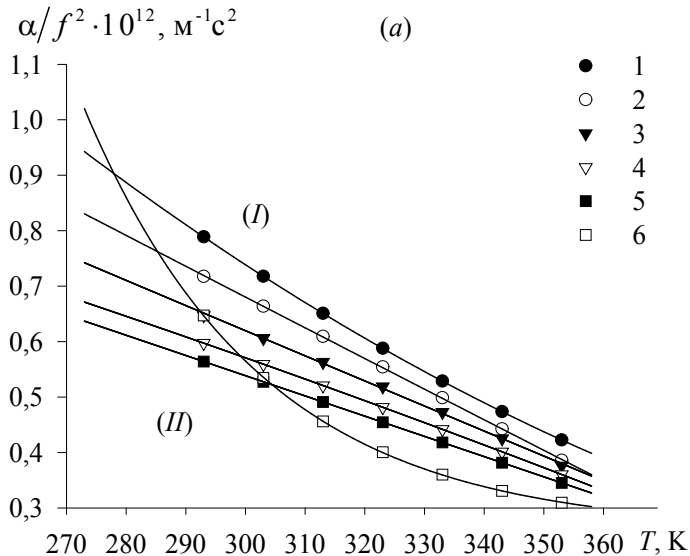


Рис. 2. Температурные коэффициента поглощения ультразвука в ЖК-1282 для частот: 1 – 3 МГц, 2 – 9 МГц, 3 – 27 МГц, 4 – 45 МГц, 5 – 63 МГц; 6 – $(\alpha/f^2)_s$



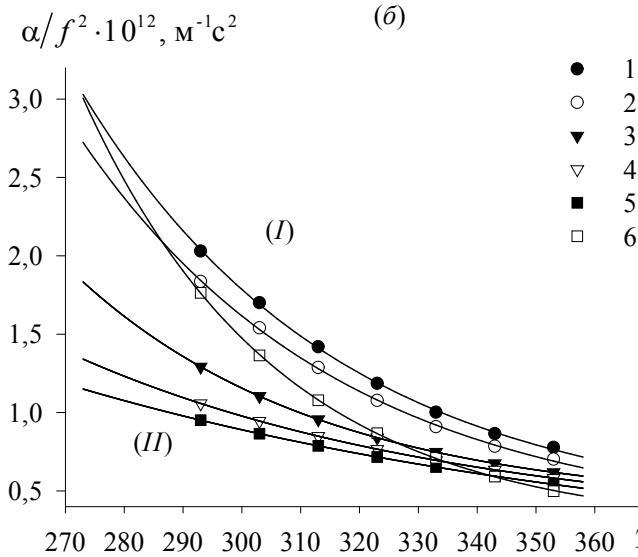


Рис. 3. Температурные коэффициента поглощения ультразвука в ДЭС (а) и ЭОС (б), экстраполированные до 273 К, для частот: 1 – 3 МГц, 2 – 9 МГц, 3 – 27 МГц, 4 – 45 МГц, 5 – 63 МГц; 6 – $(\alpha/f^2)_s$.

В исследуемом интервале температур, плотность ЖК–1282 в нематической и изотропной фазах, ДЭС и ЭОС удовлетворительно описывается линейной зависимостью. При температуре просветления T_C плотность ЖК–1282 изменяется скачкообразно на $2,6 \text{ кг/м}^3$.

Коэффициент сдвиговой вязкости η_s ЖК–1282, ДЭС и ЭОС удовлетворительно описываются законом Аррениуса на всем исследуемом температурном интервале. В ЖК–1282 при температуре T_C наблюдается скачкообразное изменение величины η_s .

В четвертой главе

Приведены результаты теоретического анализа экспериментальных результатов в рамках модели с одним релаксационным процессом с помощью соотношений:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + \omega^2 \tau_\alpha^2} + B \quad \text{и} \quad c^2 = c_0^2 + (c_\infty^2 - c_0^2) \frac{\omega \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (3)$$

где A и B – постоянные, τ_α и τ_c – времена релаксации, ω – частота ультразвука, c_0 и c_∞ – скорость ультразвука при $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty$ соответственно.

