

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**

Специальность 01.04.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель -

доктор технических наук

старший научный сотрудник

Беляев В. В.

Москва – 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1 Исследования релаксационных свойств анизотропных и изотропных жидкостей	
1.1 Виды релаксационных процессов в жидкостях.....	11
1.2 Релаксация вязкоупругих свойств анизотропных жидкостей.....	34
1.3 Постановка задачи, выбор объектов и метода исследования.....	55
Глава 2 Экспериментальная техника и методика исследований	
2.1 Блок–схема экспериментальной установки.....	58
2.2 Конструкция измерительной ячейки.....	63
2.3 Методика измерения скорости и коэффициента поглощения ультразвука	66
2.4 Методика измерения коэффициентов сдвиговой вязкости и плотности	71
2.5 Оценка погрешности эксперимента.....	73
Глава 3 Результаты экспериментальных исследований.	
3.1 Исследование температурной зависимости коэффициента поглощения ультразвука.....	86
3.2 Исследование частотной зависимости коэффициента поглощения ультразвука.....	88
3.3 Исследование температурной зависимости скорости ультразвука.....	89
3.4 Исследование частотной зависимости скорости ультразвука.....	90
3.5 Исследование температурных зависимостей коэффициента сдвиговой вязкости и плотности.....	91

Глава 4 Теоретический анализ результатов экспериментальных исследований	
4.1 Расчет релаксационных параметров из коэффициента поглощения ультразвука	106
4.2 Температурная зависимость коэффициента объемной вязкости	109
4.3 Дисперсия адиабатической сжимаемости и модуля упругости	110
4.4 Релаксация коэффициентов объемной и сдвиговой вязкостей.	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	144
ПРИЛОЖЕНИЕ	152

Введение

Актуальность проблемы.

Рациональное использование жидких веществ предполагает знание основных физических величин, характеризующих жидкость, их зависимость от термодинамических параметров состояния. В настоящее время далеко не все эти закономерности открыты и изучены. Поэтому одной из важнейших проблем физики и химии является проблема жидкого состояния вещества. Свойства многих жидкостей достаточно полно исследованы, что и позволяет научно обосновать их использование в различных производствах. Вместе с тем многие особенности жидкостей (строение, молекулярно–кинетические свойства и другое) еще недостаточно изучены, чтобы можно было рассчитать и указать поведение жидкости при изменении всей суммы факторов, обуславливающих ее существование. Все вопросы, относящиеся к исследованию жидкостей, входят в так называемую проблему жидкого состояния вещества. Развитие теоретической и экспериментальной физики движется в направлении, что по заданному атомарному составу молекул жидкости можно будет рассчитать все параметры, их взаимосвязь и изменение для конкретной жидкости при заданных термодинамических параметрах состояния. Эта задача решается как с помощью теоретических построений, так и экспериментальными исследованиями в различных разделах этих наук.

В последние десятилетия в решении проблемы жидкого состояния вещества широко используют ультразвуческие методы исследования.

Ультраакустические методы исследования оказываются удобными, так как на сравнительно несложной установке при небольших объемах вещества можно определить скорость и поглощение ультразвука. Поскольку процесс распространения ультразвука носит релаксационный характер, то такие параметры как теплоемкость, объемная и сдвиговая вязкости, модули объемной и сдвиговой упругости, сжимаемость являются функциями не только температуры и давления, но и частоты, то есть эти параметры не являются равновесными величинами. Поэтому, для описания их частотных зависимостей необходимо применять релаксационную теорию в совокупности с неравновесной гидро- и термодинамикой. Кроме того, все эти параметры сложным образом зависят от молекулярного строения жидкости.

Для успешного развития релаксационных и молекулярно-статистических теорий необходимы экспериментальные данные по новым веществам со сложным молекулярным строением физические свойства которых до настоящего времени мало изучены. С одной стороны, к этим веществам можно отнести силоксаны с высшими заместителями, являющиеся новыми, перспективными материалами. Изучение реологических свойств жидкостей вообще и данных объектов в частности, является частью общей проблемы неравновесной физики конденсированного состояния вещества. Исследования теплофизических свойств методами акустической и радиодиэлектрической спектроскопии, а также сканирующей калориметрии позволяет выявить ранее неизвестные, новые свойства данных объектов при изменяющихся

соотношениях между временем внешнего воздействия и временем реакции образца. Особый интерес представляет изучение релаксации вязкоупругих свойств данного типа веществ при варьировании строения разветвленных заместителей. Полученные при этом данные являются чрезвычайно важными и ценными как в прикладном плане, так и в фундаментальных приложениях к оценке применимости феноменологических теорий вязкоупругих сред, а также при изучении таких вопросов молекулярной физики, как природа межмолекулярных сил и кинетика молекулярных процессов, имеющих большое значение для дальнейшего развития молекулярной теории жидкостей.

Кроме того, как для фундаментальных так и для прикладных исследований представляют интерес экспериментальные и теоретические исследования акустических свойств анизотропных жидкостей или жидких кристаллов (ЖК). Исследования акустической релаксации нематических жидких кристаллов (НЖК) позволяют получить информацию о зависимости релаксационных свойств от p , T - термодинамических параметров состояния, что, в свою очередь, позволяет исследовать неравновесные свойства данных объектов. Для изучения релаксационных процессов необходимо проводить исследования в больших объемах вещества, т. е. отношение линейных размеров образца к магнитной длине когерентности должно быть значительным. В этом плане перспективным является применение акустических методов исследования динамических свойств ЖК, которые позволяют изучать объемные свойства мезофазы без искажений ориентационной структуры, вызываемых

ограничивающими поверхностями.

Значения акустических параметров, регистрируемые в экспериментах с ЖК, содержат информацию о структурных и критических релаксационных процессах, а также о процессах ориентационной релаксации. Поскольку существуют различия релаксационных времен этих процессов от термодинамических параметров состояния, то экспериментальное варьирование этих параметров позволяет установить относительный вклад критических и структурных релаксационных процессов в поглощение ультразвука в мезофазе, включая области фазовых переходов.

Таким образом, экспериментальное изучение релаксационных процессов, как в анизотропных, так и в изотропных жидкостях позволяет проследить общности и различия этих процессов что в свою очередь способствует развитию как феноменологических, так и молекулярно–статистических теорий конденсированного состояния вещества

Настоящая работа посвящена вопросу исследования процессов, связанных с релаксацией как вязких, так и упругих свойств жидкости. Излагаются экспериментальные исследования 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.

Цель работы:

Экспериментальное исследование акустическим методом вязкоупругих свойств производных силоксана и НЖК с положительной диэлектрической анизотропией при атмосферном давлении и определение влияния молекулярного строения на релаксационные характеристики этих свойств.

Решение этой задачи включает:

1. Разработку и создание экспериментальных установок для изучения акустических свойств жидкостей;
2. Установление температурно–частотной зависимости скорости и коэффициента поглощения ультразвука;
3. Проведение теоретического анализа экспериментальных данных на основе релаксационной теории;
4. Установление зависимости термодинамических и релаксационных параметров от температуры.

Научная новизна:

1. Акустическими методами 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.

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 изучать 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.

Диссертация содержит введение, четыре главы, выводы, список литературы и приложение. В первой главе диссертации представлен обзор результатов теоретических и экспериментальных исследований релаксационных свойств изотропных жидкостей, включая органосилоксаны, а также неориентированных НЖК. Во второй главе приведены описание экспериментальной установки и методики проведения эксперимента, результаты контрольных измерений и анализ погрешностей эксперимента. В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований акустических и релаксационных свойств органосилоксанов и НЖК в зависимости от температуры и частоты внешнего воздействия. Четвертая глава посвящена теоретическому анализу экспериментальных результатов. В заключении сформулированы основные результаты и выводы. Приводится список литературы из 84 наименований, приложение.

Автор благодарен Коваленко Виктору Ивановичу (ГНИИХТЭОС, Россия) за предоставленные образцы кремнийорганических соединений.

Нематический жидкий кристалл ЖК-1282 предоставлен НИОПИК (Россия).

Автор выражает особую благодарность своей матери Сурнычевой Анюте Андреевне за поддержку в течение всего времени выполнения данной научной работы.

Глава 1 Исследования релаксационных свойств анизотропных и изотропных жидкостей

1.1 Виды релаксационных процессов в жидкостях

Любая деформация изотропного тела может быть представлена в каждой точке в виде суммы двух деформаций: деформации всестороннего сжатия или растяжения и деформации сдвига. Уравнения механики сплошных сред содержат поэтому две группы материальных констант, характеризующих поведение вещества при объемной и сдвиговой деформациях.

Таким образом, механические свойства жидкостей должны характеризоваться объемной и сдвиговой упругостью, а также объемной и сдвиговой вязкостью. Классическая гидродинамика ограничивается рассмотрением только таких явлений, для описания которых достаточно знания объемной упругости и сдвиговой вязкости. Между тем, при решении многих практических задач приходится сталкиваться и с другими не перечисленными выше свойствами [1].

Вопрос о распространении звука в жидкости или газе представляет собой, в сущности, одну из частных задач линейной гидродинамики. Однако в тех случаях, когда эффекты вязкости, теплопроводности, релаксации, и др. становятся легко измеримыми, исследование акустических параметров дает полезную информацию о структуре и свойствах среды. Сжатие (растяжение) или сдвиговые деформации приводят к изменению степени ближнего порядка в расположении молекул, т. е. к перестройке структуры. Вопрос же о структуре

жидкостей, о характере расположения и взаимодействия их молекул является наиболее актуальным вопросом современной молекулярной физики. По скорости звука, которая определяется межмолекулярным силовым взаимодействием и структурными особенностями молекул, рассчитываются упругие модули и их изменение при фазовых переходах. Гидродинамика включает в себя частотные и температурные зависимости упругих и диссипативных параметров. Акустические измерения имеют также большое значение в методах изучения процессов, называемых релаксационными. Релаксационные явления удовлетворяют определенным термодинамическим принципам. Используя термодинамику необратимых процессов, удастся связать результаты измерений со структурными свойствами среды. При этом обнаруживается тесная связь акустических параметров вещества с характером межмолекулярного взаимодействия и молекулярно кинетическими процессами [2].

Распространение волн сжатия в жидкости происходит адиабатически, за исключением области очень высоких частот (более 100 ГГц), которая не доступна для экспериментов в настоящее время. При этом происходят деформации сжатия и сдвига, что, в свою очередь, приводит к возникновению упругих сил и процессу диссипации энергии волны. Механизмы возникновения этого явления различны. Во-первых, поскольку в любой распространяющейся плоской волне наблюдается напряжение сдвига, существует вклад в энергию поглощения, обусловленного сдвиговой вязкостью. Во-вторых, так как все жидкости в какой-то мере обладают теплопроводностью, будет существовать вклад, обусловленный этим процессом, несмотря на то, что процесс

распространения звуковой волны практически является адиабатическим. Поглощение за счет эффектов вязкости и теплопроводности обычно называют «классическим» и рассчитывают на основе определенных приближений, причем оба этих процесса носят релаксационный характер. В-третьих, так как при распространении звуковой волны возникает всестороннее сжатие, то существует вклад поглощения, обусловленный объемной вязкостью. Релаксационного поглощения, обусловленного переходом от адиабатического распространения волны к изотермическому распространению, при высоких частотах, в жидкостях не обнаружено.

Значение коэффициента поглощения с учетом сдвиговой вязкости, теплопроводности и объемной вязкости при условии, что вязкие силы играют малую роль в сравнении с упругими $\alpha\lambda \ll 1$ описывается следующим выражением:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \cdot \left(\frac{4}{3}\eta_s + \eta_v + \frac{\chi}{C_p}(\gamma - 1) \right), \quad (1.1)$$

где η_s – коэффициент сдвиговой вязкости, η_v – коэффициент объемной вязкости, c – фазовая скорость плоской волны сжатия частоты f , ρ – плотность жидкости, C_p – теплоемкость при постоянном давлении, $\gamma = C_p/C_v$, χ – теплопроводность. Выражение

$$\left(\frac{\alpha}{f^2} \right)_s = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \cdot \frac{4}{3}\eta_s \quad (1.2)$$

описывает значение коэффициента поглощения, обусловленного сдвиговой

вязкостью. В большинстве жидкостей (за исключением жидких металлов) коэффициент поглощения, обусловленный теплопроводностью, очень мал и составляет всего несколько процентов от коэффициента поглощения обусловленного сдвиговой вязкостью [3 – 5]. Поэтому существенным оказывается процесс диссипации энергии, обусловленный сдвиговой вязкостью и объемной вязкостью, в связи с чем экспериментальное значение коэффициента поглощения равно:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \cdot \left(\frac{4}{3}\eta_s + \eta_v \right) \quad (1.3)$$

Разность между экспериментальным коэффициентом поглощения и классическим коэффициентом поглощения, представляющую собой часть поглощения сверх поглощения, обусловленного эффектами сдвиговой вязкости и теплопроводности, называют «избыточным» или сверхстоксовским поглощением. Величина этого поглощения определяется объемной вязкостью, значение которой можно вычислить из соотношения:

$$\frac{\eta_v}{\eta_s} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(\alpha/f^2) - (\alpha/f^2)_s}{(\alpha/f^2)_s}. \quad (1.4)$$

Как показали Дэвис и Лемб [3]:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + (f/f_c)^2} + B, \quad (1.5)$$

где $A = \frac{2\pi^2}{c_0} \varepsilon_i \tau_i$, $B = \frac{2\pi^2}{c_0} \sum_{i>1} \varepsilon_i \tau_i$ – член, включающий в себя все вклады

релаксаций происходящих при частотах $f \gg f_c$, $f_c = \left[2\pi \tau_1 (1 - \varepsilon_1)^{1/4} \right]^{-1}$ –

характеристическая частота релаксационного процесса. Параметр ε называют релаксационной силой, τ – время релаксации, причем:

$$\varepsilon = \frac{\delta\beta_s}{\beta} = \frac{Ac_0f_c}{\pi} - \frac{1}{4} \left(1 - \frac{2B}{A}\right) \left(\frac{Ac_0f_c}{\pi}\right)^2, \quad (1.6)$$

$$\tau = \left[\omega_c(1-\varepsilon)^{1/4}\right]^{-1}, \quad (1.7)$$

где β_s – адиабатическая сжимаемость, c_0 – скорость ультразвука при $\omega \rightarrow 0$, $\delta\beta_s = \beta_\infty - \beta_0$.

В [4] показано, что такие параметры как модули объемной и сдвиговой упругости, адиабатическая сжимаемость, коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости являются функциями частоты.

Для модулей объемной упругости:

$$K = K_0 + \frac{K_r \omega^2 \tau_v^2}{1 + \omega^2 \tau_v^2} + i \frac{K_r \omega \tau_v}{1 + \omega^2 \tau_v^2}, \quad (1.8)$$

τ_v – время релаксации при постоянном объеме, $K_r = K_\infty - K_0$ – релаксационный модуль или

$$K = \text{Re} K + i\omega \eta_v(\omega), \quad (1.9)$$

$$\eta_v(\omega) = K_r \tau_v / (1 + \omega^2 \tau_v^2). \quad (1.10)$$

Поскольку

$$\beta_0 = \beta_\infty + \beta_r, \quad (1.11)$$

$$\beta_0 = \frac{1}{K_0}, \quad \beta_\infty = \frac{1}{K_\infty}, \quad \beta_r = \frac{K_\infty - K_0}{K_\infty K_0}, \quad (1.12)$$

частотная зависимость адиабатической сжимаемости описывается выражением:

$$\beta = \beta_0 - \frac{\beta_r \omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} - i \frac{\beta_r \omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}, \quad (1.13)$$

где τ_p – время релаксации при постоянном давлении.

Времена τ_p и τ_v связаны соотношением:

$$\tau_p = \frac{K_\infty}{K_0} \tau_v. \quad (1.14)$$

При низких частотах:

$$\eta_v = K_r \tau_v = \frac{\beta_r}{\beta_0^2} \tau_p. \quad (1.15)$$

Для модулей сдвиговой упругости:

$$G' = \frac{G_\infty \omega^2 \tau_s^2}{1 + \omega^2 \tau_s^2} + i \omega \frac{G_\infty \omega^2 \tau_s^2}{1 + \omega^2 \tau_s^2} = G' + i G'' = G' + i \omega \eta_s(\omega). \quad (1.16)$$

Тогда

$$\eta_s = G_\infty \tau_s / (1 + \omega^2 \tau_s^2), \quad (1.17)$$

где τ_s – время релаксации сдвиговой вязкости, G_∞ – высокочастотный модуль сдвига.

При низких частотах:

$$\eta_s = G_\infty \tau_s. \quad (1.18)$$

При распространении продольных волн в вязкоупругой среде, где K и G отличны от нуля, выражение для квадрата скорости будет иметь вид:

$$c^2 = \frac{1}{\rho} K + \frac{4}{3} G = \left(K_0 + \frac{K_r \omega^2 \tau_v^2}{1 + \omega^2 \tau_v^2} + \frac{4/3 G_\infty \omega^2 \tau_s^2}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \right), \quad (1.19)$$

где ρ – плотность среды.

При низких частотах

$$c_0^2 = K_0/\rho; \quad (1.20)$$

при высоких частотах

$$c_\infty^2 = \frac{1}{\rho} \left(K_0 + K_r + \frac{4}{3} G_\infty \right). \quad (1.21)$$

Величина поглощения на длину волны:

$$\alpha \lambda = \pi \left[\frac{\frac{K_r \omega \tau_v}{1 + \omega^2 \tau_v^2} + \frac{4/3 G_\infty \omega \tau_s}{1 + \omega^2 \tau_s^2}}{K + \frac{K_r \omega^2 \tau_v^2}{1 + \omega^2 \tau_v^2} + \frac{4/3 G_\infty \omega^2 \tau_s^2}{1 + \omega^2 \tau_s^2}} \right]. \quad (1.22)$$

При низких частотах выражение $\alpha \lambda$ принимает вид

$$\alpha \lambda = \frac{\pi \omega}{K_0} \left(K_r \tau_v + \frac{4}{3} G_\infty \tau_s \right) = \frac{\pi \omega}{K_0} \left(\eta_v + \frac{4}{3} \eta_s \right). \quad (1.23)$$

Результаты исследований поглощения ультразвука показывают, что большинство жидкостей, включая жидкие металлы, обладают объемной вязкостью. За эту вязкость могут нести ответственность несколько механизмов, носящих релаксационный характер. Все эти механизмы делят на две группы. К первой группе относят те процессы, которые обусловлены нарушением молекулярного равновесия за счет изменения температуры в волне сжатия, их называют термической релаксацией. К этой группе процессов относятся: релаксация внутримолекулярных превращений (поворотно-изомерная релаксация), релаксация колебательной теплоемкости (кнезеровская релаксация) и релаксация, связанная с образованием димеров. Ко второй группе

относят процессы, связанные с перестройкой структуры, т. е. изменением во взаимном расположении и ориентации молекул, определяемые изменением давления в волне сжатия и называемые структурной релаксацией. Сюда относятся такие процессы, как изменение степени ближнего порядка; изменения типа решетки в квазикристаллической структуре жидкости, т. е. изменения координационного числа молекулы, и изменения степени ассоциации. Возможны случаи, когда происходит наложение многих релаксационных процессов. Действительно, структурная релаксация должна проявляться у всех, а кнезеровская – почти у всех жидкостей. Во многих жидкостях должны одновременно иметь место и другие перечисленные выше процессы. Зная химический состав и структуру молекул, обычно можно сказать, какие из них могут происходить в данном конкретном случае. Однако выяснить, какая часть объемной вязкости связана с тем или иным процессом, оказывается очень трудно. Обычно приходится предполагать, что один из них является преобладающим, и затем проверять это предположение на основании косвенных данных: величины объемной вязкости, отношения объемной вязкости к сдвиговой, зависимости этого отношения от температуры и давления, зависимости времени релаксации от температуры и давления и т. д., причем, выводы, далеко не всегда могут считаться окончательными.

Тем не менее, существуют определенные эмпирические признаки, по которым можно судить о природе преобладающего релаксационного процесса. Определить, какой из процессов доминирует в момент прохождения звуковой

волны можно, анализируя соотношение $\eta_v/\eta_s = f(T)$, абсолютную дисперсию скорости Δc в диапазоне частот $1 \dots 100$ МГц, время релаксации $\tau = f(T, p)$ или частоту релаксации $f = \varphi(T, p)$ и значения энергии активации ΔE данного процесса. Если $\eta_v/\eta_s = 0,2 \dots 10$ и $\eta_v/\eta_s = const$, а величина $\Delta c \approx 5$ м/с и более, то наблюдаемый процесс относится к структурной релаксации; если $\eta_v/\eta_s > 20$, а величина $\Delta c = 1 \dots 2$ м/с, то наблюдаемый процесс относится к термической релаксации. Кроме того, в случае термической релаксации время релаксации сильно зависит от температуры и практически не зависит от давления [3]. Исключение составляют жидкости в которых наблюдается релаксация связанная с образованием димеров (уксусная кислота и др. карбоксильные кислоты). Здесь наблюдается зависимость времени релаксации от давления. При структурной релаксации наблюдается сильная зависимость времени релаксации от давления.

До настоящего времени кнезеровская релаксация объемной вязкости наблюдалась в доступной области частот в нескольких жидкостях: в двуокиси углерода CO_2 , сероуглероде CS_2 , сернистом ангидриде SO_2 , в хлористом метиле CH_2Cl_2 , в хлоре, бrome и бензоле C_6H_6 . Сверхстоксовское поглощение в случае кнезеровской релаксации, как правило, растет при повышении температуры. Однако в некоторых жидкостях (например, CS_2) наблюдается и уменьшение поглощения с ростом температуры. Если в данной жидкости невозможны никакие процессы молекулярных превращений или химической релаксации, а объемная вязкость очень велика, значит, причиной её появления может быть только кнезеровская релаксация. [5].

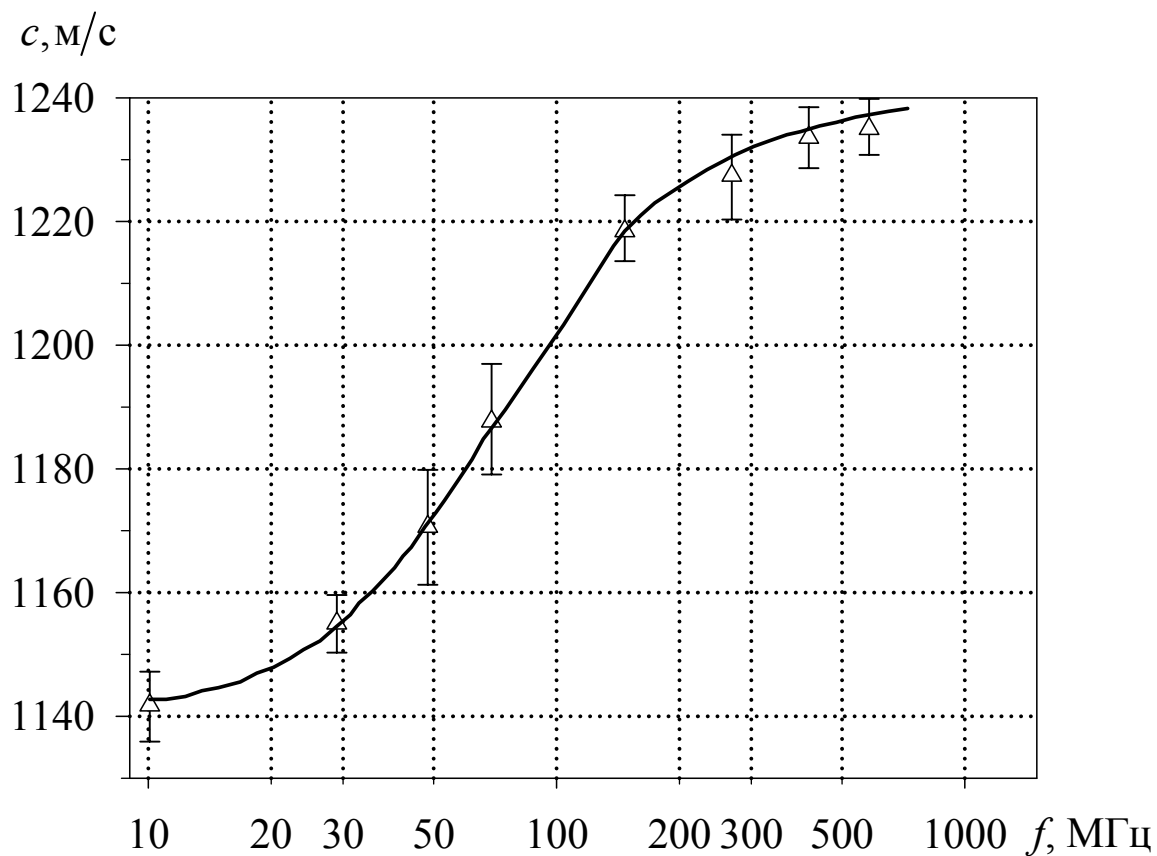


Рис. 1.1. Дисперсия скорости звука в сероуглероде при 25 °С (кнезеровская релаксация) [6].

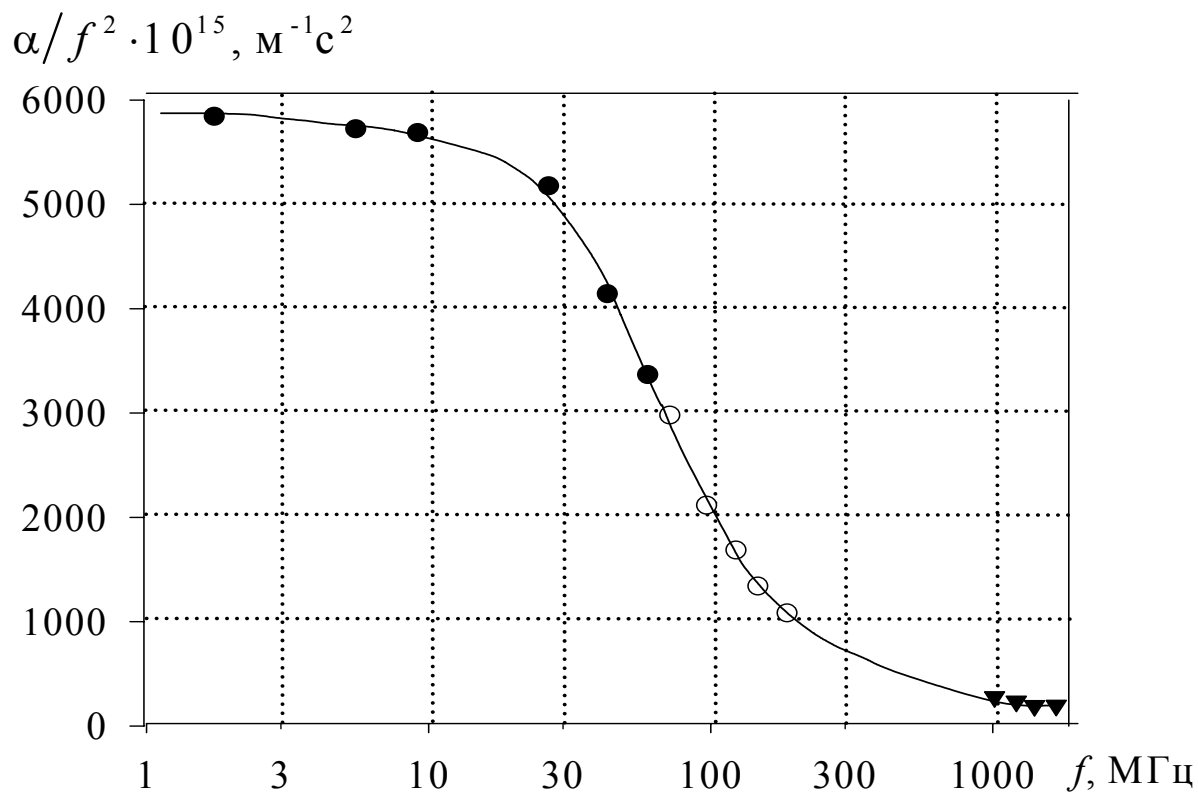


Рис. 1.2 Зависимость α/f^2 от частоты в сероуглероде при 25 °С (кнезеровская релаксация) [7].

Кроме того, в случае кнезеровской релаксации наблюдается распределение времен релаксации, т. е. существует спектр времен релаксаций.

При релаксации внутримолекулярных превращений коэффициент поглощения обычно падает с ростом температуры, так, что отношение $\alpha/\alpha_{ст}$ не остается постоянным. В большинстве случаев эмпирически оказывается, что с кнезеровским механизмом связан положительный температурный коэффициент поглощения, тогда как при других процессах он отрицателен.

В последние годы был исследован целый ряд жидкостей, молекулы которых могут существовать в двух или нескольких изомерных конфигурациях, разделенных не слишком высоким потенциальным барьером так, что возможны переходы из одной конфигурации в другую. Примерами таких жидкостей являются жидкие кристаллы (ЖК) и кремнийорганические вещества (КОС). Переход осуществляется путем вращения атомных групп вокруг одной или нескольких связей. Конфигурации молекул могут отличаться друг от друга энергией, энтропией, а также и удельным объемом вследствие различия в способе упаковки молекул разной формы. При использовании теории пока еще не учитывают изменений удельного объема, которые, впрочем, невелики, что подтверждается независимостью времени релаксации от давления [8, 9]. Основанием для предположения о том, что главным релаксационным механизмом в этих жидкостях является установление равновесия между поворотными изомерами, а не кнезеровские процессы, послужили аномально большие значения времен релаксации. Кнезеровские процессы в сложных

молекулах с богатым колебательным спектром не должны иметь такую низкую вероятность перехода, при которой релаксационная частота могла бы оказаться близкой к 1 МГц или даже ниже. Кроме того, значения релаксационной теплоемкости, найденные из опыта, не удавалось согласовать со значениями колебательных частот, в то время как они хорошо согласовались со спектроскопическими и другими данными об энергиях поворотных изомеров. Разность энергий поворотных изомеров определяется взаимодействием атомов и групп, не соединенных прямой химической связью. Разность энтропий может определяться, во-первых, наличием нескольких энергетических эквивалентных конфигураций и, во-вторых, различием в свободе внутримолекулярных движений у разных изомеров.

Для того, чтобы поворотно-изомерная релаксация наблюдалась в доступном исследованию диапазоне частот, необходимы следующие условия.

1. Между различными конфигурациями должно существовать значительное различие энергии (или удельного объема), иначе равновесное содержание поворотных изомеров не будет изменяться при прохождении звуковой волны.

2. Высота потенциального барьера должна быть не очень малой, в противном случае время релаксации τ и объемная вязкость η_v будут слишком малы.

Высота потенциального барьера не должна быть и очень большой, иначе частота релаксации может оказаться ниже доступного эксперименту диапазона частот. Для комнатной температуры высота барьера должна составлять $\Delta E = 20 \dots 40$ кДж/моль.

Разность энергий между равновесными конфигурациями должна быть не настолько большой, чтобы при температуре опыта один из изомеров полностью отсутствовал. Впрочем, следует заметить, что поглощение ультразвука очень чувствительно даже к малым концентрациям изомера с повышенной энергией. В работе [4] проведена оценка минимальной концентрации изомеров, которая может быть обнаружена акустическим методом. Эта величина составляет 1% или даже 0,5 %, что лежит далеко за пределами чувствительности других методов, например спектроскопического или диэлектрического. Оценки, приведенные в [5], следующие. Если содержание возбужденного компонента 1 %, то высота потенциального барьера составляет около 12 кДж/моль, время релаксации $\tau = 10^{-7}$ с (в этом случае релаксацию можно будет непосредственно наблюдать по частотной зависимости поглощения звука в области 0,5...5 МГц), а величина объемной вязкости составляет $\eta_v = 2 \text{ Па} \cdot \text{с}$. При частоте 0,5 МГц коэффициент поглощения составляет $\alpha/f^2 = 12 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$, что вполне измеримо современными методами. Если время релаксации меньше чем 10^{-7} с, то объемная вязкость будет меньше $\eta_v \sim \tau$, но частота, при которой начинается уменьшение величины α/f^2 , соответственно повысится, что облегчает наблюдение релаксации. Однако, если $\tau \leq 0,5 \cdot 10^{-9}$ с, т. е. релаксационная частота выше 300 МГц, то прямое наблюдение релаксации уже невозможно. При этом величина $\eta_v \lesssim 0,01 \text{ Па} \cdot \text{с}$ и влияние поворотно-изомерной релаксации окажется замаскированным другими

механизмами. Нижний предел доступной наблюдению разности энергий составляет примерно 3 кДж/моль, что соответствует относительной концентрации менее выгодного изомера около 25 %. К веществам, в которых встречалась поворотной-изомерная релаксация относятся: сложные эфиры карбоновых кислот, виниловые эфиры, непредельные альдегиды и кетоны, непредельные углеводороды с сопряженными связями, предельные углеводороды и их производные, производные циклогексана.

Все процессы, относящиеся к структурной релаксации, связаны с изменением объема и температуры в звуковой волне, т. е. проявляются в форме объемной вязкости. С аналогичными процессами связана и сдвиговая деформация жидкости, так как взаимное перемещение молекул при течении жидкости требует преодоления тех же сил межмолекулярного взаимодействия и энергетических барьеров, что и при перестройке структуры под действием объемной деформации. Вообще, микроскопические картины движения молекул в обоих случаях очень близки. Так, с точки зрения дырочной теории вязкое течение при сдвиге связано с перескоками молекул в дырки без захлопывания последних (дырки просто перемещаются в жидкости), а запаздывающая объемная деформация происходит за счет изменения числа дырок. Как в сдвиговом, так и в объемном процессах молекулы изменяют свои положения в решетке; поэтому в обоих процессах должны разрываться одни и те же связи, и значения энергии активации оказываются близкими. Такой процесс структурной перестройки занимает конечное время, и, соответственно, изменения объема смещены по фазе по отношению к изменениям давления, что

приводит к поглощению ультразвука. Существенным отличием является только то, что при сдвиге ориентация молекул может изменяться, а при объемной деформации роль этого изменения может быть небольшой.

Процесс структурной релаксации не может быть, по всей вероятности, описан одним временем релаксации, и даже, возможно, набором дискретных релаксационных механизмов. Должно существовать непрерывное распределение, вызванное множеством подобных, но не тождественных конфигураций [4, 5].

Структурная объемная вязкость существует во многих жидкостях различного типа (табл. 1.1, 1.2). Это могут быть жидкости с водородными связями, слабоассоциированные и неассоциированные жидкости, полимерные жидкости (м. в. от 280 до 4170), расплавленные соли (ионные жидкости) и расплавленные металлы. Почти во всех этих жидкостях (кроме расплавленных солей) величина $\eta_v/\eta_s \leq 3$. В расплавленных солях значение этой величины может достигать 27. Следует отметить такое вещество как сероуглерод. Оно интересно тем, что структурная релаксация проявляется при измерении коэффициента поглощения на очень высоких частотах, при которых подавляющая часть потерь, связанная с кнезеровскими процессами, уже отрелаксировала. При низких частотах термический вклад в объемную вязкость в 1000 раз больше, чем структурный. Что касается полимеров, то при изменении молекулярного веса от 2500 до 4170 отношение η_v/η_s заметно не изменяется. Следует отметить, что такие жидкости как полиизобутилен –

полимер с длинными цепями (м. в. ≈ 3000) и одноатомный расплавленный металл галлий, имеют $\eta_v \approx \eta_s$. Из этого следует, что независимо от типа жидкости сохраняется близкая связь между механизмами структурной и сдвиговой вязкостей.

Таблица 1.1. Сравнение объемной и сдвиговой вязкости для некоторых типов жидкостей [4].

Жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta_s, \text{Пз}$	η_v/η_s	Литература
Жидкости с водородными связями:				
1,2-бутандиол	-32,2	189,0	1,01	[10]
2-метил-2,4-пентандиол	-26,0	42,3	3,2	[10]
1,2,6-гексантириол	-10,5	720,0	0,87	[10]
глицерин	-14,0	616,0	1,03	[11]
1,2-пропандиол	-37,8	905,0	1,44	[10]
<i>n</i> -пропанол	-130	450,0	1,02	[12]
вода	15,0	0,011	2,81	[13]
метанол	2,0	0,0079	2,66	[13]
Слабо ассоциированные и неассоциированные жидкости:				
хлористый цинк	315,0	38,0	0,78	[14]
изобутилбромид	0,0	0,83	0,44	[15]
сероуглерод	-63,0		1,50	[16]
Полимерные жидкости:				
полиизобутилен (м. в. = 2520)	30,0	22,0	0,95	[17]
полиизобутилен (м. в. = 3350)	30,0	41,4	0,94	[17]
полиизобутилен (м. в. = 4170)	30,0	69,0	0,91	[17]
минеральное масло (MVI 170 м.в. = 280–290)	30,0	2,1	1,33	[18]
Расплавленные соли (ионные жидкости):				
азотнокислый литий	300,0	3,9	2,03	[19]
азотнокислый натрий	310,0	2,89	3,9	[19]
азотнокислое серебро	231,0	4,05	5,3	[19]
азотнокислый калий	340,0	2,86	9,15	[19]
хлористый кадмий	650,0	2,03	1,62	[19]
хлористый литий	705,3	1,26	26,6	[20]
хлористый натрий	888,0	1,15	20,8	[20]
хлористый калий	892,0	1,04	19,5	[20]
хлористый цезий	662,0	1,67	19,9	[20]
хлористое серебро	571,5	1,76	27,0	[20]
хлористый свинец	519,0	4,25	0,81	[20]

Таблица 1.2. Данные по поглощению в расплавленных металлах [4].

Металл	$t, ^\circ\text{C}$	α/f^2				$\eta_v, \text{сПз}$	η_v/η_s	Ошиб- ка, %	Лите- ратура
		наблю- даемое	терми- ческое	вязкое	струк- турное				
Висмут	305	9,3	5,3	0,96	3,0	7,0	4,2	± 13	[21]
Ртуть	25	6,2	4,3	0,98	0,9	1,9	1,2	19	[21]
Свинец	357	8,9	7,7	1,1	$\sim 0,1$	$< 0,9$	$< 0,4$	40	[22]
Калий	72	34,2	24,1	2,41	7,7	2,15	$< 2,0$	35	[22]
Натрий	103	12,1	8,6	1,2	2,3	1,7	2,5	30	[22]

Во всех исследованных до настоящего времени жидкостях при повышении температуры значения как η_v , так η_s уменьшаются и при этом имеют примерно одинаковую температурную зависимость, (таблица 1.3). Это показывает, что энthalпии активации сдвигового и структурного процессов большинства жидкостей близки по величине. Это справедливо для таких различных жидкостей, как жидкости с водородными связями, расплавленные металлы и нитраты. Для тех жидкостей, у которых $\eta_v/\eta_s < 4$, это отношение при изменении температуры от 60 до 180 $^\circ\text{C}$ изменяется примерно на 10%. Для расплавленных солей, у которых $\eta_v/\eta_s > 9$, это отношение изменяется несколько больше (до 35% при перепаде температур 100 $^\circ\text{C}$). По-видимому, чем больше отношение η_v/η_s , тем больше разница в температурных зависимостях η_v и η_s . Во всех расплавленных хлоридах η_v слабее зависит от температуры, чем η_s . Разность энергий активации изменяется от 3,2 кДж/моль для AgCl до 27,3 кДж/моль для LiCl. Объемная вязкость η_v расплавленных металлов ведет себя так же, как η_v воды, т.е. отношение η_v/η_s остается постоянным в измеренном диапазоне температур. Объемная вязкость в зависимости от

давления измерялась в воде и некоторых спиртах. Типичные данные таких измерений приведены в таблице 1.4. Во всех исследованных жидкостях, за исключением воды, η_v так же, как и η_s увеличивается с давлением. Это увеличение происходит за счет снижения подвижности молекул, так как при большей плотности молекулы становятся более плотно упакованными. Как правило, величина η_v несколько меньше зависит от давления чем η_s .

Таблица 1.3. Температурная зависимость η_v/η_s .

Жидкость	$t, ^\circ\text{C}$	η_v/η_s	Жидкость	$T, ^\circ\text{C}$	η_v/η_s
Вода [13, 23]	0	3,11	Этиленгликоль [13]	43	0,91
	20	2,8		24	0,92
	40	2,68		5,9	0,99
	60	2,72		-19,4	1,00
Азотнокислый литий [19]	262	1,80	Азотнокислый калий [19]	336	9,2
	287	1,93		350,5	8,8
	324	2,10		393	9,8
	379	1,97		439	11,5
Хлористый литий [19]	641	19,6	Хлористый калий [19]	803	24,4
	680	23,1		834	22,8
	705	26,6		892	20,2
Ртуть [21]	25	1,2	Висмут [21]	305	4,2
	128	1,4		370	4,6
	204	1,3		443	4,3

Таблица 1.4. Зависимость η_v/η_s от давления.

Жидкость	$p, \text{атм}$	η_v	η_v/η_s	Жидкость	$p, \text{атм}$	η_v	η_v/η_s
Вода [24]	1	2,15	2,68	Этиловый спирт [25]	1	1,42	1,4
	1000	2,02	2,33		1000	1,88	1,2
	2000	2,03	2,33		2000	2,18	0,95
Метиловый спирт [25]	1	0,84	1,62	<i>n</i> -бутиловый спирт [25]	1	2,43	1,08
	1000	1,0	1,31		1000	4,5	0,96
	2000	1,2	1,19		2000	6,8	0,85

Механизм поглощения звука, характерный для неассоциированных жидкостей (т. е термического типа, целиком обусловленный релаксацией

поворотной изомерии или колебательной релаксацией) в ассоциированных жидкостях не обнаружен. Это можно объяснить тем, что эффективность столкновений, переносящих энергию с внешних на внутренние степени свободы, зависит от межмолекулярного взаимодействия и, таким образом, в неассоциированных жидкостях слабость межмолекулярных связей приводит к сравнительно большим временам релаксации и большим колебательным потерям. Если верно, что именно молекулярная ассоциация ответственна за сильные связи между внутренними и внешними степенями свободы и, следовательно, за короткие времена релаксации в ассоциированных жидкостях, то можно ожидать, что при исследовании слабо ассоциированных, жидкостей будет обнаружено совместное существование ультразвуковых свойств, присущих ассоциированным и неассоциированным жидкостям. Кларк и Литовиц [26] рассмотрели этот вопрос при исследовании изобутилбромида.

В броморганических соединениях таких, как этилбромид, метилбромид и др., не существует сильной ассоциации. Межмолекулярные связи в них возникают за счет связей Н–Вг, которые значительно слабее, чем связи Н–ОН, действующие в спиртах. Однако, благодаря существованию этих связей, среднее время переноса энергии между поступательными и колебательными степенями свободы в бромидах должно быть меньше, чем в неассоциированных жидкостях, таких, как четыреххлористый углерод и бензол. Следовательно, можно ожидать, что поглощение, связанное с колебательной релаксацией в бромидах будет меньше, чем в четыреххлористом углероде и бензоле.

В [27] приведены данные по отношению η_v/η_s в ряде бромзамещенных углеводов при комнатной температуре, лежащем в интервале от 3 до 30, как и следовало ожидать для колебательной релаксации. На основании величины этого отношения и того, что при комнатной температуре производная $d\alpha/dT$ положительна, вначале предполагалось, что поглощение звука в этих соединениях обусловлено только термической релаксацией. В [26] показано, что это заключение справедливо только для комнатной температуры. Жидкий изобутилбромид, например, можно охладить до температур, при которых его вязкость имеет значения, типичные для ассоциированных жидкостей. При этих температурах жидкость обладает некоторыми свойствами, присущими ассоциированным жидкостям, такими, как релаксация объемной и сдвиговой вязкости. Изобутилбромид интересен также с точки зрения его молекулярной структуры. При вращении вокруг связи С—С группа CH_2Br может занимать любое из трех равновесных положений, два из которых имеют одинаковую энергию, а третье имеет энергию, отличную от первых двух. Следовательно, можно ожидать, что в дополнение к обсуждавшимся выше механизмам полное поглощение должно содержать вклад от механизма поворотной изомерии.

На рис. 1.3 приведена спектрограмма потерь, демонстрирующая роль отдельных вкладов. Здесь жирными линиями показаны максимальные значения потерь на длину волны $\alpha\lambda$ для четырех типов потерь; пунктирные линии представляют частотные зависимости поглощения на длину волны. Заметим,

что, хотя поглощение, обусловленное колебательным механизмом, на частотах выше 1000 МГц является самым большим, его вклад на частотах ниже 50 МГц очень мал. При температуре 0 °С и частоте 100 МГц этот вклад примерно равен вкладу поворотной изомерии, а при температуре –140 °С и той же частоте, он оказывается значительно меньшим, чем вклады структурного и сдвигового механизмов. При этой температуре потери, обусловленные структурным и сдвиговым механизмами, оказываются преобладающими в исследованном диапазоне частот.

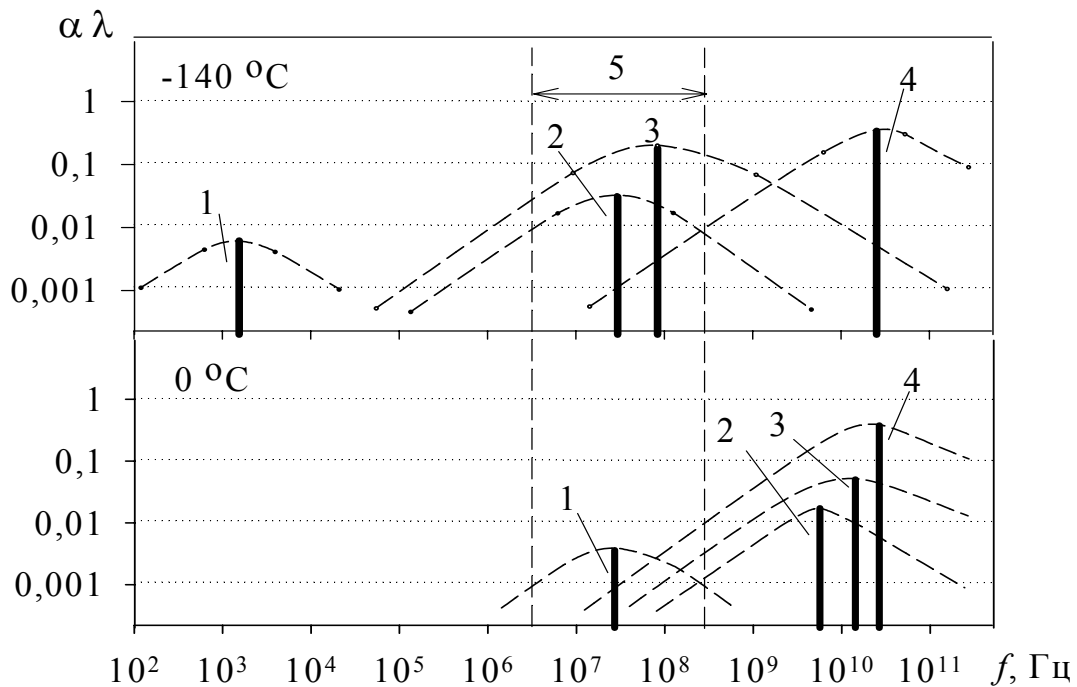


Рис. 1.3. Спектрограмма потерь на длину волны, обусловленных поворотной изомерией (1), колебательным (4), сдвиговым (3) и структурным (2) механизмами для изобутилбромида. Область ультразвуковых измерений (5).

Интересные результаты исследования скорости и коэффициента поглощения продольных звуковых волн в глицерине и его водных растворов, при температуре 10...50 °С и диапазоне частот 0,02...3000 МГц, представлены в [28].

Частотные зависимости величин α/f^2 и c представлены на рис. 1.4.

Как показал анализ, частотные зависимости величин c и α/f^2 для глицерина и его водных растворов в пределах погрешности описываются уравнениями:

$$\left(\frac{c_0}{c}\right)^2 = 1 - \sum_i \varepsilon_i \frac{(\omega\tau_i)^2}{1 + (\omega\tau_i)^2}, \quad i = 2, 3, \quad (1.24)$$

$$\frac{\alpha}{f^2} = \sum_i \frac{A_i}{1 + (\omega\tau_i)^2} + B, \quad i = 1, 2, 3, \quad (1.25)$$

где $\omega = 2\pi f$, ε_i и τ_i – релаксационная сила и время релаксации i -го процесса,

A_i и B – постоянные.

Согласно проведенным исследованиям в области низких частот (до 10 МГц) отсутствует дисперсия скорости звука и релаксационная сила $\varepsilon \sim 10^{-3}$ слабо зависит от температуры. Эти опытные факты, как правило, относятся к акустической релаксации, обусловленной процессом нарушения равновесия между различными конфигурациями поворотных изомеров молекул.

Для высокочастотных второй и третьей областей акустической релаксации наблюдается заметная дисперсия скорости звука: значения величин $\alpha_{эксн}/\alpha_{кл} \sim 1$ и уменьшаются, так же, как постоянные A_2 и A_3 , с увеличением температуры.

Кроме того, $B < (\alpha/f^2)_s$ и следовательно, в этом диапазоне частот релаксация объемной вязкости сопровождается релаксацией сдвиговой вязкости. Подобные зависимости характерны для структурной релаксации [28].