Анализ частотных зависимостей коэффициента поглощения ультразвука (табл. 1 и 2) показал, что в ЖК–1282 значения параметров A и τ_α вблизи T_C стремятся к максимуму, а параметр B монотонно убывает. В ДЭС и ЭОС

15	350	1358	1378	4,7															
25	360	1330	1349	3,2															

Таблица 3. Критические показатели для τ_c и τ_α ЖК–1282.

	τ_c^0, c	β_c	τ_α^0, c	β_α
НЖК	2,4	0,45	2,4	0,45
ИЖ	0,48	0,76	0,48	0,76

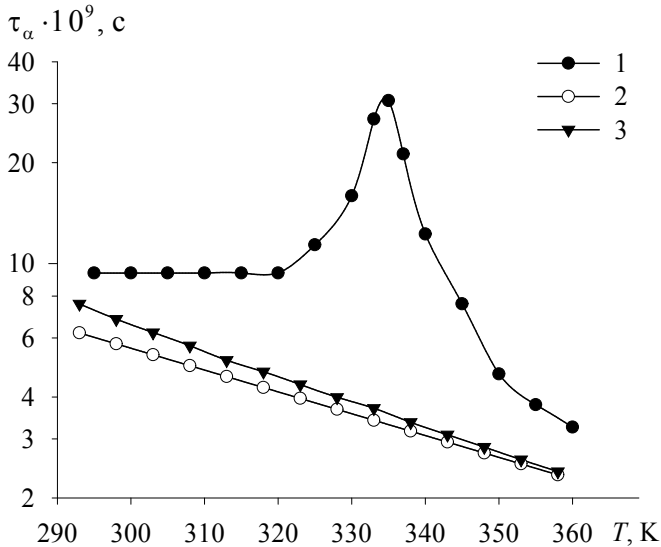


Рис. 4. Температурная зависимость τ_α в ЖК–1282 (1), ДЭС (2), ЭОС (3).

Значения параметров A и B , полученные в результате анализа частотных зависимостей коэффициента поглощения ультразвука, позволяют вычислить низкочастотный предел коэффициента объемной вязкости $\eta_v^{(0)}$ и значения коэффициента объемной вязкости η_v в диапазоне частот от 4 до 63 МГц при помощи выражений (5) (табл.4, 5).

$$A = \frac{2\pi^2}{\rho c_0^3} \eta_v^{(0)}, \quad \eta_v = \frac{\rho c^3}{2\pi^2} \left[\frac{\alpha}{f^2} - B \right]. \quad (5)$$

Для ЖК–1282 наблюдается ошутимая частотная зависимость коэффициента объемной вязкости (табл. 4). При температуре 295 К значения коэффициентов η_v на частотах 3,1 и 63 МГц различаются более чем в 16 раз. При температуре 360 К это различие равно 3, а вблизи T_c – около 100.

Значение коэффициента объемной вязкости η_v во много раз превышает значение коэффициента сдвиговой вязкости η_s измеряемое вискозиметром.

Даже в области низких температур отношение $\eta_v^{(0)}/\eta_s > 100$.