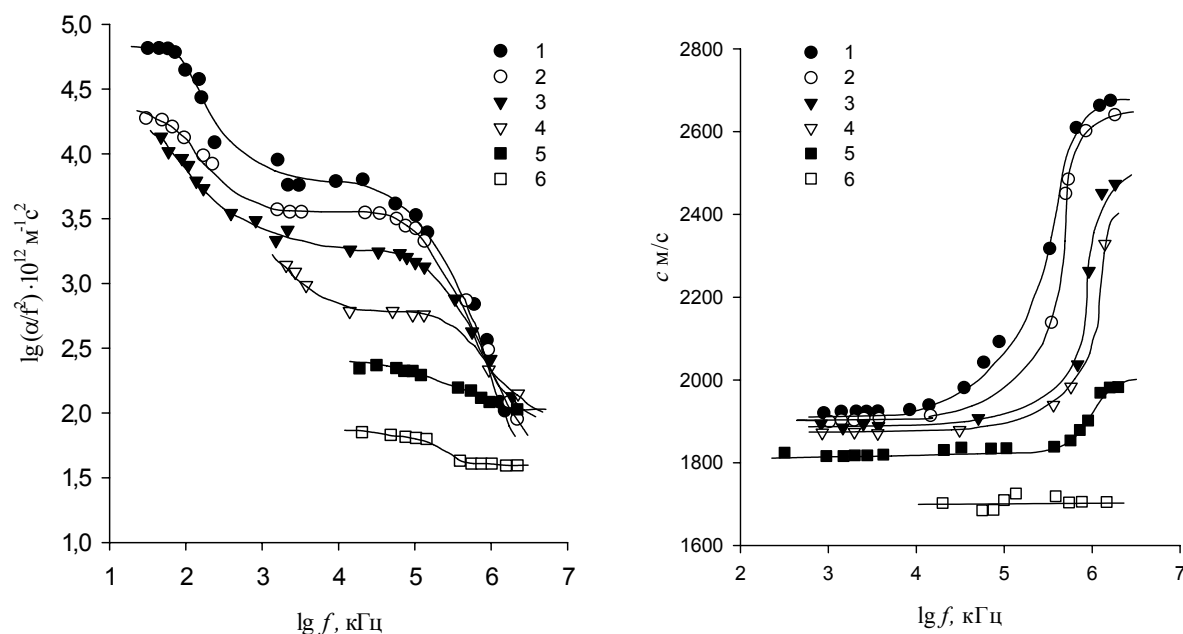


Рис. 1.4 Частотные зависимости коэффициента поглощения (а) и скорости (б) ультразвука в глицерине (1) и его водных растворах, при температуре 20 °С с концентрациями в %: 0,9 – (2); 0,7 – (3); 0,5 – (4); 0,3 – (5); 0,1 – (6).

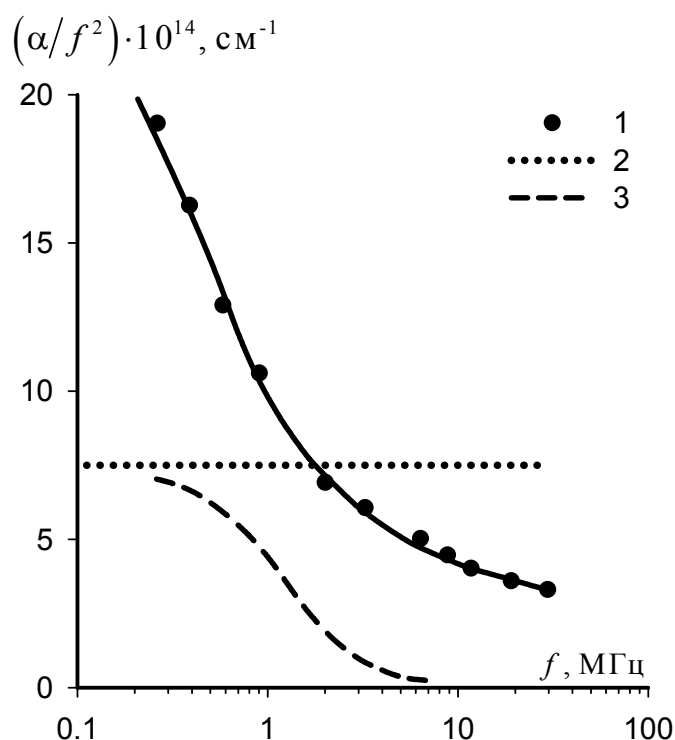


Рис. 1.5 Частотная зависимость экспериментальных значений α/f^2 для касторового масла при 20 °С (1) в сравнении со стоксовским значением коэффициентом поглощения $(\alpha/f^2)_s$ (2) и релаксационной кривой рассчитанной при $\tau = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{с}$. (3).

Релаксацию объемной и сдвиговой вязкостей наблюдали авторы работы [29] при исследовании распространения ультразвуковых волн в касторовом масле (Рис. 1.5).

Видно, что экспериментальная кривая α/f^2 имеет равномерный спад без ясно выраженных перегибов. Это позволяет сделать вывод о существовании спектра времен релаксаций. Кроме того, кривая (1) пересекает прямую (2) соответствующую стоксовскому коэффициенту поглощения. Это позволяет сделать вывод, что в исследуемом веществе в данном диапазоне частот происходит наложение большого числа релаксационных процессов с широким спектром релаксаций объемной и сдвиговой вязкостей. Поэтому, представляет интерес поиск и исследование веществ с такими релаксационными свойствами.

1.2 Релаксация вязкоупругих свойств анизотропных жидкостей

Течение мезофазы отличается от течения изотропной жидкости вследствие возникновения определенной пространственной ориентации молекул, зависящей от их геометрии, скорости течения, а также коэффициентов вязкости α_i мезофазы.

Поскольку ЖК одновременно может быть охарактеризован коэффициентом вязкости и некоторым модулем сдвига, его поведение в поле переменных механических деформаций можно описать с помощью вязкоупругих моделей, например, среды Максвелла, описывающей процесс релаксации напряжений. Время, в течение которого происходит затухание напряжений (время максвелловской релаксации), является основным параметром,

характеризующим реологическую среду.

Измерения сдвиговой вязкости статическими методами (падающий шарик, капиллярная и ротационная вискозиметрия) показали, что жидкокристаллические вещества не подчиняются закону Ньютона, так как их коэффициент сдвиговой вязкости зависит от скорости сдвига [2].

Исследования температурной зависимости коэффициента относительной вязкости в таких веществах как *n*-азоксианизол, МББА, ЭББА, анисалдазин, хлестерилацетат, холестерилпальмитат и холестерилстеарат *n*-*n*-гептилбензойной кислоты показывают скачкообразное повышение вязкости в области фазового перехода.

Температурная зависимость коэффициента сдвиговой вязкости этил-*n*-(4-метоксибензилиден-ди-амино) циннамата, приведенная на рис. 1.6, показывает прерывистое её изменение при переходах от одной жидкокристаллической фазы к другой.

Как показывает практика, для всех исследованных веществ в точке перехода НЖК–ИЖ наблюдается максимум вязкости. В изотропном состоянии при незначительном повышении температуры ($\sim 10 \dots 20$ К) величина вязкости уменьшается практически линейно. В жидкокристаллическом состоянии при понижении температуры значение коэффициента сдвиговой вязкости изменяется по более сложному закону [30].

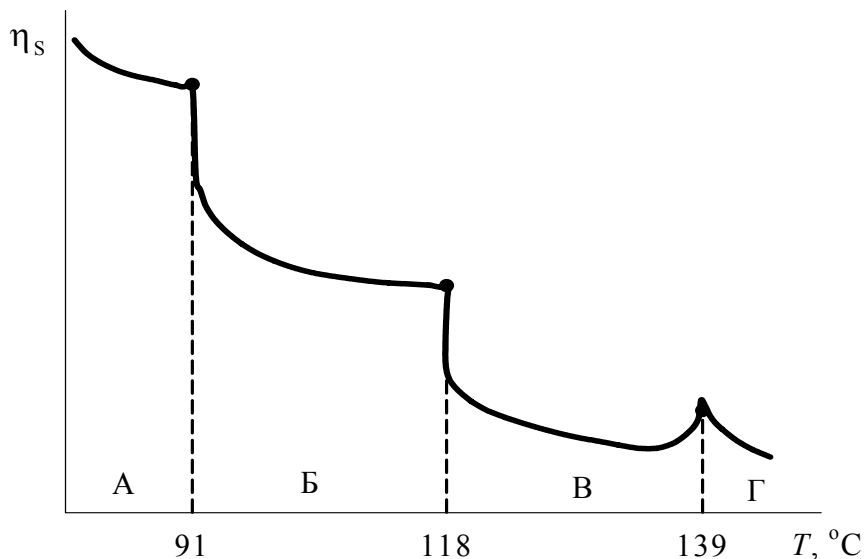


Рис. 1.6. Зависимость вязкости этил-*n*-(4-метоксибензилиден-ди-амино)циннамата от температуры: *A* - смектическая фаза I, *B* – смектическая фаза II, *B* – нематическая фаза, *Г* – изотропная фаза.

Скачкообразное изменение вязкости в области фазовых переходов внутри жидкокристаллической фазы вызывается нарушением молекулярной организации, которое в точках фазового перехода особенно велико. Аналогичные изменения имеют место в дисперсных системах (коллоидах).

В этой связи интересны исследования вязкоупругих свойств полимезоморфных веществ акустическими методами [31]. Результаты измерений скорости и поглощения продольных и сдвиговых волн в жидких кристаллах позволяют вычислить коэффициенты объемной или сдвиговой вязкости и коэффициенты упругости этих сред. Акустические параметры в области фазовых переходов показывают определенные аномалии, вызываемыми теми же причинами, с которыми мы встречаемся при измерении вязкости. Экспериментальные исследования показывают также, что в области фазовых переходов наблюдается изменение температурного коэффициента скорости звука. Плотность вещества во всем температурном интервале

изменяется очень мало. Поэтому аномальные изменения свойств мезофазы, по-видимому, обусловлены образованием молекулярных групп – роев, которые создают упругую гетерогенность вещества. Размеры роев, по-видимому, не сохраняются постоянными. При понижении температуры они увеличиваются, сохраняя дальний порядок в расположении осей молекул. Структурные изменения мезофазы обуславливают резкое изменение сжимаемости и, соответственно, скорости звука [2].

Возрастание величины вязкости в области фазовых переходов может быть связано с предпереходными флуктуациями параметра порядка. Возможна и другая интерпретация, основанная на применении кинетической теории тиксотропных систем [33, 45]. Эта теория предполагает связь

$$\lg \frac{(\eta_0 - \eta_{эфф})^2}{\eta_{эфф} - \eta_\infty} = a \lg \dot{\gamma} + \lg b(\eta_0 - \eta_\infty) \quad (1.26)$$

где η_0 и η_∞ – предельные значения ньютоновской вязкости при низких и высоких скоростях сдвига соответственно, a — коэффициент восприимчивости среды к разрушению при деформировании, b – равновесная постоянная между скоростями разрушения и структурообразования при установившемся процессе деформирования.

Реологическая кривая $\sigma = f(\dot{\gamma})$, где $\dot{\gamma}$ – скорость тиксотропной среды для установившегося режима, имеет два линейных и один нелинейный участок (рис. 1.7). Первый участок кривой соответствует низким скоростям сдвига, когда разрушаемые связи успевают полностью восстановиться (η_0). Второй,

начиная с $\sigma_{кр}$, соответствующего пределу сдвиговой прочности структуры, относится к неньютоновской вязкости $\eta_{эфф}$, которая определяет соотношение степеней разрушения и восстановления структуры. В третьем, где вновь отмечается линейное соотношение между σ и $\dot{\gamma}$, фиксируется вязкость полностью разрушенной структуры (η_{HM}). Возникновение тиксотропных структур связано с наличием частиц коллоидных размеров, представляющих собой кластеры (рои) молекул ЖК, и находящихся в интенсивном тепловом движении, обеспечивающем в результате соударения большое число сцеплений и развитие пространственной структуры. Для разрушения структуры характерно неполное восстановление связей до их равновесного значения вследствие уменьшения под влиянием напряжения σ времени «оседлой жизни» τ' коллоидной частицы [34]

$$\tau' = \frac{\tau_0}{(k_B T / d\sigma) \text{sh}(d\sigma / k_B T)}, \quad (1.27)$$

где τ_0 время «оседлой жизни» при отсутствии деформации, d - величина, по порядку равная объему, приходящемуся на одну дисперсную частицу, k_B - постоянная Больцмана. Для предельно разрушенной структуры механизм течения аналогичен механизму течения неструктурированных систем. Вязкость η_{HM} определяется в основном вязкостью жидкой среды, а не силами сцепления между частицами коллоидной системы. Ее величина характеризуется временем «оседлой жизни» молекул, размеры которых намного меньше размеров коллоидных частиц. Вследствие этого при переходе от одного механизма

течения к другому параметр $d\sigma/k_B T$ в формуле (1.27) резко уменьшается, что обеспечивает выход реологической кривой при больших градиентах скорости сдвига (рис. 1.7) вновь на ньютоновский режим, но с вязкостью η_{HM} , на много порядков меньшей начальной вязкости η_0 .

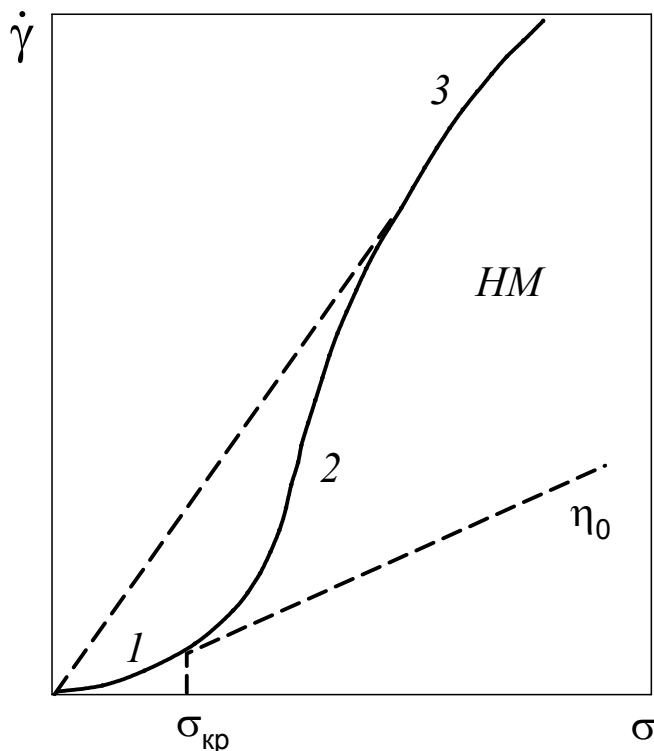


Рис. 1.7. Реологическая кривая дисперсной тиксотропной системы

Существенно отметить полную аналогию явлений, наблюдаемых при стационарных режимах непрерывного деформирования и полученных при периодическом деформировании тиксотропных сред. В отдельных случаях для полимерных материалов значения эффективной вязкости $\eta_{эфф}$ с достаточной степенью точности совпадают с значениями комплексной вязкости η^* , определяемой в условиях малых амплитуд колебаний при $\dot{\gamma} = \omega$ [35]. Наличие тесной корреляции $\eta_{эфф}$ с η^* в этих условиях найдено также для

холестерических мезофаз [37].

Результаты измерений эффективной вязкости $\eta_{\text{эфф}}$ в зависимости от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и комплексной динамической вязкости η^* от ω для холестерилмиристата приведены на рис. 1.8 [38].

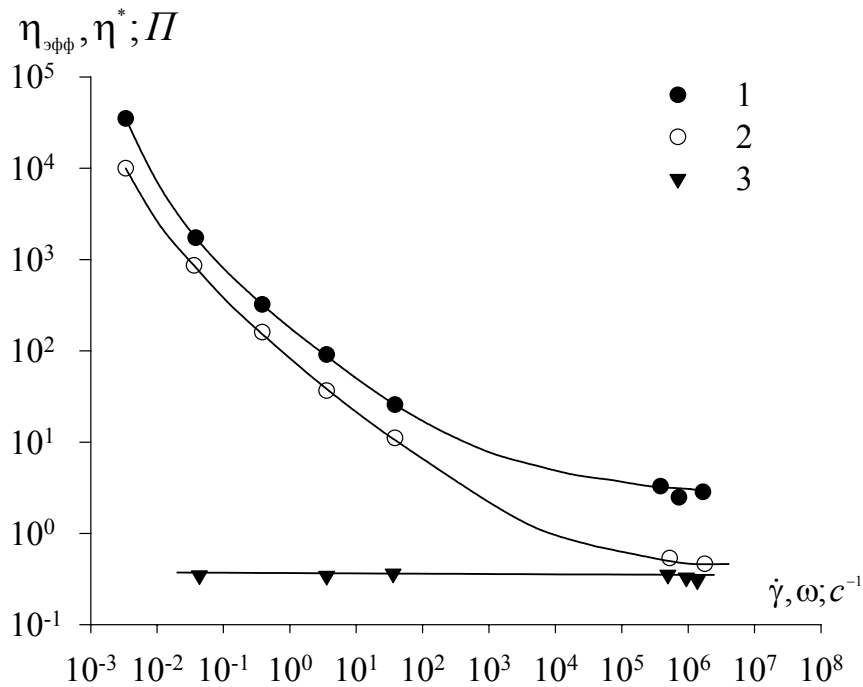


Рис. 1.8 Зависимость эффективной вязкости $\eta_{\text{эфф}}$ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и комплексной динамической вязкости η^* от частоты ω в холестерилмиристате при температурах 65 (1), 84 (2), 90 (3) °С.

Приведены данные для изотропной жидкости (90 °С), холестерического перехода (84 °С) и смектического состояния (65 °С). Сопоставление $\eta_{\text{эфф}}$ и η^* позволяет прийти к выводу, что в эксперименте достигнуты предельные (наименьшие) значения вязкости холестерической и смектической мезофаз, соответствующие второй ньютоновской ветви реологической кривой. Поскольку вязкость мезофаз соответствует вязкости полностью разрушенной структуры, релаксационный спектр мезофаз со стороны его низкочастотной

части отсутствует.

Зависимость эффективной вязкости холестерилмиристата от температуры при различных скоростях сдвига дана на рис. 1.9. Сплошная кривая относится к измерениям динамической вязкости η_1 в диапазоне 70...200 кГц. Как видно, в широких пределах изменения скорости сдвига значение энергии активации смектической фазы, оцениваемой по углу наклона кривой температурной зависимости вязкости, для различных скоростей сдвига, в пределах 10%, постоянно. Поэтому главный вклад в изменение вязкости мезофаз определяется временем «оседлой жизни» τ и размерами частиц d , что подтверждает дисперсный характер структуры ХЖК. Деформирование вызывает разрушение структуры и приводит к изменению размеров надмолекулярных образований, уменьшению времени «оседлой жизни».

В [39] приведен сравнительный анализ методов измерения коэффициента сдвиговой вязкости. Показано, что значение коэффициента сдвиговой вязкости полученное капиллярным методом зависит от радиуса капилляра (рис. 1.10).

При этом при одной и той же скорости сдвига значение коэффициента сдвиговой вязкости в капилляре меньшего радиуса на 10 % выше, чем в капилляре большего радиуса. Аналогичный эффект наблюдается, если изменять скорость сдвига, не изменяя радиус капилляра. Кроме того, значения коэффициента сдвиговой вязкости, полученные методом падающего шарика оказываются несколько ниже, значений полученных капиллярным методом (рис. 1.10).

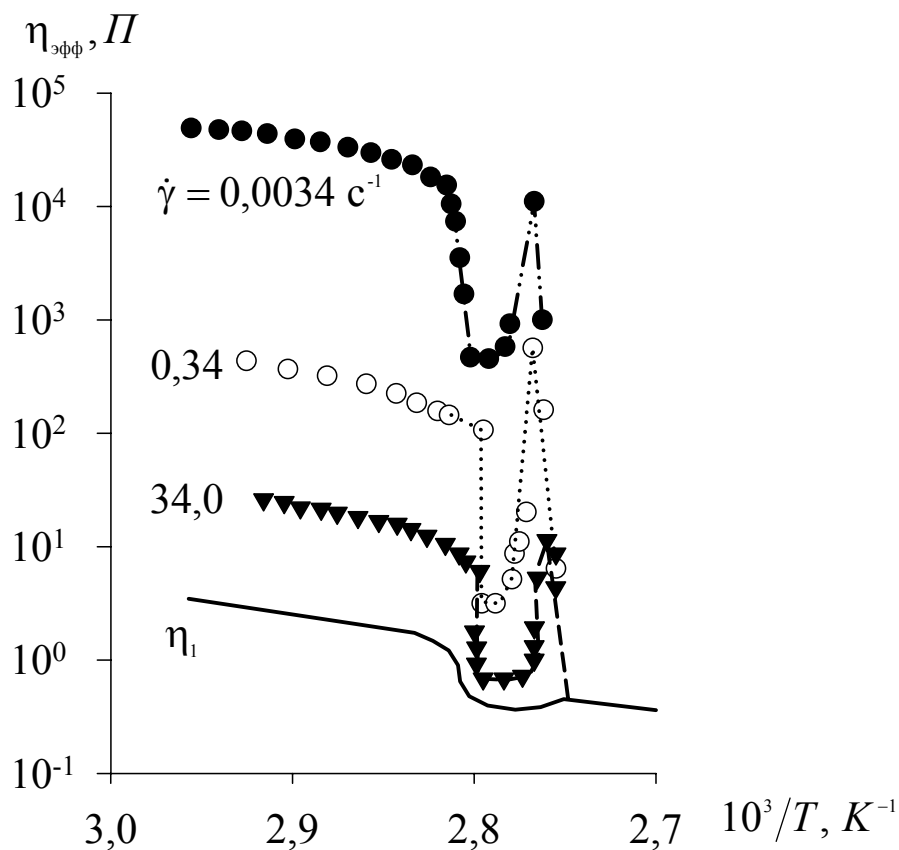


Рис. 1.9 Зависимость эффективной вязкости холестерилмиристата от температуры для различных значений скорости сдвига $\dot{\gamma}$; η_1 – динамическая вязкость.

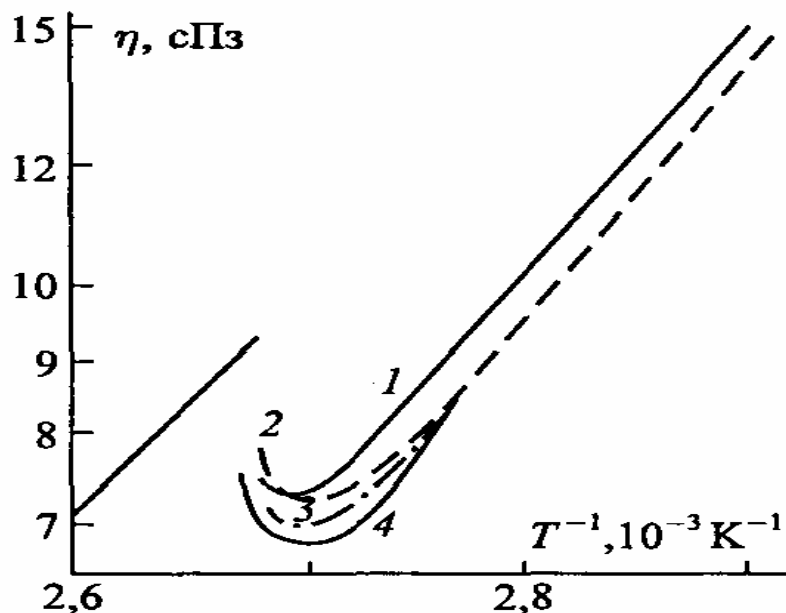


Рис. 1.10 Величина вязкости гексилоксибензилиденаминобензонитрила (ГБАБ), измеряемой в капиллярах с внутренним радиусом 175 мкм (1), 335 мкм (2), 452 мкм (3) и методом падающего шарика (4) при средней величине зазора между шариком и стенкой трубки 1400 мкм

При исследованиях нематической фазы МББА методами, основанными на измерения импеданса, наблюдалась частотная зависимость динамической вязкости η_1 и модуля сдвига G' для частот ниже 5 МГц. Динамические вязкости ЖК с тремя ориентациями постоянны в исследуемом диапазоне частот. Однако динамический модуль сдвига, начиная с более низких частот, возрастает и стремится с увеличением частоты к постоянному значению. Зависимости вязкости от температуры для МББА приведены на рис. 1.11.

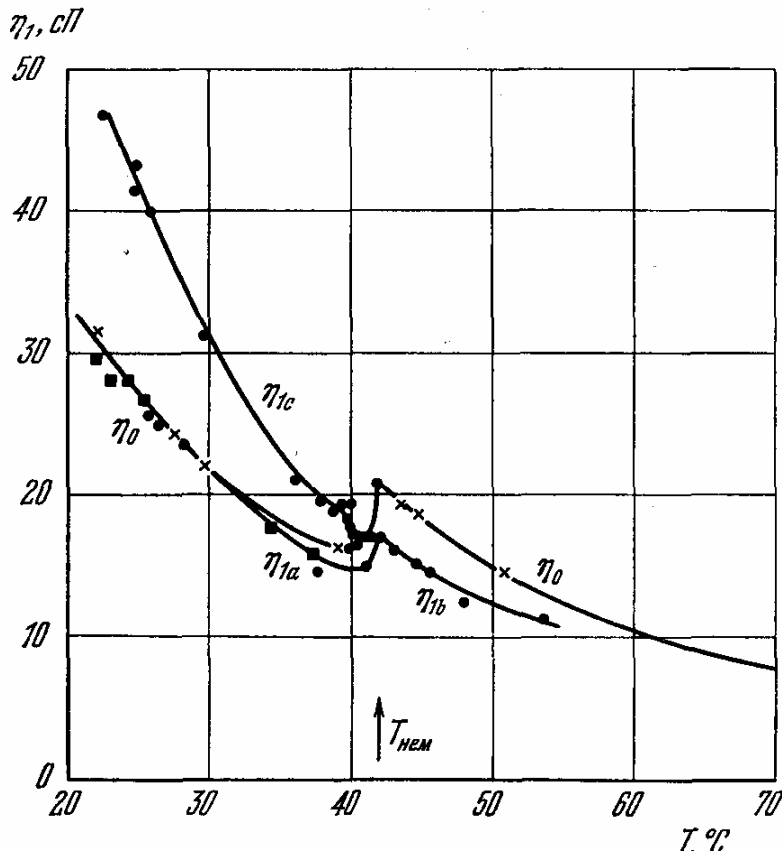


Рис. 1.11 Коэффициенты вязкости для МББА: η_0 – капиллярный метод, η_{1a} , η_{1b} , η_{1c} при $f=14,7$ МГц.

Как видно, динамическая вязкость η_1 , когда директор параллелен смещению колеблющейся пластинки, совпадает по величине с вязкостью нематической фазы, измеренной капиллярным вискозиметром. Следовательно, мезофаза

МББА не обладает вязкоупругими свойствами ниже 100 МГц [40]. Кроме того, динамическая вязкость изотропного расплава η_{01} не совпадает со статической вязкостью η_0 , хотя значения η_{01} не зависят от частоты. Совокупность этих фактов для η_1 и G' не может быть интерпретирована на основе релаксационной теории с одним временем релаксации.

Измерения скорости распространения и коэффициента поглощения ультразвуковых волн, проведенные в неориентированных образцах, и направлены в сторону изучения явлений вблизи критической точки. Экспериментальные исследования показали, что физические свойства жидких кристаллов проявляют резко выраженную анизотропию величины скорости и поглощения, связанную с упорядочением длинных молекулярных осей. Акустические методы особенно эффективны в тех случаях, когда теплота перехода мала.

Распространение продольных волн малой амплитуды описывается при помощи волнового уравнения и уравнения адиабатического состояния. В интервале частот 1...15 МГц при плотности энергии 1 мВт/см² амплитуды давления и температуры (приблизительно 0,03 атм. и $2 \cdot 10^{-3}$ °С соответственно) малы по сравнению с внутренними условиями в среде. При фазовой скорости $c=1200$ м/с на частоте $f=2$ МГц длина волны значительно больше среднего размера упорядоченной области в нематической фазе в отсутствие внешнего ориентирующего поля.

Упругая объемная волна, введенная в среду, вызывает в ней сдвиги и повороты,

что приводит к новому размещению молекул, нарушающему начальную ориентацию осей молекул. Эта переориентация молекул происходит не мгновенно, а носит релаксационный характер. Время установления нового равновесного состояния контролирует диффузионный процесс. Эффект переориентации из-за трения сопровождается диссипацией энергии звука. Затухание продольной волны обусловлено объемной η_v , сдвиговой η_s и вращательной γ_1 вязкостью, теплопроводностью и рассеянием звука на ряях. Роль каждого из этих факторов в энергии звуковой волны зависит от структуры вещества и характера молекулярных сил. Откликом среды на действие волны являются кривые зависимости скорости распространения и поглощения звука от частоты, температуры и т. п., отображающие взаимодействие волн с веществом. Структура объекта, степень его молекулярной упорядоченности и симметрия влияют на вид спектральных кривых. Главными являются частотная и температурная зависимости поглощения и скорости звука.

Исследованы акустические свойства веществ, способных находиться в жидкокристаллическом состоянии и обладающих различными типами переходов. Обобщение полученных данных позволяет указать характерные особенности изменения акустических свойств этих веществ. В диапазоне ультразвуковых частот для всех веществ, обладающих нематической фазой, в области перехода ИЖ–НЖК коэффициент поглощения принимает максимальное, а скорость – минимальное значение, тогда как вдали от температуры перехода в нематической фазе как поглощение, так и скорость

изменяются с температурой лишь незначительно.

Механизм аномального поглощения и дисперсии скорости звука вблизи перехода ИЖ–НЖК заключается в том, что изменение давления в звуковой волне вызывает изменение характера флуктуации параметра порядка. Это изменение характера флуктуации отстает по фазе от измерения звукового давления. Отставание приводит к аномальному поглощению и дисперсии скорости звука.

В области перехода ИЖ–ХЖК характер изменения поглощения подобен поведению поглощения при переходе ИЖ–НЖК. В ряде веществ аномалии в поведении поглощения в области перехода НЖК–СЖК не наблюдались, тогда как в других они отчетливо выражены. Аномалия поглощения и скорости обнаружена и в области перехода ХЖК–СЖК. При полимезоморфных превращениях смектической модификации в этиловом эфире анизальминокоричной кислоты обнаружены аномалии в области перехода между различными смектическими фазами.

Имеющиеся в литературе сведения о скорости и поглощении ультразвука в полимезоморфных жидких кристаллах с несколькими фазовыми переходами в диапазоне 2...15 МГц систематизированы в монографии [30]. Измерения с веществами одного гомологического ряда (*n*-*n*-гептилоксибензойная и *n*-*n*-октилоксибензойная кислоты), которые образуют мезофазы в достаточно широких температурных интервалах, показали, что максимум поглощения и минимум скорости наблюдаются как в области перехода изотропная

жидкость—мезофаза, так и в области перехода между различными мезофазами. На рис. 1.12 представлены результаты измерения поглощения и скорости для *n*-н-гептилоксибензойной кислоты на частоте 2,2 МГц (соответственно кривые 1 и 2).

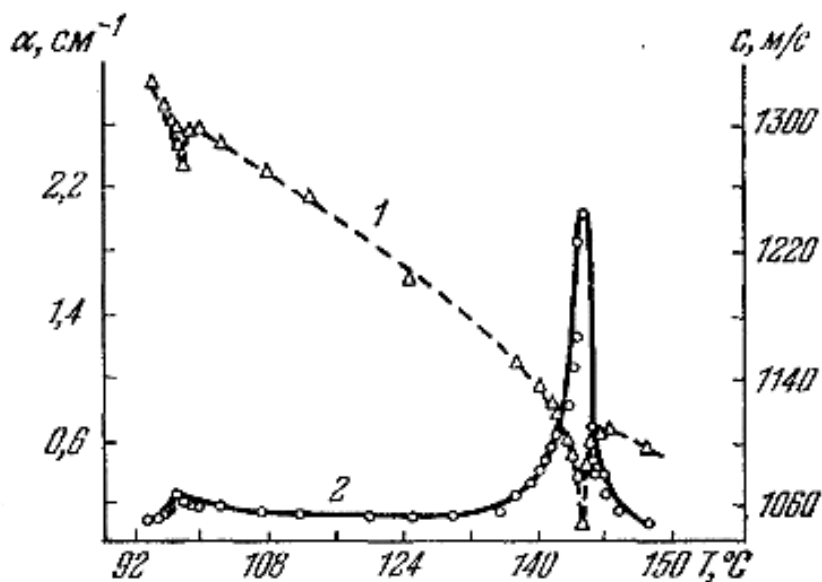


Рис. 1.12 Скорость и поглощение ультразвука в *n*-н-гептилоксибензойной кислоте.

Различные значения скорости и поглощения при одинаковой качественной зависимости, полученные для двух соседних членов ряда, по-видимому, обусловлены различием числа атомов углерода в алкильных заместителях молекул, что сказывается на степени молекулярного взаимодействия и, соответственно, на общих физических свойствах вещества. Отмеченные закономерности сохраняются для веществ с тремя фазовыми переходами, причем аномальный ход кривых поглощения и скорости обнаруживается для каждого из фазовых переходов, что указывает на наличие предпереходных состояний в каждом из них. Исследования, проводившиеся на веществах гомологического ряда диалкоксибензола (нематическая фаза), также показали,

что область перехода ИЖ–НЖК для всех гомологов характеризуется резким увеличением поглощения ультразвука.

Минимум скорости в области температуры просветления можно качественно объяснить, если учесть увеличение удельной теплоемкости в момент приближения к фазовому переходу. Если плотность свободной энергии выразить как сумму двух частей:

$$F = F_i + F(T - T_{кр}), \quad (1.28)$$

где F_i – плотность свободной энергии в изотропной фазе и F_0 – вклад упорядочения, зависящий от $(T - T_{кр})$, $T_{кр}$ – критическая температура перегрева вещества, то, пренебрегая для простоты различием между адиабатической и изотермической скоростью, можно получить приближенно

$$c^2 = \frac{\rho \partial^2 F_i}{\partial p^2} + \rho \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \left(\frac{\partial T_{кр}}{\partial p} \right)^2 = c_i^2 - \frac{\rho C}{T} \frac{\partial T_{кр}}{\partial p}, \quad (1.29)$$

где c_i – скорость звука в изотропной фазе и C – удельная теплоемкость [41].

Причины аномального поведения поглощения ультразвука, наблюдаемого почти для всех типов фазовых переходов, в общих чертах в определенной мере ясны. В рамках классической теории аномальное увеличение поглощения в нематической фазе объяснения не имеет. Большинство авторов сходятся во мнении, что поглощение ультразвука при переходе ИЖ–НЖК определяется процессом структурной релаксации, связанной с наличием ориентированных молекулярных комплексов. Взаимное расположение и ориентация молекул в звуковом поле могут измениться, если волна обладает энергией, достаточной

для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия. При этом может наблюдаться релаксация как объемной, так и сдвиговой вязкости. В работе [42] сделаны более определенные предположения о природе релаксационного процесса: при прохождении волны комплексы, состоящие из ориентированных молекул, переориентируются. В области более высоких частот возможно также рассеяние ультразвука на этих комплексах, причем характер потерь в этом процессе определяется длиной волны λ и диаметром комплекса [43].

Рассмотренные на примере перехода ИЖ–НЖК механизмы аномального поглощения ультразвука можно считать общими для всех перечисленных типов переходов. Однако в соответствии с типом и температурой изменяется роль каждого из этих механизмов. Даже в нематической области при низких температурах, где значительно увеличивается сдвиговая вязкость, возрастает роль классического поглощения, а рассеяние на комплексах оказывается пренебрежимо малым в результате роста размеров групп ориентированных молекул. Однако и при низких температурах роль релаксационного механизма поглощения является определяющей. Напротив, в смектическом состоянии, где вязкость превышает вязкость в нематическом состоянии, во всем обследованном в настоящее время диапазоне частот поглощение обусловлено сдвиговой вязкостью среды. Учет релаксации сдвиговой вязкости в этих условиях приводит к величинам поглощения звука, весьма близким к экспериментальным. В области перехода ИЖ–ХЖК аномальное поглощение также связывают с релаксационным процессом. В случае холестерического кристалла говорят о релаксации шага,

характерной для этого типа веществ винтообразной структуры [2].

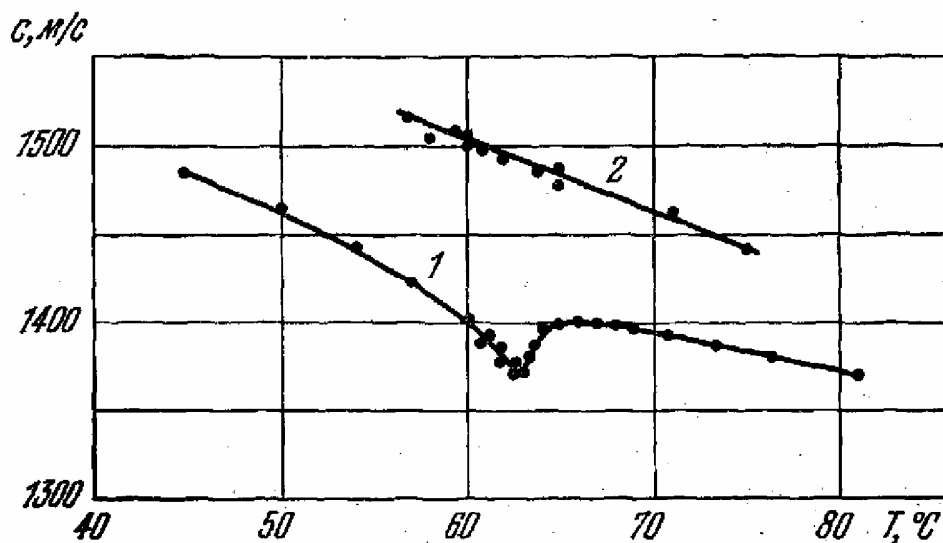


Рис. 1.13 Температурная зависимость скорости ультразвука смеси МББА и ЭББА: $f = 2,7 \cdot 10^6$ Гц (1), $5 \cdot 10^9$ Гц (2).

Аномальное поведение скорости ультразвука в мезоморфной фазе в области фазового перехода также пытались объяснить с позиций молекулярно-статистической теории на основе гипотезы о взаимодействии ультразвука с флуктуациями упорядоченной фазы. Это взаимодействие оказывается существенным для частот, меньших $1/(2\pi\tau)$, где τ – время релаксации объемной вязкости. Рост флуктуации по мере приближения к температуре фазового перехода и вызывает наблюдаемую аномалию скорости. При гиперзвуке эти флуктуации, по-видимому, не существенны и, соответственно, скорость гиперзвука имеет регулярный ход [44]. На рис. 1.13 представлены кривые 1 и 2 температурной зависимости скорости ультразвука при $f = 2,7$ МГц и гиперзвука при $f = 5 \cdot 10^9$ Гц в смеси жидких кристаллов МББА и ЭББА. Кривая 1 имеет характерный ход с минимумом в точке перехода ($T = 63,3^\circ\text{C}$); скорость гиперзвука с понижением температуры вплоть до

$T = 56,9$ °C растет по линейному закону. Аналогичные изменения скорости гиперзвука ($f = 1$ ГГц) отмечены для монокристаллических слоев трех холестерических фаз: изменение фазовой скорости составляло 6 м/с на 1 °C, и в точке фазового перехода кривая сохраняла регулярный ход

Импульсным методом на частотах 15...150 МГц измерены скорость и поглощение в МБА. Время релаксации и его изменение с температурой вычислялись для нематической и изотропной фаз. Кривые поглощения в нематической фазе рис. 1.14, построенные в соответствии с уравнением релаксационного процесса с одним временем релаксации f_r :

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + (f/f_r)^2} + B \quad (1.30)$$

когда величина дисперсии скорости мала, находятся в хорошем согласии с опытом.

Результаты измерений поглощения в изотропной фазе даны на рис. 1.15. Изменения $\lg(f_r/T)$ в зависимости от $1/T$ приведены на рис. 1.16. Полученные результаты соответствуют энтальпии активации $\Delta H = 27,9$ кДж/моль. В нематической фазе частота релаксации не зависит от температуры и при переходе ИЖ–НЖК проходит минимум, что сопровождается значительным увеличением дисперсии (рис. 1.17) [2].

В диапазоне 2...155 МГц изучены частотная и температурная зависимости затухания неориентированной молярной смеси *n*-метокси-*n'*-*n*-бутилазоксibenзена и *n*-метокси-*n'*-метилазоксibenзена с интервалом существования нематической фазы 5...75 °C и *n*-*n'*-*n*-дигексилазоксibenзена, проявляющего нематическую фазу при нагревании от 22 до 54°C, а при охлаждении до 17 °C – смектическую А-фазу.

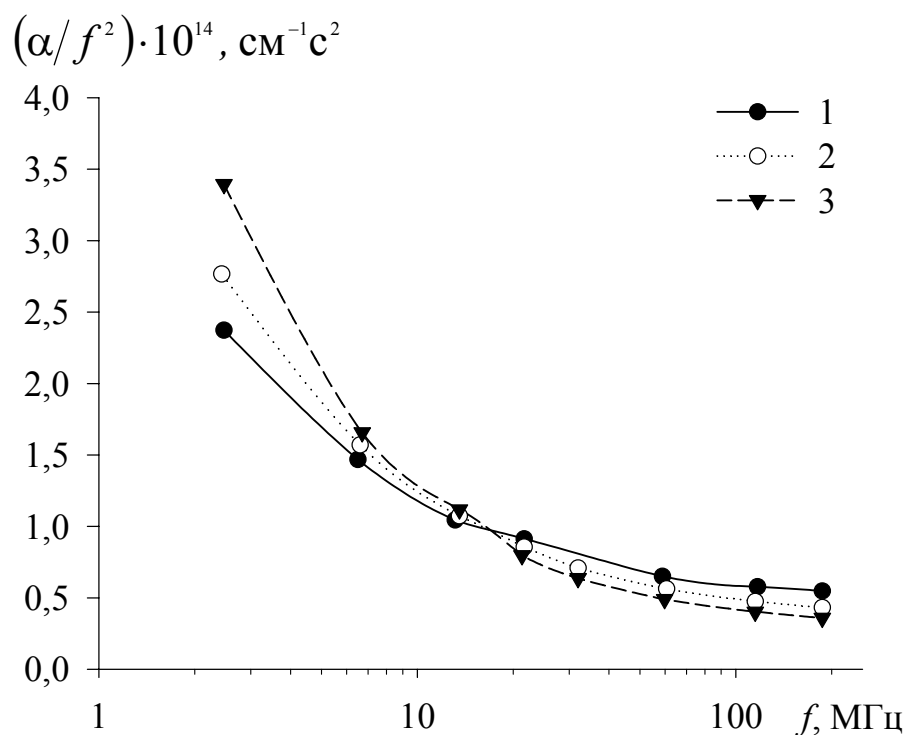


Рис. 1.14 Частотная зависимость коэффициента поглощения ультразвука в нематической фазе МББА в функции частоты при различных температурах: $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1); $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2); $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3).

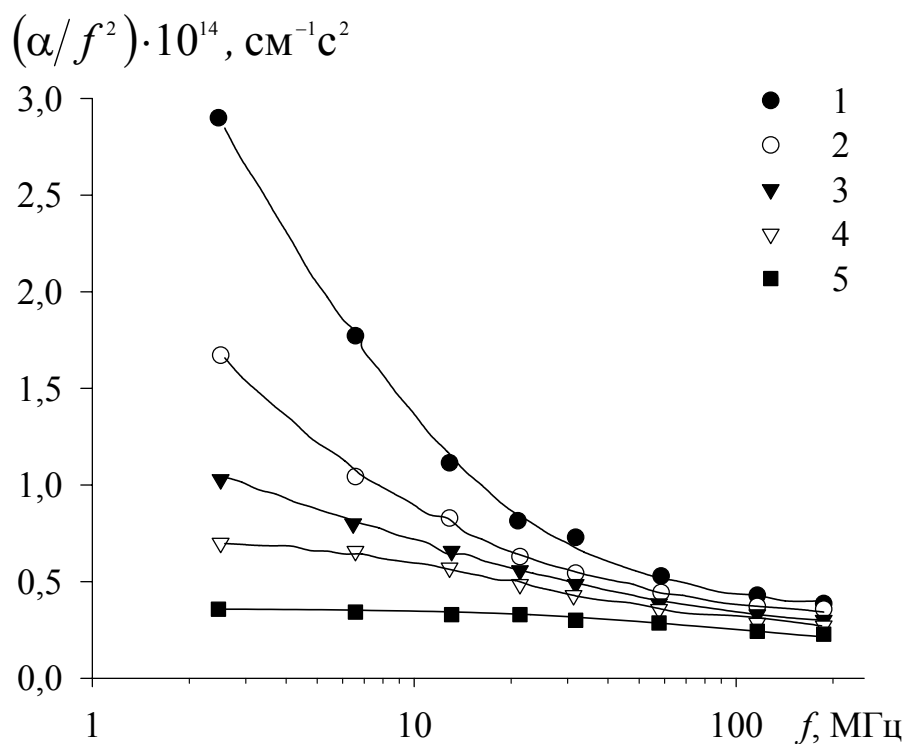


Рис. 1.15 Частотная зависимость коэффициента поглощения ультразвука в изотропной фазе МББА: $T=41\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1); $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2); $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3); $59\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4); $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5).

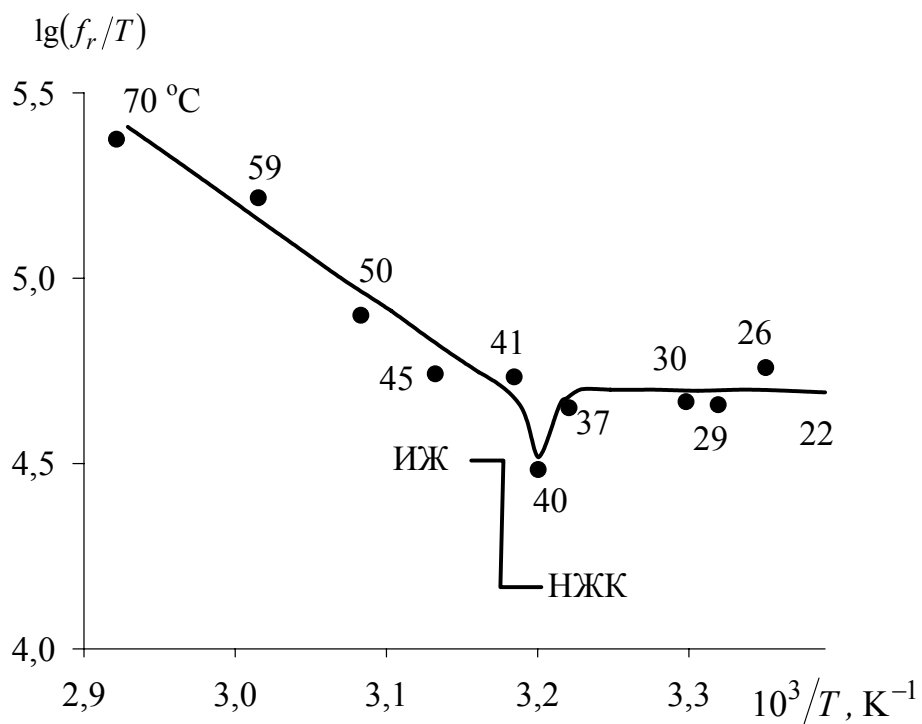


Рис. 1.16 Зависимость $\lg(f_r/T)$ от температуры для МББА.

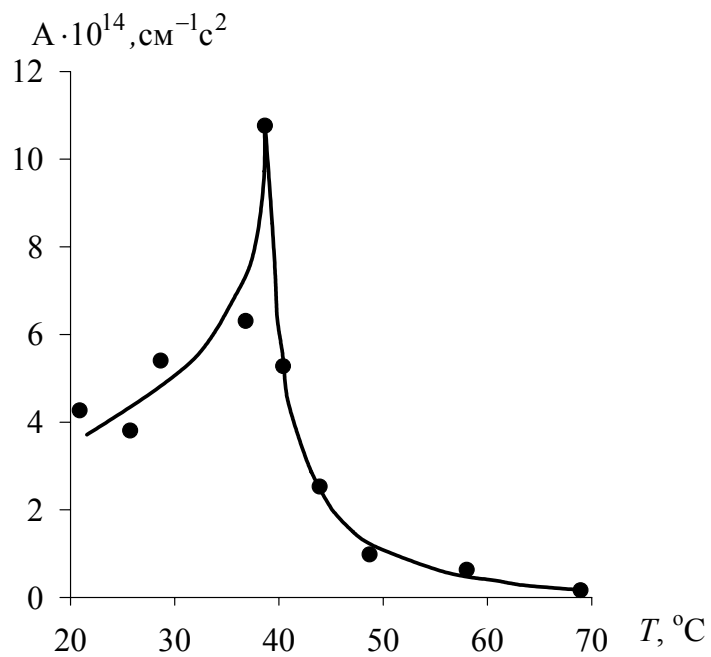


Рис. 1.17. Зависимость параметра A от температуры в области фазового перехода МББА.

Обнаружено, что ультразвуковая релаксация при температуре ниже температуры перехода ИЖ–НЖК обусловлена вращательной изомерией концевых групп жидкокристаллической структуры. Сравнение данных с температурной зависимостью частоты релаксации показало, что величины энтальпии близки к значениям, свойственным парафинам, тогда как различие в энтропии весьма велико .

Механизм диссипации энергии упругой волны в нематической фазе связывается также с зависимостью удельного объема от степени ориентационной упорядоченности молекул. В результате величина объема определяется флуктуациями параметра порядка. Давление в звуковой волне изменяет характер этих флуктуаций. Поскольку радиус и время корреляции растут по мере приближения к точке фазового перехода, изменение флуктуации происходит с запаздыванием относительно звукового давления, что и приводит к аномальному поглощению и дисперсии звука.

Теоретическое рассмотрение показывает, что в изотропной фазе аномальное поглощение и дисперсия скорости звука обусловлены флуктуациями параметра порядка, а в нематической фазе релаксацией параметра порядка в звуковой волне. Следует отметить, что согласие экспериментальных и теоретических работ пока достигается введением «свободных» параметров [2].

1.3 Постановка задачи, выбор объектов и метода исследования

Теоретические и экспериментальные исследования жидкостей свидетельствуют о релаксационной природе вязкоупругих свойств этого класса веществ. Имеющиеся в настоящее время результаты акустических исследований указывают на то, что в большинстве изотропных жидкостей с большим значением коэффициента сдвиговой вязкости возможны релаксационные процессы связанные с релаксацией как вязких так и упругих свойств. При этом релаксация вязких свойств может проявляться в виде релаксации объемной и сдвиговой вязкостей, которая имеет место в случае структурной релаксации.

В НЖК вблизи температуры просветления к процессу структурной релаксации добавляется процесс релаксации гетерофазных флуктуаций, который проявляется в виде релаксации объемной вязкости, с характерной частотой релаксации не более 10 МГц. Частота релаксации сдвиговой вязкости в НЖК лежит в области гигагерцовых частот. Кроме того, в НЖК характерные времена релаксации как вязких так и упругих свойств, в окрестности температуры просветления, практически равны. Следовательно, равны и критические показатели, рассчитанные из анализа соответствующих температурных зависимостей.

Таким образом, в рамках данной работы была поставлена задача:

1. Исследовать релаксационные процессы вязких и упругих свойств как анизотропных, так и изотропных жидкостей.
2. Исследовать изменения релаксационных свойств в нематической фазе и в

окрестности температуры просветления.

3. Установить и описать изменение релаксационных свойств при переходе от анизотропного состояния к изотропному.

4. Показать, что в случае структурной релаксации механизмы релаксации объемной и сдвиговой вязкостей имеют одинаковую природу.

5. Установить связь релаксационных свойств исследуемых жидкостей с вязкими и упругими свойствами.

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 – нематических 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. Акустические свойства смесей НЖК с разной полярностью не изучены, хотя такие материалы активно используются в современных средствах отображения информации.

НЖК при этом играет двойную роль. С одной стороны, он выступает как объект исследования, обладающий и изотропной, и анизотропной фазами. С другой стороны, он является контрольной жидкостью, в которой времена релаксации как вязких, так и упругих свойств в области фазового перехода, обусловлены одним и тем же механизмом, - релаксацией гетерофазных флуктуаций. Поэтому совпадение значений времен релаксации полученных в результате обработки экспериментальных данных по скорости и коэффициенту поглощения ультразвука, является подтверждением правильности выбранной методики измерений.

Выбор кремнийорганических соединений (КОС) обусловлен изученностью акустических свойств производных силоксана, имеющих множество молекулярных конформаций вследствие свободного вращения SiO связей, а также возможностью исследования влияния силоксановой цепочки и заместителей при атоме кремния на поглощение ультразвука КОС и его скорость. Кроме того, молекулярная масса ЭОС сопоставима с массой полимеров, приведенных в таблице 1.1. Поэтому механизм релаксации в этих веществах можно сопоставлять с данными приведенными в соответствующих разделах обзора.

Глава 2 Экспериментальная техника и методика исследований

2.1 Блок–схема экспериментальной установки

Для исследования частотной зависимости скорости и коэффициента поглощения в настоящее время широко применяется импульсный метод, основная идея которого заключается в том, что из непрерывных синусоидальных колебаний формируется сигнал прямоугольной формы. Именно такой сигнал используется для исследования акустических параметров жидкостей.

Установка для исследования акустических свойств жидкостей должна обеспечивать возможность исследования этих свойств в диапазоне частот, ширина которого занимает не менее одной декады. В установке необходимо обеспечить следующие функции: возможность регулировки и контроля частоты возбуждающих колебаний, а также длительности, скважности и амплитуды радиоимпульсов; согласованность фаз модулирующих и модулируемых колебаний; возможность контроля амплитуды радиоимпульсов на входе приемного устройства. Кроме того, в установке должна быть предусмотрена возможность быстрого переключения установки из режима измерения скорости ультразвука в режим измерения коэффициента поглощения ультразвука и обратно.

Эти требования реализованы в следующей конструкции. Установка позволяет проводить измерения скорости и коэффициента поглощения ультразвука в частотных диапазонах от 3 до 27 МГц и от 30 до 63 МГц. Блок–

схема установки работающей в режиме от 3 до 27 МГц представлена на рис. 2.1.

Акустическая камера (7) закреплена на основании ИЗВ и помещена в термостат (14). Пьезопреобразователь (7.1) жестко закреплен на корпусе ячейки, а (7.2) закреплен на штоке ИЗВ. Из непрерывных колебаний, получаемых с генератора (2), модулятор (5) формирует радиоимпульсы и усиливает их до необходимой величины. Далее радиоимпульсы поступают на излучающий пьезоэлемент (7.1), преобразовывающий радиоимпульсы в акустический сигнал излучаемый в исследуемую среду. После прохождения исследуемой среды акустический сигнал преобразуется приемным пьезопреобразователем (7.2) в радиоимпульсы, которые через первый аттенюатор (9) поступают на первый вход смесителя (10), затем на вход (1) усилителя–детектора (приемника) (12). Усилитель-детектор является стробируемым. Стробирующий сигнал подается вход (2), открывая при этом вход (1) (см. ниже). Усиленный и продетектированный сигнал с выхода усилителя – детектора (12) поступает на вход осциллографа (11) и вход вольтметра постоянного тока (13). Переключатель (6) позволяет подать через аттенюатор (8) на второй вход смесителя (10) как импульсный сигнал с выхода модулятора (5) (положение 1), так и непрерывный сигнал с выхода генератора (2) (положение 2). Следует отметить, что аттенюаторы (8) и (9) подключены к входу (1) усилителя-детектора (12) через смеситель (10). При таком способе включения аттенюаторов нелинейность амплитудной характеристики приемного тракта практически не влияет на результат измерений, т. к. измерения проводятся методом приведения к стандартному уровню путем

изменения ослабления на калиброванном аттенуаторе. Управление модулятором (5) осуществляется с помощью генератора импульсов (4) (Г5-63), синхронизация которого осуществляется делителем частоты (1) (ИКЗ-15). Контроль частоты непрерывных колебаний высокочастотного генератора (2) осуществляется с помощью электронного частотомера (3) (ЧЗ-35).

Блок-схема установки работающей в режиме от 30 до 63 МГц представлена на рис. 2.2. Радиоимпульсы формируются генератором (2) (Г4-119А) работающий в режиме внешнего запуска. Работой генератора (2) управляют генераторы импульсов (4.1) и (4.2) (Г5-15). Генератор (4.1) является основным, а (4.2) – вспомогательным. Основной генератор (4.1) запускает генератор (2) и тем самым формирует первый импульс, который является зондирующим. Вспомогательный генератор (4.2) формирует второй импульс с задержкой относительно первого на величину $\tau_c \approx l/c$, где l – длина акустического пути, c – скорость ультразвука на данной частоте. Период следования первых импульсов $T \geq 4\tau_c$. Аттенуаторы (8) и (9) (Д4-3) позволяют получить необходимое соотношение амплитуд зондирующего и приемного радиоимпульсов на выходе смесителя (10). Так же, как и в предыдущем случае, результирующий сигнал с выхода смесителя (10) поступает на вход усилителя-детектора (12), а от него на осциллограф (11) и вольтметр постоянного тока (13). Основную частоту радиоимпульса определяют при помощи частотомера (3) предварительно переведя генератор (2) из режима внешнего запуска в режим непрерывной генерации.

Требования, предъявляемые к задающему тракту установки, обусловлены спецификой объектов исследования, поставленной физической задачей и состоят в следующем: обеспечение высокой стабильности частоты и амплитуды генератора, глубокое подавление несущей частоты в паузах между посылками радиоимпульсов и высокая стабильность частоты следования радиоимпульсов. Изменение амплитуды генератора не должно превышать 0,05 дБ за 30 мин, изменение частоты не более 100 Гц за 30 мин.

На рисунке 2.3 показана принципиальная схема модулятора и усилителя радиоимпульсов. Модулятор выполнен по балансной схеме, что позволяет получить подавление несущей в паузе между посылками радиоимпульсов на 70 дБ. Трансформаторы Т1 и Т2 выполнены на ферритовых сердечниках 30ВН (типоразмер К 10×6×3). Обмотки I – VI содержат по 7 витков провода ПЭВ-1-0,15, намотанных в один слой. Управление модулятором производится с помощью видеоимпульсов положительной полярности амплитудой 30 В.

Усилитель радиоимпульсов выполнен по каскодной схеме [48]. Рабочий диапазон такого усилителя составляет 1...30 МГц. В модуляторе и усилителе применены кремниевые полупроводниковые приборы, что повышает температурную стабильность усилителя. Питание усилителя осуществляется от источника постоянного тока с высоким коэффициентом стабилизации напряжения типа Б5-50. Амплитуду выходного сигнала регулируют аттенюатором, встроенным в генератор (2). Коэффициент усиления амплитуды входного сигнала составляет 30 дБ. В некоторых веществах на частотах 20...30 МГц величина коэффициента поглощения ультразвука очень велика. Поэтому

возникает необходимость в дополнительном усилении напряжения сигнала на пьезопреобразователе (7.1). Для этого используют дополнительный ламповый усилитель позволяющий получить выходное напряжение более 30 В (рис. 2.4).

К приемнику и регистрирующему тракту предъявляются следующие требования: чувствительность не хуже 100 мкВ, разрешающая способность при отношении сигнал шум ≈ 15 , диапазон линейности амплитудной характеристики должен составлять 20дБ при общем усилении 50–55 дБ; частотный диапазон приемника: 1...80 МГц.

Приемник, используемый в данной установке собран по супергетеродинной схеме которая представлена на рис. 2.5 . [49] С выхода смесителя (10) сигнал частотой f_1 подается на вход X1 и проходит через широкополосный фильтр–преселектор Z_1 . Стробирующий импульс, поступающий на вход X2, пройдя линию задержки Z_2 , запускает импульсный генератор G_1 , работающий в режиме внешнего запуска который, в свою очередь, прямоугольным импульсом открывает коммутатор U_1 . Время задержки t_1 и ширина открывающего импульса t_u определяются режимом работы установки и методикой измерения. Приближенно $t_1 \approx l_1/c_1 + l_2/c_2$, где l_1 , l_2 и c_1 , c_2 приближенные значения акустического пути и скорости ультразвука в исследуемой жидкости и линиях задержки соответственно. Величина $t_u \geq 3t_3$, где t_3 длительность зондирующего импульса. Сигнал с частотой f_3 проходит через широкополосный фильтр–преселектор Z_2 , преобразуется в промежуточную частоту f_5 , значение которой фиксировано. Для этого служит смеситель U_2 с гетеродином G_2 . В

тракте ПЧ установлены фильтр основной селекции Z_3 и усилитель ПЧ A_1 . Усиленный и отфильтрованный сигнал ПЧ подается на амплитудный детектор U_3 . Продетектированный сигнал усиливается в УЗЧ A_2 и преобразуется в постоянный ток пиковым детектором U_4 выход которого подключен в вольтметру постоянного тока.

Точность отсчета изменения затухания определяется конструкцией аттенюатора и должна быть не менее 0,1 Дб.

2.2 Конструкция измерительной ячейки

К конструкции измерительной камеры предъявлялись следующие требования. Все части измерительной камеры должны быть химически стойки к исследуемым веществам. Все уплотнения должны обеспечивать достаточно надежное термостатирование которое необходимо чтобы уменьшить погрешность зависимости коэффициента поглощения от температуры, и во избежание потерь вследствие преломления потока ультразвуковой энергии на границах местных флуктуаций плотности среды, а также для уменьшения температурного градиента и поддержания одинаковой температуры в любой точке камеры. Практика показывает, что, если равномерность температуры в жидкости поддерживается с точностью, меньшей чем $0,1^{\circ}\text{C}$, то ошибки из-за наличия градиента температуры становятся вероятными при измерении поглощения ультразвука в среде. Точность термостатирования и измерения температуры должна быть не хуже $0,1^{\circ}\text{C}$. Приемный пьезоэлемент, а также линии, соединяющие пьезоэлемент с входом приемника, должны быть надежно

защищены от акустических эхосигналов и электрических наводок. Должна быть обеспечена параллельность излучающего и приемного пьезопреобразователей или поверхностей линий задержки, а также высокая точность отсчета изменения акустического пути. Необходимо, чтобы установочный механизм обеспечивал точность установки параллельности не менее $\Delta\varphi \approx \lambda/2a$ (a - радиус пьезопреобразователя, λ - длина волны). Точность отсчета изменения акустического пути должна быть не менее 0,001 мм. Акустическое поле должно быть однородным на всем значении акустического пути. Измерения необходимо проводить в первой половине области Френеля. Радиус пьезопреобразователей должен быть в 25 раз больше длины волны.

Эти требования реализованы в следующей конструкции представленной на рис. 2.6:

1. Корпус ячейки (1) измерительной камеры изготовлен из фторопласта, а ультразвуковые линии задержки (2.1) и (2.2) выполнены из кварцевого стекла. Линия задержки (2.1) при помощи цанги (3) жестко закреплена на штоке (8) измерителя вертикальных перемещений ИЗВ-1. Шток (8) может перемещаться в вертикальном направлении при помощи специального винта, предусмотренного конструкцией ИЗВ. Положение штока контролируется при помощи специального оптического устройства с точностью 0,001 мм, а изменение этого положения может достигать 30 мм. Зондируемое расстояние в несколько раз превышает магнитную длину когерентности, поэтому ориентирующим влиянием поверхностей линий задержки или пьезоэлементов

можно пренебречь.

2. Линия задержки (2.2) при помощи цанги (3) жестко закреплена на юстировочном столике (7), положение которого регулируется при помощи винтов (7.1) и (7.2). Регулировкой винтов (7.1) и (7.2) добиваются параллельности и соосности между основаниями линий задержки.

3. Постоянство температуры осуществляется при помощи жидкостного термостата мощностью 1,5 кВт, который прокачивает термостатирующую жидкость через полые стенки корпуса (9). Контроль температуры осуществлялся при помощи платинового термометра (на схеме не показан). Уплотнение (10) уменьшает тепловые потери и препятствует возникновению градиента температур в исследуемой жидкости.

4. Пьезопреобразователи (4) прижимаются к основаниям линий задержки и удерживаются в этом положении специальными шайбами (5) и пружинами (12). Шайба (5) соединена с электровводом (6), соединяющим пьезопреобразователи (4) с электронной частью установки. Стаканы (11) экранируют пьезопреобразователи от побочных эхосигналов, проникающих по конструктивным элементам измерительной камеры и изолируют шайбы (5) от контакта с общим проводом.

Основное требование, предъявляемое пьезопреобразователю – минимальное искажение формы импульса, что возможно при согласовании его полосы пропускания с длительностью импульса. Работа пьезопреобразователя на резонансной частоте эквивалентна работе резонансного контура. Из курса радиотехники известно, что ширина полосы пропускания одиночного

резонансного контура равна

$$\Delta f = \frac{f_0}{Q}, \quad (2.1)$$

где f_0 – собственная частота пьезопреобразователя, Q – добротность контура, Δf – полоса пропускания.

Добротность пьезопреобразователя, погруженного в однородную среду, в случае использования n -ой гармоники основной частоты пластинки равна

$$Q = \frac{n \pi \rho_0 f_0}{4 \rho_1 f_1}, \quad (2.2)$$

где n – номер используемой (нечетной) гармоники,

$\rho_0 f_0$ - акустическое сопротивление пьезопреобразователя,

$\rho_1 f_1$ - акустическое сопротивление среды.

Из выражений (2.1) и (2.2) видно, что, хотя добротность пропорциональна n , величина Δf одинакова для всех гармоник. Это означает, что, если полоса пропускания достаточна для передачи импульса данной продолжительности на основной частоте, то ее достаточно и для остальных гармоник.

2.3 Методика измерения скорости и коэффициента поглощения ультразвука

Скорость и коэффициент поглощения ультразвука измерялись в веществах двух типов: органосилоксаны и ЖК. Для каждого типа вещества методика проведения измерений разрабатывалась отдельно с учетом того, что акустическая камера не является герметичной. Таким образом, у исследуемого

вещества с течением времени, возможно изменение физических свойств, в том числе и акустических. Причиной такого изменения является тот факт, что исследуемое вещество, обладая определенными химическими свойствами, взаимодействует с окружающей средой. Поэтому, необходимо организовать измерения таким образом, чтобы результат воздействия окружающей среды на исследуемое вещество был минимальным.

Органосилоксаны по своим химическим свойствам не являются химически активными веществами. Поэтому, взаимодействием веществ этого класса с окружающей средой можно пренебречь. Единственное чего следует избегать, так это попадание в исследуемое вещество растворителей таких, как толуол, бензол и т. д. С учетом этих требований и была разработана методика проведения измерений скорости и коэффициента поглощения ультразвука:

Для органосилоксанов:

1. Рабочая полость камеры промывалась толуолом, а затем нагревалась с целью удаления остатков промывочного вещества.
2. Образец термостатировался в течении 3-4 часов.
3. Вещество оставалось в полости камеры до конца проведения измерений, поскольку органосилоксаны в измеряемом температурном интервале не реагируют с компонентами окружающей среды
4. Результаты контрольных измерений в касторовом масле сравнивались с литературными данными [29].

Жидкие кристаллы по своим химическим свойствам могут взаимодействовать с окружающей средой, и, следовательно, возможно

изменение как физических так и химических свойств веществ этого класса, например, снижение температуры просветления под действием кислорода воздуха. Чтобы эти изменения не оказывали существенного влияния на результаты измерений, необходимо через определенный промежуток времени заменять используемый образец на более чистый. Используемая методика проведения измерений скорости и коэффициента поглощения позволяет реализовать эти требования:

1. Рабочая полость камеры промывалась толуолом, а затем нагревалась с целью удаления остатков промывочного вещества.
2. Образец термостатировался в течении 3-4 часов.
3. По истечении некоторого промежутка времени с момента заливки ЖК в полость камеры вещество, в котором проводились измерения, удалялось и после промывки и сушки камеры заливалось чистое вещество.
4. Измерялась температура просветления T_C удаленного вещества и сравнивалась с температурой просветления чистого вещества. Если эта температура не изменялась, то считалось, что вещество в процессе измерения оставалось чистым.
5. Результаты контрольных измерений сравнивались с литературными данными. [52].

Измерения скорости ультразвука импульсно–фазовым методом проводились в двух режимах: от 3 до 27 МГц и от 30 до 63 МГц. В режиме от 3 до 27 МГц измерения скорости проводились на установке, структурная схема

которой представлена на рис. 2.1. Переключатель (6) первоначально находится в положении (1). При этом величина акустического пути устанавливается такой, при которой длительность зондирующего импульса меньше времени распространения сигнала на всей длине акустического пути. Далее, переключатель (6) переводят в положение (2). При этом на первый вход сумматора (10), через аттенюатор (9), поступает радиоимпульс с камеры, а на второй вход, через аттенюатор (8), поступает синусоидальный сигнал с генератора (2). С выхода смесителя (10) суммарный сигнал поступает на вход приемника (10). Усиленный и отфильтрованный сигнал поступает на осциллограф (11) для контроля суммарного сигнала.

Для диапазона от 30 до 63 МГц измерения скорости проводились на установке собранной по схеме, представленной на рис. 2.2. Задержка второго радиоимпульса относительно первого $\tau_c = l/c$, где l – длина акустического пути, c – скорость ультразвука на данной частоте. При этом на оба входа сумматора эти импульсы приходят одновременно, а на экране осциллографа наблюдается их интерференция.

Увеличивая длину акустического пути, добиваются максимума или минимума интерференции. При помощи ИЗВ определяют начальное значение z_1 . В процессе изменения акустического пути интерференционные максимумы или минимумы интерференции будут сменяться через каждую длину волны λ . Для заданного значения пульсаций n определяют величину z_2 и изменение акустического пути $\Delta z = z_2 - z_1$ на частоте f . Скорость ультразвука в

исследуемой жидкости рассчитывается по формуле:

$$c = \frac{f \Delta z}{n} \quad (2.3)$$

Измерение поглощения ультразвука производилось на частотах 4.2, 9.6, 27.3, 45, 63 МГц в диапазоне температур от 273 до 373 К импульсным методом переменного расстояния.

Для измерения коэффициента поглощения в диапазоне от 3 до 27 МГц использовалась установка, блок-схема которой представлена на рис. 2.1. Переключатель (6) находится в положении (1). Из непрерывного сигнала, получаемого с генератора (2), модулятор-усилитель (5) формирует опорный и зондирующий радиоимпульсы прямоугольной формы, длительность которых задается генератором видеоимпульсов (4). Делитель частоты (1) осуществляет привязку фазы синусоидального сигнала и видеоимпульса, а частотомер (3) позволяет определить частоту заполнения радиоимпульса. Опорный сигнал с выхода модулятора (5), через аттенюатор (8) поступает на второй вход сумматора (10). Зондирующий сигнал поступает на излучающий пьезопреобразователь (7.1). После прохождения исследуемой среды акустический сигнал поступает на приемный пьезопреобразователь (7.2), а с него, через аттенюатор (9), поступает на первый вход сумматора (10). При этом зондирующий сигнал сдвинут относительно опорного на время прохождения ультразвука в измерительной ячейке τ_c .

В диапазоне частот от 30 до 63 МГц измерение коэффициента поглощения проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 2.2. Эта схема

полностью повторяет схему установки для измерения скорости ультразвука. Для измерения коэффициента поглощения необходимо увеличить время задержки второго радиоимпульса на величину $\tau = \tau_c + 1,5\tau_{и}$, где $\tau_{и}$ – длительность первого радиоимпульса. При изменении зондирующего расстояния на величину Δz изменение амплитуды ΔA зондирующего импульса определяют аттенуатором (9).

Коэффициент поглощения α вычисляют по формуле

$$\alpha = \frac{\Delta A}{\Delta z} \quad (2.4)$$

где ΔA измеряется в Нп.

2.4 Методика измерения коэффициентов сдвиговой вязкости и плотности

Коэффициент сдвиговой вязкости исследуемых веществ измеряли капиллярным вискозиметром Оствальда ВПЖ-4 (рис.2.7). Вискозиметр помещен в стеклянную колбу с полыми стенками. Сама колба наполнена водой. Через полые стенки колбы водяной термостат мощностью 1,5 кВт прокачивает воду с заданной температурой, что обеспечивает точность установки температуры не ниже $0,1^{\circ}\text{C}$. Колба установлена на специальном штативе, в ножках которого предусмотрены специальные винты вращением которых можно изменять угол наклона капилляра. При помощи этих винтов капилляр устанавливают так, чтобы ось капилляра была параллельна вектору градиента напряженности гравитационного поля. Время протекания жидкости измерялось

при помощи секундомера с точностью 0,2 с.

Плотности исследуемых веществ измерялись методом гидростатического взвешивания. Схема установки для измерения плотности в диапазоне температур от 293 до 353 К представлена на рис. 2.8. В стеклянную пробирку (1) заливается исследуемая жидкость (2). Пробирка закреплена на фторопластовой крышке (3) и помещена в специальную колбу с полыми стенками (4). Сама колба наполнена водой, а через полые стенки колбы прокачивается термостатирующая жидкость. На рычаг (5), соединенный с весами (на схеме не показаны), при помощи серебряной нити (6) подвешивается алюминиевый цилиндр (7), который полностью погружен в исследуемую жидкость. Вся конструкция, включая весы, помещена в стеклянный ящик (8), в котором поддерживается постоянная температура при помощи нагревателей (9).

Для определения плотности исследуемой жидкости при заданной температуре, необходимо определить величины m , m_1 и m_x , где m – масса цилиндра в воздухе, m_1 – масса цилиндра в контрольной жидкости при температуре 297 К, m_x – масса цилиндра в исследуемой жидкости.

Плотность исследуемой жидкости ρ_x вычислялась по формуле

$$\rho_x = \frac{m - m_x}{m - m_1} \cdot \rho_1, \quad (2.5)$$

где ρ_1 – плотность контрольной жидкости при температуре 297 К.

В качестве контрольной жидкости использовалась дистиллированная вода,

подвергнутая очистке и двукратной перегонке плотность, которой соответствовала справочным данным [7].

2.5 Оценка погрешности эксперимента

1. Оценка погрешности измерения коэффициента поглощения.

Конечный во времени высокочастотный импульс несущей частоты f_0 , на основании интеграла Фурье, может быть выражен определенным частотным спектром с главным максимумом при $f = f_0$. Спектр прямоугольного импульса имеет бесконечное число дополнительных максимумов, сравнительно медленно убывающих. Величина второго максимума спектральной функции составляет 22% величины первого максимума, поэтому в энергетическом соотношении для передачи энергии импульса достаточно передать частоты, определяющие 1-й максимум спектральной функции импульса. Участок спектра частот $f_0 \pm \frac{1}{2} \Delta f$, определяющий первый максимум, связан определенным отношением с длительностью импульса: $\Delta f = 2/\tau_u$, где τ_u - длительность импульса. Из этого соотношения следует, что оптимальная полоса пропускания всей импульсной установки должна определяться таким же образом длительностью импульса. Очевидно, что при отсутствии дисперсии в среде при данной несущей частоте f_0 , ее не будет на узком участке спектра $f_0 \pm \frac{1}{2} \Delta f$. В этом случае групповые скорости, измеренные импульсным методом, не будут отличаться от фазовых скоростей, которые определяются при использовании незатухающих

колебаний. Таким образом, в области отсутствия дисперсии результаты измерения скорости импульсным методом эквивалентны результатам, полученным методом незатухающих колебаний.

Вопрос о сравнении измерений поглощения может также относиться только к области отсутствия дисперсии в среде, так как дисперсия естественно должна вызвать деформацию (искажение) формы импульса, что скажется в завышенных данных измерения поглощения импульсным методом. Для частот, при которых не наблюдается заметной дисперсии, ошибка того факта, что коэффициент поглощения относится к основной частоте, а не ко всем частотам импульса, оценивается следующим образом [51]. Пусть импульс данной несущей частоты f_0 ограничивается схемой установки спектром частот, определяемой полосой пропускания Δf как $f_0 \pm \frac{1}{2} \Delta f$.

Разложение в ряд Тейлора коэффициента поглощения как функции частоты будет иметь вид:

$$\alpha(f_0 \pm \frac{1}{2} \Delta f) = \alpha(f_0) \pm \alpha'(f_0) \frac{\Delta f}{2} + \frac{1}{2} \alpha''(f_0) \left(\frac{\Delta f}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.6)$$

Ограничиваясь величинами второго порядка, можно сделать вывод, что изменение коэффициента поглощения будет определяться членами второго порядка, так как члены первого порядка будут взаимно компенсироваться переменным знаком $\frac{\Delta f}{2}$. Таким образом, изменение коэффициента поглощения в импульсе будет определяться выражением

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2}\alpha''(f_0)\left(\frac{\Delta f}{2}\right)^2. \quad (2.7)$$

Если Δf - полоса пропускания, то $\Delta\alpha$ - наибольшее изменение поглощения в импульсе (наибольшая ошибка измерения). Если далее положить, что измеряемый коэффициент поглощения пропорционален квадрату частоты, что согласуется с классической теорией Стокса-Кирхгофа и оправдывается для многих жидкостей в широком диапазоне частот, то относительная погрешность измерения поглощения, вносимая методом, будет иметь выражение

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \left(\frac{\Delta f}{2f_0}\right)^2 \quad (2.8).$$

Это выражение является мерой сравнения результатов измерения поглощения импульсным методом и методом незатухающих колебаний при отсутствии всяких других ошибок (идеальный случай).

Выражение $N = (\Delta f / 2f_0)^2$ есть систематическая ошибка, вносимая методом в измерение поглощения. Принимая во внимание равенство $\Delta f = 2/\tau_u$, легко получить соотношение $\tau_u f_0 = 1/\sqrt{N}$. Для того, чтобы ошибками, вносимыми методом можно было пренебречь, необходимо выполнение условия $N \leq 0,005$, что записывается на основании предыдущего в другой форме $\tau_u f_0 \geq 15$. Для того чтобы ошибки, вносимые импульсным методом, в измерения поглощения были пренебрежимо малы, необходимо наличие в зондирующем импульсе не менее 15 колебаний [51].

Работу пьезоизлучателя можно уподобить поршневому излучателю, теория

которого дается в обычных курсах акустики. Край главного звукового луча поршневого излучателя в однородной среде конусообразно отклоняется на угол, определяемый соотношением

$$\sin \varphi = 0,61 \frac{\lambda}{a}, \text{ при } \lambda < a, \quad (2.9)$$

где a - радиус излучателя, λ - длина излучаемой волны.

Таким образом, направление луча в однородной среде зависит от размеров излучателя, частоты излучаемых колебаний и скорости распространения ультразвука в данной среде.

Для того чтобы вблизи пьезоизлучателя фронт волны с достаточным приближением можно было считать плоским (поле однородное), необходимо, чтобы угол расхождения луча был минимальным. В [10] установлено, что для круглой пластины отношение ее радиуса a к длине ультразвуковой волны λ должно быть не менее 25 $\left(\frac{a}{\lambda} > 25 \right)$. Наибольший допустимый угол расхождения ультразвукового луча не превышает $0,024$ ($1,4^\circ$).

Дифракционная картина ультразвукового поля от пьезоизлучателя как поршневого источника аналогична картине дифракции света на круглом отверстии. Эту картину можно разделить на область дифракции Френеля и область дифракции Фраунгофера. Область дифракции Френеля, прилегающая к пьезопреобразователю, характеризуется малым абсолютным расхождением луча. Границы этой области определяются первым минимумом дифракции Фраунгофера. Половина угла, при котором наблюдается первый минимум

интенсивности дифракции Фраунгофера, равна $\arcsin(a/\lambda)$. При этом условии граница области дифракции Френеля вычисляется как a^2/λ (a - радиус пьезоизлучателя). Таким образом, чтобы ошибки, вызванные расширением ультразвукового луча, были малыми, необходимо, чтобы длина акустического пути z не превышала a^2/λ ($z < a^2/\lambda$) [51].

В работе [50] проведен анализ дифракционных поправок для различных методов. Для импульсно-фазового метода значение коэффициента дифракционного затухания, при условии, что, что $S \leq 1$, можно вычислить по формуле [50]:

$$\alpha_{\text{диф}} = 0,112 \cdot \lambda S^{-0,5} a^{-2} = 0,112 \cdot \lambda^{0,5} z^{-0,5} a^{-1} \quad (2.10)$$

где $S = z\lambda/a^2$ – величина обобщенного пути, λ – длина волны ультразвука, z – расстояние между пьезопластинами, a – радиус пьезопластины. Если при измерениях используют линии задержки, то величину обобщенного пути находят как $S = S_1 + S_2$, где S_1 – обобщенный путь для жидкости, S_2 – обобщенный путь для линий задержки [50].

Приведенные расчеты показали, значение для всех частот $S \leq 0,4$, что позволяет использовать соотношение (2.10). Относительная погрешность измерения поглощения на частоте 4,2 МГц для ДЭС и ЭОС не превышает 10 %, для ЖК-1282 не более 4 %. Для частот от 9 МГц и выше значение погрешности для всех веществ не превышает 3%.

2. Оценка погрешности измерения скорости.

Относительная погрешность определения скорости распространения ультразвука определяется выражением

$$\frac{\delta c}{c} = \frac{2\delta l}{l} + \frac{\delta f}{f} + \frac{\delta c}{c} \delta T, \quad (2.11)$$

где $2\delta l/l$ – ошибка, которая определяется рабочей частью акустического тракта и составляет 0,02...0,04 %; погрешность $\delta f/f$ – вызванная неточностью установки частоты – 0,03...0,05 %; $\frac{\delta c}{c} \delta T$ – ошибка измерения и стабилизации температуры. В ЖК–1282 скорость распространения ультразвука в большей степени зависит от температуры в области фазовых переходов, поэтому при $\Delta T > 4 K$ величина погрешности составляет 0,05 %. Погрешность определения скорости $\Delta c/c$, вызванную дифракцией, определяют по формуле [50]:

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\lambda^2 \delta}{31,5 a^2} \begin{cases} \delta = 0,25 + 0,23 / (S_1^{0,5} + S_2^{0,5}), & S < 0,2 \\ \delta = 1, & 0,2 < S < 5 \\ \delta = 15,5 / (S_1 S_2), & S > 5 \end{cases} \quad (2.12)$$

Расчеты показали, что значение $\frac{\lambda^2 \delta}{31,5 a^2} \simeq 7,1 \cdot 10^{-4}$. Для частот 4,1; 27,3 45; и 63 МГц значение $S \leq 0,15$, т. е. $\delta \simeq 0,5$. Для 9 МГц $S \leq 0,4$, т. е. $\delta \simeq 1$. Таким образом, относительная погрешность, вызванная дифракцией звуковой волны, не превышает 0,08%.

Погрешность измерения скорости в ДЭС, ЭОС и ЖК–1282 $|\Delta T| > 4 K$ не

превышает 0,1%. В ЖК 1282 при $|\Delta T| < 4$ К это значение составляет 0,15%.

3. Оценка погрешности измерения вязкости.

Согласно теории, значение кинематической вязкости, измеряемой вискозиметром Оствальда, с учетом поправок на кинетическую энергию течения, равно [53]:

$$\nu = \frac{\pi g h R^4}{8 l V} t - \frac{V}{\pi t}, \quad (2.13)$$

где g – ускорение свободного падения, h – высота столба жидкости, R – радиус капилляра, l – длина капилляра, V – объем вытекающей жидкости, t – время протекания жидкости через капилляр. Таким образом выражение (2.13) можно записать в виде

$$\nu = C_1 g t - C_2 t^{-1}, \quad (2.14)$$

где $C_1 = \frac{\pi h R^4}{8 l V}$ и $C_2 = V/\pi$.

Константа C_1 определяется опытным путем в результате измерения в эталонной жидкости и указывается в паспорте вискозиметра заводом-изготовителем.

Относительная погрешность коэффициента ν равна

$$\frac{\delta \nu}{\nu} = \frac{\delta g}{g} + \frac{2\delta t}{t} + \frac{2\delta C}{C} + \frac{\delta \nu}{\nu} \delta T. \quad (2.15)$$

Суммарная относительная погрешность C_1 и C_2 , т. е. $2\delta C/C$ не превышает 0,2%. Относительная погрешность ускорения свободного падения $\delta g/g$ не

более 0,1%, $\frac{\delta \nu}{\nu} \delta T$ ошибка измерения и стабилизации температуры не более

0,3%. Относительная погрешность измерения времени $\delta t/t$ при измерении вязкости в ДЭС и ЭОС не превышает 0,1%, при измерении в ЖК–1282 не более 0,9%.

Таким образом, погрешность измерения коэффициента ν для ДЭС и ЭОС не превышает 0,7%, а для ЖК–1282 – 1,5%.

4. Оценка погрешности измерения плотности

Относительная погрешность измерения плотности исследуемой жидкости определяется выражением

$$\frac{\delta\rho_x}{\rho_x} = \frac{4\delta m_x}{m - m_x} + \frac{\delta\rho_1}{\rho_1} + \frac{\delta\rho_x}{\rho_x} \delta T, \quad (2.16)$$

где $4\delta m_x/(m - m_x)$ – относительная погрешность измерения массы и составляет

0,2 %, $\delta\rho_1/\rho_1$ – относительная погрешность плотности контрольной жидкости и

составляет 0,05 %, $\frac{\delta\rho_x}{\rho_x} \delta T$ – относительная погрешность измерения и

стабилизации температуры составляет 0,01 %. Суммарная относительная

погрешность измерения плотности составляет 0,26 %.

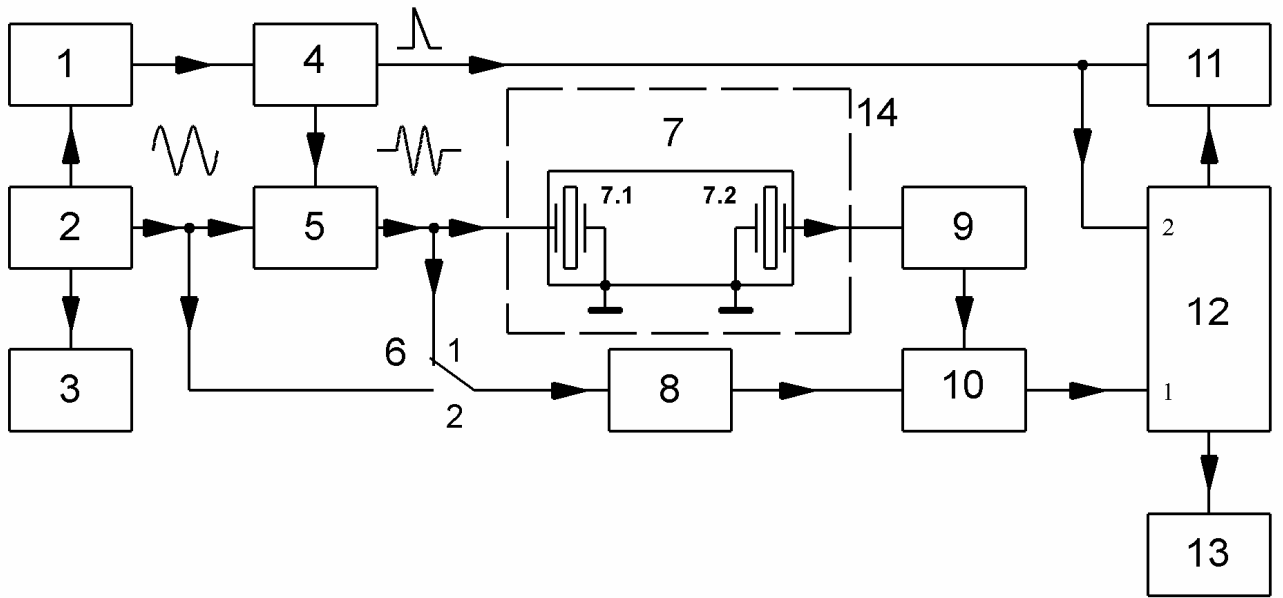


Рис. 2.1

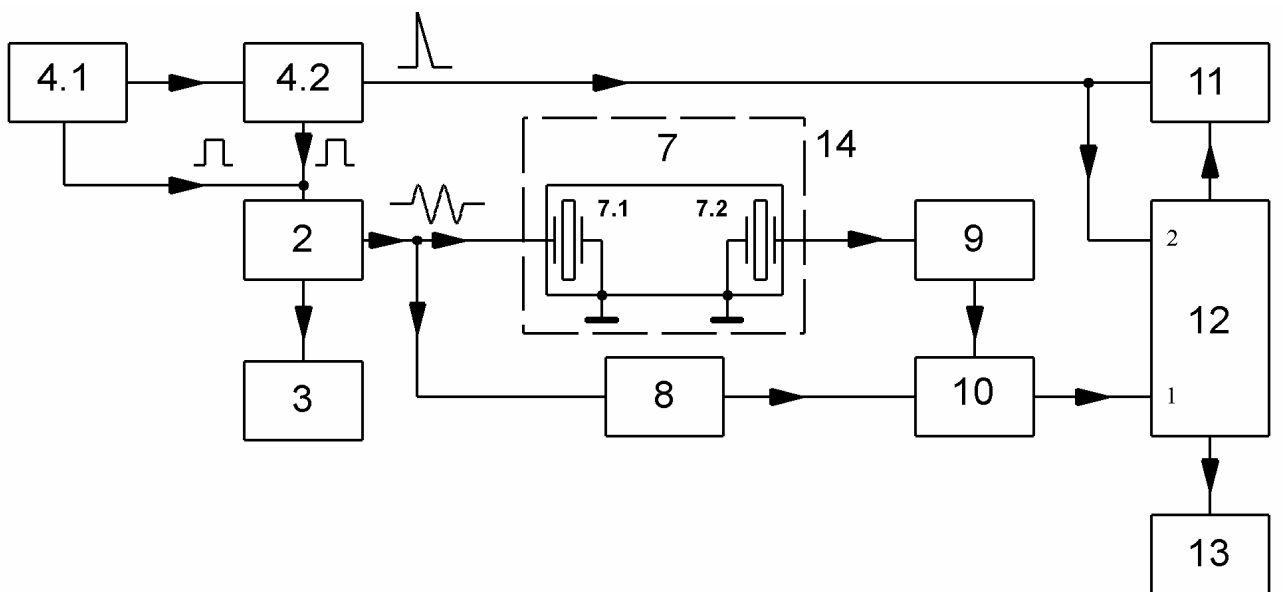


Рис. 2.2

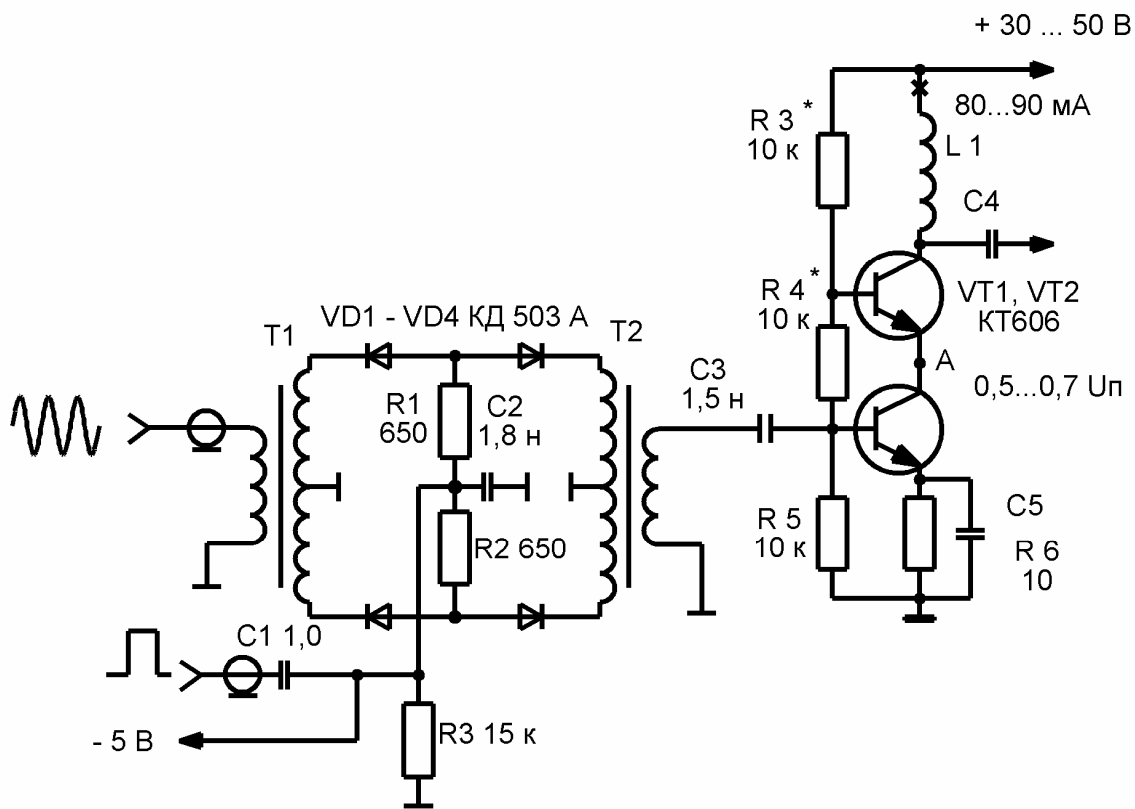


Рис. 2.3

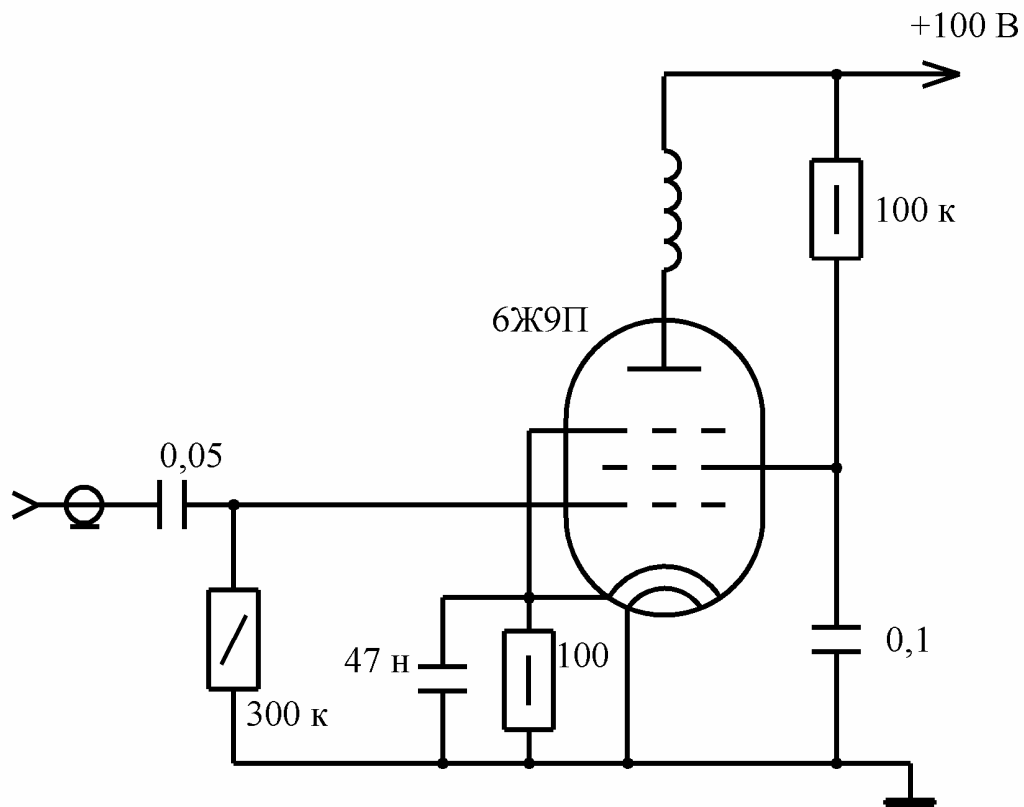
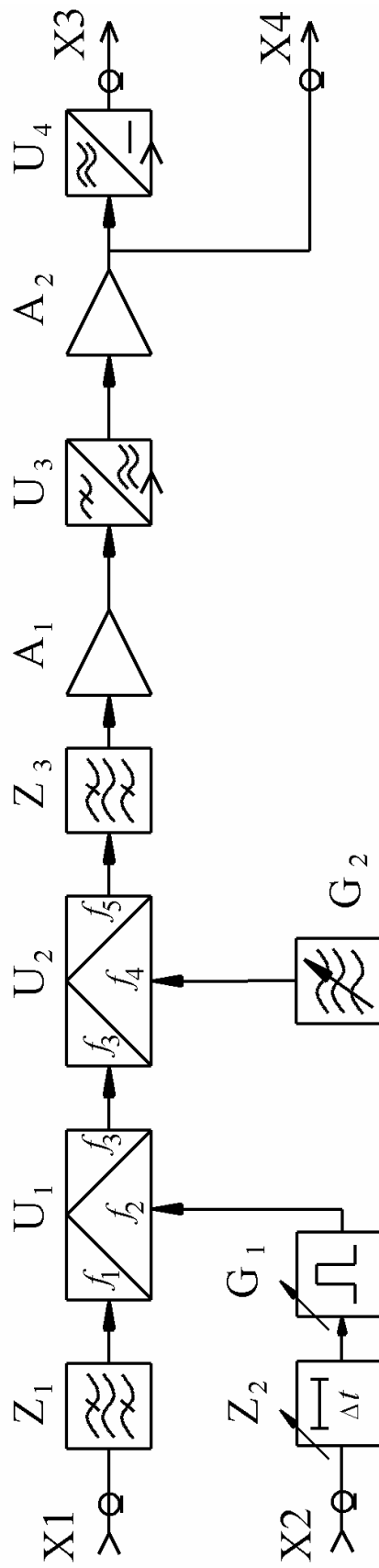


Рис. 2.4



- X1 вход приемника
- X2 вход синхроимпульса
- X3 выход на вольтметр
- X4 выход на осциллограф