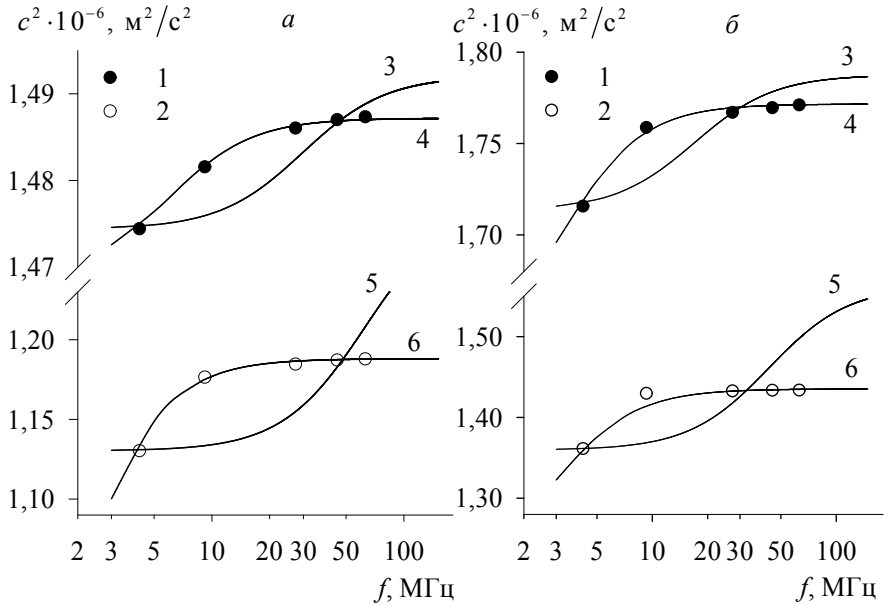


Рис. 5. Частотная зависимость величины c^2 в ДЭС (а) и ЭОС (б) при температуре 303 К (1), 353 К (2) в сравнении с теоретическими значениями (3-6) рассчитанными по (3) в предположении, что $c_0 = c_4$, а $\tau_c = \tau_\alpha$ (3, 5) и $c_\infty = c_{63}$ (4, 6).

Для ДЭС и ЭОС также наблюдается частотная зависимость коэффициента η_v . При температуре 293 К значения η_v на частотах 4,2 и 63 МГц различаются в 6 раз у ДЭС и в 9 раз у ЭОС. Величина η_v/η_s не превышает 0,7 для ДЭС и 1,3 для ЭОС.

Анализ частотных зависимостей коэффициента поглощения показал, что в исследуемом частотном диапазоне во всех исследуемых веществах наблюдается релаксация объемной вязкости. В ЖК-1282 наблюдается процесс термической релаксации, а в ДЭС и ЭОС – структурной.

Для ЖК-1282 $(\alpha/f^2) > (\alpha/f^2)_s$ во всей температурно-частотной области (рис. 2). В ДЭС и ЭОС (рис. 3) возможен случай, когда $(\alpha/f^2) > (\alpha/f^2)_s$ (область I), так и случай, когда $(\alpha/f^2) < (\alpha/f^2)_s$. Этот факт указывает, что в данных веществах наряду с релаксацией объемной вязкости происходит релаксация сдвиговой вязкости, т. е. происходит взаимное наложение этих процессов.

Таблица 4. Значения $\eta_v^{(0)} \cdot 10^3$, $\eta_v^{(0)}/\eta_s$ и $\eta_v \cdot 10^3$, Па·с для различных частот

рассчитанные по (5) для ЖК-1282.

$\Delta T, K$	T, K	$\eta_v^{(0)}$	η_v					$\frac{\eta_v^{(0)}}{\eta_s}$
			3,1	9,2	$f, \text{МГц}$ 27,3	45	63	
-40	295	761	792	539	200	101	49	136
-20	315	656	665	476	192	82	47	329
-15	320	694	715	512	208	80	46	422
-10	325	920	921	631	209	79	45	672
-5	330	1693	1614	875	218	78	43	1471
-2	333	3396	2661	1038	204	66	33	3269
2	337	2082	1660	838	170	52	32	1734
5	340	587	612	365	120	44	25	525
10	345	272	294	204	108	46	28	278
15	350	144	162	112	90	50	30	171
25	360	74	86	63	60	39	28	113

Таблица 5. Значения $\eta_v^{(0)} \cdot 10^3$ и $\eta_v \cdot 10^3$, Па·с для различных частот рассчитанные по (5) для ДЭС и ЭОС.

		ДЭС						ЭОС					
T, K	$\eta_v^{(0)}$	η_v						$\eta_v^{(0)}$	η_v				
		$f, \text{МГц}$							$f, \text{МГц}$				
		4,2	9,2	27,3	45	63	4,2		9,2	27,3	45	63	
293	22	19	17	11	5,8	2,9	130	136	114	53	27	15	
313	15	16	13	9,2	5,7	3,4	70	80	67	35	25	19	
333	10	12	9,0	7,2	5,4	3,5	41	49	41	28	24	20	
353	7,0	9,1	5,7	5,1	5,1	3,4	26	30	25	19	17	14	

Анализ частотной зависимости (α/f^2) при помощи выражения (3) для области (II) с учетом, что $A_s + B_s = (\alpha/f^2)_s$, дает значения коэффициентов A_s , B_s , τ_s . При этом возможны варианты, когда $\eta_s \rightarrow const$, т. е. $B_s = const$ и $\eta_s \rightarrow 0$, т. е. $B_s = 0$. Результаты вычислений приведены в табл. 6 и 7.