Рис. 2.5

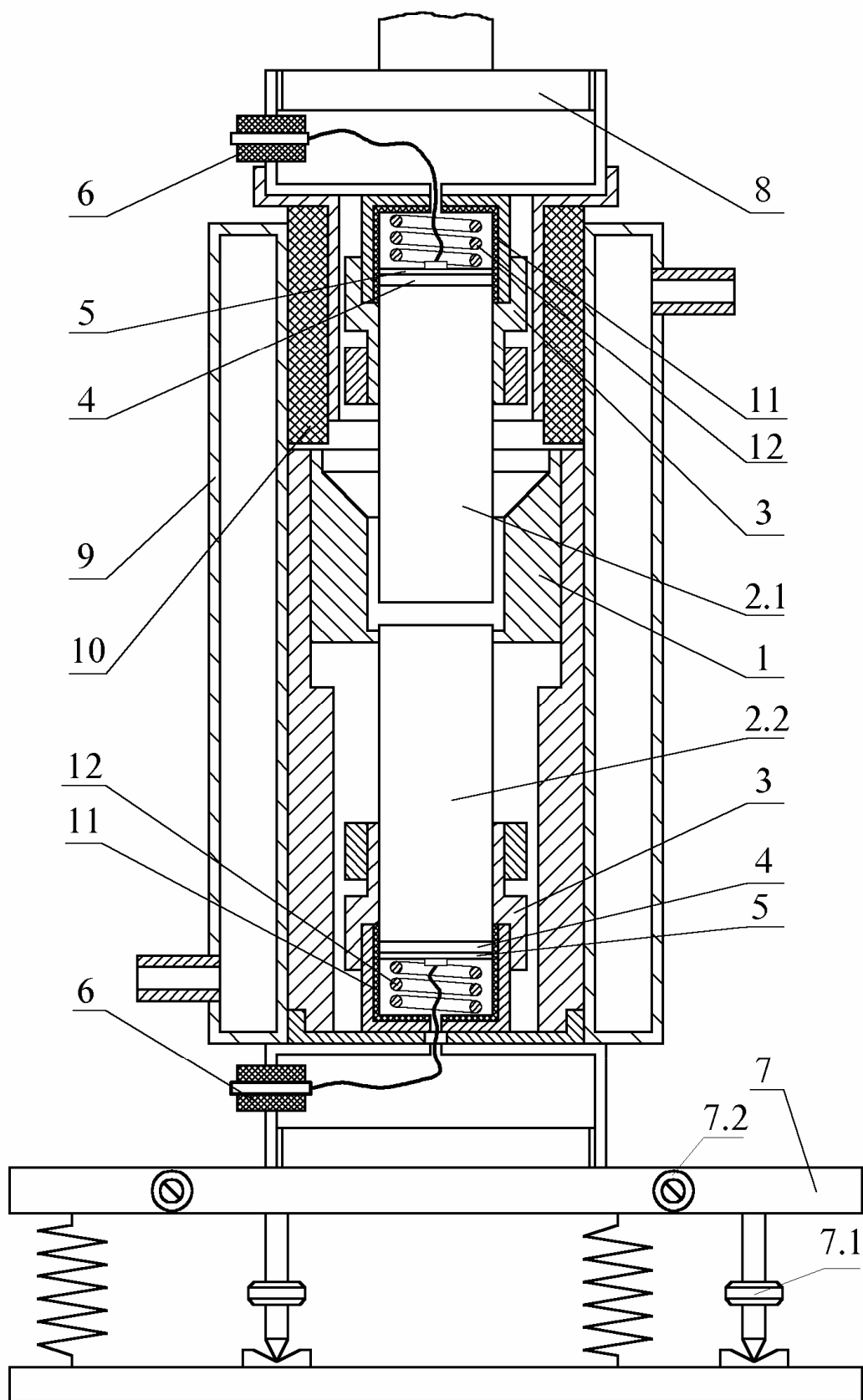


Рис. 2.6

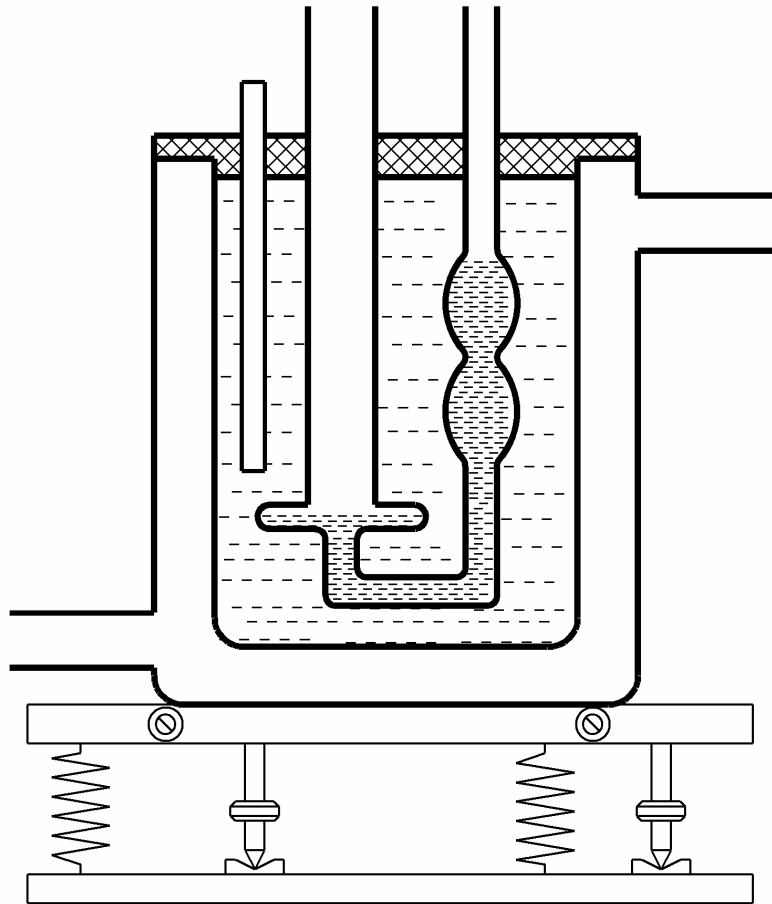


Рис. 2.7

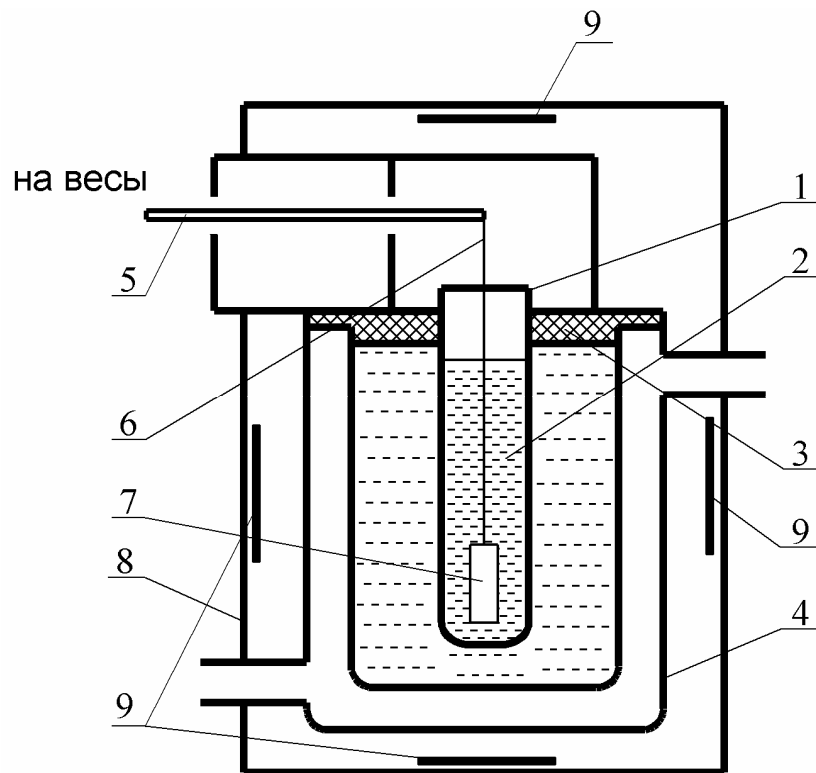


Рис. 2.8

Глава 3 Результаты экспериментальных исследований.

3.1 Исследование температурной зависимости коэффициента поглощения ультразвука.

Температурная зависимость коэффициента поглощения исследована в следующих веществах: ЖК–1282, этилоктилсилоксан и диэтилсилоксан. Исследования проводились в интервале температур от 293 до 358 К и диапазоне частот от 3 до 63 МГц.

Температурная зависимость абсолютной величины (α/f^2) в неориентированном ЖК–1282 на различных частотах представлена на рис. 3.1 и рис. 3.2. Коэффициент поглощения ультразвука на частотах 3,1 и 9,2 МГц (рис. 3.1) вдали от температуры фазового перехода T_C как в анизотропной, так и в изотропной фазах имеет относительно малое значение. 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. Аналогичная картина наблюдается и на более высоких частотах: 27 МГц и 63 МГц (рис. 3.2). Единственным отличием является лишь то, что на низких частотах относительное изменение величины (α/f^2) намного больше, чем на высоких.

Температурные зависимости (α/f^2) на частотах 4,2; 27,3; 63 МГц в ДЭС и ЭОС представлены на рис. 3.3 и рис. 3.4. С ростом температуры коэффициент

поглощения ультразвука в этих веществах уменьшается, причем на более высоких частотах зависимость величины (α/f^2) от температуры слабее, чем на низких частотах. В ДЭС, как на низких, так и на высоких частотах, температурная зависимость (α/f^2) почти линейная. На равной частоте и при одинаковых изменениях температуры относительное изменение величины (α/f^2) у ЭОС больше чем у ДЭС.

Значения температурного коэффициента величины (α/f^2) при различных температурах представлены в табл. 3.1. В табл. 3.2 представлены значения температурного коэффициента поглощения.

Таблица 3.1. Значения коэффициента поглощения ультразвука.

$(\alpha/f^2) \cdot 10^{12}, \text{ м}^{-1}\text{с}^2$						
T, K	ЖК-1282		ДЭС		ЭОС	
	3,1 МГц	63 МГц	4,2 МГц	63 МГц	4,2 МГц	63 МГц
293	4,7	0,84	0,74	0,56	2,0	0,94
335	25	0,71	0,55	0,42	1,0	0,57
343	2,6	0,56	0,50	0,38	0,87	0,54

Таблица 3.2. Значения значения температурного коэффициента поглощения.

$\partial(\alpha/f^2)/\partial T \cdot 10^{14}, \text{ м}^{-1}\text{с}^2\text{К}^{-1}$						
T, K	ЖК-1282		ДЭС		ЭОС	
	3,1 МГц	63 МГц	4,2 МГц	63 МГц	4,2 МГц	63 МГц
293	-2,9	-0,6	-0,4	-0,2	-2	-0,4
333	270	-0,6	-0,4	-0,2	-1	-0,4
345	-27	-1	-0,4	-0,2	-1	-0,4

3.2 Исследование частотной зависимости коэффициента поглощения ультразвука

Частотная зависимость коэффициента поглощения ультразвука исследована в температурном диапазоне от 283 до 353 К и частотном диапазоне от 3 до 63 МГц.

На рис.3.5 представлены графики частотной зависимости величины (α/f^2) в ЖК–1282 в анизотропной фазе, а на рис. 3.6 в изотропной фазе. С увеличением частоты величина (α/f^2) убывает. При приближении к T_C зависимость величины (α/f^2) от частоты усиливается. При изменении частоты от 3,1 до 63 МГц величина (α/f^2) уменьшается при температуре 315 К в 4,6 раза; при температуре 330 К – в 15 раз; при температуре 335 К – в 35 раз.

На рис. 3.7 и рис. 3.8 представлены графики частотной зависимости величины (α/f^2) при температурах 293, 313, 333 и 353 К для ДЭС и для ЭОС.

Относительное изменение величины (α/f^2) с увеличением частоты ЭОС больше чем у ДЭС. При температуре 293 К и изменении частоты от 3 до 63 МГц у ДЭС величина (α/f^2) уменьшается в 1,4 раза; у ЭОС уменьшается в 2,2 раза.

3.3 Исследование температурной зависимости скорости ультразвука.

Температурная зависимость скорости ультразвука исследована в температурном интервале от 283 до 353 К и частотном диапазоне от 3 до 63 МГц в ЖК–1282 и от 4,2 до 63 МГц в ДЭС и ЭОС.

На рис. 3.9 приведены температурные зависимости скорости ультразвука в ЖК–1282 на частотах 3,1 и 63 МГц. На частоте 3,1 МГц с повышением температуры скорость уменьшается как в анизотропной, так и в изотропной фазах, за исключением области фазового перехода, где скорость ультразвука проходит через минимум, после чего увеличивается при переходе в изотропную фазу. Минимальное значение скорости ультразвука в точке просветления составляет 1379 м/с. Значения температурного коэффициента скорости представлены в табл. 3.3. На частоте 63 МГц скорость ультразвука уменьшается с повышением температуры, и в области фазового перехода отсутствует минимум скорости. Значение скорости при температуре просветления составляет 1420 м/с. Численное значение скорости на частоте 63 МГц больше чем на частоте 3,1 МГц как в анизотропной, так и в изотропной фазах, то есть наблюдается частотная зависимость скорости ультразвука.

На рис. 3.10 и рис. 3.11 приведены графики температурных зависимостей скорости ультразвука на частотах 4,2 и 63 МГц в ДЭС и ЭОС. Температурная зависимость скорости в ДЭС и ЭОС удовлетворительно описывается линейной функцией во всем температурном интервале. В ДЭС, при температуре 293 К,

значения скорости ультразвука на частотах 4,2 МГц и 63 МГц практически равны друг другу и составляют величину 1244 м/с и 1246 м/с соответственно. В ЭОС при той же температуре значения скорости ультразвука на частотах 4,2 МГц и 63 МГц различаются на 19 м/с и равны 1341 м/с и 1360 м/с соответственно. С увеличением температуры разность значений скорости ультразвука увеличивается и при температуре 358 К составляет 29 м/с для ДЭС и 32 м/с для ЭОС.

Значения температурного коэффициента скорости ультразвука $\partial c/\partial T$ для ДЭС и ЭОС приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3.

$\partial c/\partial T, \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \text{ К}^{-1}$						
$T, \text{ К}$	ЖК–1282		ДЭС		ЭОС	
	3,1 МГц	63 МГц	4,2 МГц	4,2 МГц	4,2 МГц	63 МГц
293	-3,5	-3,5	-3,1	-3,1	-3,1	-2,9
333	-6,7	-4,3	-3,1	-3,1	-3,1	-2,9
343	-2,7	-3,5	-3,1	-3,1	-3,1	-2,9

3.4 Исследование частотной зависимости скорости ультразвука.

Частотная зависимость скорости ультразвука исследована в диапазоне частот от 3,1 до 63 МГц и температурном интервале от 293 до 358 К.

На рис. 3.12 и рис.3.13 приведены графики частотных зависимостей скорости ультразвука в ЖК–1282 в анизотропном и изотропном состояниях. Вдали от области фазового перехода кривые частотных зависимостей изменяются примерно одинаковым образом. Вблизи области фазового перехода частотная зависимость скорости ультразвука выражена более заметно, чем при температурах вдали от области фазового перехода. Значение скорости

ультразвука в ЖК–1282 при некоторых температурах представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Значения скорости ультразвука в ЖК–1282.

		$c, \text{ м/с}$				
$f, \text{ МГц}$ \ / $T, \text{ К}$	315	325	335	345	355	
3,1	1470	1433	1379	1372	1344	
63	1489	1456	1420	1390	1357	

На рис. 3.14 и рис. 3.15 приведены графики частотной зависимости скорости ультразвука в ДЭС и ЭОС.

При переходе от частоты ультразвуковых колебаний от 4,2 МГц к 9,3 МГц происходит значительное изменение скорости ультразвука, а при измерениях на частотах более 9 МГц это изменение очень мало. Значения скорости ультразвука при некоторых температурах в ДЭС и ЭОС приведены в табл. 3.5

Таблица 3.5. Значения скорости ультразвука в ДЭС и ЭОС.

		$c, \text{ м / с}$			
$f, \text{ МГц}$ \ / $T, \text{ К}$	ДЭС		ЭОС		
	323	333	323	333	
4,2	1154	1124	1250	1221	
63	1168	1142	1275	1248	

3.5 Исследование температурных зависимостей коэффициента сдвиговой вязкости и плотности.

Графики температурных зависимостей плотности для ЖК–1282, ДЭС и ЭОС приведены на рис. 3.16. Наибольшей плотностью обладает ЖК–1282, затем идет диэтилсилоксан и наименьшая плотность у ЭОС. В ЖК–1282 как в анизотропной, так и в изотропной фазах температурная зависимость плотности удовлетворительно описывается линейной функцией. При изменении

температуры от 293 до 353 К значение плотности в ЖК–1282 изменяется от 1036 до 986 кг/м³. При переходе из анизотропного состояния в изотропное значение плотности уменьшается скачкообразно на 2 кг/м³.

При изменении температуры от 293 К до 353 К плотность ДЭС меняется от 970 до 925 кг/м³, в ЭОС от 921 до 886 кг/м³.

Во всех исследуемых веществах температурная зависимость плотности удовлетворительно описывается линейной функцией.

В табл. 3.6 представлены значения температурных коэффициентов плотности для ЭОС, ДЭС и ЖК–1282.

Таблица 3.6. Значения температурного коэффициента плотности для ЖК–1282, ДЭС и ЭОС.

T, К	$\partial\rho/\partial T, \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}$		
	ЖК–1282	ДЭС	ЭОС
293	-0,81	-0,75	-0,58
335	-0,75	-0,75	-0,58

Модуль значения температурного коэффициента плотности ЖК–1282 больше, чем у ДЭС на 0,06 кг·м⁻³·К⁻¹ и на 0,22 кг·м⁻³·К⁻¹ чем у ЭОС. При переходе ЖК–1282 из анизотропного состояния в изотропное, модуль значения температурного коэффициента плотности уменьшается на 0,06, что составляет примерно 0,2 %.

В таблице 3.7 представлены значения коэффициента линейного расширения всех трех веществ.

Исследование температурной зависимости коэффициента сдвиговой вязкости η_s проводились в интервале от 293 до 358 К. Графики температурных зависимостей коэффициента сдвиговой вязкости для ЖК–1282 представлены на рис. 3.17, ДЭС и ЭОС на рис. 3.18.

Таблица 3.7. Значения коэффициента линейного расширения ЖК–1282, ДЭС, ЭОС.

T, К	$\alpha_T \cdot 10^4, \text{КГ}^{-1} \cdot \text{М}^3 \cdot \text{К}^{-1}$		
	ЖК-1282	ДЭС	ЭОС
293	7,8	7,7	6,3
335	7,5	8,0	6,5

При изменении температуры от 293 до 335 К (мезофаза) коэффициент сдвиговой вязкости уменьшается от $6,4 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. При температуре просветления T_C значение η_s скачкообразно увеличивается до $1,26 \cdot 10^{-3}$ Па·с, и с дальнейшим ростом температуры, уменьшается до $0,6 \cdot 10^{-3}$ Па·с. На исследуемом температурном интервале значение η_s изменяется примерно в 10 раз.

В исследуемом температурном интервале коэффициент сдвиговой вязкости ДЭС изменяется от 0,046 до 0,013 Па·с, ЭОС от 0,15 до 0,024 Па·с. При этом величина η_s ДЭС изменяется примерно в 3,5 раза, а у ЭОС примерно в 6 раз. При низких температурах значение η_s ЭОС больше значения η_s ДЭС примерно в три раза, и в два раза больше при высоких температурах. Коэффициенты сдвиговой вязкости ЭОС и ДЭС во много раз превышают коэффициент сдвиговой вязкости ЖК–1282.

В табл. 3.8 представлены значения температурных коэффициентов сдвиговой вязкости для ЖК–1282, ДЭС, и ЭОС при различных температурах.

Таблица 3.8.

T, К	$\partial\eta_s/\partial T \cdot 10^4, \text{Па} \cdot \text{с} \cdot \text{К}^{-1}$		
	ЭОС	ДЭС	ЖК–1282
293	-47	-13	-4,0
313	-22	-6	-0,7
333	-11	-3	-0,3
353	-6	-2	-0,3

Следует отметить, что в пределах исследованного температурного интервала, в ЖК–1282 (кроме области вблизи фазового перехода НЖК–ИЖ) находящегося как в анизотропном, так и в изотропном состояниях, а также в ДЭС и ЭОС, коэффициент сдвиговой вязкости удовлетворительно описывается законом Аррениуса:

$$\eta_s = \eta_{s0} \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right), \quad (3.1)$$

что позволяет вычислить энергию активации процесса вязкого течения.

Значения энергии активации вязкого течения представлены в табл. 3.9.

Индексы а и і означают, анизотропное и изотропное состояния ЖК–1282 соответственно.

Таблица 3.9.

Вещество	ЖК–1282 _а	ЖК–1282 _і	ДЭС	ЭОС
E_η , кДж / моль	35,2	27,7	17,4	24,6

Графики зависимости $\lg \eta_s$ от $1/T$ приведены на рис. 3.19 и рис. 3.20.

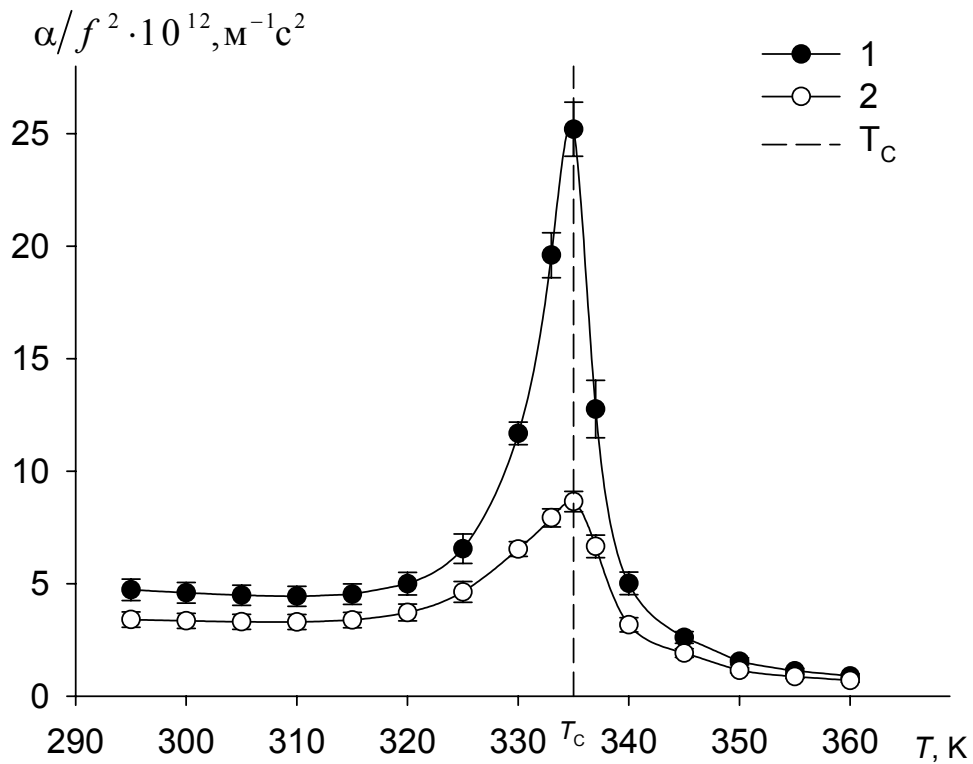


Рис. 3.1

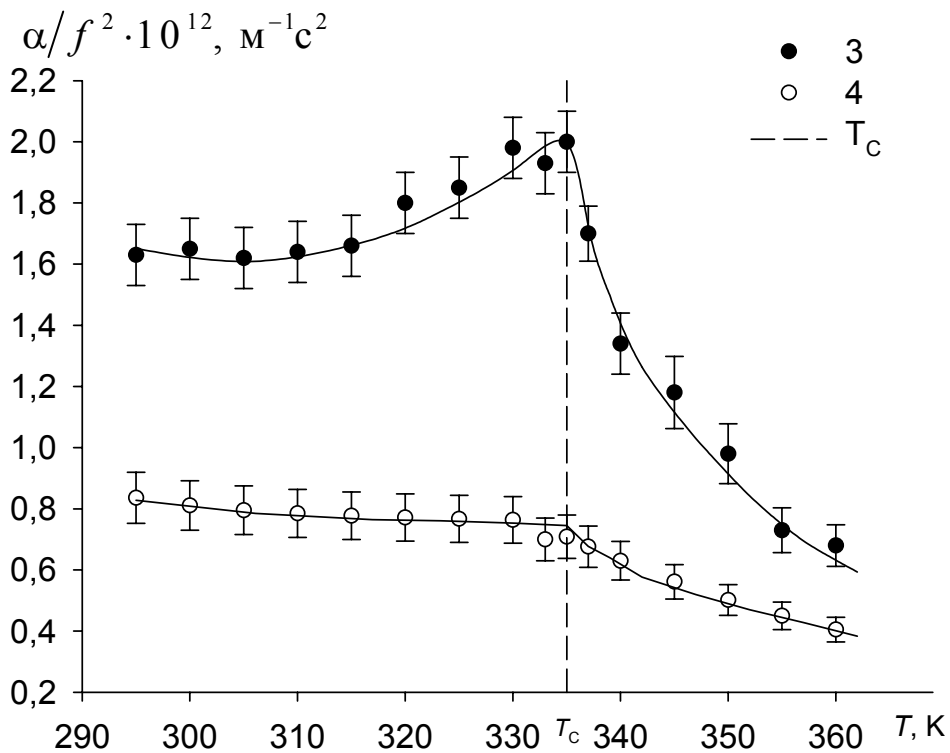


Рис. 3.2

Температурные зависимости коэффициента поглощения ультразвука в ЖК-1282 для частот: 1 – 3,1 МГц, 2 – 9 МГц, 3 – 27 МГц, 4 – 63 МГц; T_c – температура просветления.

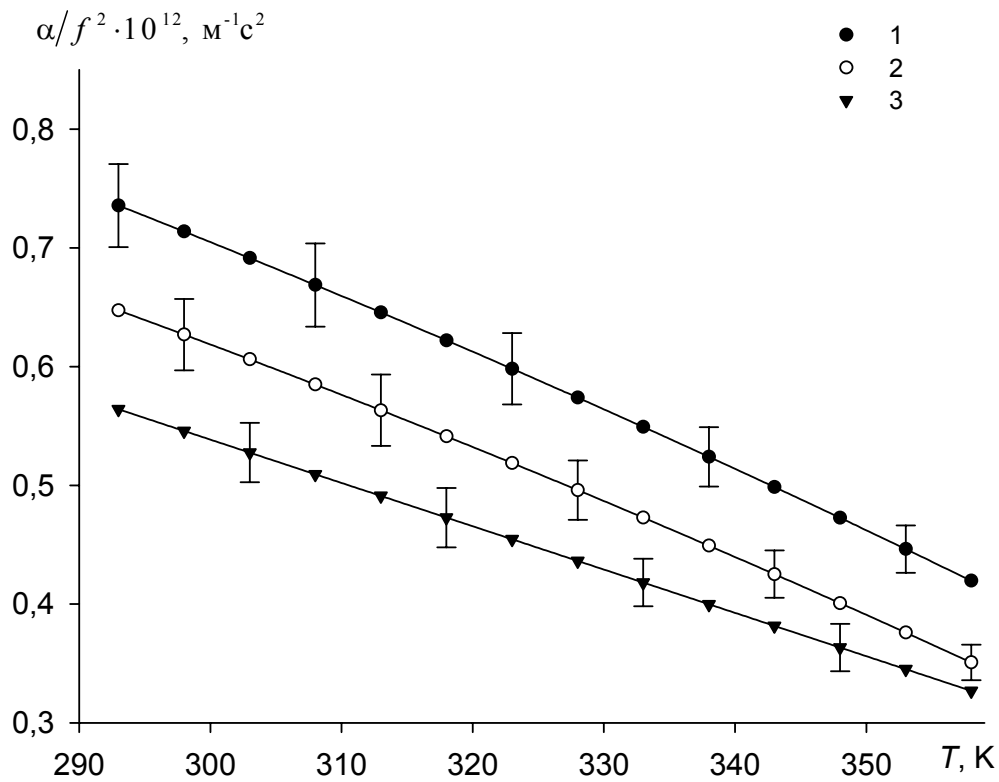


Рис. 3.3.

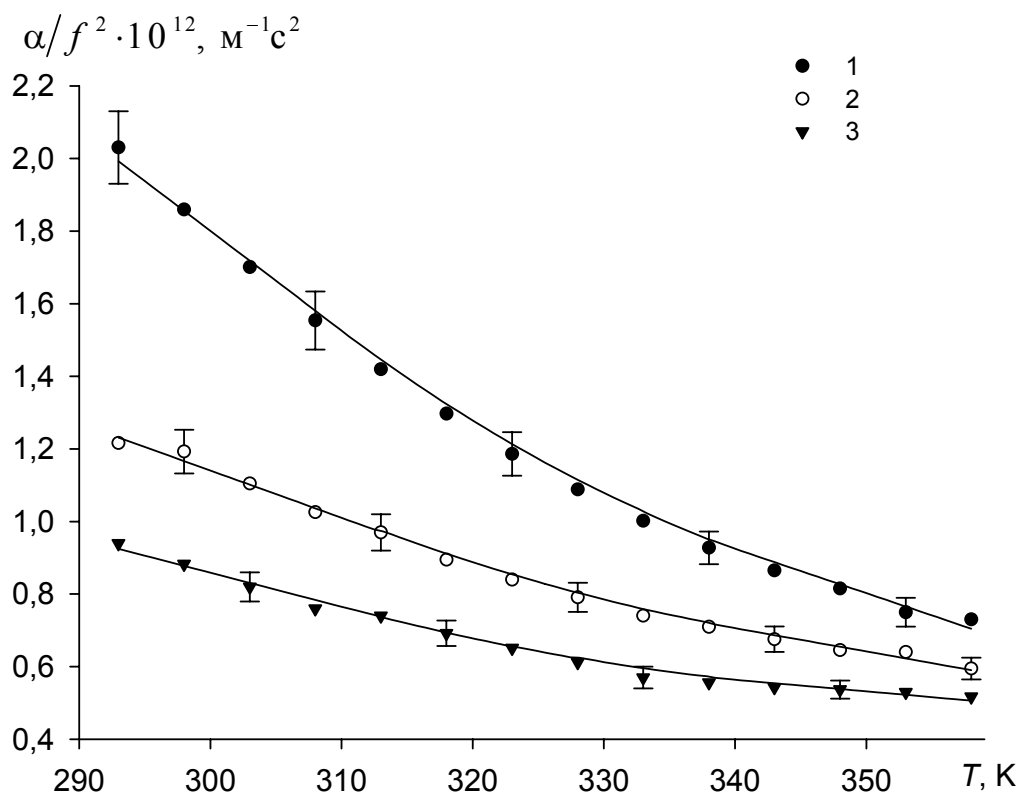


Рис. 3.4

Температурные зависимости коэффициента поглощения ультразвука в ДЭС (рис. 3.3) и ЭОС (рис. 3.4) для частот: 1 – 4,2 МГц, 2 – 27 МГц, 3 – 63 МГц.

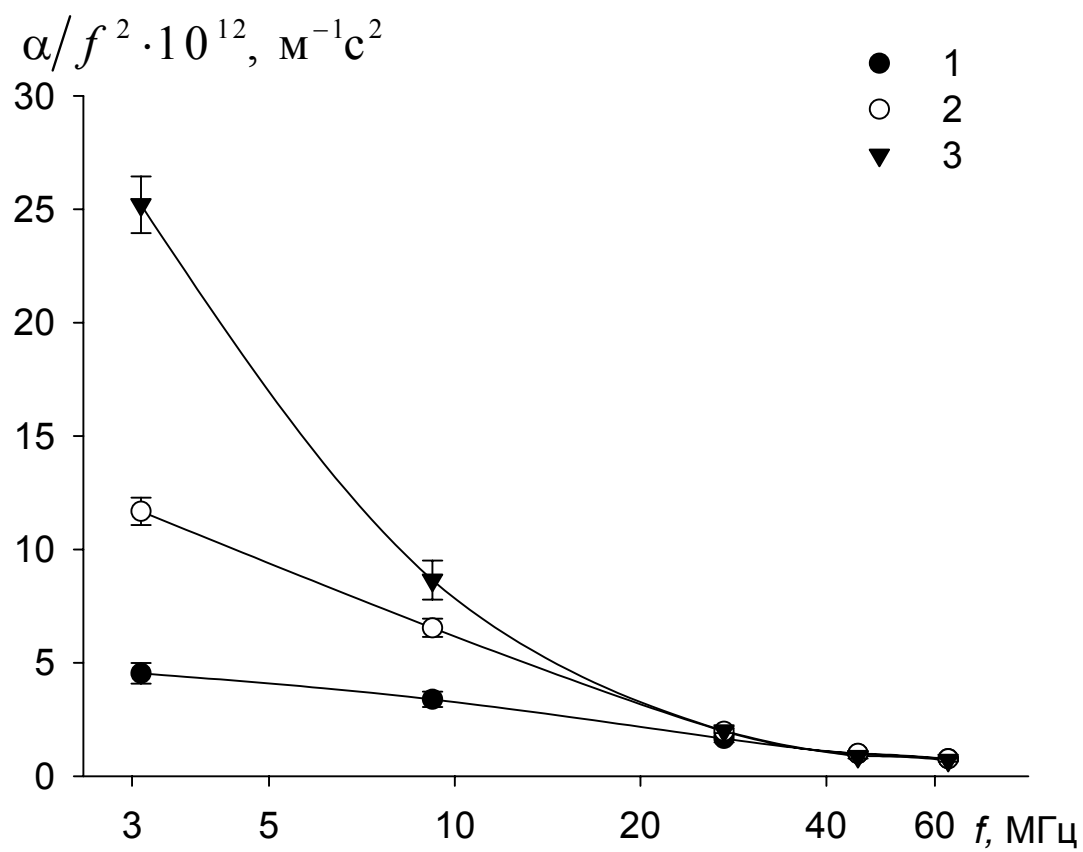


Рис. 3.5.

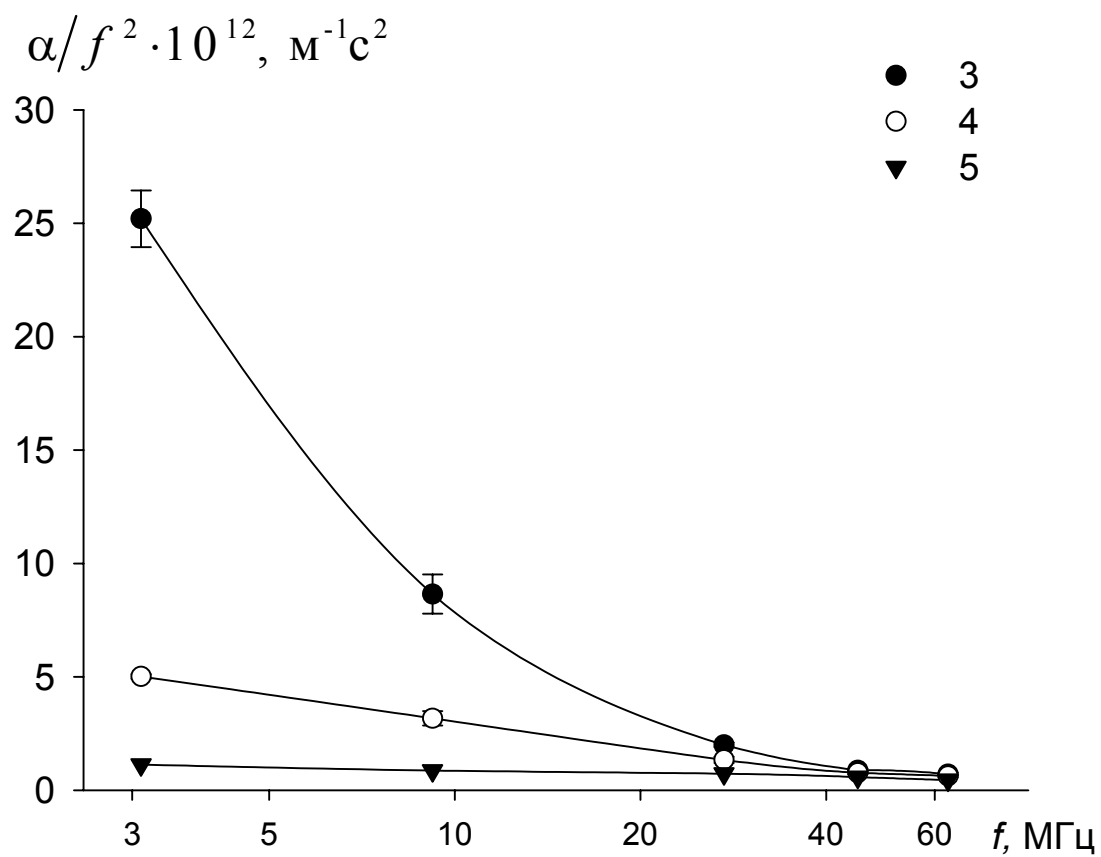


Рис. 3.6.

Частотные зависимости коэффициента поглощения ультразвука в ЖК–1282 для температур: 1 – 315 К, 2 – 330 К, 3 – 335 К, 4 – 340 К, 5 – 355 К.

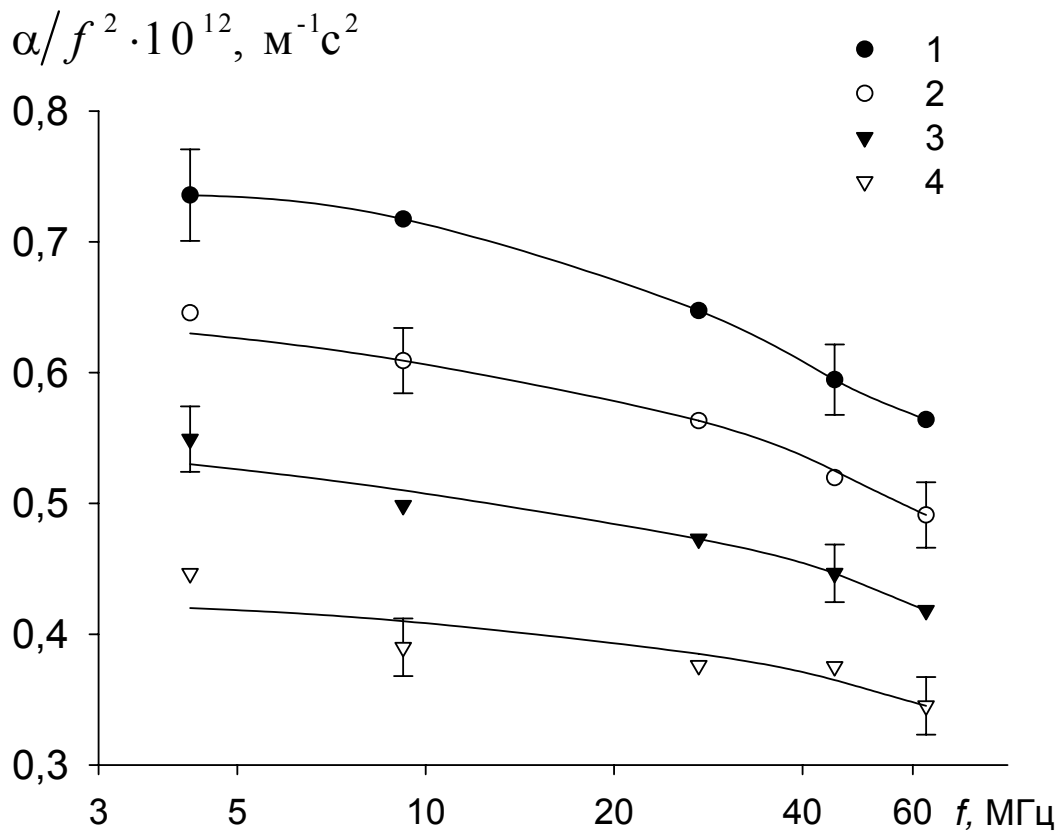


Рис. 3.7.

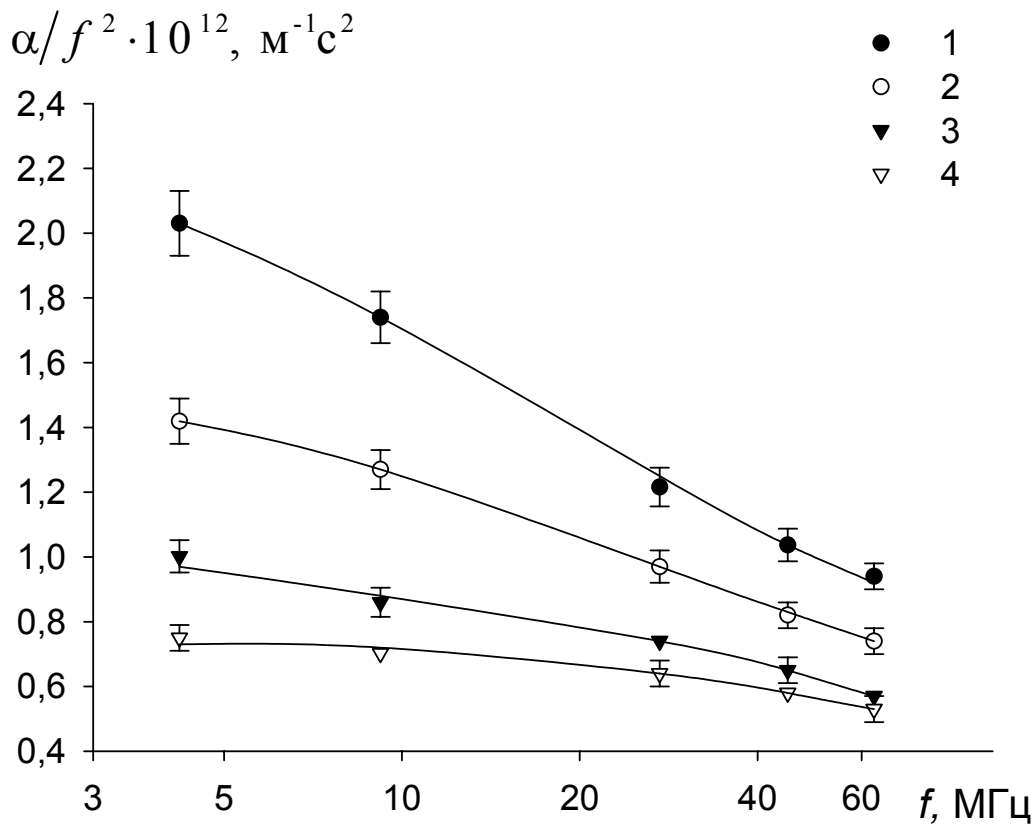


Рис. 3.8.

Частотные зависимости коэффициента поглощения ультразвука в ДЭС (рис. 3.7) и ЭОС (рис. 3.8) для температур: 1 – 293 К, 2 – 313 К, 3 – 333 К, 4 – 353 К.

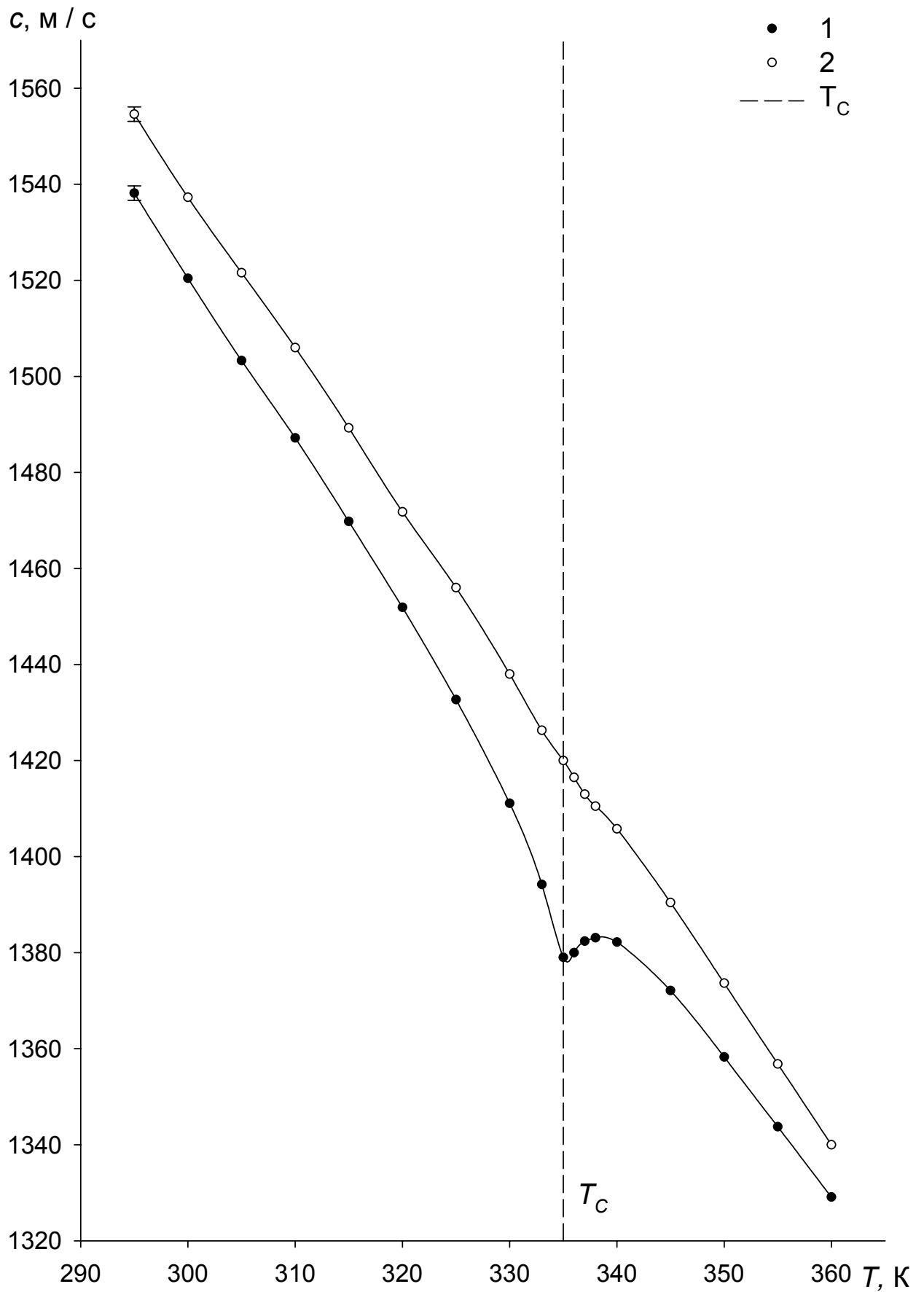


Рис. 3.9. Температурная зависимость скорости ультразвука в ЖК-1282 на частотах: 1 – 3,1 и 2 – 63 МГц.

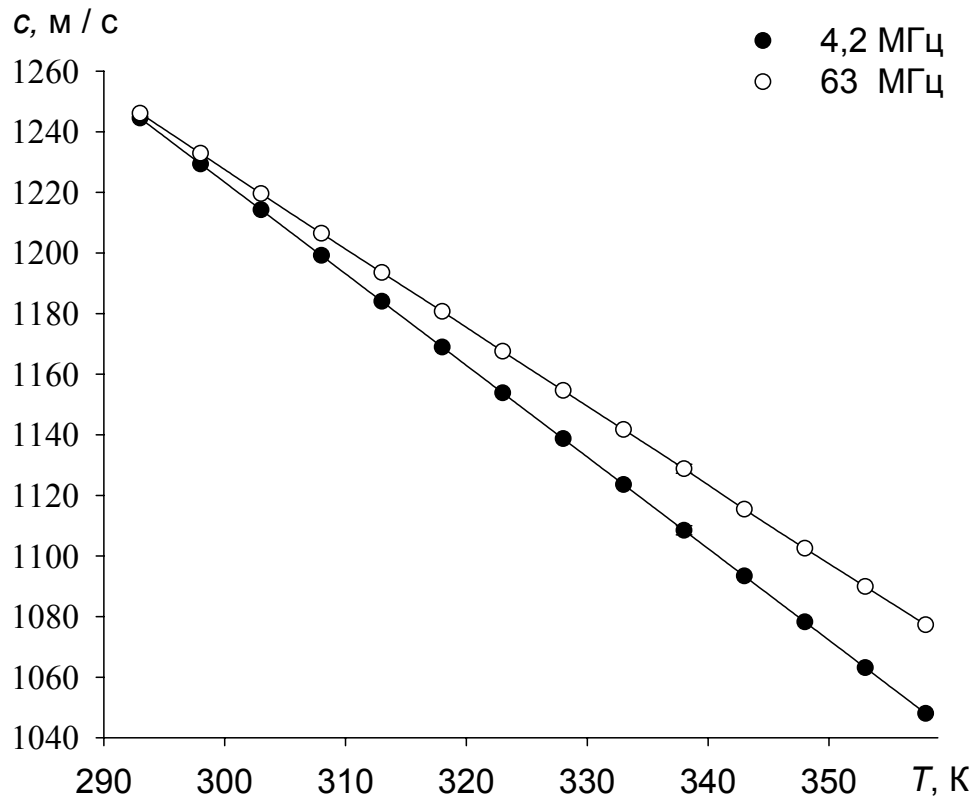


Рис. 3.10.

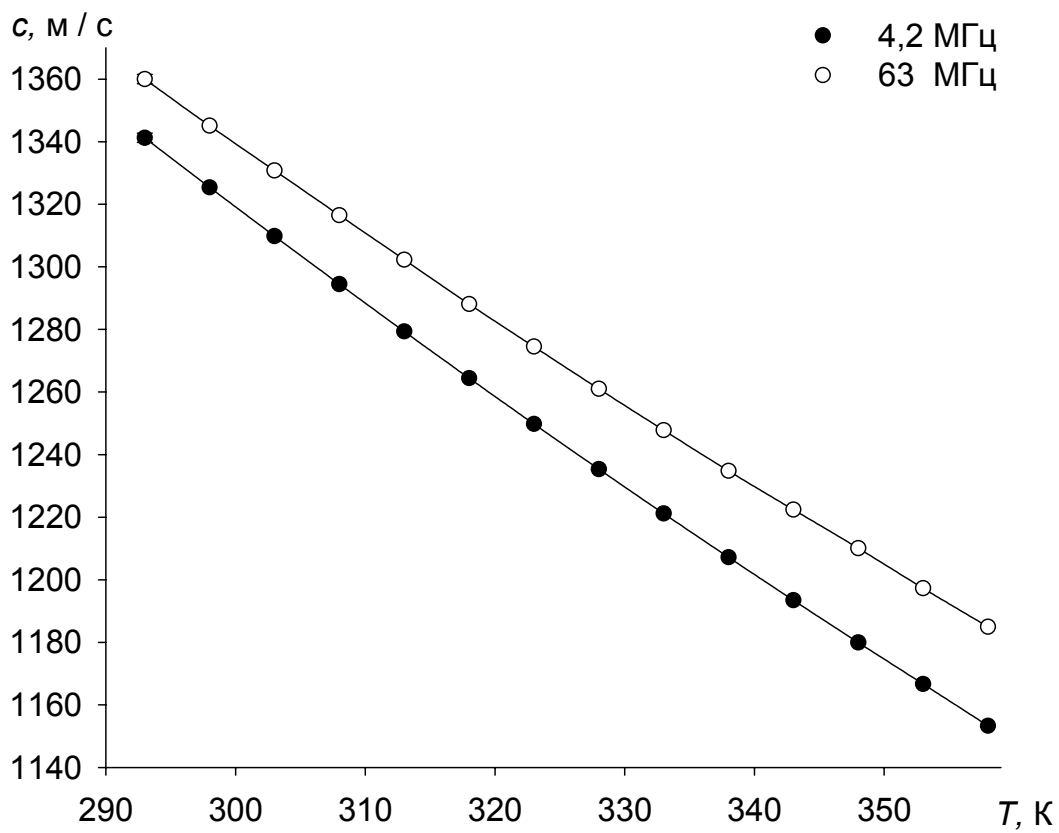


Рис. 3.11.

Частотные зависимости скорости ультразвука для ДЭС (рис. 3.10) и ЭОС (рис. 3.11).

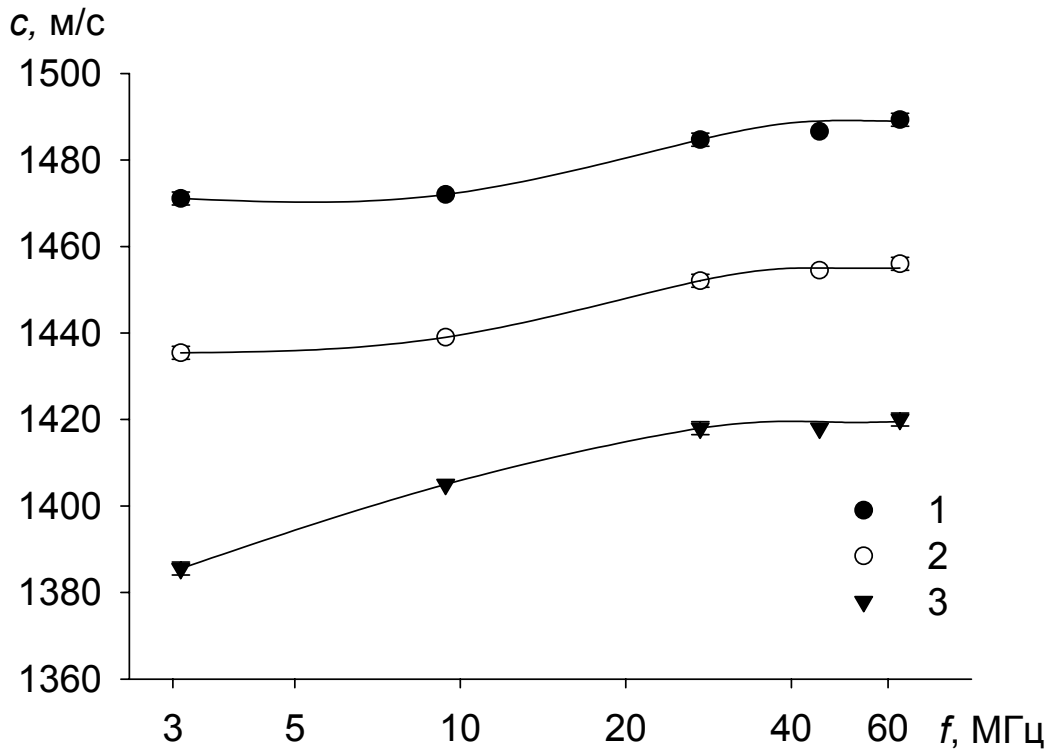


Рис. 3.12.

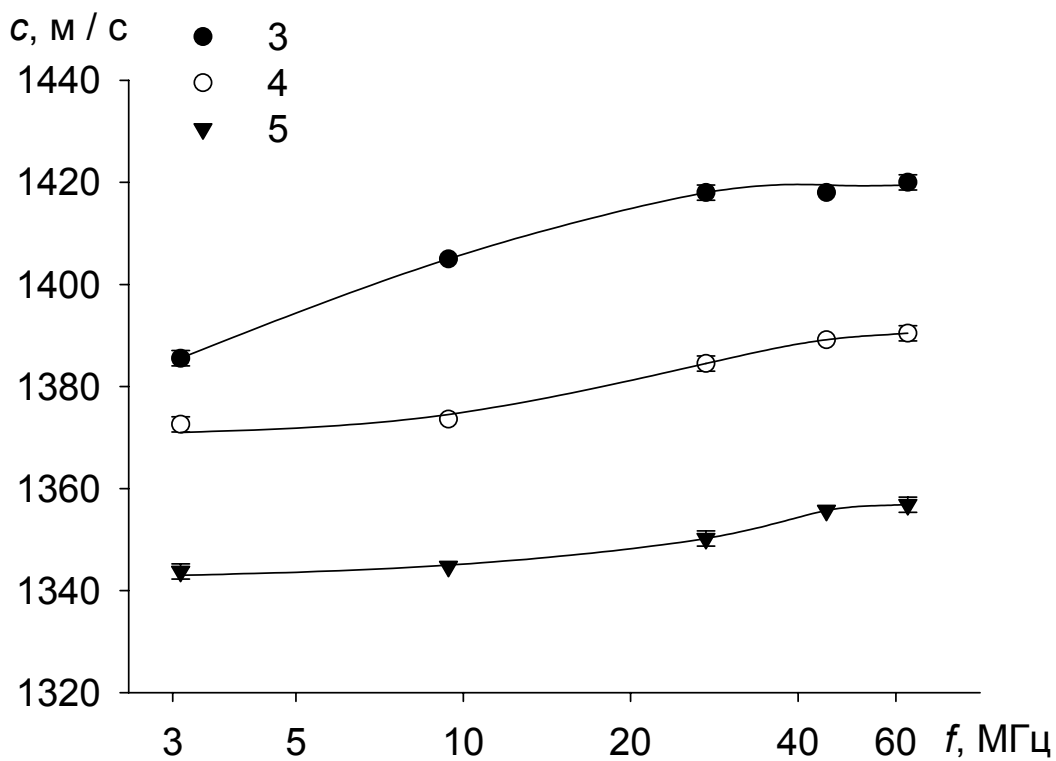


Рис. 3.13.

Частотные зависимости скорости ультразвука в ЖК-1282 для температур: 1 – 315 К, 2 – 325 К, 3 – 335 К, 4 – 345 К, 5 – 355 К.

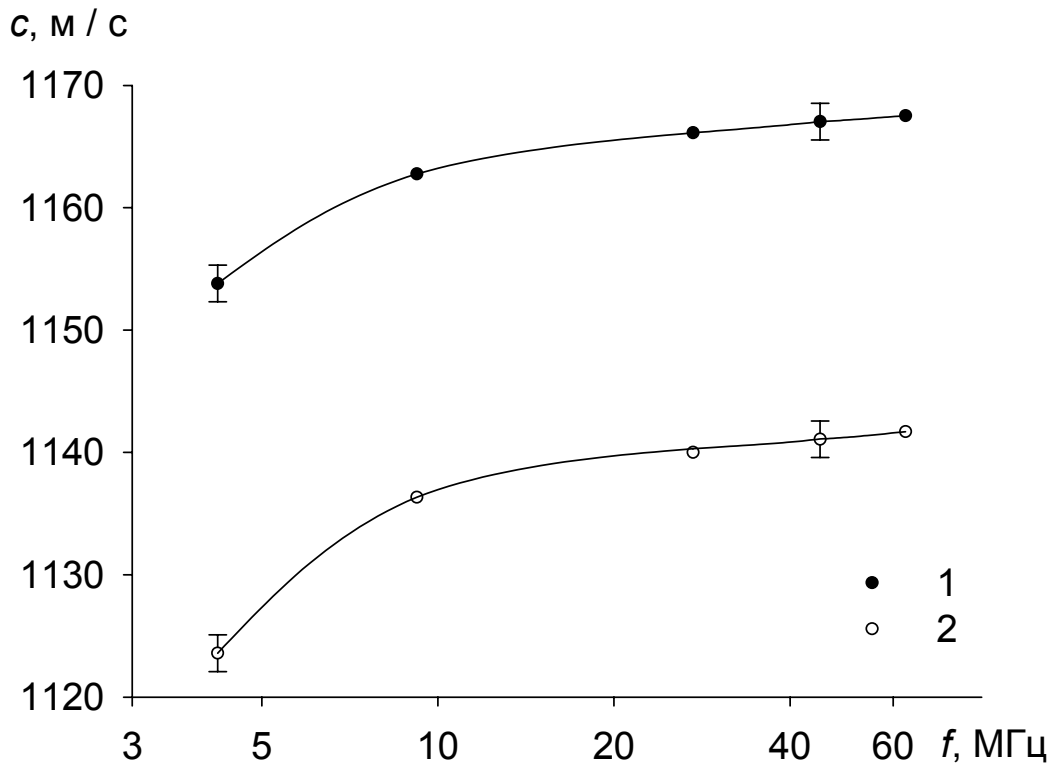


Рис. 3.14.

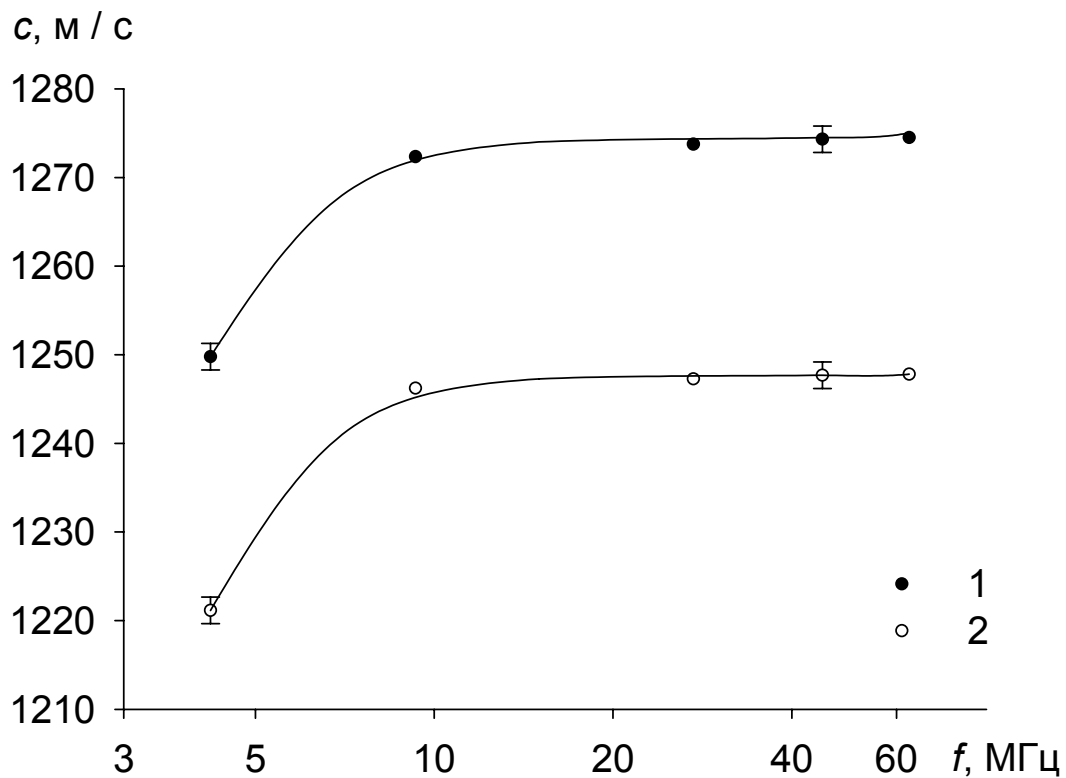


Рис. 3.15.

Частотные зависимости скорости ультразвука для ДЭС (рис. 3.14) и ЭОС (рис. 3.15) для температур: 1 – 323 К, 2 – 333 К.

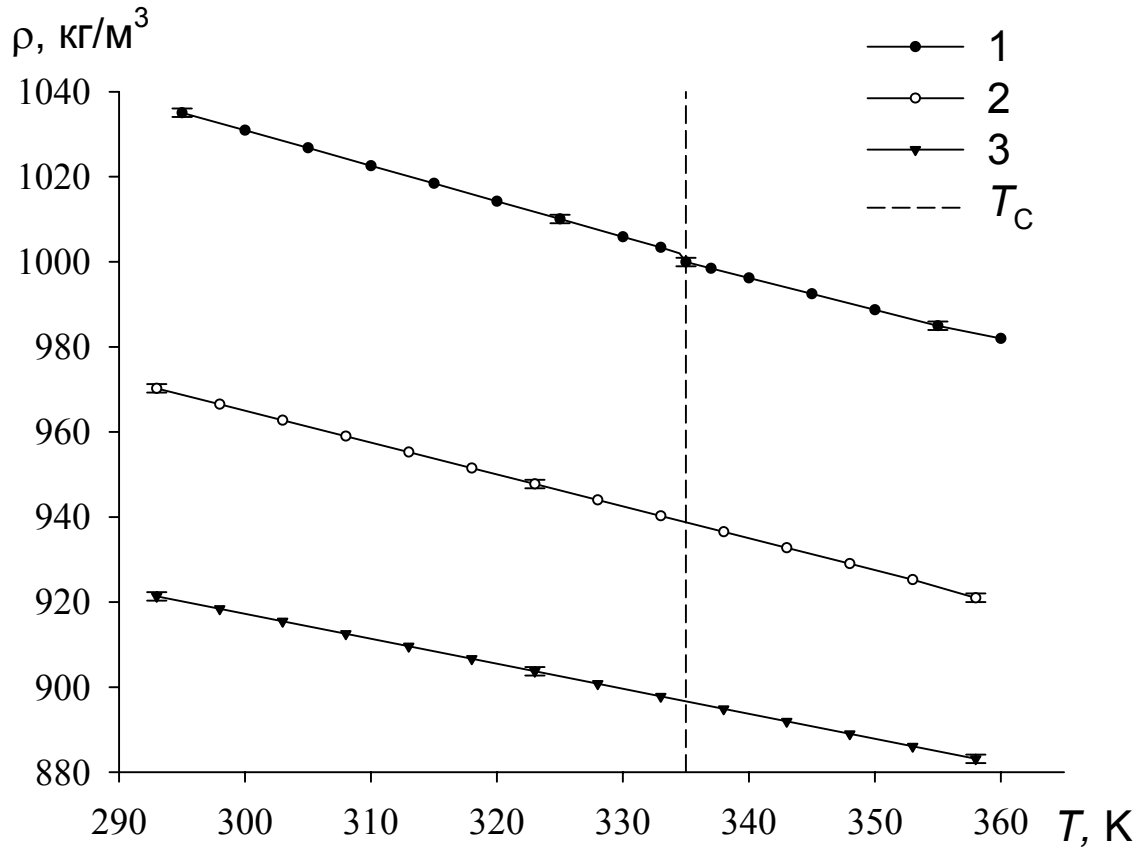


Рис. 3.16.

Температурные зависимости плотности для: 1 – ЖК–1282, 2 – ДЭС, 3 – ЭОС;
 T_c – температура просветления.

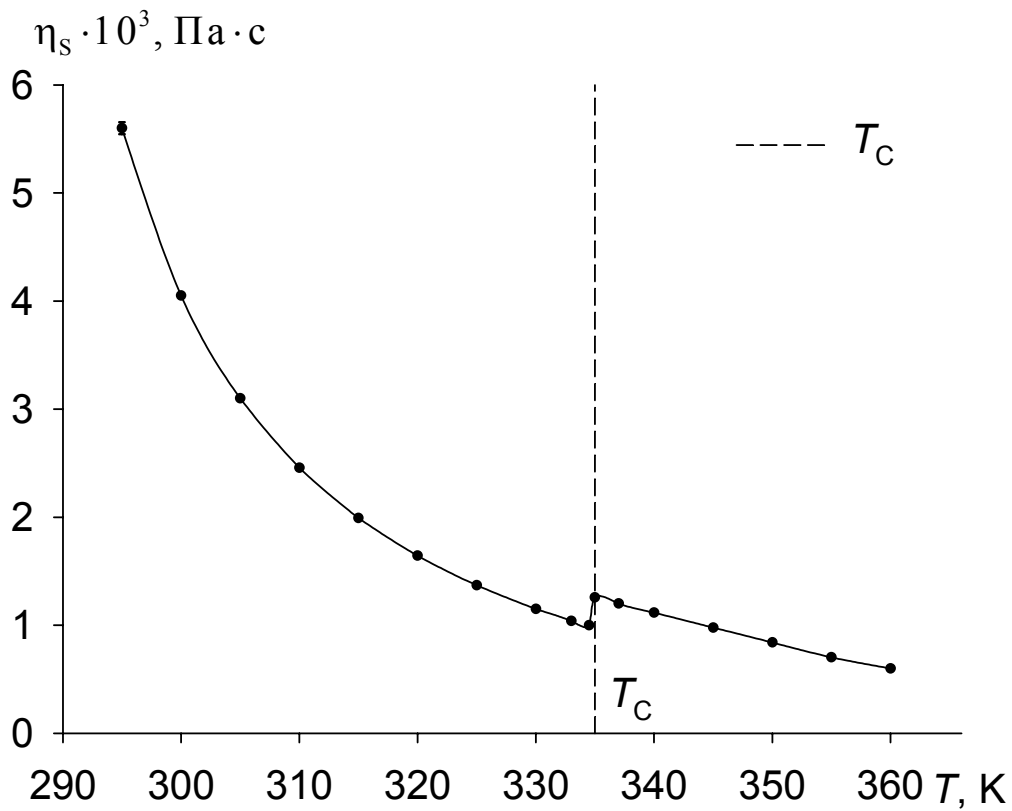


Рис. 3.17.

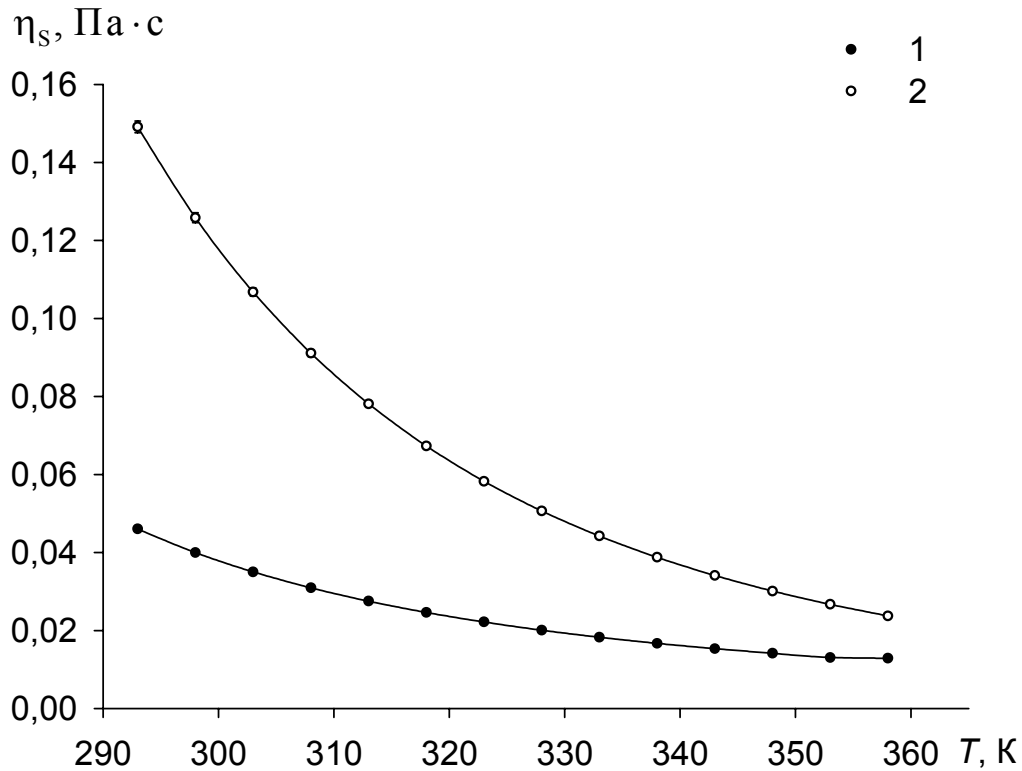


Рис. 3.18.

Температурные зависимости коэффициента сдвиговой вязкости η_s для ЖК-1282 (рис. 3.17), ДЭС (рис. 3.18). 1 – ЭОС, 2 – ДЭС.

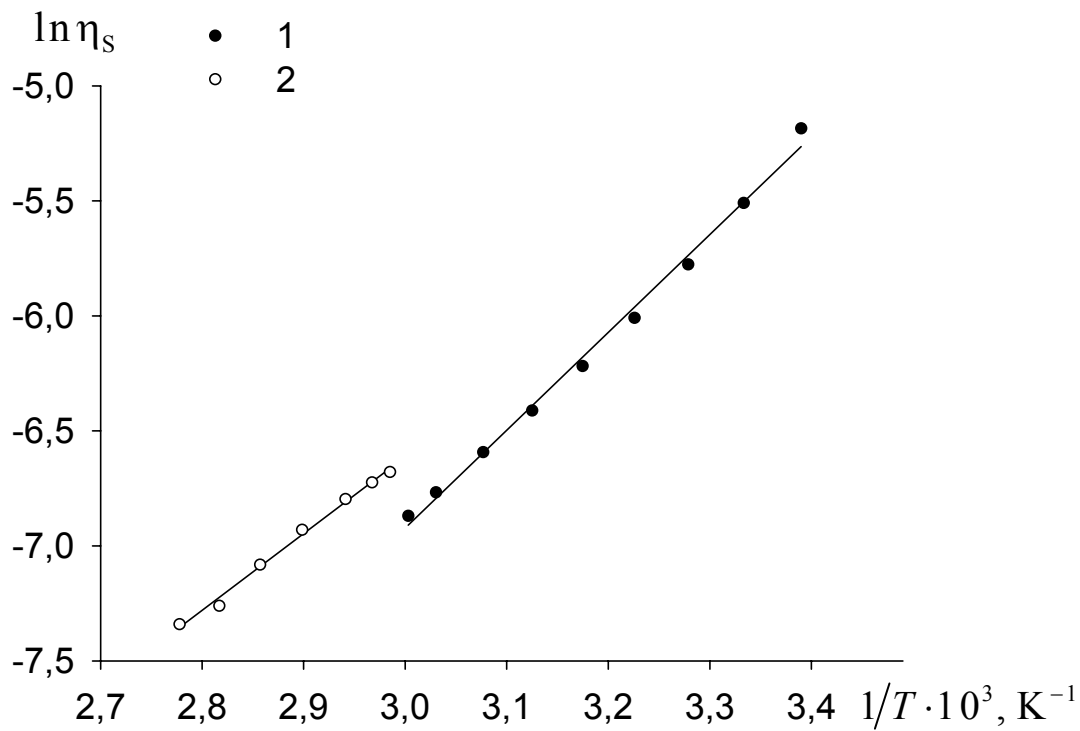


Рис. 3.19.
 Зависимость $\ln \eta_s$ от T^{-1} для ЖК-1282 (1 – НЖК, 2 – ИЖ).

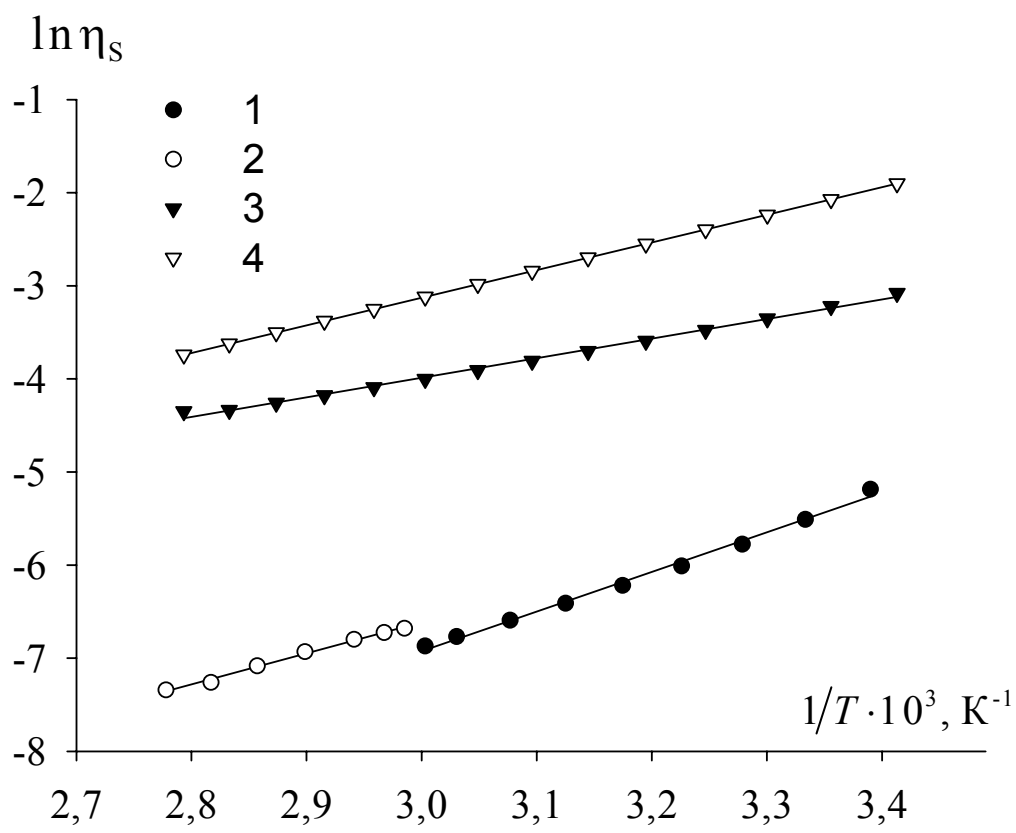


Рис. 3.20.
 Зависимость $\ln \eta_s$ от T^{-1} для ЖК-1282 (1 – НЖК, 2 – ИЖ), 3 – ДЭС, 4 – ЭОС.

Глава 4 Теоретический анализ результатов экспериментальных исследований

4.1 Расчет релаксационных параметров из коэффициента поглощения ультразвука

Обнаруженная в исследованных веществах дисперсия коэффициента поглощения ультразвука свидетельствует о существовании в мегагерцовом диапазоне одного или нескольких релаксационных процессов. Полученные результаты позволяют оценить значения релаксационных параметров, если предположить, что экспериментальные данные описываются одним временем релаксации. Следуя этому предположению, релаксационная теория описывает частотную зависимость коэффициента поглощения α/f^2 ультразвука выражением:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + f^2/f_\alpha^2} + B \quad (4.1)$$

где A и B – постоянные, f_α – частота релаксации.

Графики частотных зависимостей коэффициента поглощения ультразвука в ЖК–1282, ДЭС и ЭОС приведены на рис. 4.1. и рис. 4.2.

Анализ экспериментальных значений коэффициента поглощения ультразвука α/f^2 с помощью выражения (4.1) позволяет рассчитать значения параметров A , B , τ_α при данной температуре (табл. 4.1), где $\tau_\alpha = 1/(2\pi f_\alpha)$. Графики температурных зависимостей параметра A для ЖК–1282, ДЭС и ЭОС представлены на рис. 4.3; параметра B для ЖК–1282, ДЭС и ЭОС на рис. 4.4; параметра τ_α для ЖК 1282, ДЭС и ЭОС на рис. 4.5.

Таблица 4.1. Значения релаксационных параметров: $A \cdot 10^{12}, \text{м}^{-1} \text{с}^2$, $B \cdot 10^{12}, \text{м}^{-1} \text{с}^2$, $\tau_\alpha \cdot 10^9, \text{с}$ для ЖК–1282, ДЭС, ЭОС.

ЖК–1282					ДЭС					ЭОС				
ΔT	T, К	A	B	τ_α	t, °C	T, К	A	B	τ_α	t, °C	T, К	A	B	τ_α
-40	295	4,0	0,58	9,4	0	273	0,28	0,61	8,2	0	273	1,81	1,16	12,2
-10	325	6,1	0,47	11,4	25	298	0,22	0,51	5,8	25	298	1,05	0,76	6,8
-5	330	11,8	0,46	15,9	30	303	0,21	0,49	5,35	30	303	0,91	0,68	6,2
-2	333	24,5	0,46	24,9	35	308	0,19	0,47	4,9	35	308	0,82	0,63	5,7
2	337	15,5	0,44	21,2	40	313	0,18	0,45	4,6	40	313	0,73	0,59	5,1
5	340	4,4	0,44	12,2	45	318	0,18	0,43	4,3	45	318	0,66	0,53	4,8
10	345	2,10	0,35	7,6	50	323	0,17	0,41	3,4	50	323	0,60	0,49	4,4
25	360	0,63	0,17	3,2	65	338	0,14	0,35	3,2	65	338	0,46	0,39	3,4

Из представленных результатов видно, что в анизотропной фазе ЖК–1282 при $40 \leq |\Delta T| \leq 15$ К значение параметра A остается практически постоянным, а в изотропной фазе при изменении $|\Delta T|$ от 15 до 25 К эта величина уменьшается почти в два раза. Вблизи температуры просветления при $|\Delta T| \leq 15$ К значение параметра A резко возрастает и стремится к максимальному значению при $|\Delta T| \rightarrow 0$. В ДЭС и ЭОС с ростом температуры значение параметра A монотонно убывает, причем температурная зависимость A у ДЭС менее заметна, чем у ЭОС. При изменении температуры от 273 до 338 К в ДЭС относительное изменение параметра A равно двум, а в ЭОС – четырем. Значение параметра B анизотропной фазы ЖК–1282 при $0 < |\Delta T| < 40$ уменьшается незначительно (1,3 раза) в сравнении с уменьшением этого значения в изотропной фазе при $0 < |\Delta T| < 20$ (2,6 раза). Уменьшение значения параметра B в ДЭС и ЭОС при изменении температуры от 273 до 338 К составляет 1,7 и 4 раза соответственно.

Значение параметра τ_α (рис. 4.5) анизотропной фазы ЖК–1282 при $20 < |\Delta T| < 40$ слабо зависит от температуры. В области фазового перехода при $|\Delta T| \leq 20$ значение параметра τ_α стремится к максимальному значению при $|\Delta T| \rightarrow 0$ и описывается выражением:

$$\tau_\alpha = \tau_\alpha^0 \cdot \left(\frac{\Delta T}{T_C} \right)^{-\beta_\alpha}, \quad (4.2)$$

где β_α – критический показатель степени, τ_α^0 – коэффициент, имеющий размерность времени. Параметры β_α , τ_α^0 не зависят от температуры. Значения τ_α^0 и β_α приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2. Значения β_α и τ_α^0 в ЖК–1282.

	$\tau_\alpha^0 \cdot 10^9, \text{с}$	β_α
НЖК	2,4	0,45
ИЖ	0,48	0,76

Значения параметра τ_α в ДЭС и ЭОС с ростом температуры монотонно убывают (рис. 4.5). Относительное изменение величины τ_α при изменении температуры от 273 до 338 К составляет 2,5 для ДЭС и 3,6 для ЭОС.

Предположение, что температурная зависимость времени τ_α подчиняется закону Аррениуса, позволяет рассчитать значения энергии активации E_α исследуемых веществ. Графики зависимости $\ln \tau_\alpha$ от T^{-1} и $RT \ln \tau_\alpha$ от T представлены на рис. 4.6 и рис. 4.7. В анизотропной фазе ЖК–1282 значение энергии активации E_α стремится к нулю. В изотропной фазе ЖК–1282 и в изотропных жидкостях ДЭС и ЭОС значения E_α равны 80; 11,8; 14,8 кДж/моль соответственно.

4.2 Температурная зависимость коэффициента объемной вязкости

Значения релаксационных параметров A и B , а также экспериментальные значения α/f^2 на измеряемых частотах позволяют рассчитать значения низкочастотного предела коэффициента объемной вязкости $\eta_v^{(0)}$ и значения η_v на этих частотах при помощи соотношений:

$$A = \frac{2\pi^2}{\rho c_0^3} \eta_v^{(0)} \quad (4.3)$$

$$\eta_v = \frac{\rho c_0^3}{2\pi^2} \left[\frac{\alpha}{f^2} - B \right] \quad (4.4)$$

Значения коэффициентов объемной вязкости $\eta_v^{(0)}$ и η_v , а также значения энергии активации E_a для ЖК–1282, ДЭС и ЭОС представлены в таблицах 4.3, 4.4 и 4.5.

Графики температурных зависимостей величины η_v для частот 3...63 МГц ЖК–1282, ДЭС и ЭОС приведены, соответственно, на рисунках 4.8, 4.10, 4.12. Графики зависимости величины $RT \ln \eta_v$ от T для ЖК–1282, ДЭС и ЭОС приведены, соответственно, на рисунках 4.9, 4.11, 4.13.

Таблица 4.3. Значения $\eta_v^{(0)} \cdot 10^3$ и $\eta_v \cdot 10^3$, Па·с для различных частот, рассчитанные по (4.3) и (4.4), а также E_a (изотропная фаза) для ЖК-1282.

$\Delta T, K$	T, K	$\eta_v^{(0)}$	η_v				
			$f, \text{МГц}$				
			3,1	9,2	27,3	45	63
-40	295	761	792	539	200	101	49
-10	325	920	921	631	209	79	45
-5	330	1693	1614	875	218	78	43
-2	333	3396	2661	1038	204	66	33
2	337	2082	1660	838	170	52	32
5	340	587	612	365	120	44	25
10	345	272	294	204	108	46	28
25	360	74	86	63	60	39	28
$E_a, \text{кДж/моль}$		70,3	66,1	60,6	42,4	26,0	8,0

Таблица 4.4. Значения $\eta_v^{(0)} \cdot 10^3$ и $\eta_v \cdot 10^3$, Па·с для различных частот, рассчитанные по (4.3) и (4.4), а также E_a для ДЭС.

$t, ^\circ C$	T, K	$\eta_v^{(0)}$	η_v				
			$f, \text{МГц}$				
			4,2	9,2	27,3	45	63
20	293	22	19	17	11	5,8	2,9
40	313	15	16	13	9,2	5,7	3,4
60	333	10	12	9,0	7,2	5,4	3,5
80	353	7,0	9,1	5,7	5,1	5,1	3,4
$E_a, \text{кДж/моль}$		16,2	10,9	16,5	11,1	1,96	–

Таблица 4.5. Значения $\eta_v^{(0)} \cdot 10^3$ и $\eta_v \cdot 10^3$, Па·с для различных частот рассчитанные по (4.3) и (4.4), а также E_a для ЭОС.

$t, ^\circ C$	T, K	$\eta_v^{(0)}$	η_v				
			$f, \text{МГц}$				
			4,2	9,2	27,3	45	63
20	293	130	136	114	53	27	15
40	313	70	80	67	35	25	19
60	333	41	49	41	28	24	20
80	353	26	30	25	19	17	14
$E_a, \text{кДж/моль}$		22,9	21,5	21,7	13,8	6,8	2,1

4.3 Дисперсия адиабатической сжимаемости и модуля упругости

Обнаруженная в исследованных веществах дисперсия скорости позволяет рассчитать значения релаксационных параметров, описывающих упругие свойства среды. Если предположить, что экспериментальные данные описываются одним временем релаксации, то частотная зависимость скорости ультразвука c описывается выражением:

$$c^2 = c_0^2 + (c_\infty^2 - c_0^2) \frac{f/f_c}{1 + f^2/f_c^2}, \quad (4.5)$$

где c_∞ и c_0 – высокочастотный и низкочастотный пределы скорости, f_c – частота релаксации, характерная для упругих свойств среды.

Экспериментальные значения скорости c ультразвука при данной температуре позволяют рассчитать значения c_0 , c_∞ , τ_C (табл. 4.6), где $\tau_C = 1/(2\pi f_C)$.

Графики зависимости величины c^2 от частоты f в анизотропной и изотропной фазах ЖК–1282 приведены на рис. 4.14. Из представленных результатов видно, что теоретические кривые рассчитанные по (4.5) удовлетворительно описывают экспериментальные значения величины c^2 .

Для ДЭС и ЭОС на рисунках 4.15 и 4.16 представлены графики частотных зависимостей экспериментальных значений c^2 и теоретических значений величины c^2 , рассчитанных по (4.5) для случаев когда $c_\infty = c_{63}$, а значения f_C и c_0 рассчитывались (кривые 6, 8, 10, 12); и $c_0 = c_4$, $f_C = f_\alpha$, а значения c_∞ рассчитывались (кривые 5, 7, 9, 11). Из представленных результатов видно, что наблюдается значительное различие значений f_C и f_α .

Таблица 4.6. Значения релаксационных параметров: c_0 , м/с; c_∞ , м/с; $\tau_C \cdot 10^9$, с для ЖК–1282, ДЭС, ЭОС.

ЖК–1282					ДЭС					ЭОС				
ΔT	T, K	c_0	c_∞	τ_C		T, K	c_0	c_∞	τ_C		T, K	c_0	c_∞	τ_C
-40	295	1537	1555	9,4	30	303	1212	1220	26,5	30	303	1278	1331	48,3
-10	325	1432	1457	11,4	45	318	1162	1181	29,0	45	318	1230	1288	48,3
-2	333	1383	1426	27,0	60	333	1050	1141	79,6	60	333	1170	1248	53,1
2	337	1376	1413	21,2	75	348	975	1102	79,6	75	348	1145	1210	53,1
10	345	1371	1392	7,6										
15	350	1358	1378	4,7										
25	360	1330	1349	3,2										

Значения c_∞ и c_0 , полученные из анализа частотной зависимости скорости ультразвука, позволяют рассчитать величину абсолютной дисперсии скорости $(c_\infty^2 - c_0^2)_c$, а также дисперсию модуля упругости $\Delta K_s^{(c)}$ и адиабатической

сжимаемости $\Delta\beta_s^{(c)}$:

$$\Delta K_s^{(c)} = \rho(c_\infty^2 - c_0^2)_c \quad (4.6)$$

$$\Delta\beta_s^{(c)} = 1/\Delta K_s^{(c)} \quad (4.7)$$

Дисперсия скорости $(c_\infty^2 - c_0^2)$ связана с величинами $\eta_v^{(0)}$ и τ_α соотношением:

$$\eta_v^{(0)} = (c_\infty^2 - c_0^2)\rho\tau_\alpha. \quad (4.8)$$

Из выражений (4.3) и (4.8) можно рассчитать значение дисперсии скорости, обусловленное релаксацией объемной вязкости:

$$(c_\infty^2 - c_0^2)_\alpha = \frac{Ac_0^3}{2\pi^2\tau_\alpha} \quad (4.9)$$

и, соответственно, значения $\Delta K_s^{(\alpha)}$ и $\Delta\beta_s^{(\alpha)}$:

$$\Delta K_s^{(\alpha)} = \rho(c_\infty^2 - c_0^2)_\alpha \quad (4.10)$$

$$\Delta\beta_s^{(\alpha)} = 1/\Delta K_s^{(\alpha)} \quad (4.11)$$

Из экспериментальных значений скорости c_3 и c_{63} на частотах 3 и 63 МГц можно вычислить абсолютные значения модуля упругости $K_s^{(3)}$ и $K_s^{(63)}$, адиабатической сжимаемости $\beta_s^{(3)}$ и $\beta_s^{(63)}$, а также дисперсию этих модулей $\Delta K_s^{(ex)}$ и $\Delta\beta_s^{(ex)}$:

$$K_s^{(3)} = \rho c_3^2, K_s^{(63)} = \rho c_{63}^2, \Delta K_s^{(ex)} = \rho(c_{63}^2 - c_3^2) \quad (4.12)$$

$$\beta_s^{(3)} = 1/K_s^{(3)}, \beta_s^{(63)} = 1/K_s^{(63)}, \beta_s^{(ex)} = 1/\Delta K_s^{(ex)} \quad (4.13)$$

Данные, полученные из анализа частотных зависимостей скорости и коэффициента поглощения ультразвука, позволяют рассчитать значения дисперсии скорости ультразвука и сравнить их с дисперсией скорости, полученной экспериментально (рис. 4.17, рис. 4.18).

Значения дисперсии скорости ультразвука позволяют вычислить значения модулей упругости K_s , адиабатической сжимаемости β_s , дисперсию этих модулей ΔK_s и $\Delta \beta_s$, значения которых сведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7. Значения модулей упругости $K_s \cdot 10^{-9}$, Н·м⁻², адиабатической сжимаемости $\beta_s \cdot 10^{10}$, Н⁻¹·м², дисперсии модуля упругости $\Delta K_s \cdot 10^{-7}$, Н·м⁻² и адиабатической сжимаемости $\Delta \beta_s \cdot 10^8$, Н⁻¹·м² для ЖК–1282.

$\Delta T, K$	$K_s^{(3)}$	$K_s^{(63)}$	$\beta_s^{(3)}$	$\beta_s^{(63)}$	$\Delta K_s^{(c)}$	$\Delta K_s^{(\alpha)}$	$\Delta K_s^{(ex)}$	$\Delta \beta_s^{(c)}$	$\Delta \beta_s^{(\alpha)}$	$\Delta \beta_s^{(ex)}$
-40	2,45	2,49	4,08	4,01	5,92	8,12	4,27	1,69	1,23	2,34
-10	2,07	2,14	4,82	4,68	7,15	8,09	6,36	1,40	1,24	1,57
-5	2,00	2,08	4,99	4,81	8,73	10,63	7,42	1,15	0,94	1,35
-2	1,95	2,04	5,13	4,90	12,12	13,65	9,00	0,83	0,73	1,11
2	1,91	1,99	5,24	5,03	10,30	9,81	7,89	0,97	1,02	1,27
5	1,90	1,96	5,25	5,09	7,08	4,79	6,16	1,41	2,09	1,62
25	1,74	1,76	5,76	5,67	5,00	2,26	2,65	2,00	4,42	3,77

Из результатов, приведенных на рис. 4.17 видно, что в ЖК–1282 значения абсолютной дисперсии скорости $(c_\infty^2 - c_0^2)_c$ и $(c_\infty^2 - c_0^2)_\alpha$ при $-20 < \Delta T < 5$ К практически совпадают.

Из результатов, представленных в табл. 4.7, видно, что в окрестности температуры просветления значения коэффициентов $\Delta K_s^{(c)}$ и $\Delta K_s^{(\alpha)}$ достаточно близки, вблизи T_C практически равны друг другу и несколько различаются вдали от температуры просветления.

Температурная зависимость эффективного времени низкочастотной релаксации как вязких, так и упругих свойств определяется выражением:

$$\tau_c = \tau_c^0 \left(\frac{\Delta T}{T_C} \right)^{-\beta_c}, \quad (4.14)$$

где β_c – критический показатель степени, τ_c^0 – коэффициент, имеющий

размерность времени. Параметры β_C , τ_C^0 не зависят от температуры.

Анализ температурных зависимостей $\tau_C = 1/(2\pi f_C)$ и $\tau_\alpha = 1/(2\pi f_\alpha)$ показал, что в окрестности температуры просветления эти параметры удовлетворительно описываются выражениями (4.14) и (4.2). Значения τ_C^0 , τ_α^0 , β_C , β_α приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8. Критические показатели, рассчитанные по (4.2) и (4.14) для ЖК–1282.

	τ_C^0 , с	β_C	τ_α^0 , с	β_α
НЖК	2,4	0,45	2,4	0,45
ИЖ	0,48	0,76	0,48	0,76

Из таблицы 4.8 видно, что критические показатели, полученные из анализа температурной зависимости времени релаксации скорости и критические показатели, полученные из анализа коэффициента поглощения, совпадают.

На рис. 4.18 представлены графики температурных зависимостей параметров $(c_\infty^2 - c_0^2)_C$, $(c_\infty^2 - c_0^2)_\alpha$ и $(c_{63}^2 - c_3^2)$ в ДЭС и ЭОС. Видно, что в этих веществах с повышением температуры различия этих параметров становятся более заметными.

В таблице 4.9 представлены абсолютные значения и дисперсии модулей упругости и адиабатической сжимаемости в ДЭС и ЭОС.

Из представленных результатов видно, что при низких температурах значения $\Delta K_S^{(ex)}$, $\Delta K_S^{(\alpha)}$ и $\Delta K_S^{(C)}$ ДЭС достаточно близки, в ЭОС это различие достаточно заметно. Значение $\Delta K_S^{(C)}$ больше $\Delta K_S^{(\alpha)}$ в 6 раз и в 4,5 раза больше $\Delta K_S^{(ex)}$. При высоких температурах значения $\Delta K_S^{(C)}$ и $\Delta K_S^{(\alpha)}$ различаются почти в 60 раз для

ДЭС и в 28 раз в ЭОС; $\Delta K_S^{(C)}$ и $\Delta K_S^{(ex)}$ в 2,9 раза для ДЭС и в 3 раза для ЭОС.

Это говорит о том, в данных веществах наблюдается релаксация упругих свойств.

Таблица 4.9. Значения модулей упругости $K_S \cdot 10^{-9}, Н \cdot м^{-2}$, адиабатической сжимаемости $\beta_S \cdot 10^{10}, Н^{-1} \cdot м^2$, дисперсии модуля упругости $\Delta K_S \cdot 10^{-6}, Н \cdot м^{-2}$ и адиабатической сжимаемости $\Delta \beta_S \cdot 10^9, Н^{-1} \cdot м^2$ для ДЭС и ЭОС.

$t, ^\circ C$	Т, К	$K_S^{(3)}$	$K_S^{(63)}$	$\beta_S^{(3)}$	$\beta_S^{(63)}$	$\Delta K_S^{(C)}$	$\Delta K_S^{(\alpha)}$	$\Delta K_S^{(ex)}$	$\Delta \beta_S^{(C)}$	$\Delta \beta_S^{(\alpha)}$	$\Delta \beta_S^{(ex)}$
		ДЭС									
20	293	1,503	1,505	6,655	6,645	4,892	3,510	3,634	204,4	284,9	275,2
40	313	1,339	1,352	7,467	7,396	31,78	3,223	20,75	31,46	310,3	48,2
60	333	1,187	1,214	8,424	8,236	76,00	2,982	37,23	13,16	335,4	26,9
80	353	1,046	1,088	9,562	9,187	144,34	2,783	52,65	6,928	359,3	19,0
		ЭОС									
20	293	1,66	1,70	6,03	5,87	59,8	10,6	45,4	16,7	94,6	22,0
40	313	1,49	1,54	6,72	6,48	80,2	9,29	53,1	12,5	107,7	18,8
60	333	1,34	1,40	7,47	7,15	112	8,11	58,8	8,94	123,2	17,0
80	353	1,21	1,27	8,29	7,87	180	7,12	64,0	5,56	140,4	15,6

4.4 Релаксация коэффициентов объемной и сдвиговой вязкостей.