Частотная зависимость объемной вязкости ДЭС и ЭОС может быть получена из анализа температурной зависимости сверхстоксовского поглощения $(\alpha/f^2)' = \left[\alpha/f^2 - (\alpha/f^2)_s \right]$ (область I). На графиках температурных зависимостей величина $(\alpha/f^2)'$ проходит через максимум.

Таблица 6. Значения релаксационных параметров для ДЭС и ЭОС ($B_S \neq 0$).

t, °C	A	B	A_S	B_S	τ_α	τ_S	τ_α/τ_S	$(\alpha/f^2)_S$	$B/(\alpha/f^2)_S$
	$\times 10^{12}, \text{ м}^{-1}\text{с}^2$				$\times 10^9, \text{ с}$			$\times 10^{12}, \text{ м}^{-1}\text{с}^2$	
ДЭС									
0	0,28	0,61	0,37	0,58	8,2	6,4	1,28	1,02	0,60
10	0,25	0,57	0,25	0,56	7,5	5,7	1,31	0,80	0,71
25	0,22	0,51	0,14	0,52	5,7	4,2	1,35	0,58	0,87
60	0,15	0,37			3,4			0,4	1,02
ЭОС									
0	1,81	1,16	2,2	0,9	12,2	6,9	1,77	3,0	0,39
10	1,45	0,98	1,5	0,83	9,4	6,1	1,53	2,3	0,43
30	0,91	0,68	0,75	0,64	6,2	4,1	1,51	1,4	0,50
60	0,50	0,41			3,7			0,7	0,58

Таблица 7. Значения релаксационных параметров для ДЭС и ЭОС ($B_S = 0$).

t, °C	A	B	A_S	τ_α	τ_S	τ_α/τ_S	$(\alpha/f^2)_S$
	$\times 10^{12}, \text{ м}^{-1}\text{с}^2$			$\times 10^9, \text{ с}$			$\times 10^{12}, \text{ м}^{-1}\text{с}^2$
ДЭС							
0	0,28	0,61	1,02	8,2	8,8	0,93	1,02
10	0,25	0,57	0,80	7,5	2,0	3,75	0,80
25	0,22	0,51	0,59	5,7	0,61	9,34	0,58
60	0,15	0,37		3,4			0,4
ЭОС							
0	1,81	1,16	3,01	12,2	4,8	2,54	3,0
10	1,45	0,98	2,42	9,4	4,1	2,29	2,3
30	0,91	0,68	1,44	6,2	2,6	2,38	1,4
60	0,50	0,41		3,7			0,7

Поскольку сверхстоксовское поглощение обусловлено объемной вязкостью, то положение максимума величины $\mu' = (\alpha/f^2)' c f$ на температурной зависимости позволяет определить частоту релаксации коэффициента объемной вязкости f_m и, соответственно, время релаксации $\tau_m = 1/(2\pi f_m)$ при данной температуре. Значение коэффициента объемной вязкости рассчитывают при помощи выражения:

$$\eta_V = (\alpha/f^2)' / (\alpha/f^2)_S. \quad (6)$$

Таблица 8. Значения коэффициента η_V , соответствующие максимуму величины μ' .

$f_m, \text{ МГц}$	ДЭС		ЭОС	
	T, K	$\eta_V, \text{ Па} \cdot \text{с}$	T, K	$\eta_V, \text{ Па} \cdot \text{с}$

4,2	311	0,63	310	0,71
9,6	316	0,52	323	0,51
27,3	323	0,41	358	0,36
45	327	0,31		
63	330	0,22		

Значения параметров A и τ_α , полученные в результате анализа частотных зависимостей коэффициента поглощения ультразвука в исследуемых веществах, позволили рассчитать дисперсию скорости, обусловленную релаксацией объемной вязкости:

$$\left(c_\infty^2 - c_0^2 \right)_\alpha = \frac{Ac_0^3}{2\pi^2\tau_\alpha}. \quad (7)$$

Значения параметров c_0 и c_∞ , полученные в результате анализа частотных зависимостей скорости ультразвука, экспериментальные значения скорости ультразвука c_4 и c_{63} (для частот 4,2 и 63 МГц), позволили рассчитать значения $\left(c_\infty^2 - c_0^2 \right)_c$, $\left(c_{63}^2 - c_4^2 \right)$. Получены дисперсии модулей упругости $\Delta K_S^{(\alpha)}$, $\Delta K_S^{(C)}$, $\Delta K_S^{(ex)}$, их абсолютные значения $K_S^{(63)}$ и $K_S^{(4)}$.