Многочисленные исследования релаксационных процессов в НЖК показали, что в нематической и изотропной фазах при $|\Delta T| > 10$ К частота релаксации объемной вязкости находится в области 10...100 МГц, т. е. как у обычных жидкостей. Вблизи температуры просветления частота релаксации объемной вязкости, как правило, составляет несколько мегагерц. Частота релаксации сдвиговой вязкости лежит в области от 500 МГц и более. Это объясняется тем, что основным механизмом возникновения объемной вязкости является процесс релаксации гетерофазных флуктуаций, влияние которого становится наиболее существенным вблизи температуры просветления на

низких частотах.

В ЖК–1282 наблюдается аналогичная картина. На рис. 4.19 представлены графики температурных зависимостей величины α/f^2 для частот 3...63 МГц. Видно, что экспериментальные значения α/f^2 значительно больше величины $(\alpha/f^2)_s$. Для низких частот величина $(\alpha/f^2)/(\alpha/f^2)_s$ меняется в пределах от 100 до 2000. Для высоких частот величина $(\alpha/f^2)/(\alpha/f^2)_s$ изменяется в пределах от 20 до 50. Это говорит о том, что в данном веществе значительный вклад в коэффициент поглощения ультразвука обусловлен объемной вязкостью η_v .

На рис. 4.20 представлены графики температурных зависимостей параметра $\eta_v^{(0)}$ и отношения $\eta_v^{(0)}/\eta_s$. Видно, что величина $\eta_v^{(0)}$ во много раз превышает η_s .

В изотропных жидкостях область релаксации объемной и сдвиговой вязкостей зависит от множества факторов: температуры, внешнего давления, строения молекул, наличия связей квазихимического типа и. т. д. При этом отмечено, что чем больше коэффициент сдвиговой вязкости жидкости при данных условиях, тем меньше частота релаксации сдвиговой вязкости.

В ДЭС и ЭОС релаксация сдвиговой вязкости наблюдается уже при комнатных температурах. На рис. 4.21 представлены графики температурных, а на рис. 4.22 графики частотных зависимостей коэффициента поглощения ультразвука. На рис. 4.21 видно существование двух областей. В области I $\alpha/f^2 > (\alpha/f^2)_s$, а в области II $\alpha/f^2 < (\alpha/f^2)_s$. Поскольку в области II $\eta_v = 0$, то поглощение ультразвука определяется только величиной η_s , т. е. величина $(\alpha/f^2)_s$ становится функцией частоты. Анализируя значения (α/f^2)

для области II при помощи соотношения (4.1) и полагая при этом, что $A_s + B_s = (\alpha/f^2)_s$, получим параметры, характеризующие процесс релаксации классического поглощения A_s , B_s , τ_s (табл. 4.10). Предполагая, что температурная зависимость τ_s подчиняется закону Аррениуса, можно вычислить значение энергии активации ΔE_s (табл. 4.12). Полученные данные используем при вычислении значения величины η_s при различных температурах и частотах (табл. 4.11):

$$\eta_s = \frac{3\rho c^3}{8\pi^2} \left[\left(\frac{\alpha}{f^2} \right) - B_s \right] \quad (4.15)$$

В табл. 4.11 представлены также значения величины η_v/η_s для ряда температур и частот, а в табл. 4.10 значения τ_α/τ_s . Видно, что в обоих 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. 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. 4.12), позволяет сделать вывод в пользу того, что механизмы возникновения как объемной, так и сдвиговой вязкостей имеет одинаковую природу.

При сравнении данных по релаксационным свойствам и вязкости ДЭС и ЭОС видно, что, как коэффициенты поглощения ультразвука, так и обе вязкости η_v и

η_s , а также энергия активации ΔE_η имеют большее значение у ЭОС, как у вещества, состоящего из более длинных и гребнеобразных молекул.

Таблица 4.10. Значения релаксационных параметров ДЭС и ЭОС.

t, °C	A	B	A _s	B _s	τ_α	τ_s	τ_α/τ_s	$(\alpha/f^2)_s$	B/(α/f^2) _s
	$\times 10^{12}, \text{M}^{-1}\text{c}^2$				$\times 10^9, \text{c}$			$\times 10^{12}, \text{M}^{-1}\text{c}^2$	
ДЭС									
0	0,28	0,61	0,37	0,58	8,2	6,4	1,28	1,02	0,60
5	0,27	0,59	0,28	0,58	7,9	6,1	1,30	0,90	0,65
15	0,24	0,55	0,2	0,55	7,1	5,3	1,35	0,72	0,77
25	0,22	0,51	0,14	0,52	5,7	4,2	1,35	0,58	0,87
45	0,18	0,43			4,3			0,4	1,00
75	0,13	0,30			2,7			0,3	0,95
ЭОС									
0	1,81	1,16	2,2	0,9	12,2	6,9	1,77	3,0	0,39
5	1,60	1,07	1,72	0,87	10,6	6,4	1,67	2,6	0,41
15	1,28	0,90	1,15	0,79	8,4	5,5	1,53	2,0	0,45
30	0,91	0,68	0,75	0,64	6,2	4,1	1,51	1,4	0,50
45	0,66	0,53			4,0			1,0	0,55
75	0,40	0,36			2,8			0,5	0,66

Таблица 4.11. Значения η_v , η_s и их отношение η_v/η_s при различных температурах и частотах в ДЭС и ЭОС.

t °C	$\eta_v \cdot 10^2, \text{Па}\cdot\text{c}$					$\eta_s \cdot 10^2, \text{Па}\cdot\text{c}$					η_v/η_s				
	f, МГц														
	4,2	9,2	27,3	45	63	4,2	9,2	27,3	45	63	4,2	9,2	27,3	45	63
ДЭС															
0	3,5	2,3	1,2	0,6	0,2	10	9,1	8,2	7,4	7,0	0,34	0,25	0,15	0,080	0,028
5	3,2	2,2	1,2	0,6	0,2	9,5	8,4	7,6	6,9	6,5	0,34	0,25	0,16	0,087	0,034
15	2,6	1,9	1,1	0,6	0,3	6,9	6,9	6,4	5,9	5,6	0,39	0,28	0,17	0,104	0,048
25	2,2	1,6	1,0	0,6	0,3	5,1	5,1	5,1	5,0	4,7	0,43	0,32	0,20	0,120	0,065
ЭОС															
0	22	19	8,1	2,4	0,8	30	27	18	13	11	0,74	0,69	0,45	0,18	0,07
5	20	17	7,3	2,5	1,2	25	23	16	12	10	0,79	0,71	0,46	0,21	0,12
15	16	13	5,8	2,6	1,5	18	16	12	10	9	0,88	0,79	0,47	0,27	0,17
25	12	10	4,7	2,6	1,6	13	12	10	8,1	7,4	0,95	0,86	0,48	0,32	0,22
35	9,3	7,8	4,0	2,7	2,0	9,1	10	7,7	6,7	6,2	1,02	0,82	0,52	0,40	0,32

Таблица 4.12. 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

Несколько иные результаты дает анализ экспериментальных значений α/f^2 , попадающих в область II, при помощи соотношения (4.1) в предположении, что с ростом частоты коэффициент сдвиговой вязкости $\eta_s \rightarrow 0$, так же как и объемная вязкость η_v . При этом, $A_s = (\alpha/f^2)_s$, $B_s = 0$.

Значения соответствующих коэффициентов приведены в табл. 4.13.

Таблица 4.13. Значения релаксационных параметров ДЭС и ЭОС.

$t, ^\circ\text{C}$	A	B	A_s	τ_α	τ_s	τ_α/τ_s	$(\alpha/f^2)_s$
	$\times 10^{12}, \text{M}^{-1}\text{c}^2$			$\times 10^9, \text{c}$			$\times 10^{12}, \text{M}^{-1}\text{c}^2$
ДЭС							
0	0,28	0,61	1,02	8,2	8,8	0,93	1,02
5	0,27	0,59	0,90	7,9	5,7	1,39	0,90
15	0,24	0,55	0,72	7,1	1,3	5,46	0,72
25	0,22	0,51	0,59	5,7	0,61	9,34	0,58
75	0,13	0,30		2,7			0,3
ЭОС							
0	1,81	1,16	3,01	12,2	4,8	2,54	3,0
5	1,60	1,07	2,77	10,6	4,3	2,47	2,6
15	1,28	0,90	2,11	8,4	3,7	2,27	2,0
30	0,91	0,68	1,44	6,2	2,6	2,38	1,4
75	0,40	0,36		2,8			0,5

Из представленных результатов видно, что в ДЭС отношение τ_α/τ_s сильно зависит от температуры, а в ЭОС эта зависимость выражена намного слабее, и в пределах погрешности может считаться постоянной.

Исследовать частотную зависимость объемной вязкости позволяет анализ коэффициента поглощения для области I или анализ температурной

зависимости сверхстоксовского поглощения $(\alpha/f^2)' = [\alpha/f^2 - (\alpha/f^2)_s]$.

Графики таких зависимостей для ДЭС и ЭОС приведены на рис. 4.23. Из представленных результатов видно, что при фиксированных частотах значение $(\alpha/f^2)'$ проходит через максимум при некоторых температурах. Поскольку сверхстоксовское поглощение обусловлено объемной вязкостью, то положение максимума величины $\mu' = (\alpha/f^2)' cf$ 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

$$\eta_v = \frac{4}{3} \eta_s \frac{(\alpha/f^2)'}{(\alpha/f^2)_s}. \quad (4.16)$$

Результаты представлены в табл. 4.14.

Таблица 4.14.

f_m , МГц	ДЭС		ЭОС	
	T, К	η_v , Па·с	T, К	η_v , Па·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	—	—

Как и следовало ожидать, с повышением температуры частота релаксации η_v также возрастает, а значение η_v убывает. Для ДЭС и ЭОС значения температур при частотах релаксации составляет 4,2 и 9,6 МГц. Значения коэффициента

объемной вязкости на указанных частотах и температурах также достаточно близки. В ЭОС на частотах более 27,3 МГц не удалось определить частоту релаксации, поскольку на этих частотах максимум величины μ' лежит за пределами исследуемого температурного интервала.

На рис. 4.24 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.

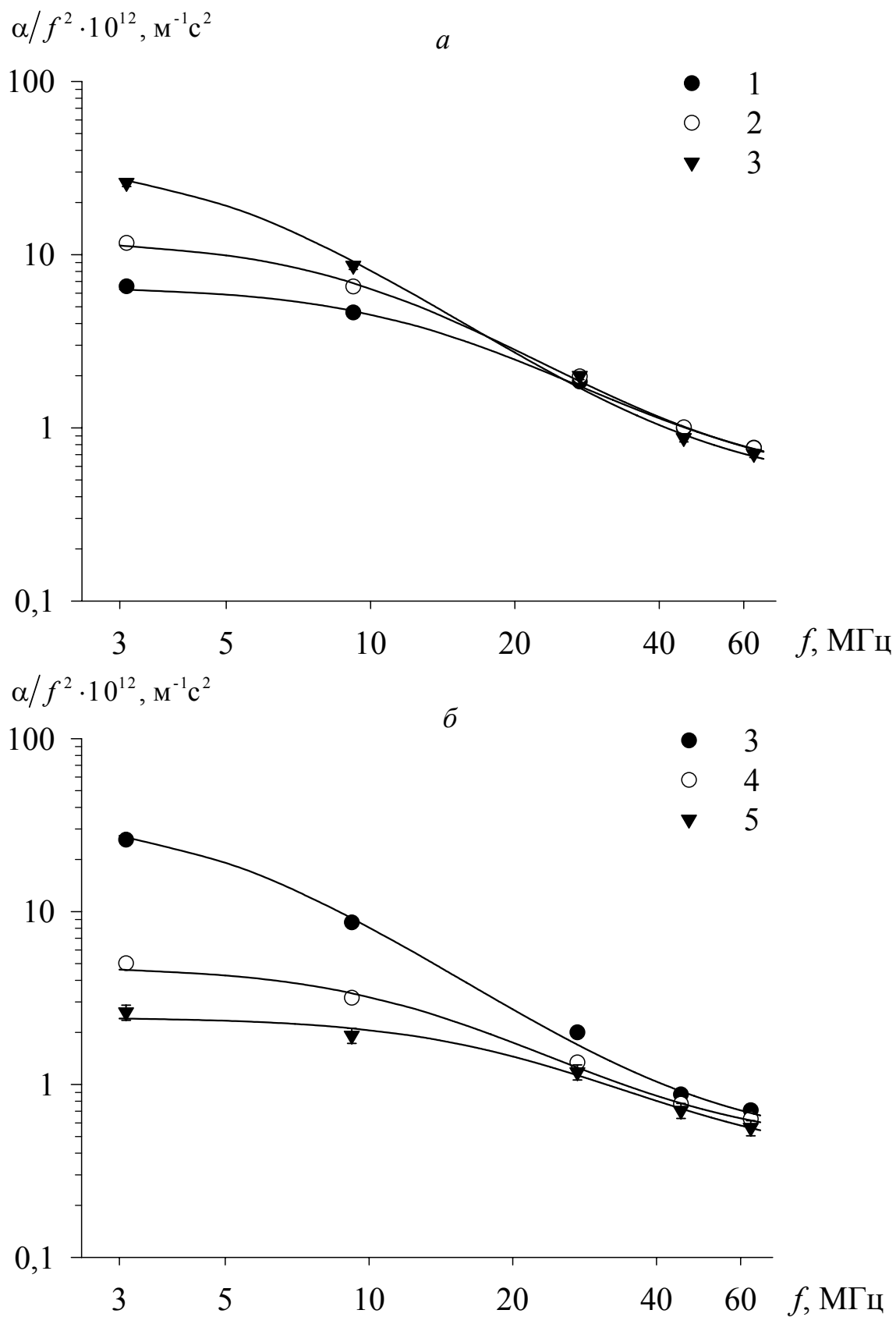


Рис. 4.1. Частотные зависимости коэффициента поглощения ультразвука в ЖК–1282 в анизотропной (а) и изотропной (б) фазах при $|\Delta T|$: 10 К (1,5), 5 К (2,4), 0 К (3).

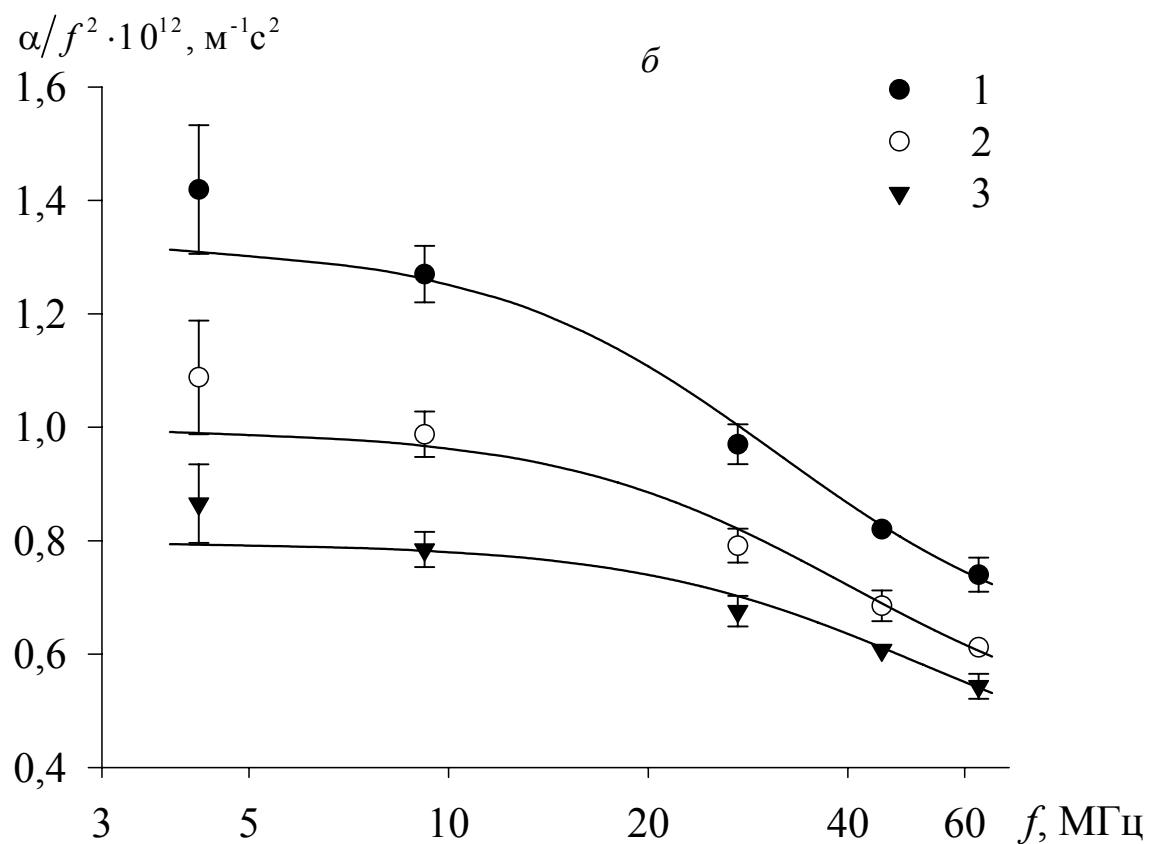
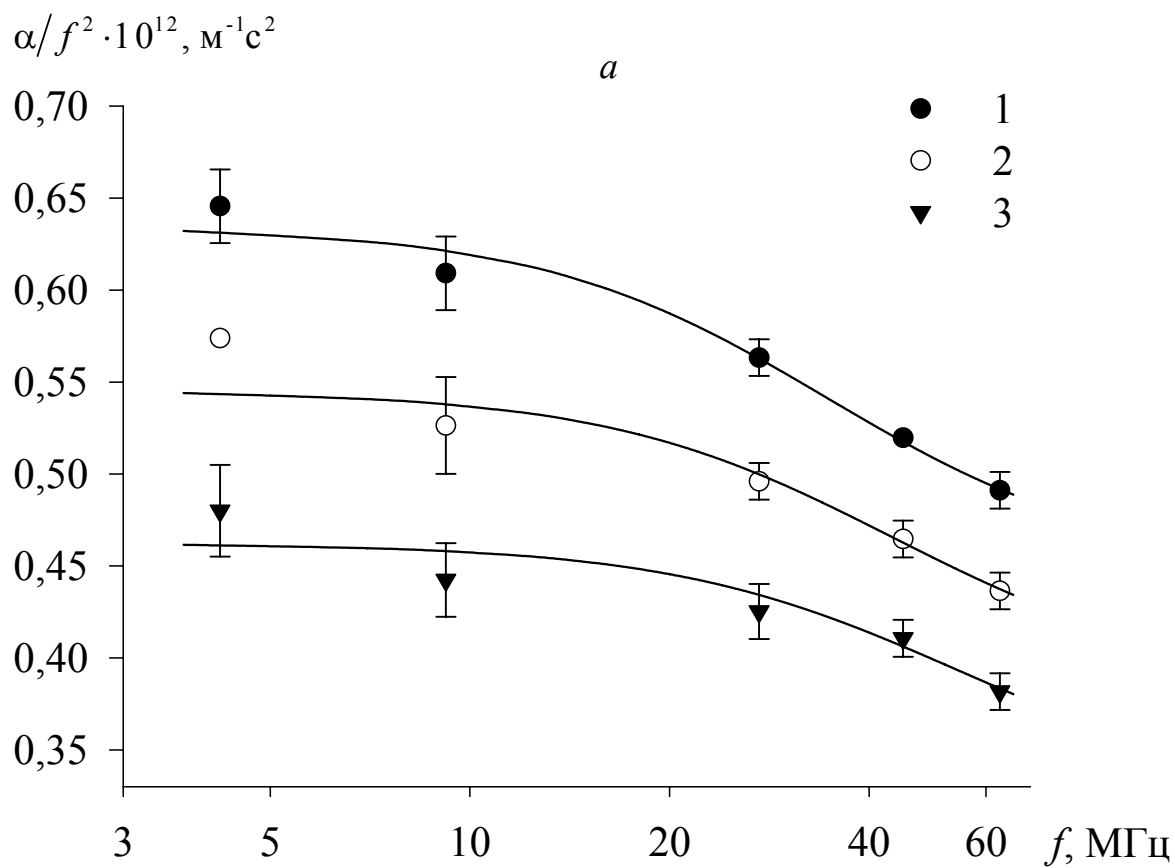


Рис. 4.2. Частотные зависимости коэффициента поглощения ультразвука в ДЭС (а) и ЭОС (б) при T : 313 К (1), 328 К (2), 343 К (3).

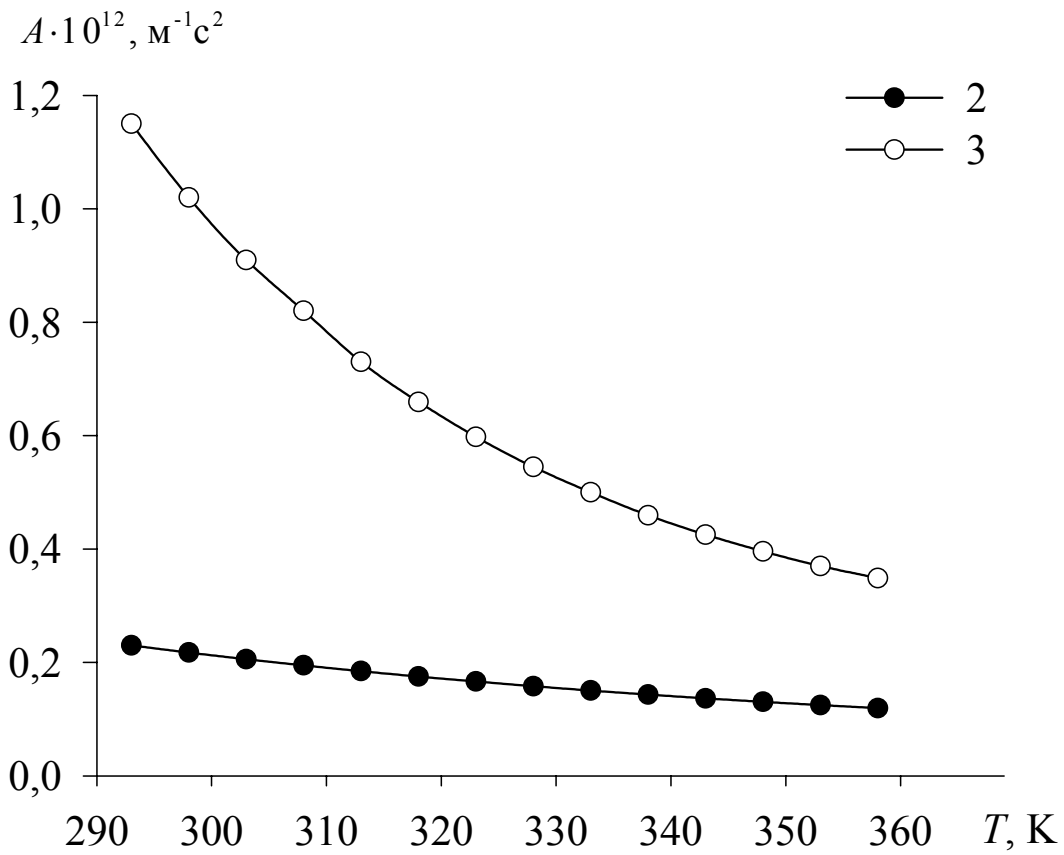
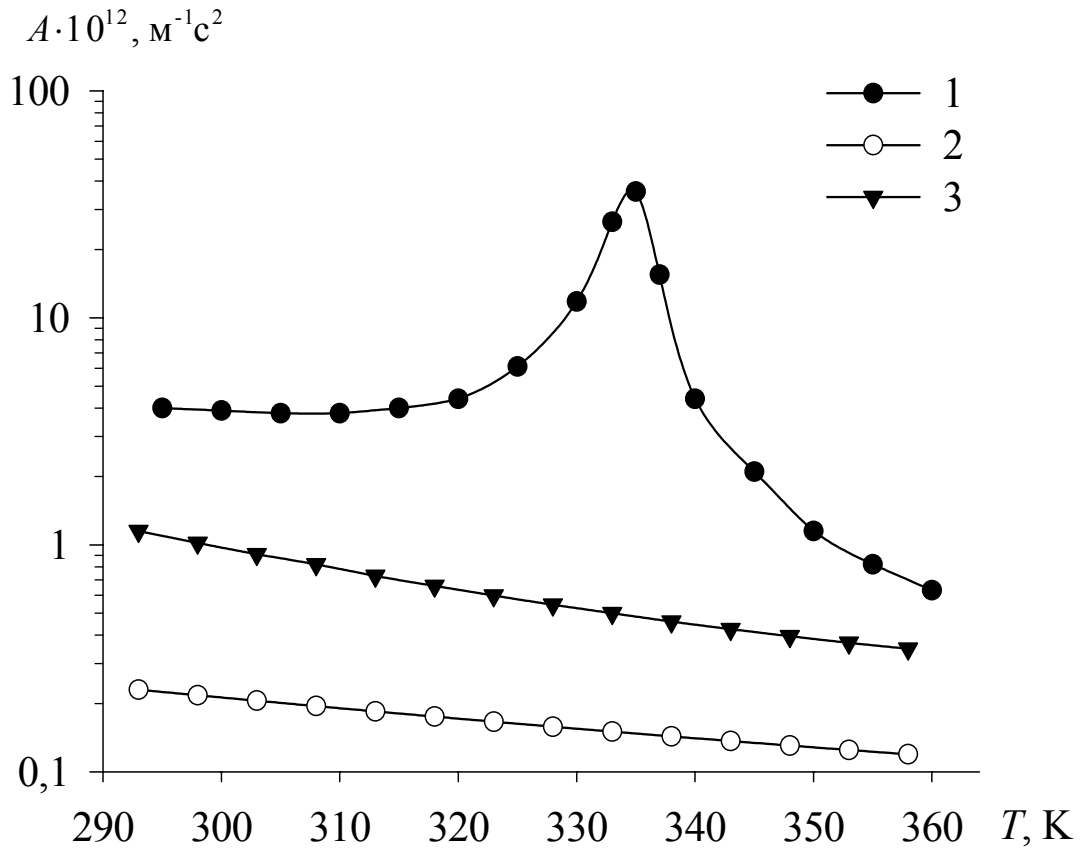


Рис. 4.3. Зависимость параметра A от температуры рассчитанный по (4.1) для ЖК-1282 (1), ДЭС (2), ЭОС (3).

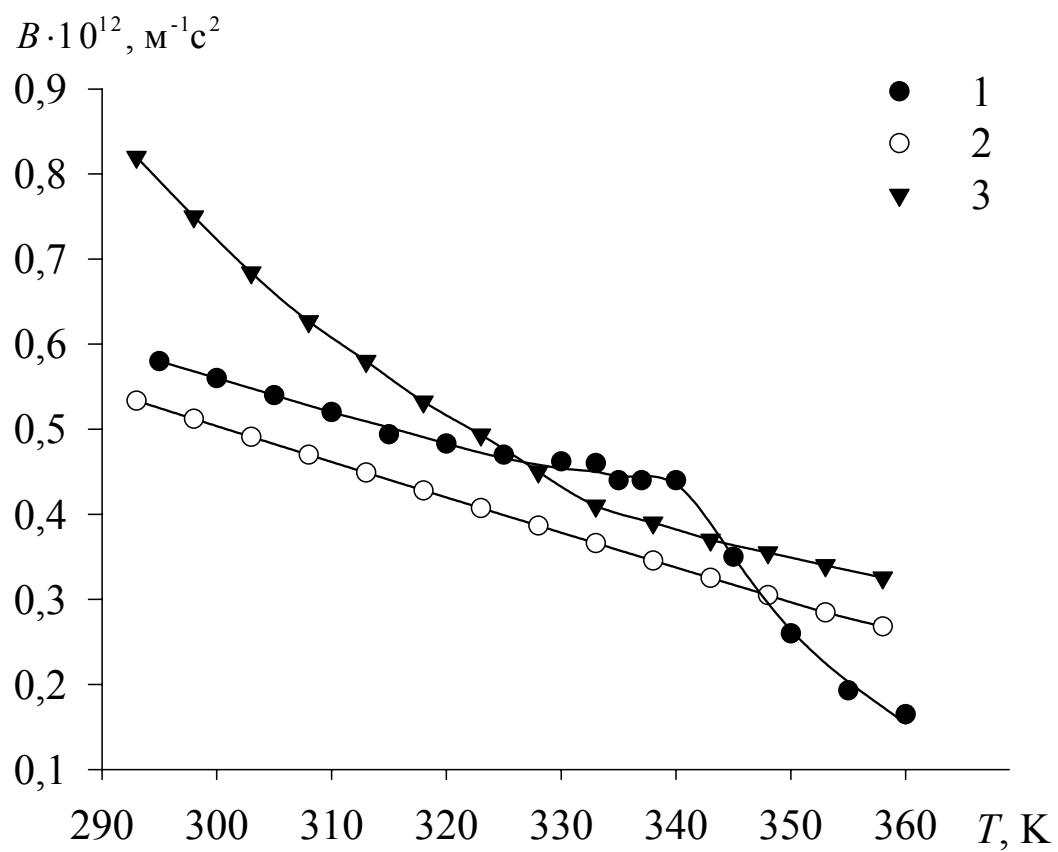


Рис. 4.4. Зависимость параметра B от температуры рассчитанный по (4.1) для ЖК-1282 (1), ДЭС (2), ЭОС (3).

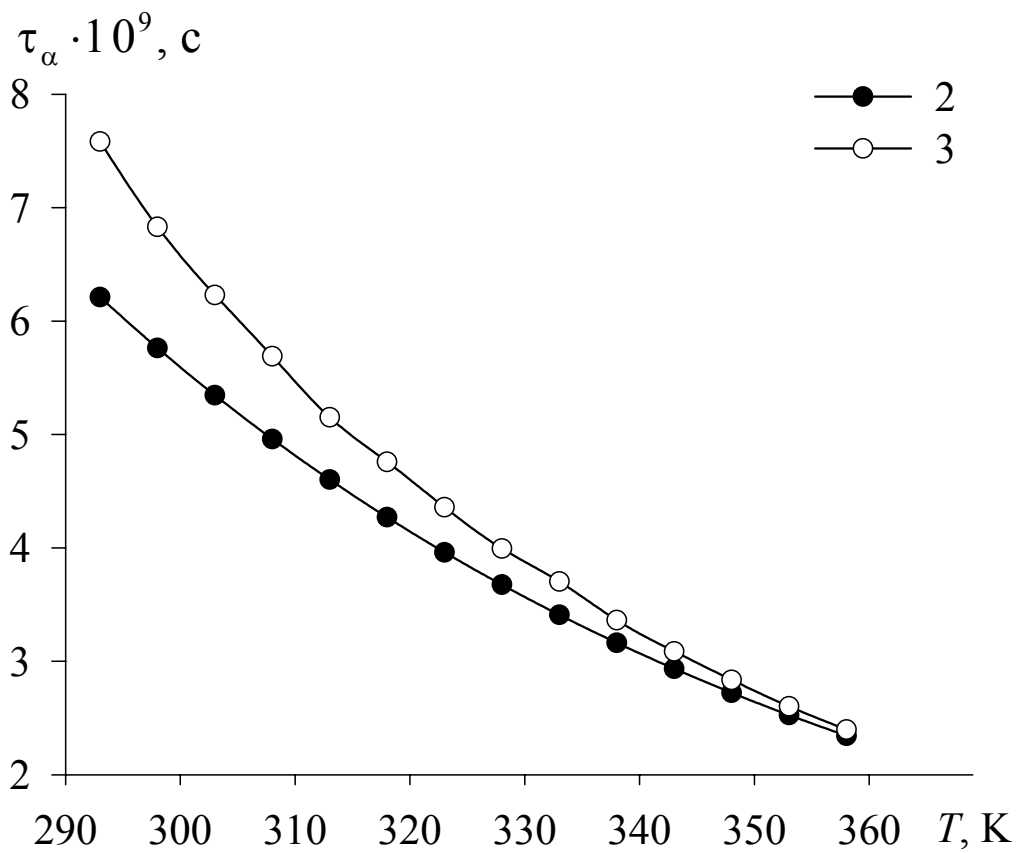
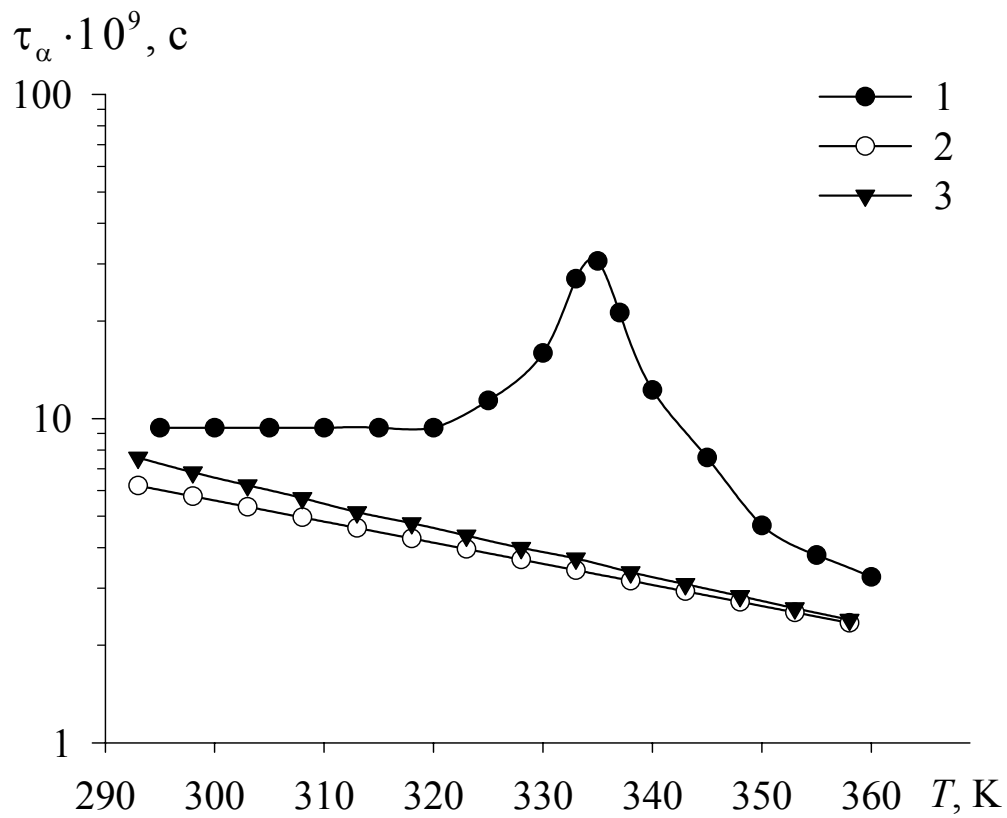


Рис. 4.5. Температурная зависимость времени релаксации τ_α рассчитанный по (4.1) для ЖК-1282 (1), ДЭС (2), ЭОС (3).

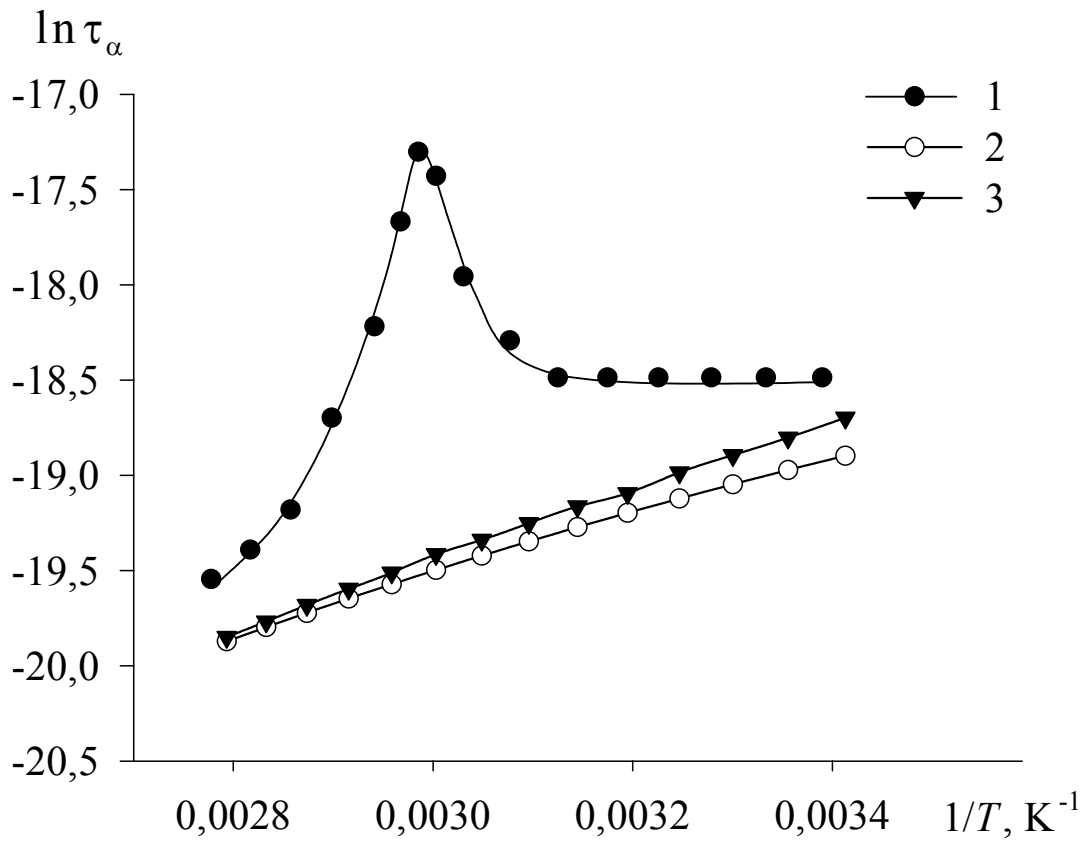


Рис. 4.6. Зависимость $\ln \tau_\alpha$ от $1/T$ для ЖК-1282 (1), ДЭС (2), ЭОС (3).

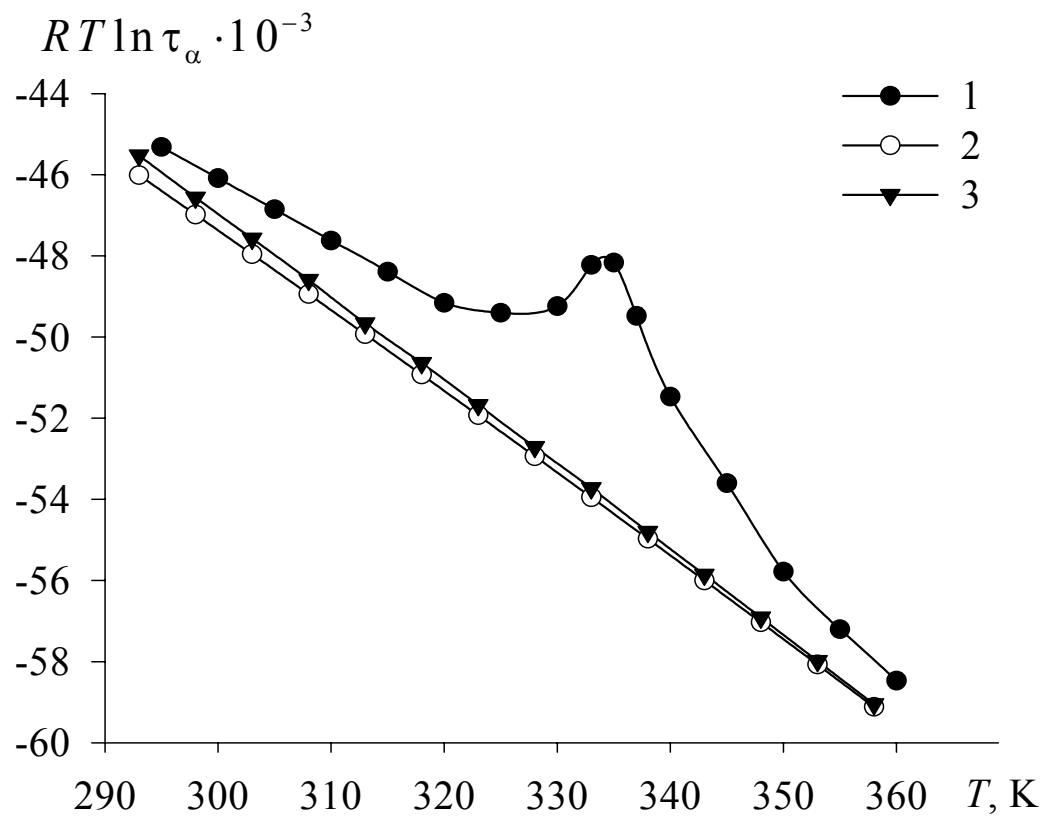


Рис. 4.7. Зависимость $RT \ln \tau_\alpha$ от T для ЖК-1282 (1), ДЭС (2), ЭОС (3).

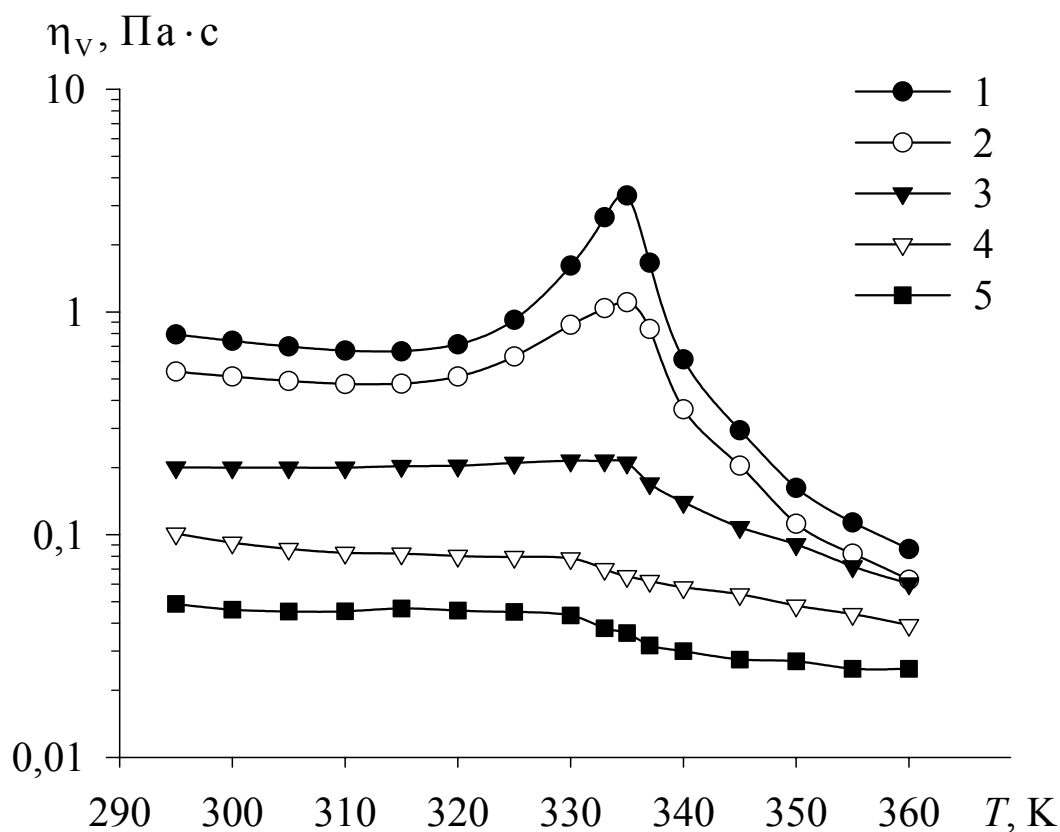


Рис. 4.8. Температурная зависимость объемной вязкости η_v ЖК-1282 для частот: 1 – 3,1 МГц; 2 – 9,2 МГц; 3 – 27,3 МГц; 4 – 45 МГц; 5 – 63 МГц.