Для ЖК-1282 при $-20 < \Delta T < 5$ значения дисперсии модулей упругости $\Delta K_S^{(\alpha)}$ и $\Delta K_S^{(C)}$ достаточно близки. Значения $\Delta K_S^{(ex)}$ лишь немного меньше значений $\Delta K_S^{(\alpha)}$ и $\Delta K_S^{(C)}$ (табл. 9).

Для ДЭС и ЭОС различие значений дисперсии модулей упругости $\Delta K_S^{(\alpha)}$, $\Delta K_S^{(C)}$ и $\Delta K_S^{(ex)}$ достаточно велико (табл. 10). Это говорит о том, что в данных веществах наблюдается релаксация упругих свойств.

На рис. 6 приведены графики температурных зависимостей частот релаксации для ДЭС и ЭОС. Видно, что для ДЭС и ЭОС частоты релаксации f_s (при $B=0$) и f_m ; f_s (при $B \neq 0$) и f_α имеют близкие температурные зависимости.

В ДЭС и ЭОС веществах величина $\eta_v/\eta_s < 1$ и $\tau_\alpha/\tau_s \sim 1,3 \div 1,7$. Оба отношения слабо зависят от температуры. Это позволяет сделать вывод, что в данных веществах наблюдается процесс структурной релаксации.

Таблица 9. Значения модулей упругости $K_S \cdot 10^{-9}$, Н·м⁻² и дисперсии модуля упругости $\Delta K_S \cdot 10^{-7}$, Н·м⁻² для ЖК-1282.

$\Delta T, K$	$K_S^{(3)}$	$K_S^{(63)}$	$\Delta K_S^{(C)}$	$\Delta K_S^{(\alpha)}$	$\Delta K_S^{(ex)}$
-40	2,45	2,49	5,92	8,12	4,27
-20	2,20	2,25	6,48	7,01	5,05
-10	2,07	2,14	7,15	8,09	6,36
-5	2,00	2,08	8,73	10,63	7,42
-2	1,95	2,04	12,12	13,65	9,00
2	1,91	1,99	10,30	9,81	7,89
5	1,90	1,96	7,08	4,79	6,16
10	1,87	1,92	5,76	3,59	4,67
20	1,78	1,81	5,25	2,61	3,18

Таблица 10. Значения модулей упругости $K_S \cdot 10^{-9}$, Н·м⁻² и дисперсии модуля упругости $\Delta K_S \cdot 10^{-6}$, Н·м⁻² для ДЭС и ЭОС.

T, K	$K_S^{(3)}$	$K_S^{(63)}$	$\Delta K_S^{(C)}$	$\Delta K_S^{(\alpha)}$	$\Delta K_S^{(ex)}$	$K_S^{(3)}$	$K_S^{(63)}$	$\Delta K_S^{(C)}$	$\Delta K_S^{(\alpha)}$	$\Delta K_S^{(ex)}$
	ДЭС					ЭОС				
293	1,503	1,505	4,892	3,510	3,634	1,66	1,70	59,8	10,6	45,4
313	1,339	1,352	31,78	3,223	20,75	1,49	1,54	80,2	9,29	53,1
333	1,187	1,214	76,00	2,982	37,23	1,34	1,40	112	8,11	58,8
353	1,046	1,088	144,34	2,783	52,65	1,21	1,27	180	7,12	64,0

Тот факт, что времена релаксации объемной и сдвиговой вязкостей незначительно отличаются одно от другого, а значения энергий активации ΔE_α , ΔE_S и энергии активации вязкого течения ΔE_η , полученного из анализа температурной зависимости коэффициента сдвиговой вязкости, достаточно близки (табл. 11), позволяет сделать вывод в пользу того, что механизмы возникновения как объемной так и сдвиговой вязкостей имеет одинаковую природу.