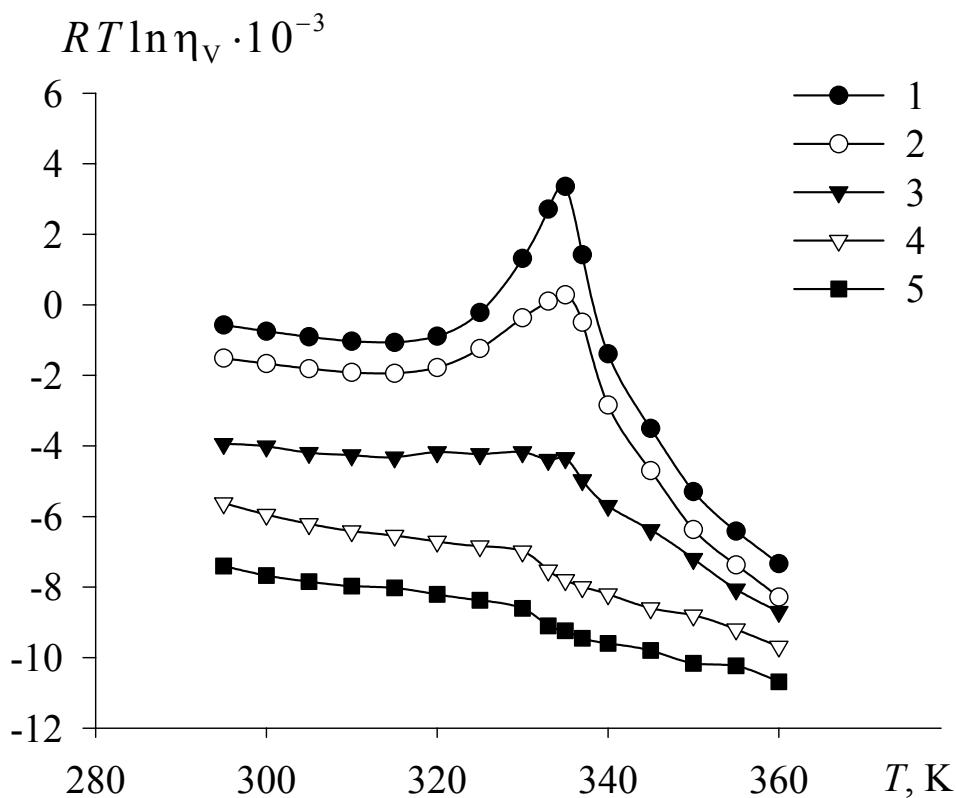


Рис. 4.9. Температурная зависимость величины $RT \ln \eta_v$ ЖК-1282 для частот: 1 – 3,1 МГц; 2 – 9,2 МГц; 3 – 27,3 МГц; 4 – 45 МГц; 5 – 63 МГц

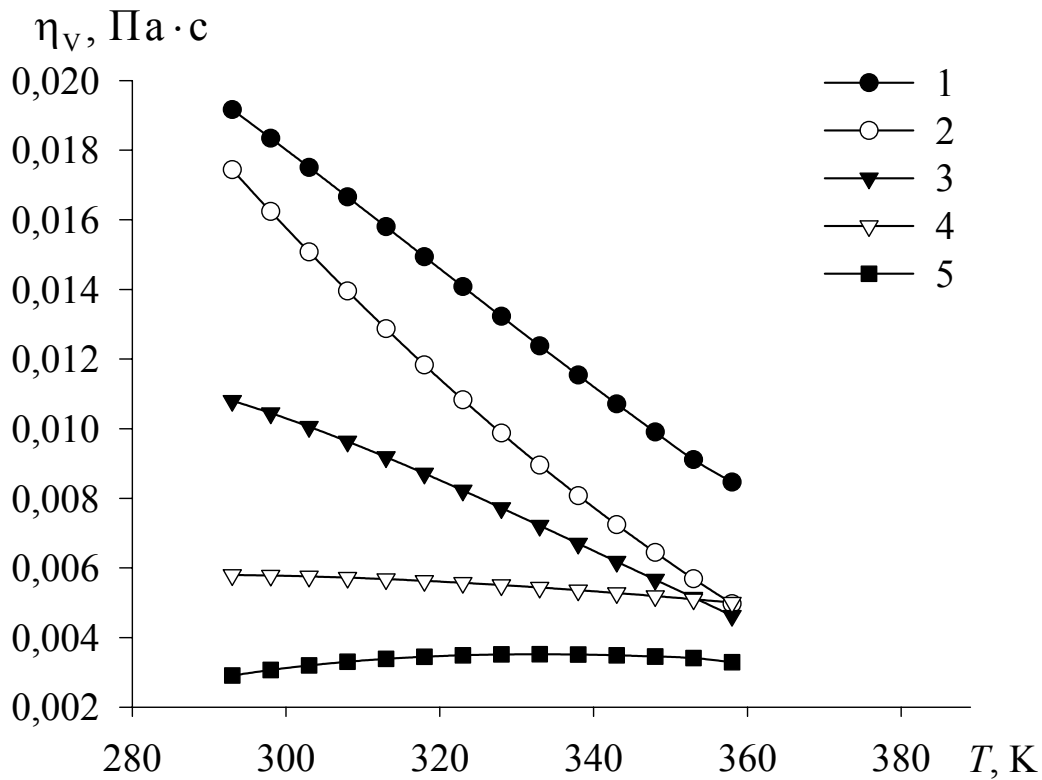


Рис. 4.10. Температурная зависимость объемной вязкости η_v ДЭС для частот: 1 – 4,2 МГц; 2 – 9,2 МГц; 3 – 27,3 МГц; 4 – 45 МГц; 5 – 63 МГц

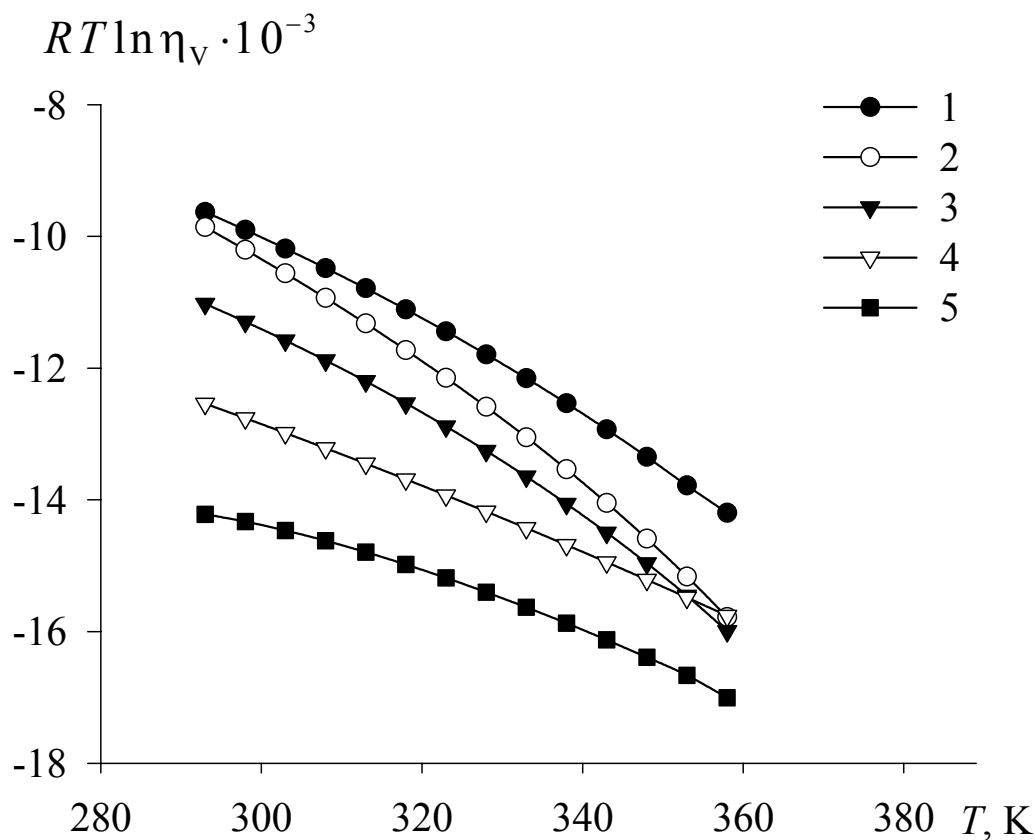


Рис. 4.11. Температурная зависимость величины $RT \ln \eta_v$ ДЭС для частот: 1 – 4,2 МГц; 2 – 9,2 МГц; 3 – 27,3 МГц; 4 – 45 МГц; 5 – 63 МГц

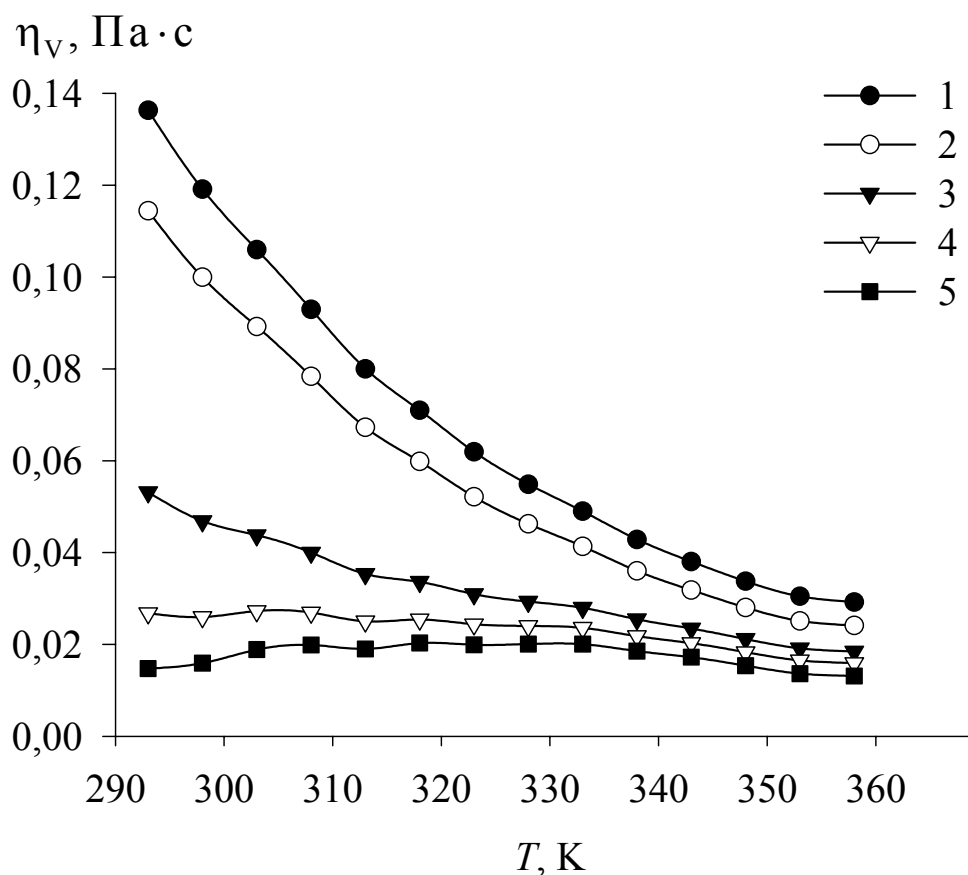


Рис. 4.12. Температурная зависимость объемной вязкости η_v ЭОС для частот: 1 – 4,2 МГц; 2 – 9,2 МГц; 3 – 27,3 МГц; 4 – 45 МГц; 5 – 63 МГц

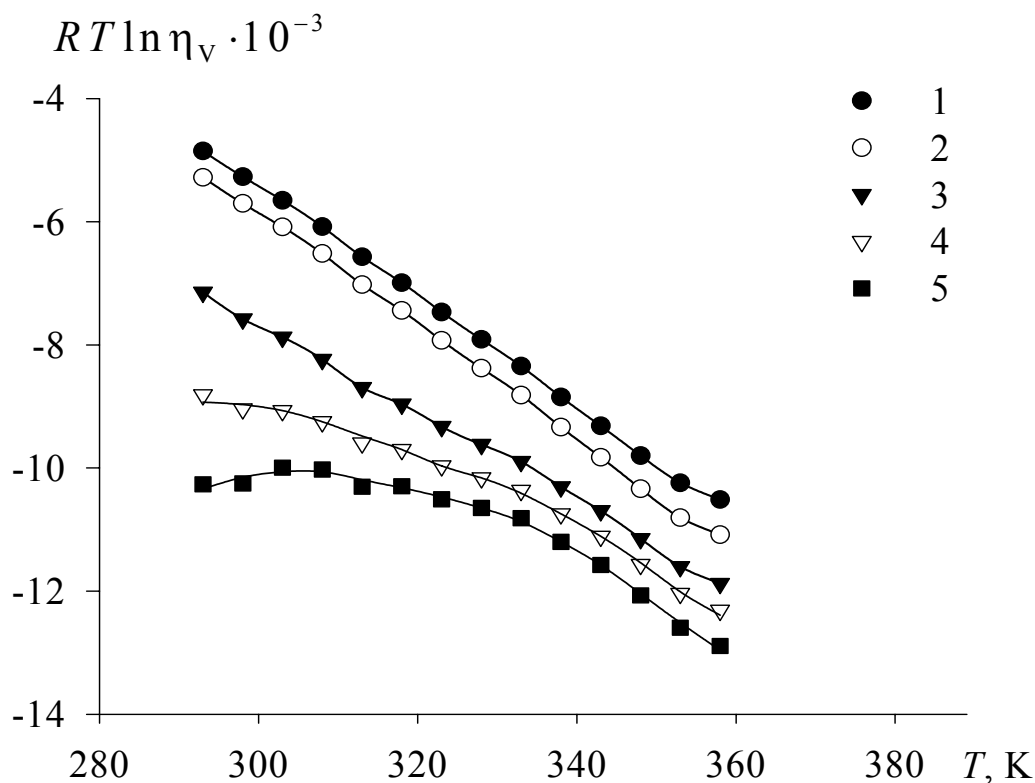


Рис. 4.13. Температурная зависимость величины $RT \ln \eta_v$ ЭОС для частот: 1 – 4,2 МГц; 2 – 9,2 МГц; 3 – 27,3 МГц; 4 – 45 МГц; 5 – 63 МГц

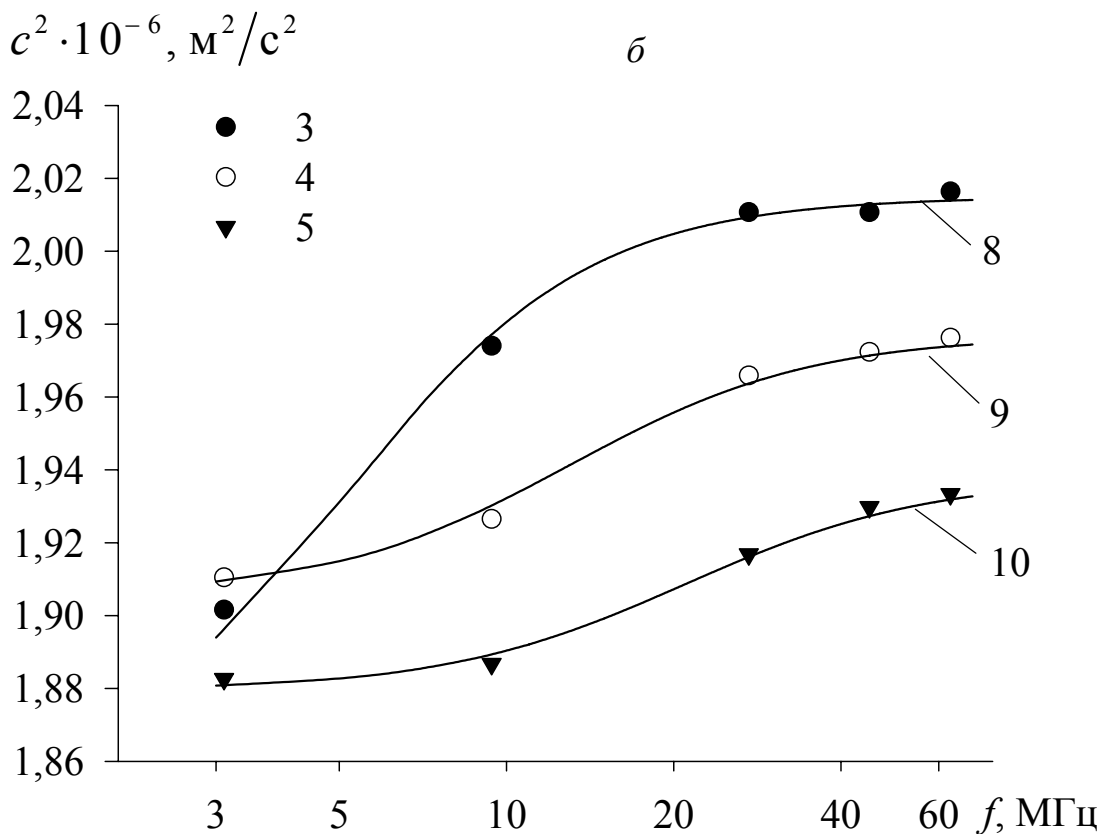
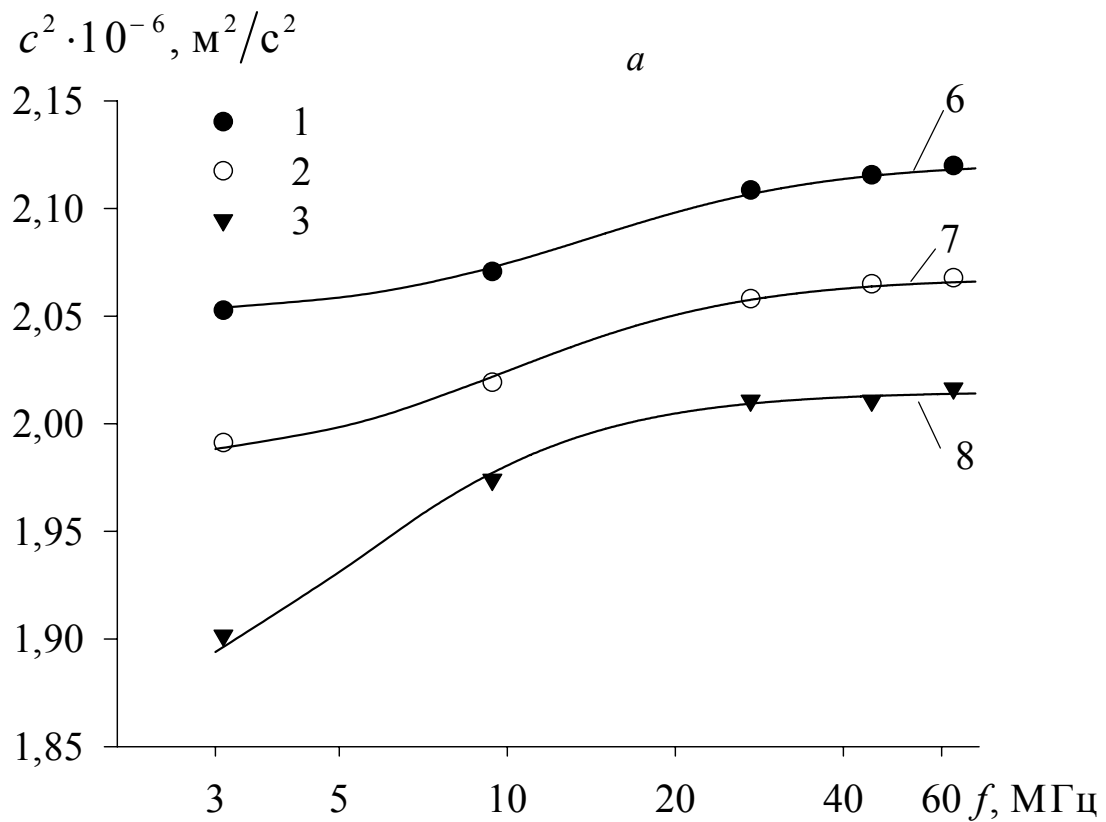


Рис. 4.14. Частотная зависимость c^2 в ЖК-1282 в анизотропной (а) и изотропной (б) фазах для экспериментальных значений (1-5) в сравнении с теоретическими значениями (6-10) рассчитанными по (4.5) при $|\Delta T|$: 10 К (1,5,6,10), 5 К (2,4,7,9), 0 К (3,8).

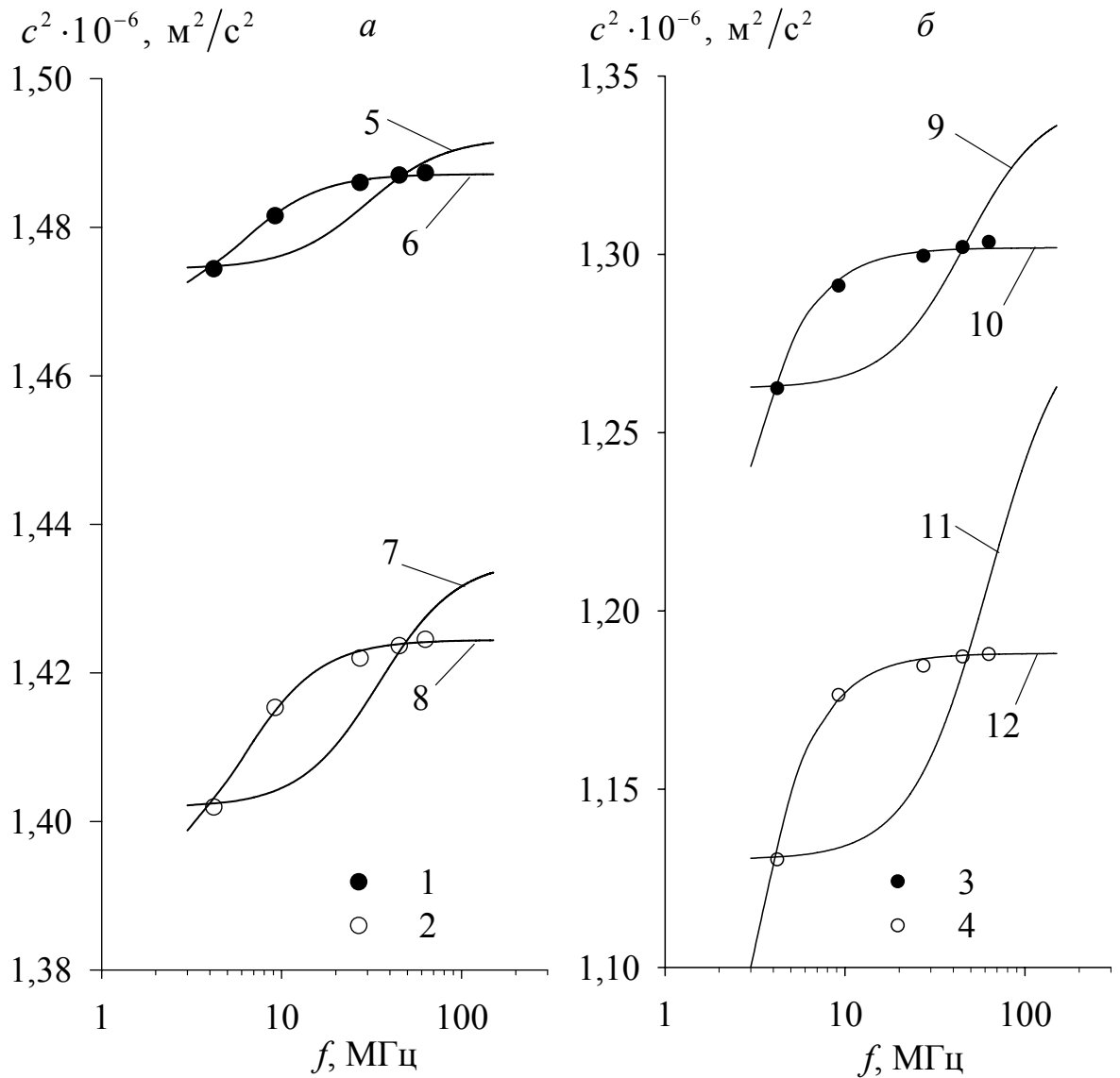


Рис. 4.15 Частотная зависимость экспериментальных значений величины c^2 в ДЭС при температурах 303 К (1), 313 К (2), 333 (3), 353 (4) в сравнении с теоретическими значениями (5-12) рассчитанными по (4.5) в предположении, что $c_0 = c_4$, а $f_C = f_\alpha$ (5, 7, 9, 11) и $c_\infty = c_{63}$ (6, 8, 10, 12).

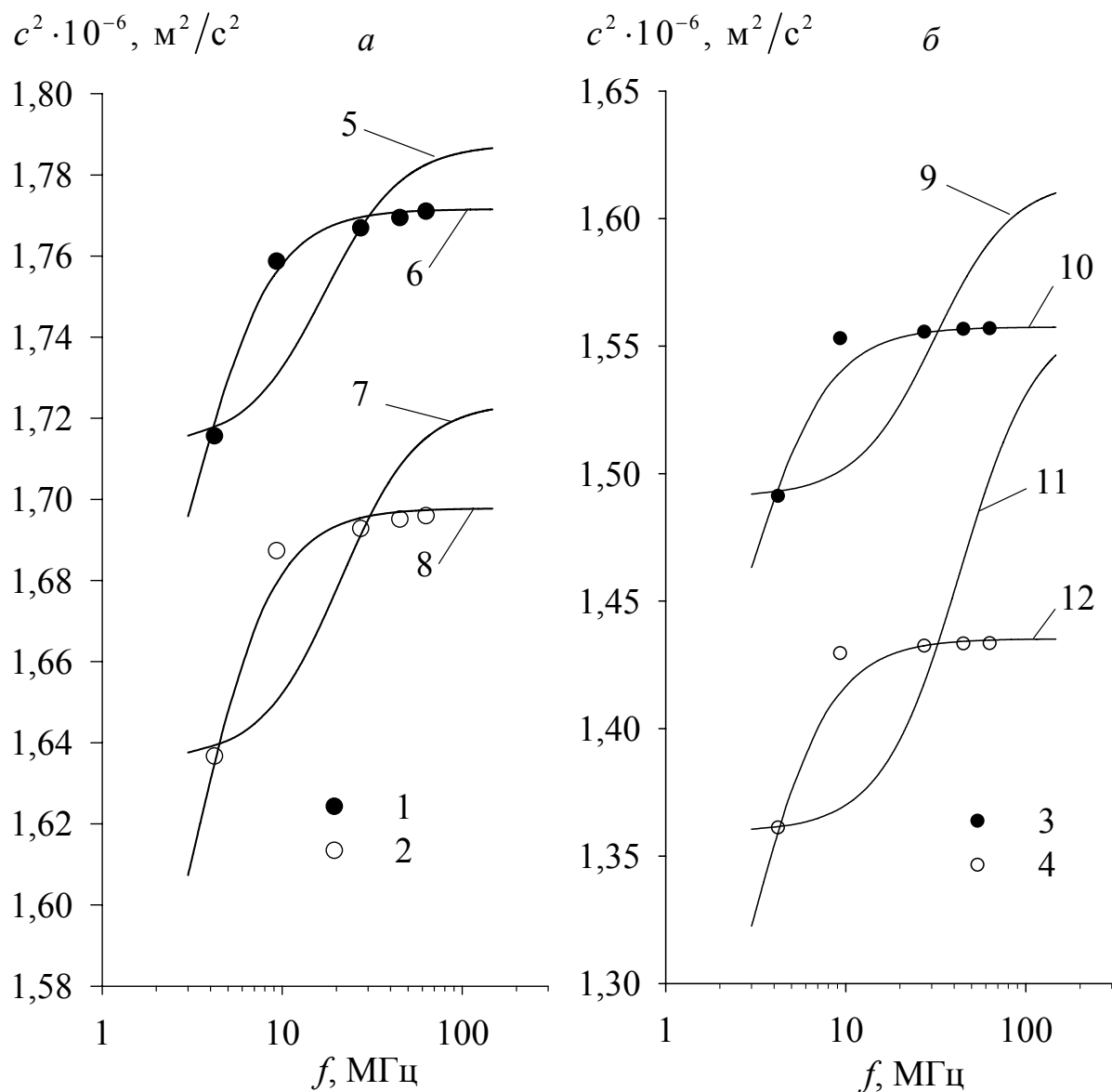


Рис. 4.16. Частотная зависимость экспериментальных значений величины c^2 в ЭОС при температурах 303 К (1), 313 К (2), 333 К (3), 353 К (4) в сравнении с теоретическими значениями (5-12) рассчитанными по (4.5) в предположении, что $c_0 = c_4$, а $f_C = f_\alpha$ (5, 7, 9, 11) и $c_\infty = c_{63}$ (6, 8, 10, 12).

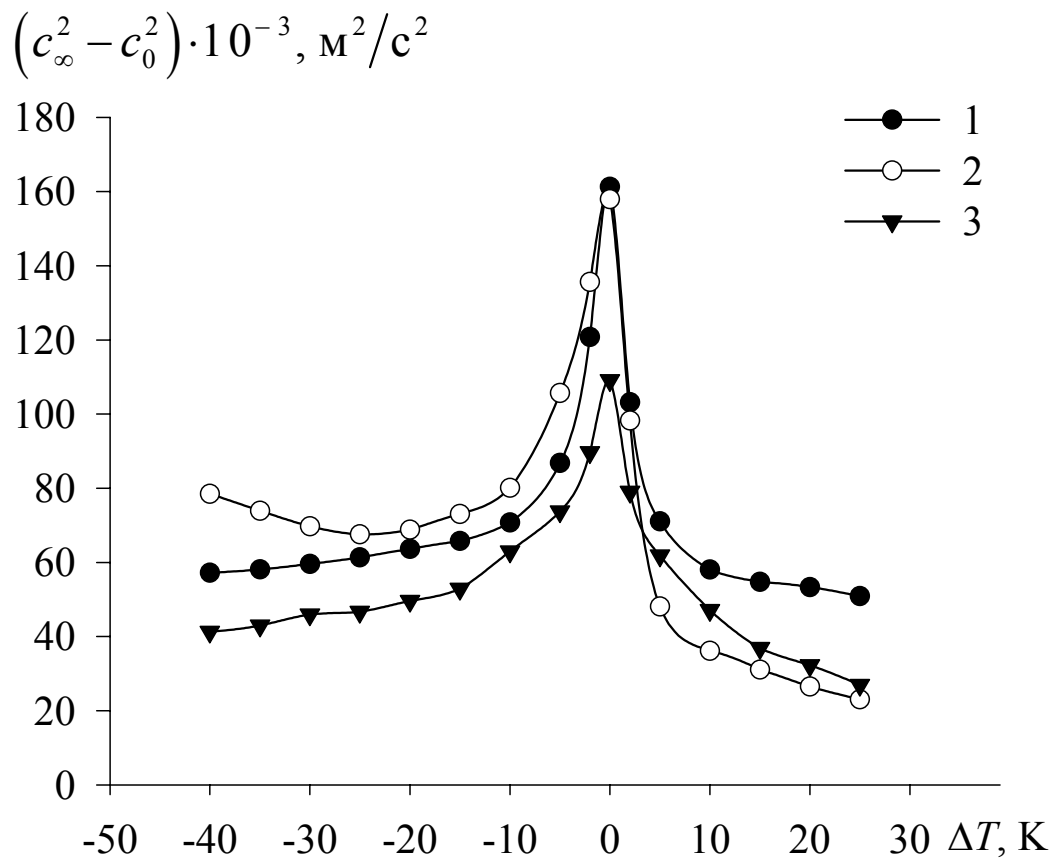


Рис. 4.17. Температурная зависимость дисперсии скорости ультразвука: 1 – $(c_\infty^2 - c_0^2)_C$; 2 – $(c_\infty^2 - c_0^2)_\alpha$; 3 – $(c_{63}^2 - c_3^2)$ для ЖК-1282

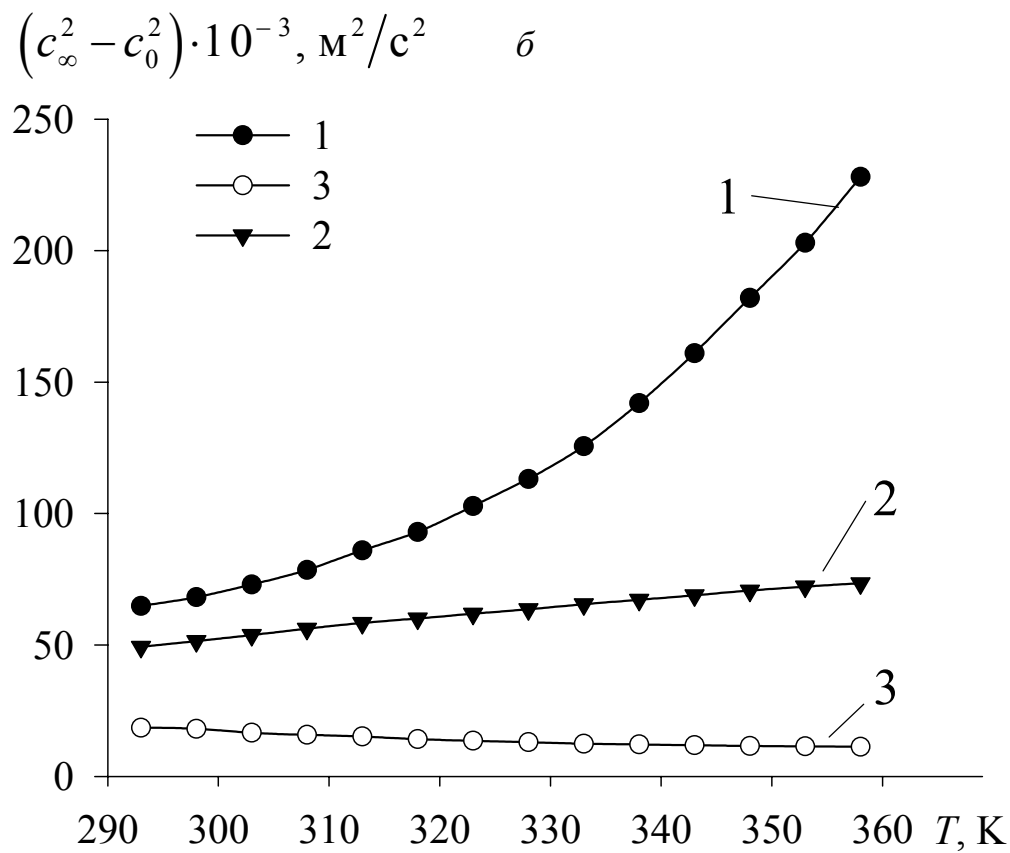
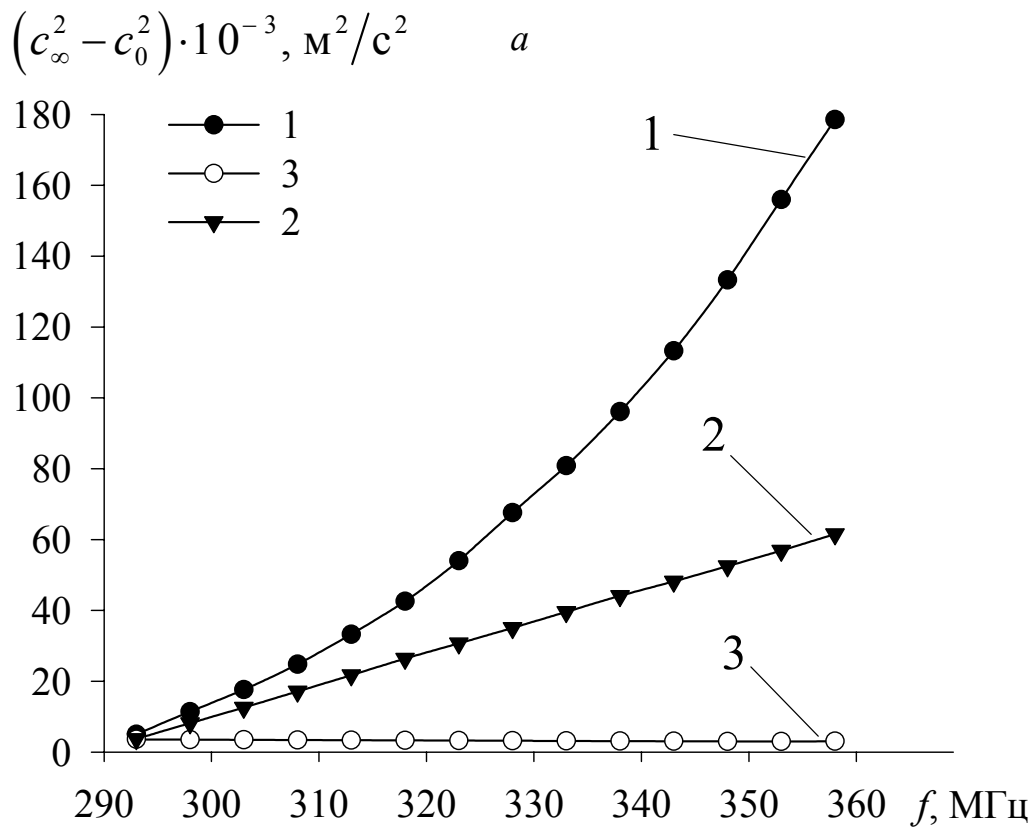


Рис. 4.18. Температурная зависимость дисперсии скорости ультразвука: 1 – $(c_{\infty}^2 - c_0^2)_C$; 2 – $(c_{63}^2 - c_3^2)$; 3 – $(c_{\infty}^2 - c_0^2)_{\alpha}$ для ДЭС (а) и ЭОС (б).

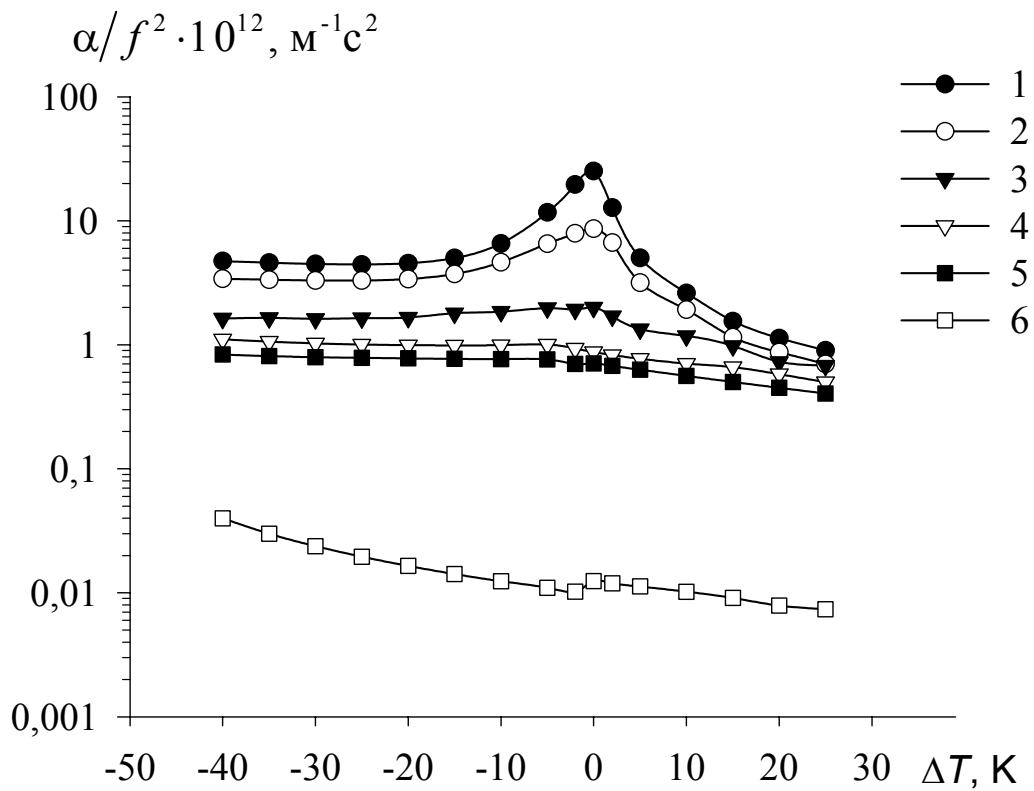


Рис. 4.19. Температурные коэффициента поглощения ультразвука в ЖК-1282 для частот: 1 – 3 МГц, 2 – 9 МГц, 3 – 27 МГц, 4 – 45 МГц, 5 – 63 МГц; 6 – $(\alpha/f^2)_s$.

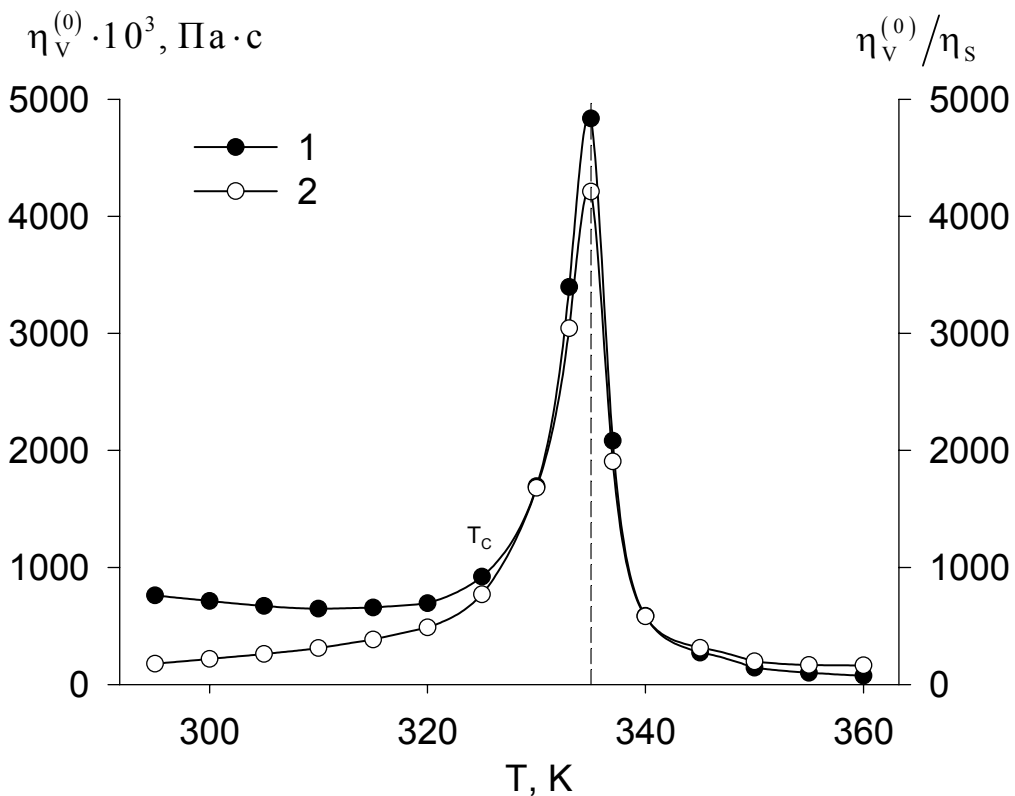


Рис. 4.20. Температурные зависимости коэффициентов: 1 – $\eta_v^{(0)}$, 2 – $\eta_v^{(0)}/\eta_s$ в ЖК-1282.

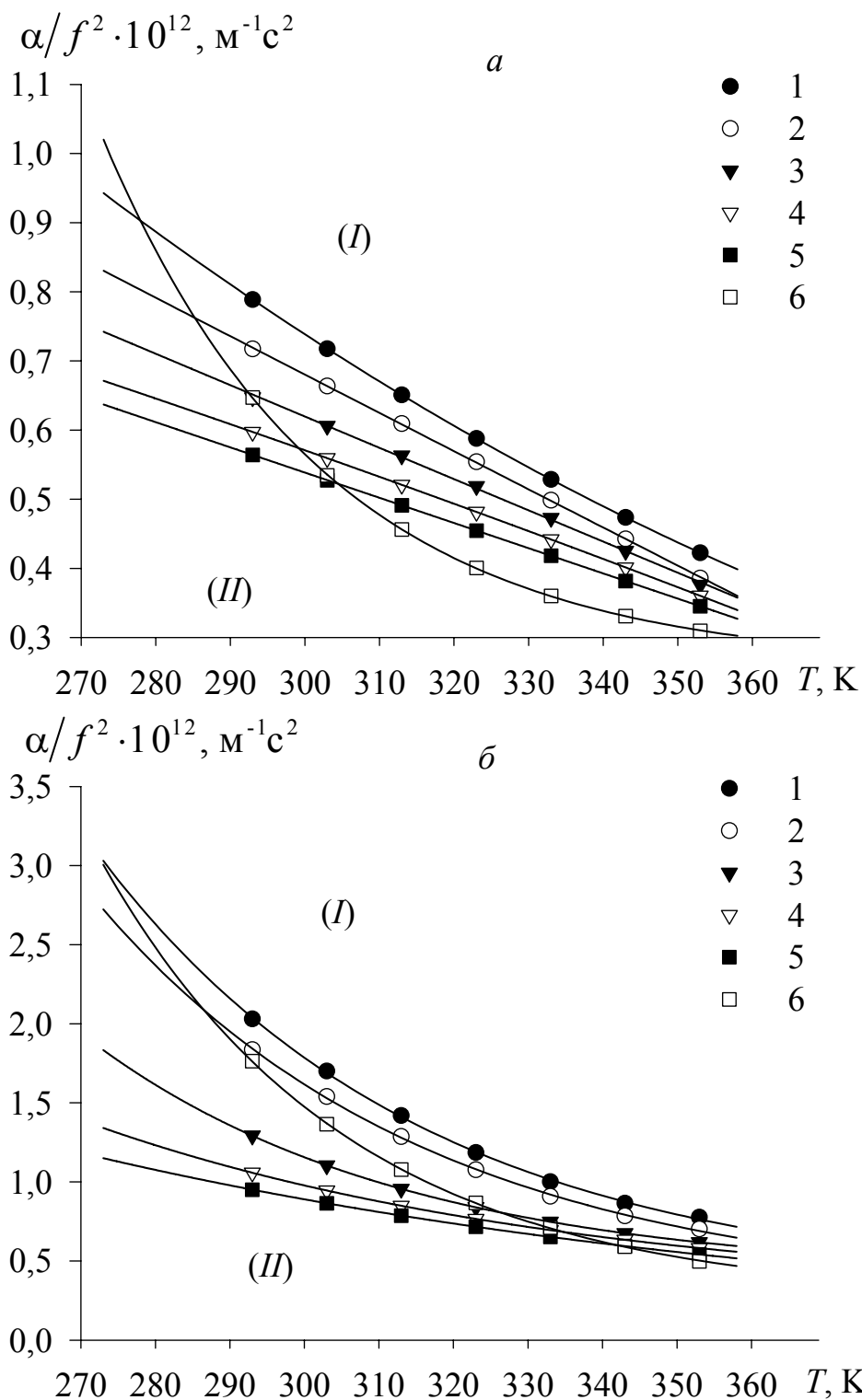


Рис. 4.21. Температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвука α/f^2 в ДЭС (а) и ЭОС (б) (1-5) при $f=4,2; 9,6; 27,3; 45; 63$ МГц соответственно, в сравнении с коэффициентом поглощения $(\alpha/f^2)_s$ (6), рассчитанным по (1.2) I – область с $\alpha/f^2 > (\alpha/f^2)_s$, II – область с $\alpha/f^2 < (\alpha/f^2)_s$.

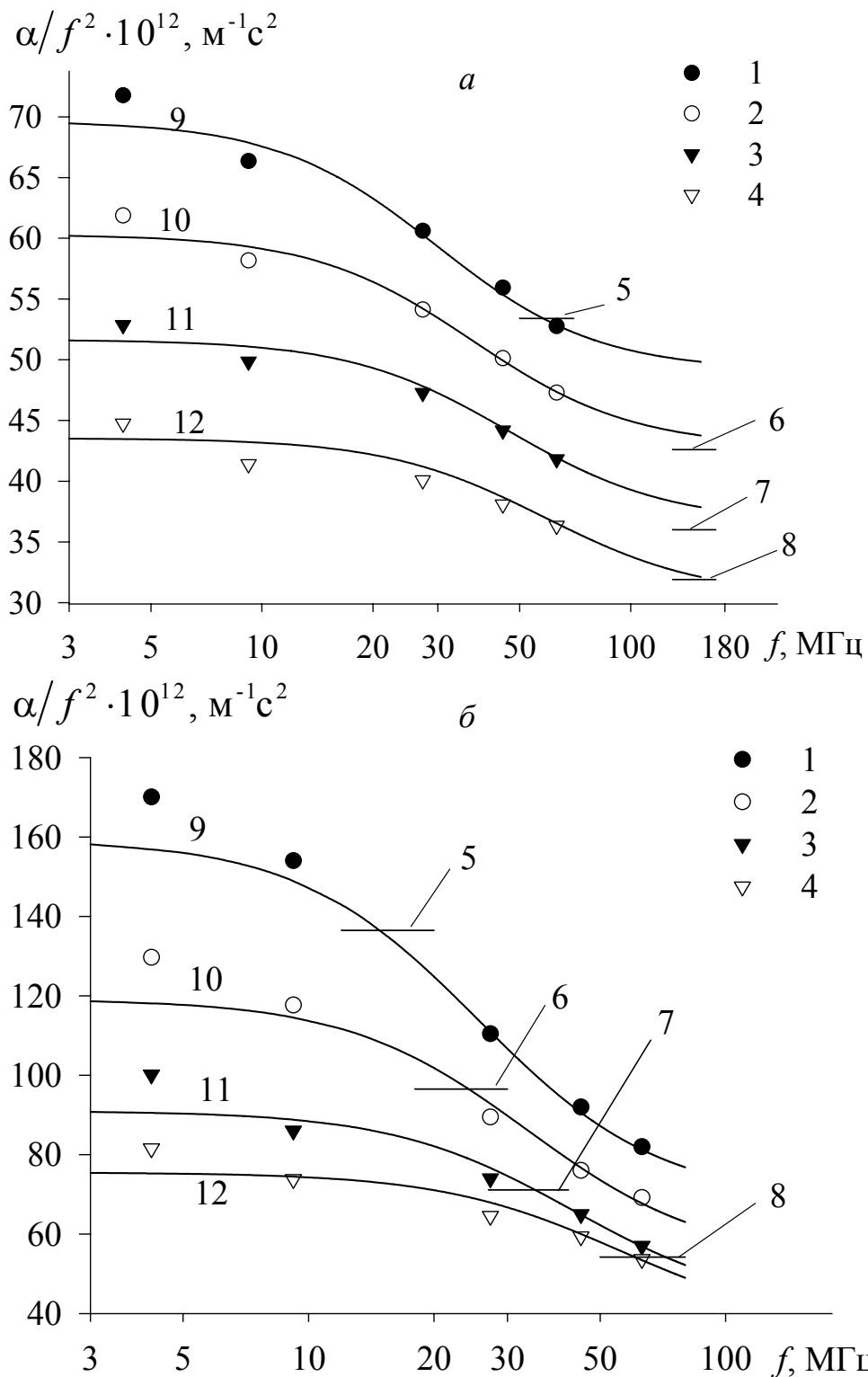


Рис. 4.22. Частотные зависимости для ДЭС (а) и ЭОС (б) экспериментальных значений коэффициента поглощения α/f^2 (1-4) в сравнении с теоретическими расчетами (9-12) по (4.1) и коэффициентом поглощения $(\alpha/f^2)_s$ (5-8), рассчитанным по (1.2). 1, 5, 9 – $T=303 \text{ K}$; 2, 6, 10 – $T=318 \text{ K}$; 3, 7, 11 – $T=333 \text{ K}$; 4, 8, 12 – $T=348 \text{ K}$.

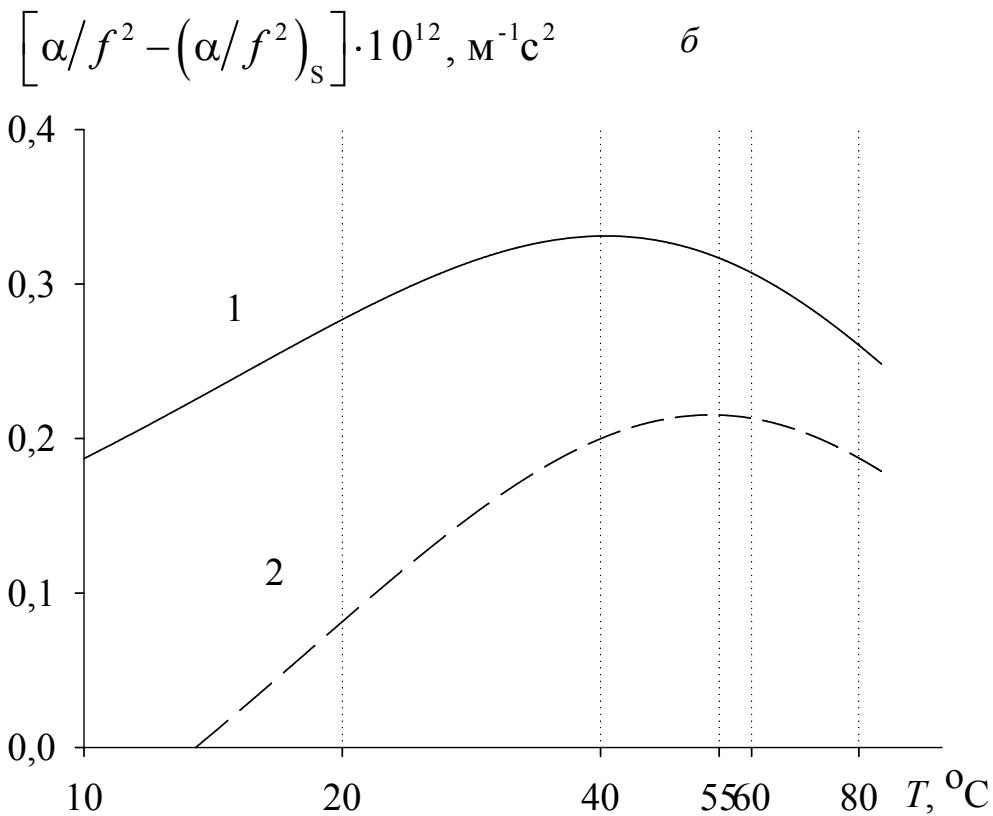
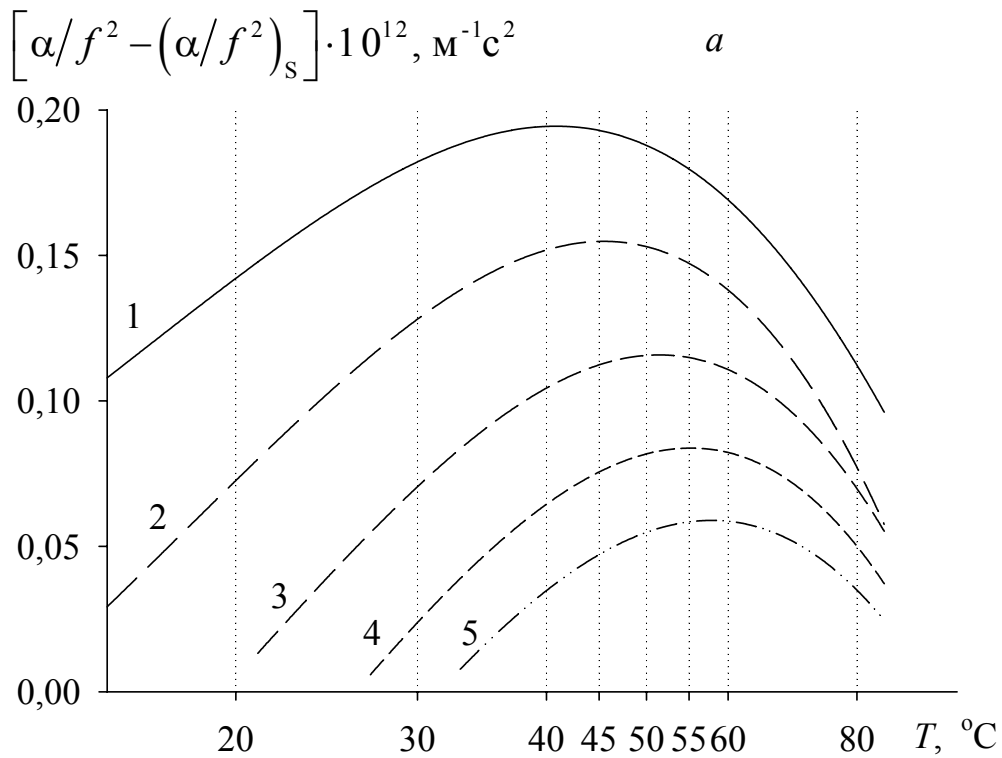


Рис. 4.23. Температурная зависимость сверхстоксовского поглощения $(\alpha/f^2)' = \left[\alpha/f^2 - (\alpha/f^2)_s \right]$ в ДЭС (а) и ЭОС (б) (1–5) при $f=4,2; 9,6; 27,3; 45; 63$ МГц соответственно.