Таблица 11 Значения энергии активации ΔE_α , ΔE_S , ΔE_η ДЭС и ЭОС в кДж/моль.

	ΔE_α	ΔE_S	ΔE_η
ДЭС	13,1	11,8	17,8
ЭОС	15,3	16,6	24,6

При сравнении данных по релаксационным свойствам и вязкости ДЭС и ЭОС видно, что, как коэффициенты поглощения ультразвука, так и коэффициенты вязкости η_v и η_s , а также энергия активации ΔE_η имеют большее значение у ЭОС, как у вещества состоящего из более длинных гребнеобразных молекул.

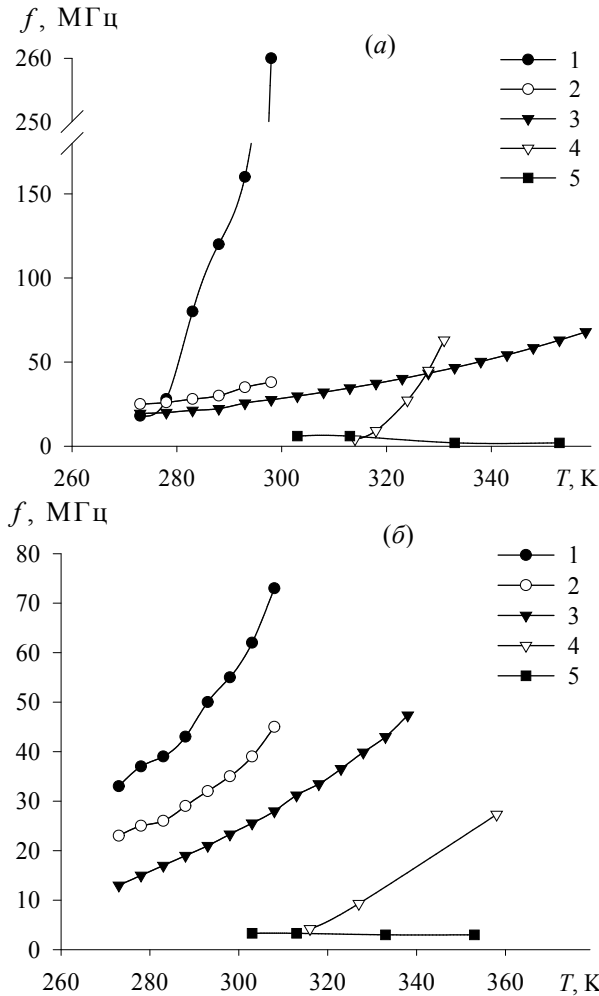


Рис. 6. Температурная зависимость частот релаксации для ДЭС (а) и ЭОС (б). f_s при $B=0$ (1); f_s при $B \neq 0$ (2); f_α (3); f_m (4); f_c (5).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Созданы экспериментальные установки для исследования частотной зависимости скорости и коэффициента поглощения ультразвука импульсно-фазовым методом переменного расстояния в интервале температур 293...358 К и диапазоне частот 3...63 МГц.
2. Разработаны, сконструированы и изготовлены экспериментальные установки для исследования температурных зависимостей коэффициента сдвиговой вязкости и плотности жидкостей.

3. Впервые исследованы частотные зависимости скорости и коэффициента поглощения ультразвука в ЖК–1282, диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане в диапазоне частот от 3 до 63 МГц и температурном интервале 293...373 К. Показано, что температурные зависимости этих параметров у ЖК–1282 имеют немонотонный вид, связанный с вкладом флуктуаций ориентации молекул ЖК вблизи перехода НЖК–ИЖ, в то время, как при увеличении частоты происходит уменьшение значений этих акустических параметров. Для органосилоксанов наблюдается уменьшение скорости и коэффициента поглощения ультразвука с ростом как температуры, так и частоты. У вещества с более объемными углеводородными заместителями (ЭОС) наблюдаются более высокие значения обоих акустических параметров.
4. Исследованы температурные зависимости коэффициентов сдвиговой вязкости и плотности в диэтилсилоксане, этилоктилсилоксане и ЖК–1282. Обнаружено, что в ЖК–1282 в окрестности температуры просветления плотность и вязкость меняются скачкообразно. Этилоктилсилоксан имеет меньшие значения вязкости и ее энергии активации, чем диэтилсилоксан.
5. Из температурных зависимостей коэффициента поглощения ультразвука рассчитаны значения времен релаксации. Обнаружено, что в ЖК–1282 в окрестности температуры просветления, времена релаксации объемной вязкости равны временам релаксации модулей упругости. Установлено, что для ЖК–1282, в окрестности температуры просветления процессы, связанные с релаксацией как коэффициентов вязкости, так и модулей упругости, обусловлены одним и тем же механизмом – релаксацией гетерофазных флуктуаций.
6. Обнаружено, что в диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане на частотах более 9 МГц в области низких температур экспериментальное значение коэффициента поглощения меньше классического. Это говорит о том, что в этих веществах происходит наложение процессов релаксации объемной и сдвиговой вязкостей.
7. Обнаружено сильное различие значений модулей упругости в ДЭС и ЭОС, полученных из анализа частотных зависимостей скорости и коэффициента поглощения ультразвука. Этот факт указывает на то, что в данных веществах наблюдается релаксация модулей упругости.
8. По результатам акустических исследований рассчитаны времена релаксации объемной и сдвиговой вязкостей, модулей упругости и адиабатической сжимаемости, а также соответствующих значений энергии активации.

9. Установлено, что в диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане наблюдается процесс структурной релаксации. Обнаружено, что в диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане время релаксации, полученное из анализа частотной зависимости скорости, не соответствует времени релаксации, полученному из анализа частотной зависимости коэффициента поглощения. Этот факт указывает на то, в этих веществах наряду с релаксацией вязких свойств релаксируют и упругие свойства с различными временами релаксации.

ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Сурнычев В. В., Богданов Д. Л., Беляев В. В.. Акустические исследования релаксационных свойств нематического жидкого кристалла ЖК–1282 в окрестности температуры просветления. // Письма в Журнал технической физики, 2005, т. 31, вып. 10, С. 51-56.
2. Сурнычев В. В., Коваленко В. И., Лагунов А. С., Беляев В. В. Релаксация объемной и сдвиговой вязкостей в диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане. // Журнал технической физики, 2005, т. 75, вып. 10, С. 131-134.
3. Беляев В. В., Сурнычев В. В. Термодинамические и акустические свойства нематических жидких кристаллов в окрестности температуры просветления // Ультразвук и термодинамические свойства вещества, вып. 30–31.– Курск, 2004, С. 22-28.

4. Беляев В. В., Коваленко В. И., Сурнычев В. В. Релаксация объемной и сдвиговой вязкостей в диэтилсилоксане и этилоктилсилоксане. // Ультразвук и термодинамические свойства вещества, вып. 30–31 – Курск, 2004, С.57–62.
5. Сурнычев В. В., Беляев В. В. Исследование температурно-частотных зависимостей акустических свойств нематического жидкого кристалла ЖК-1282 Деп. ВИНТИ 03.12.2004 № 1917-В2004. Ук. № 2
6. Сурнычев В. В., Коваленко В. И. Исследование температурно-частотных зависимостей акустических свойств этилоктилсилоксана Деп. ВИНТИ 03.12.2004 № 1918-В2004. Ук. № 2
7. Сурнычев В. В. Исследование частотной зависимости скорости и коэффициента поглощения ультразвука в органосилоксанах / Московский государственный областной ун-т, – М., 2003, 9с., 4 ил., Деп. ВИНТИ 19.06.2003 № 1187–В2003 Ук. № 8
8. Сурнычев В. В., Коваленко В. И. Исследование температурно-частотных зависимостей акустических свойств диэтилсилоксана. Деп. ВИНТИ 03.12.2004 № 1919-В2004. Ук. № 2
9. Лагунов А. С., Алехин Ю. С., Ларионов А. Н., Сурнычев В. В. Об акустической и диэлектрической релаксации в НЖК / XI сессия РАО, 19-23 ноября, Т. 1. Москва, 2001 г. С. 162-165.