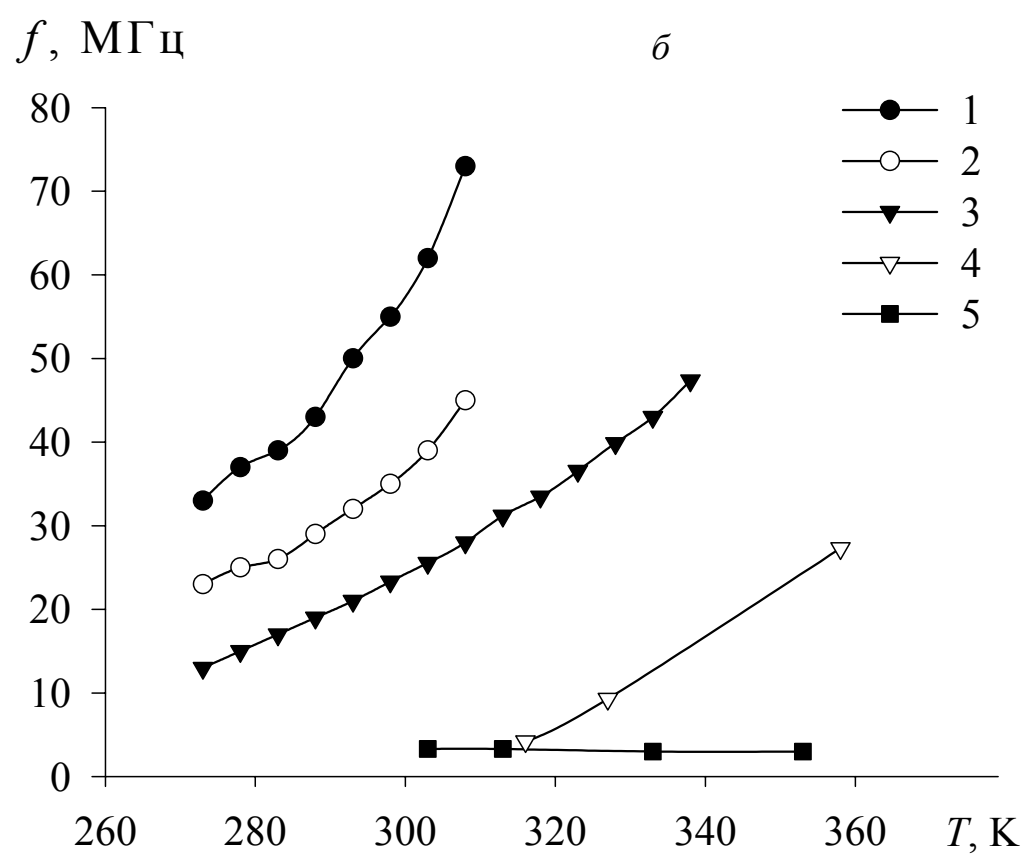
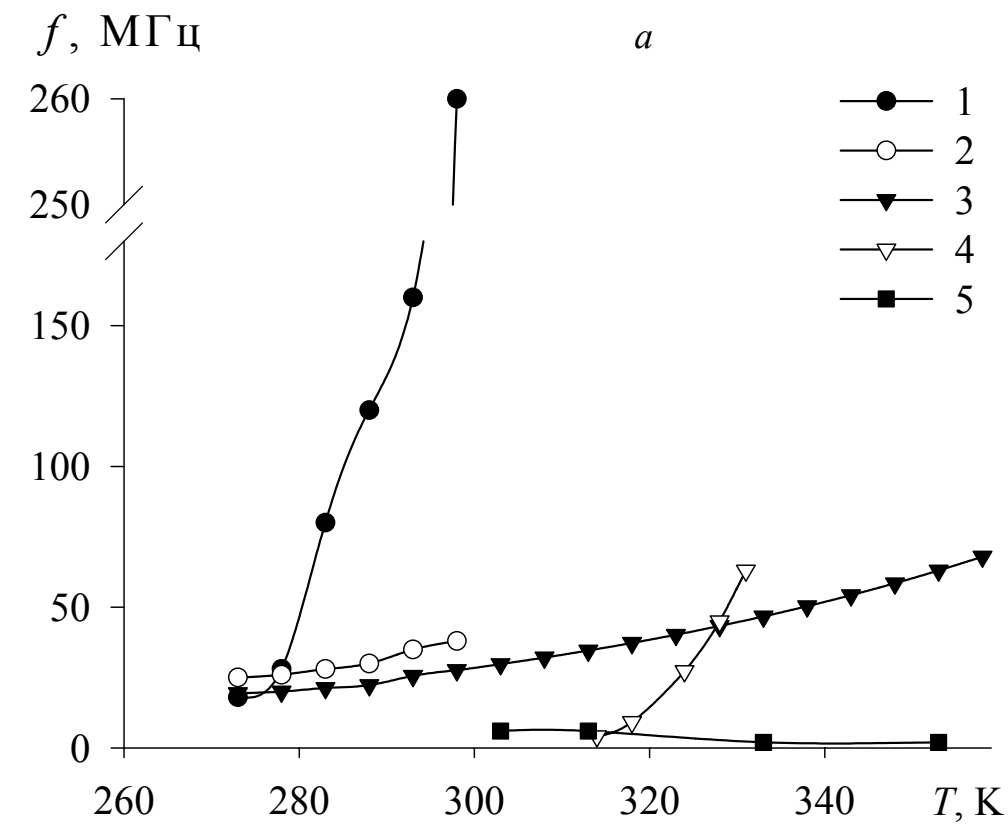


Рис. 4.24 Температурная зависимость частот релаксации для ДЭС (*a*) и ЭОС (*б*). f_s при $B=0$ (1); f_s при $B \neq 0$ (2); f_α (3); f_m (4); f_c (5).

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 и 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 свойств равны временам релаксации модулей упругости. Установлено, что для ЖК–1282, что 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 этилоктилсилоксан 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, полученному из анализа частотной зависимости скорости, не соответствует времени релаксации полученного 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнфельд М. Упругость и прочность жидкостей. М.-Л. ГИТЛ, 1953.
2. Капустин А. П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. – М.: Наука, 1978.
3. Лэмб Дж. Термическая релаксация в жидкостях. // Физическая акустика / Под ред. Мэзона. У. М. – Т. 2А. – М.: Мир, 1968. – С. 222–297.
4. Литовиц Т., Дэвис К. Структурная и сдвиговая релаксация в жидкостях. // Физическая акустика / Под ред. Мэзона. У. М. – т. 2А. – М.: Мир, 1968. – С. 298–370.
5. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. – М.: "Наука", 1964.
6. Hunter J. L., Dardy H. D., Bucaro J. A.// Preprint ND 26. Congress Intern. Acoust. Liege. 1965. P. 165-167.
7. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др. Физические величины. – М.: Энергоатомиздат, 1991 г.
8. Heasel1 E. L., Lamb J., Ultrasonic relaxation processes in liquid triethylamine, Proc. Roy. Soc., A236, 233, 1956.
9. Litovitz T. A., Carnevale E., Effect of pressure on ultrasonic relaxation in liquids, Journ. Acoust. Soc. Amer., 1958, v. 30, p 134/
10. Meister R., Marhoefffer C., Schamanda R., Cotter L., Litovitz T., Journ. Appl. Phys. 1960, v. 31,p. 854.

11. Piccirelli R., Litovitz T. A., Journ. Acoust. Soc. Amer.1957, v. 29,p. 1009.
12. Lyon T., Litovitz T. A., Journ. Appl. Phys.,1956, v. 27,p. 179.
13. Pinkerton J ., Nature, 160, 128 , 1947.
14. Gruber G., Litovitz T. A., Journ. Chem. Phis., 1964, v. 40, p. 13.
15. Clark A., Litovitz T. A., Journ. Acoust. Soc. Amer., 1960, v. 32,p. 1221.
16. Slie W., Litovitz T. A., Journ. Acoust. Soc. Amer.,1961, v. 33,p. 1412.
17. Mason W., в книге Handbuch der Physik , S. Flügge. Ed, Bd. XI, Teil I, Berlin, 1961.
18. Tasköprülü N., Barlow A., Lamb J., Journ. Acoust. Soc. Amer., 1961, v. 33, p. 278.
19. Higgs R. W., Litovitz T. A., Journ. Acoust. Soc. Amer.,1960, v. 32,p. 1108
20. Marchessault J., Litovitz T. A., Journ. Acoust. Soc. Amer.,1960,v. 32 A,p. 1511.
21. Jarzynski J., Proc. Roy. Soc.,1963, v. 81,p. 314.
22. Jarzynski J., Litovitz T. A. Journ. Chem. Phys., 1964.
23. Pinkerton J. Proc. Phys. Soc, B62, 286, London, 1949.
24. Litovitz T. A., Carnevale E., Journ. Appl., Phys.,1949,v. 26,p. 286.
25. Carnevale E., Litovitz T. A., Journ. Acoust. Soc. Amer.,1955, v. 27,p. 547.
26. Clark A., Litovitz T. A., Journ. Acoust. Soc. Amer.,1960,v. 32,p. 1221.
27. Pellam J., Galt J., Journ. Chem. Phys.,1946,v. 14,p. 608.
28. Худайбердыев В. Н., Аманов З. Н., Карабаев М. К. и др. Акустическая релаксация глицерина и его водных растворов. // Изв. АН УзССР, серия физ.-мат.-наук, 1979, № 1, С. 53–56. .

29. Михайлов И. Г., Савина Л. И. Поглощение ультразвуковых волн в касторовом масле в диапазоне частот от 0.26 до 30 МГц. // Применение ультраакустики к исследованию вещества. М.: МОПИ, 1957. С. 85–93.
30. Капустин А. П. Электрооптические и акустические свойства жидких кристаллов. – М.: Наука, 1973.
31. Капустин А. П., Марьтьянова Л. И., Коллоидный журнал, 32, 60, 1970.
32. Yamada T., Fukada E. Jap., J. Appl. Phys., 1973, v. 12, p. 68.
33. Denny D. A., Brodkey R.S., J. Appl. Phys., 1962, v. 33, p. 2269.
34. Бартнев Г. М., ЖФХ, 1955, т. 29, С. 2007.
35. Бартнев Г. М., Зеленов Ю. В. Релаксационные явления в полимерах, – Л.: «Химия», 1972.
36. Бартнев Г. М., Зеленов Ю. В. Физика и механика полимеров, – М.: «Высшая школа», 1983.
37. Erhardt P. F., Pochan J. M., Richards W. C., J. Chem. Phys, 1972, v. 57, p. 3596.
38. Табидзе А. А. Исследование фазовых и мезофазовых переходов в молекулярных кристаллах импедансным методом: Дисс. канд. физ.-мат. наук – М.: МОПИ, 1975.
39. Беляев В. В. Вязкость нематических жидких кристаллов. – М.: Физматлит, 2002.
40. Leslie F. M., Quart. J. Mech. Appl. Math. 1966, v. 19, p. 387; 1968, v. 28, p. 265.
41. Stephen M. J., Straley J. P., Rev. Modern Phys., 1974, v. 46, p. 617.

42. Hoyer W. A., Nolle A. W. Journ. Chem. Phys. 1956, v. 24, p. 803.
43. Мартыянова Л. И. Исследование свойств гомологического ряда диалкоксиазоксибензола в области жидкокристаллического состояния акустическим методом. Дисс. канд. физ.-мат. наук. – М.: МОПИ, 1970.
44. Арефьев Н. М., Бирюков В. Н., Гладкий В. А. и др. ЖЭТФ 63, 1729, 1972.
45. Капустин А. П., Капустина О. А. Акустика жидких кристаллов. – М.: Наука, 1986.
46. Ноздрев В. Ф. Применение ультразвуки в молекулярной физике. – М.: Физматгиз, 1958.
47. Ноздрев В. Ф. Федорищенко Н. В. Молекулярная акустика. – М.: Высшая школа, 1974.
48. Венгер А., Ященко В. Каскодный широкополосный усилитель мощности // Радио . – 1978.–№3.
49. В. Т. Поляков Радиолюбителям о технике прямого преобразования. – М.: "Патриот", 1990 г.
50. Кононенко В. С. Физические основы прецизионной ультразвуковой спектроскопии и ее применение для исследования релаксационных процессов в слабопоглощающих жидких средах: Дис. док. физ.-мат. наук. – Ташкент, 1995. – 300с.
51. Яковлев В. Ф. К вопросу об импульсном методе исследования поглощения и скорости распространения ультразвуковых волн в жидких средах: Дис. канд. физ.-мат. наук. – М., 1952г. – 187с.

52. Богданов Д. Л. Исследование ориентационных свойств жидких кристаллов в переменных магнитных полях акустическим методом: Дис. канд. физ. – мат. наук. – М.: МОПИ, 1980.
53. Россель Ж. Общая физика. – М.: Мир, 1964 г.
54. Рэд Э. Справочное пособие по высокочастотной схемотехнике. – М.: "Мир", 1990 г.
55. Фролов В. В. Язык радиосхем. – М.: Радио и связь, 1988 г.
56. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / собрание избранных трудов – М.- Л.: АН СССР, 1959.
57. Баландин В. А. Исследование релаксационных свойств смектических жидких кристаллов акустическим методом в магнитном поле: Дис. канд. физ.– мат. наук. – М., 1979г. – 237с
58. Андрианов К. А. Методы элементо–органической химии (кремний). М.: "Наука", 1968. – с. 34.
59. Соболевский М. В., Скороходов И. И., Гриневиц К. П. Органосилоксаны. Свойства, получение, применение. – М.: "Химия", 1985.
60. Каграманян Л. С., Бадалян А. Л. Некоторые термодинамические свойства жидких ПЭС–4 и ПЭС–5 при давлениях до 2000 атм. // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Курск: 1981. С. 131-138
61. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1987

62. Хабибулаев П. К., Геворкян Э. В., Лагунов А. С. Реология жидких кристаллов. – Ташкент: Изд-во ФАН АН Узбекистана, 1992. 295 с
63. Вервейко М. В., Вервейко В. Н. Объемная вязкость и акустическая релаксация нематических жидких кристаллов. // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Курск: 2002. С. 41–54.
64. V. V. Belyaev, E.P.Pozhidaev L.M.Blinov L.A.Beresnev The Dielectric Anomaly near the Transition from the Smectic A* to Smectic C* Phase and Visco-Elastic Properties of Ferroelectric Liquid Crystals // Molecular Crystals Liquid Crystals, V.124, p.359 1985
65. V. V. Belyaev, Influence of molecular structure of nematic liquid crystals on viscosity coefficients and their temperature dependence. Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics. Eds. D.A. Dunmur, A. Fukuda, G.R. Luckhurst. London, IEE. P.414 (2000).
66. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М., Мир 1977, 400 с.
67. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М., Мир, 1980. 344 с.
68. Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М., «Наука», 1981, 336 с.
69. Сперкач В. С., Шапаронов М. И. Теория вязкости жидкостей. Объемная и сдвиговая вязкости жидких аргона, криптона, ксенона, азота, кислорода. // ЖФХ, 1986. Т. 64. № 8. – С. 2216- 2220.
70. Скрышевский А. С. Структурный анализ жидкостей. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.

71. Бретшнайдер С. Т. Свойства жидкостей и газов. – М.: Химия, 1965. – 535 с.
72. Цветков В.Н. ДАН, вып. 211, 1973, с. 821-824
73. Уравнения состояния газов и жидкостей / Под ред. Новикова И. И. – М.: Наука, 1975. – 268 с.
74. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: ГИФМЛ, 1972. – 720 с.
75. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика, 3-е изд. – М.: Наука, 1986 г.
76. 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.
77. 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.
78. 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.
79. 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.

80. Сурнычев В. В., Беяев В. В. Исследование температурно-частотных зависимостей акустических свойств нематического жидкого кристалла ЖК-1282
Деп. ВИНТИ 03.12.2004 № 1917-В2004. Ук. № 2
81. Сурнычев В. В., Коваленко В. И. Исследование температурно-частотных зависимостей акустических свойств этилоктилсилоксана Деп. ВИНТИ 03.12.2004 № 1918-В2004. Ук. № 2
82. 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
83. Сурнычев В. В., Коваленко В. И. Исследование температурно-частотных зависимостей акустических свойств диэтилсилоксана. Деп. ВИНТИ 03.12.2004 № 1919-В2004. Ук. № 2
84. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Экспериментальные значения плотности ρ и коэффициента сдвиговой вязкости η_s для ЖК–1282, ДЭС, ЭОС.

ЖК–1282			ДЭС			ЭОС	
$\Delta T, K$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\eta_s \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\eta_s \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$\eta_s \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$
-40	1035	5,6	20	970	46	921	149,1
-35	1031	4,05	25	966	40	918	125,9
-30	1027	3,1	30	963	35	915	106,8
-25	1023	2,46	35	959	30,9	912	91,1
-20	1018	1,99	40	955	27,5	910	78,1
-15	1014	1,64	45	951	24,6	907	67,3
-10	1010	1,37	50	948	22,2	904	58,3
-5	1006	1,15	55	944	20,1	901	50,6
-2	1003	1,04	60	940	18,3	898	44,2
0	1000	1,26	65	936	16,7	895	38,8
2	998	1,2	70	933	15,3	892	34,1
5	996	1,12	75	929	14,1	889	30,1
10	992	0,98	80	925	13,1	886	26,7
15	989	0,84	85	921	12,2	883	23,7
20	985	0,7					
25	983	0,65					

Таблица 2. Экспериментальные значения коэффициента поглощения ультразвука $(\alpha/f^2) \cdot 10^{12}, \text{м}^{-1}/\text{с}^2$, значения $(\alpha/f^2)_s \cdot 10^{12}, \text{м}^{-1}/\text{с}^2$ рассчитанные по (1.2) и отношение $(\alpha/f^2)/(\alpha/f^2)_s$ для ЖК–1282.

$\Delta T, K$	(α/f^2)					$(\alpha/f^2)_s$	$(\alpha/f^2)/(\alpha/f^2)_s$				
	$f, \text{МГц}$						$f, \text{МГц}$				
	3,1	9,2	27,3	45	63		3,1	9,2	27,3	45	63
-40	4,73	3,41	1,63	1,11	0,84	0,040	119	85	41	28	21
-35	4,60	3,35	1,65	1,06	0,81	0,030	153	112	55	35	27
-30	4,49	3,31	1,62	1,03	0,80	0,024	189	139	68	43	33
-25	4,44	3,30	1,64	1,01	0,78	0,020	227	169	84	51	40
-20	4,54	3,39	1,66	0,99	0,78	0,016	275	206	101	60	47
-15	5,00	3,72	1,80	0,99	0,77	0,014	353	263	127	70	54
-10	6,56	4,64	1,85	0,99	0,77	0,012	530	375	149	80	62
-5	11,68	6,54	1,98	1,01	0,76	0,011	1062	595	180	91	69
-2	19,60	7,93	1,93	0,93	0,70	0,010	1918	776	189	91	68
0	25,20	8,65	2,00	0,87	0,71	0,012	2029	696	161	70	57
2	12,76	6,66	1,70	0,83	0,68	0,012	1069	558	142	69	57
5	5,02	3,17	1,34	0,77	0,63	0,011	445	282	119	69	56
10	2,61	1,92	1,18	0,71	0,56	0,0102	256	188	116	69	55
15	1,55	1,15	0,98	0,66	0,50	0,0091	171	127	108	73	55
20	1,13	0,87	0,73	0,58	0,45	0,0079	143	110	93	74	57
25	0,90	0,70	0,68	0,50	0,40	0,0074	122	95	92	68	55

Таблица 3. Экспериментальные значения скорости c ультразвука и величины c^2 для ЖК–1282.

$\Delta T, K$	$c, м/с$					$c^2 \cdot 10^{-6}, м^2/с^2$				
	$f, МГц$					$f, МГц$				
	3,10	9,40	27,30	45,00	63,00	3,10	9,40	27,30	45,00	63,00
-40	1538	1540	1550	1551	1555	2,37	2,37	2,40	2,41	2,42
-35	1520	1523	1533	1534	1537	2,31	2,32	2,35	2,35	2,36
-30	1503	1506	1517	151	1522	2,26	2,27	2,30	2,31	2,32
-25	1487	1487	1501	1502	1506	2,21	2,22	2,25	2,26	2,27
-20	1470	1472	1485	1487	1489	2,16	2,17	2,20	2,21	2,22
-15	1452	1454	1467	1470	1471	2,11	2,11	2,15	2,16	2,17
-10	1433	1439	1452	1454	1456	2,05	2,07	2,11	2,12	2,12
-5	1411	1421	1435	1437	1438	1,99	2,02	2,06	2,06	2,07
-2	1394	1412	1425	1426	1426	1,94	1,99	2,03	2,03	2,03
0	1379	1405	1418	1418	1420	1,90	1,97	2,01	2,01	2,02
2	1382	1396	1411	1411	1413	1,91	1,95	1,99	1,99	2,00
5	1382	1388	1402	1404	1406	1,91	1,93	1,97	1,97	1,98
10	1372	1373	1384	1389	1390	1,88	1,89	1,92	1,93	1,93
15	1358	1359	1365	1372	1374	1,84	1,85	1,86	1,88	1,89
20	1343	1344	1350	1356	1357	1,81	1,81	1,82	1,84	1,84
25	1329	1331	1335	1339	1340	1,77	1,77	1,78	1,79	1,80

Таблица 4 значения релаксационных параметров ЖК–1282.

$\Delta T, K$	$c_0, м/с$	$c_\infty, м/с$	$f_c, МГц$	$A \cdot 10^{12}, м^{-1}с^2$	$B \cdot 10^{12}, м^{-1}с^2$	$f_\alpha, МГц$
-40	1537	1555	17	4,0	0,58	17
-15	1451	1473	17	4,4	0,48	17
-10	1432	1457	14	6,1	0,47	14
-5	1408	1438	10	11,8	0,46	10
-2	1383	1426	5,9	24,5	0,46	6,4
2	1376	1413	7,5	15,5	0,44	7,5
5	1381	1406	13	4,4	0,44	13
10	1371	1392	21	2,1	0,35	21
20	1344	1364	42	0,82	0,19	42
25	1330	1349	49	0,63	0,17	49

Таблица 5. Экспериментальные значения коэффициента поглощения ультразвука $(\alpha/f^2) \cdot 10^{12}, \text{м}^{-1}/\text{с}^2$, значения $(\alpha/f^2)_s \cdot 10^{12}, \text{м}^{-1}/\text{с}^2$ рассчитанные по (1.2) и отношение $(\alpha/f^2)/(\alpha/f^2)_s$ для ДЭС

t, °C	(α/f^2)					$(\alpha/f^2)_s$	$(\alpha/f^2)/(\alpha/f^2)_s$				
	f, МГц						f, МГц				
	4,2	9,2	27,3	45,0	63,0		4,2	9,2	27,3	45,0	63,0
20	0,79	0,72	0,65	0,60	0,56	0,647	1,22	1,11	1,00	0,92	0,87
25	0,75	0,69	0,63	0,58	0,55	0,585	1,29	1,18	1,07	0,99	0,93
30	0,72	0,66	0,61	0,56	0,53	0,534	1,34	1,24	1,13	1,05	0,99
35	0,68	0,64	0,58	0,54	0,51	0,492	1,39	1,29	1,19	1,10	1,04
40	0,65	0,61	0,56	0,52	0,49	0,456	1,43	1,34	1,23	1,14	1,08
45	0,62	0,58	0,54	0,50	0,47	0,426	1,45	1,37	1,27	1,18	1,11
50	0,59	0,55	0,52	0,48	0,45	0,401	1,47	1,38	1,30	1,20	1,14
55	0,56	0,53	0,50	0,46	0,44	0,379	1,47	1,39	1,31	1,22	1,15
60	0,53	0,50	0,47	0,44	0,42	0,360	1,47	1,38	1,31	1,23	1,16
65	0,50	0,47	0,45	0,42	0,40	0,344	1,45	1,37	1,30	1,22	1,16
70	0,47	0,44	0,43	0,40	0,38	0,331	1,43	1,34	1,29	1,21	1,15
75	0,45	0,41	0,40	0,38	0,36	0,319	1,40	1,30	1,26	1,19	1,14
80	0,42	0,39	0,38	0,36	0,35	0,310	1,36	1,25	1,21	1,16	1,11
85	0,40	0,36	0,35	0,34	0,33	0,308	1,29	1,16	1,14	1,10	1,06

Таблица 6. Экспериментальные значения скорости с ультразвука и величины c^2 для ДЭС.

t, °C	c, м/с					$c^2 \cdot 10^{-6}, \text{м}^2/\text{с}^2$				
	f, МГц					f, МГц				
	4,20	9,20	27,30	45,00	63,00	4,20	9,20	27,30	45,00	63,00
20	1244	1245	1246	1246	1246	1,55	1,55	1,55	1,55	1,55
25	1229	1231	1232	1233	1233	1,51	1,52	1,52	1,52	1,52
30	1214	1217	1219	1219	1220	1,47	1,48	1,49	1,49	1,49
35	1199	1203	1206	1206	1206	1,44	1,45	1,45	1,46	1,46
40	1184	1190	1192	1193	1194	1,40	1,42	1,42	1,42	1,42
45	1169	1176	1179	1180	1181	1,37	1,38	1,39	1,39	1,39
50	1154	1163	1166	1167	1168	1,33	1,35	1,36	1,36	1,36
55	1139	1149	1153	1154	1155	1,30	1,32	1,33	1,33	1,33
60	1124	1136	1140	1141	1142	1,26	1,29	1,30	1,30	1,30
65	1108	1123	1127	1128	1129	1,23	1,26	1,27	1,27	1,27
70	1093	1110	1114	1115	1115	1,20	1,23	1,24	1,24	1,24
75	1078	1097	1101	1102	1103	1,16	1,20	1,21	1,22	1,22
80	1063	1085	1088	1090	1090	1,13	1,18	1,18	1,19	1,19
85	1048	1072	1076	1077	1077	1,10	1,15	1,16	1,16	1,16

Таблица 7. Экспериментальные значения коэффициента поглощения ультразвука $(\alpha/f^2) \cdot 10^{12}, \text{м}^{-1}/\text{с}^2$, значения $(\alpha/f^2)_s \cdot 10^{12}, \text{м}^{-1}/\text{с}^2$ рассчитанные по (1.2) и отношение $(\alpha/f^2)/(\alpha/f^2)_s$ для ЭОС.

t, °C	(α/f^2)					$(\alpha/f^2)_s$	$(\alpha/f^2)/(\alpha/f^2)_s$				
	f, МГц						f, МГц				
	4,2	9,2	27,3	45	63		4,2	9,2	27,3	45	63
20	2,03	1,84	1,29	1,06	0,95	1,76	1,15	1,04	0,73	0,60	0,54
25	1,86	1,68	1,19	1,00	0,91	1,55	1,20	1,09	0,77	0,65	0,59
30	1,70	1,54	1,10	0,95	0,87	1,36	1,25	1,13	0,81	0,69	0,63
35	1,55	1,41	1,03	0,90	0,83	1,21	1,28	1,16	0,85	0,74	0,68
40	1,42	1,29	0,96	0,85	0,79	1,08	1,32	1,19	0,89	0,79	0,73
45	1,30	1,18	0,89	0,81	0,75	0,97	1,34	1,22	0,93	0,84	0,78
50	1,19	1,08	0,84	0,77	0,72	0,87	1,37	1,24	0,97	0,88	0,83
55	1,09	0,99	0,79	0,73	0,68	0,78	1,39	1,26	1,01	0,93	0,87
60	1,00	0,91	0,75	0,70	0,65	0,71	1,41	1,28	1,05	0,98	0,92
65	0,93	0,84	0,71	0,66	0,62	0,65	1,43	1,30	1,10	1,03	0,96
70	0,87	0,78	0,68	0,63	0,59	0,59	1,46	1,33	1,14	1,07	1,01
75	0,82	0,74	0,65	0,61	0,57	0,54	1,50	1,36	1,19	1,12	1,05
80	0,78	0,70	0,62	0,58	0,54	0,50	1,56	1,41	1,24	1,17	1,09
85	0,75	0,68	0,59	0,56	0,52	0,49	1,53	1,38	1,21	1,14	1,05

Таблица 8. Экспериментальные значения скорости с ультразвука и величины c^2 для ЭОС.

t	c, м/с					$c^2 \cdot 10^{-6}, \text{м}^2/\text{с}^2$				
	f, МГц					f, МГц				
	4,2	9,3	27,3	45,0	63,0	4,2	9,3	27,3	45,0	63,0
20	1341,2	1353,9	1358,3	1359,5	1360,0	1,80	1,83	1,84	1,85	1,85
25	1325,4	1340,0	1343,7	1344,7	1345,1	1,76	1,80	1,81	1,81	1,81
30	1309,8	1326,2	1329,3	1330,2	1330,8	1,72	1,76	1,77	1,77	1,77
35	1294,5	1312,5	1315,1	1316,0	1316,5	1,68	1,72	1,73	1,73	1,73
40	1279,3	1299,0	1301,1	1302,0	1302,3	1,64	1,69	1,69	1,70	1,70
45	1264,4	1285,6	1287,3	1288,0	1288,1	1,60	1,65	1,66	1,66	1,66
50	1249,8	1272,3	1273,8	1274,3	1274,5	1,56	1,62	1,62	1,62	1,62
55	1235,4	1259,2	1260,4	1260,8	1261,0	1,53	1,59	1,59	1,59	1,59
60	1221,2	1246,2	1247,3	1247,7	1247,8	1,49	1,55	1,56	1,56	1,56
65	1207,2	1233,4	1234,4	1234,7	1234,8	1,46	1,52	1,52	1,52	1,52
70	1193,5	1220,7	1221,6	1222,0	1222,4	1,42	1,49	1,49	1,49	1,49
75	1180,0	1208,1	1209,2	1209,6	1210,1	1,39	1,46	1,46	1,46	1,46
80	1166,7	1195,6	1196,9	1197,2	1197,3	1,36	1,43	1,43	1,43	1,43
85	1153,4	1183,1	1184,5	1184,8	1185,0	1,33	1,40	1,40	1,40	1,40

Таблица 9. Значения релаксационных параметров: $A \cdot 10^{12}, \text{м}^{-1} \text{с}^2$, $B \cdot 10^{12}, \text{м}^{-1} \text{с}^2$, $\tau_\alpha \cdot 10^9, \text{с}$ для ЖК–1282, ДЭС, ЭОС.

ЖК–1282					ДЭС					ЭОС				
ΔT	T, К	A	B	τ_α	t, °C	T, К	A	B	τ_α	t, °C	T, К	A	B	τ_α
-40	295	4,0	0,58	9,4	0	273	0,28	0,61	8,2	0	273	1,81	1,16	12,2
-35	300	3,9	0,56	9,4	5	278	0,27	0,59	7,9	5	278	1,60	1,07	10,6
-25	310	3,8	0,52	9,4	10	283	0,25	0,57	7,5	10	283	1,45	0,98	9,4
-20	315	4,0	0,49	9,4	15	288	0,24	0,55	7,1	15	288	1,28	0,90	8,4
-15	320	4,4	0,48	9,4	20	293	0,23	0,53	6,2	20	293	1,15	0,82	7,6
-10	325	6,1	0,47	11,4	25	298	0,22	0,51	5,8	25	298	1,05	0,76	6,8
-5	330	11,8	0,46	15,9	30	303	0,21	0,49	5,35	30	303	0,91	0,68	6,2
-2	333	24,5	0,46	24,9	35	308	0,19	0,47	4,9	35	308	0,82	0,63	5,7
2	337	15,5	0,44	21,2	40	313	0,18	0,45	4,6	40	313	0,73	0,59	5,1
5	340	4,4	0,44	12,2	45	318	0,18	0,43	4,3	45	318	0,66	0,53	4,8
10	345	2,10	0,35	7,6	50	323	0,17	0,41	3,4	50	323	0,60	0,49	4,4
15	350	1,15	0,26	4,7	55	328	0,16	0,39	3,7	55	328	0,54	0,45	3,4
20	355	0,82	0,19	3,8	60	333	0,15	0,37	3,4	60	333	0,50	0,41	3,7
25	360	0,63	0,17	3,2	65	338	0,14	0,35	3,2	65	338	0,46	0,39	3,4

Таблица 10. Значения релаксационных параметров: $c_0, \text{м/с}$; $c_\infty, \text{м/с}$; $\tau_c \cdot 10^9, \text{с}$ для ЖК–1282, ДЭС, ЭОС.

ЖК–1282					ДЭС					ЭОС				
ΔT	T, К	c_0	c_∞	τ_c		T, К	c_0	c_∞	τ_c		T, К	c_0	c_∞	τ_c
-40	295	1537	1555	9,4	30	303	1212	1220	26,5	30	303	1278	1331	48,3
-25	310	1486	1507	9,4	45	318	1162	1181	29,0	45	318	1230	1288	48,3
-15	320	1451	1473	9,4	60	333	1050	1141	79,6	60	333	1170	1248	53,1
-10	325	1432	1457	11,4	75	348	975	1102	79,6	75	348	1145	1210	53,1
-2	333	1383	1426	27,0										
2	337	1376	1413	21,2										
10	345	1371	1392	7,6										
15	350	1358	1378	4,7										
25	360	1330	1349	3,2										

Таблица 11. Значения $\eta_v^{(0)} \cdot 10^3$ и $\eta_v \cdot 10^3$, Па·с для различных частот, рассчитанные по (4.3) и (4.4), а также E_a (изотропная фаза) для ЖК-1282.

$\Delta T, K$	T, K	$\eta_v^{(0)}$	η_v				
			$f, МГц$				
			3,1	9,2	27,3	45	63
-40	295	761	792	539	200	101	49
-35	300	714	741	512	200	92	46
-30	305	670	699	490	191	86	45
-25	310	647	670	475	191	83	45
-20	315	656	665	476	192	82	47
-15	320	694	715	512	208	80	46
-10	325	920	921	631	209	79	45
-5	330	1693	1614	875	218	78	43
-2	333	3396	2661	1038	204	66	33
0	335	4836	3336	1106	210	59	36
2	337	2082	1660	838	170	52	32
5	340	587	612	365	120	44	25
10	345	272	294	204	108	46	28
15	350	144	162	112	90	50	30
20	355	99	113	82	65	47	31
25	360	74	86	63	60	39	28

E_a , кДж/моль	70,3	66,1	60,6	42,4	26,0	8,0
------------------	------	------	------	------	------	-----

Таблица 12. Значения $\eta_v^{(0)} \cdot 10^3$ и $\eta_v \cdot 10^3$, Па·с для различных частот, рассчитанные по (4.3) и (4.4), а также E_a для ДЭС.

$t, ^\circ C$	T, K	$\eta_v^{(0)}$	η_v				
			$f, МГц$				
			4,2	9,2	27,3	45	63
20	293	22	19	17	11	5,8	2,9
25	298	20	18	16	10	5,8	3,1
30	303	18	18	15	10	5,8	3,2
35	308	16	17	14	10	5,7	3,3
40	313	15	16	13	9,2	5,7	3,4
45	318	13	15	12	8,7	5,6	3,5
50	323	12	14	11	8,2	5,6	3,5
55	328	11	13	10	7,7	5,5	3,5
60	333	10	12	9,0	7,2	5,4	3,5
65	338	9,3	12	8,1	6,7	5,4	3,5
70	343	8,4	11	7,2	6,2	5,3	3,5
75	348	7,7	10	6,4	5,7	5,2	3,5
80	353	7,0	9,1	5,7	5,1	5,1	3,4
85	358	6,7	8,5	5,0	4,6	5,0	3,3

E_a , кДж/моль	16,2	10,9	16,5	11,1	1,96	–
------------------	------	------	------	------	------	---

Таблица 13. Значения $\eta_v^{(0)} \cdot 10^3$ и $\eta_v \cdot 10^3$, Па·с для различных частот рассчитанные по (4.3) и (4.4), а также E_a для ЭОС.

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$\eta_v^{(0)}$	η_v				
			$f, \text{МГц}$				
			4,2	9,2	27,3	45	63
20	293	130	136	114	53	27	15
25	298	114	119	100	47	26	16
30	303	95	106	89	44	27	19
35	308	82	93	78	40	27	20
40	313	70	80	67	35	25	19
45	318	61	71	60	34	25	20
50	323	53	62	52	31	24	20
55	328	47	55	46	29	24	20
60	333	41	49	41	28	24	20
65	338	37	43	36	25	22	19
70	343	33	38	32	23	20	17
75	348	29	34	28	21	18	15
80	353	26	30	25	19	17	14
85	358	24	29	24	18	16	13

$E_a, \text{кДж/моль}$	22,9	21,5	21,7	13,8	6,8	2,1
------------------------	------	------	------	------	-----	-----

Таблица 14. Значения модулей упругости $K_s \cdot 10^{-9}, \text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$, адиабатической сжимаемости $\beta_s \cdot 10^{10}, \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^2$, дисперсии модуля упругости $\Delta K_s \cdot 10^{-7}, \text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$ и адиабатической сжимаемости $\Delta \beta_s \cdot 10^8, \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^2$ для ЖК-1282.

$\Delta T, \text{K}$	$K_s^{(3)}$	$K_s^{(63)}$	$\beta_s^{(3)}$	$\beta_s^{(63)}$	$\Delta K_s^{(C)}$	$\Delta K_s^{(\alpha)}$	$\Delta K_s^{(ex)}$	$\Delta \beta_s^{(C)}$	$\Delta \beta_s^{(\alpha)}$	$\Delta \beta_s^{(ex)}$
-40	2,45	2,49	4,08	4,01	5,92	8,12	4,27	1,69	1,23	2,34
-30	2,32	2,37	4,31	4,22	6,12	7,16	4,72	1,63	1,40	2,12
-20	2,20	2,25	4,55	4,44	6,48	7,01	5,05	1,54	1,43	1,98
-15	2,14	2,19	4,68	4,56	6,67	7,41	5,36	1,50	1,35	1,86
-10	2,07	2,14	4,82	4,68	7,15	8,09	6,36	1,40	1,24	1,57
-5	2,00	2,08	4,99	4,81	8,73	10,63	7,42	1,15	0,94	1,35
-2	1,95	2,04	5,13	4,90	12,12	13,65	9,00	0,83	0,73	1,11
0	1,90	2,01	5,26	4,97	16,13	15,79	10,91	0,62	0,63	0,92
2	1,91	1,99	5,24	5,03	10,30	9,81	7,89	0,97	1,02	1,27
5	1,90	1,96	5,25	5,09	7,08	4,79	6,16	1,41	2,09	1,62
10	1,87	1,92	5,35	5,22	5,76	3,59	4,67	1,74	2,79	2,14
15	1,82	1,86	5,48	5,37	5,41	3,07	3,65	1,85	3,25	2,74
20	1,78	1,81	5,62	5,52	5,25	2,61	3,18	1,90	3,83	3,15
25	1,74	1,76	5,76	5,67	5,00	2,26	2,65	2,00	4,42	3,77

Таблица 15. Значения модулей упругости $K_s \cdot 10^{-9}, \text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$, адиабатической сжимаемости $\beta_s \cdot 10^{10}, \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^2$, дисперсии модуля упругости $\Delta K_s \cdot 10^{-6}, \text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$ и адиабатической сжимаемости $\Delta \beta_s \cdot 10^9, \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^2$ для ДЭС и ЭОС.

$t, ^\circ\text{C}$	Т, К	$K_s^{(3)}$	$K_s^{(63)}$	$\beta_s^{(3)}$	$\beta_s^{(63)}$	$\Delta K_s^{(C)}$	$\Delta K_s^{(\alpha)}$	$\Delta K_s^{(ex)}$	$\Delta \beta_s^{(C)}$	$\Delta \beta_s^{(\alpha)}$	$\Delta \beta_s^{(ex)}$
		ДЭС									
20	293	1,503	1,505	6,655	6,645	4,892	3,510	3,634	204,4	284,9	275,2
25	298	1,461	1,465	6,846	6,826	11,04	3,433	7,912	90,62	291,2	126,4
30	303	1,419	1,426	7,045	7,011	16,99	3,360	12,13	58,85	297,6	82,5
35	308	1,379	1,389	7,252	7,201	23,78	3,290	16,44	42,05	303,9	60,8
40	313	1,339	1,352	7,467	7,396	31,78	3,223	20,75	31,46	310,3	48,2
45	318	1,300	1,316	7,692	7,597	40,53	3,158	25,12	24,67	316,6	39,8
50	323	1,262	1,281	7,926	7,804	51,23	3,097	29,10	19,52	322,9	34,4
55	328	1,224	1,247	8,170	8,017	63,80	3,038	33,12	15,67	329,2	30,2
60	333	1,187	1,214	8,424	8,236	76,00	2,982	37,23	13,16	335,4	26,9
65	338	1,151	1,182	8,690	8,463	89,98	2,928	41,31	11,11	341,5	24,2
70	343	1,115	1,150	8,968	8,696	105,67	2,877	44,96	9,464	347,5	22,2
75	348	1,080	1,119	9,259	8,938	123,84	2,829	48,77	8,075	353,5	20,5
80	353	1,046	1,088	9,562	9,187	144,34	2,783	52,65	6,928	359,3	19,0
85	358	1,015	1,062	9,848	9,415	165,05	2,845	56,91	6,059	351,5	17,6
		ЭОС									
20	293	1,66	1,70	6,03	5,87	59,8	10,6	45,4	16,7	94,6	22,0
25	298	1,61	1,66	6,20	6,02	62,6	10,7	47,3	16,0	93,3	21,1
30	303	1,57	1,62	6,37	6,17	67,8	10,1	49,2	14,7	98,8	20,3
35	308	1,53	1,58	6,54	6,32	71,7	9,81	51,3	14,0	101,9	19,5
40	313	1,49	1,54	6,72	6,48	80,2	9,29	53,1	12,5	107,7	18,8
45	318	1,45	1,50	6,90	6,65	86,0	8,96	54,5	11,6	111,6	18,4
50	323	1,41	1,47	7,08	6,81	92,9	8,58	55,9	10,8	116,6	17,9
55	328	1,37	1,43	7,27	6,98	102	8,24	57,3	9,81	121,4	17,5
60	333	1,34	1,40	7,47	7,15	112	8,11	58,8	8,94	123,2	17,0
65	338	1,30	1,36	7,67	7,33	128	7,70	60,1	7,79	129,9	16,6
70	343	1,27	1,33	7,87	7,50	147	7,50	61,5	6,82	133,4	16,3
75	348	1,24	1,30	8,08	7,68	163	7,33	62,9	6,12	136,3	15,9
80	353	1,21	1,27	8,29	7,87	180	7,12	64,0	5,56	140,4	15,6
85	358	1,17	1,24	8,51	8,06	201	7,11	64,9	4,96	140,7	15,4

Таблица 16. Значения релаксационных параметров ДЭС и ЭОС для случая, когда $B_s \neq 0$.

t, °C	A	B	A _s	B _s	τ _α	τ _s	τ _α /τ _s	(α/f ²) _s	B/(α/f ²) _s
	×10 ¹² , М ⁻¹ с ²				×10 ⁹ , с			×10 ¹² , М ⁻¹ с ²	
ДЭС									
0	0,28	0,61	0,37	0,58	8,2	6,4	1,28	1,02	0,60
5	0,27	0,59	0,28	0,58	7,9	6,1	1,30	0,90	0,65
10	0,25	0,57	0,25	0,56	7,5	5,7	1,31	0,80	0,71
15	0,24	0,55	0,2	0,55	7,1	5,3	1,35	0,72	0,77
25	0,22	0,51	0,14	0,52	5,7	4,2	1,35	0,58	0,87
45	0,18	0,43			4,3			0,4	1,00
60	0,15	0,37			3,4			0,4	1,02
75	0,13	0,30			2,7			0,3	0,95
ЭОС									
0	1,81	1,16	2,2	0,9	12,2	6,9	1,77	3,0	0,39
5	1,60	1,07	1,72	0,87	10,6	6,4	1,67	2,6	0,41
10	1,45	0,98	1,5	0,83	9,4	6,1	1,53	2,3	0,43
15	1,28	0,90	1,15	0,79	8,4	5,5	1,53	2,0	0,45
30	0,91	0,68	0,75	0,64	6,2	4,1	1,51	1,4	0,50
45	0,66	0,53			4,0			1,0	0,55
60	0,50	0,41			3,7			0,7	0,58
75	0,40	0,36			2,8			0,5	0,66

Таблица 17. Значения η_v, η_s и их отношение η_v/η_s при различных температурах и частотах в ДЭС и ЭОС для случая, когда $B_s \neq 0$.

t °C	η _v · 10 ² , Па·с					η _s · 10 ² , Па·с					η _v /η _s				
	f, МГц														
	4,2	9,2	27,3	45	63	4,2	9,2	27,3	45	63	4,2	9,2	27,3	45	63
ДЭС															
0	3,5	2,3	1,2	0,6	0,2	10	9,1	8,2	7,4	7,0	0,34	0,25	0,15	0,080	0,028
5	3,2	2,2	1,2	0,6	0,2	9,5	8,4	7,6	6,9	6,5	0,34	0,25	0,16	0,087	0,034
10	2,9	2	1,2	0,6	0,2	8,0	7,8	7,0	6,4	6,0	0,36	0,26	0,16	0,095	0,041
15	2,6	1,9	1,1	0,6	0,3	6,9	6,9	6,4	5,9	5,6	0,39	0,28	0,17	0,104	0,048
20	2,4	1,7	1,1	0,6	0,3	5,9	5,9	5,9	5,4	5,1	0,41	0,30	0,18	0,111	0,057
25	2,2	1,6	1,0	0,6	0,3	5,1	5,1	5,1	5,0	4,7	0,43	0,32	0,20	0,120	0,065
ЭОС															
0	22	19	8,1	2,4	0,8	30	27	18	13	11	0,74	0,69	0,45	0,18	0,07
5	20	17	7,3	2,5	1,2	25	23	16	12	10	0,79	0,71	0,46	0,21	0,12
10	17	15	6,5	2,6	1,4	21	20	14	11	10	0,82	0,71	0,47	0,24	0,15
15	16	13	5,8	2,6	1,5	18	16	12	10	9	0,88	0,79	0,47	0,27	0,17
20	14	11	5,3	2,7	1,5	15	14	11	8,9	8,0	0,92	0,80	0,49	0,30	0,18
25	12	10	4,7	2,6	1,6	13	12	10	8,1	7,4	0,95	0,86	0,48	0,32	0,22
30	11	8,9	4,4	2,7	1,9	11	11	8,6	7,4	6,8	0,99	0,85	0,51	0,37	0,28
35	9,3	7,8	4,0	2,7	2,0	9,1	10	7,7	6,7	6,2	1,02	0,82	0,52	0,40	0,32

Таблица 18. Значения релаксационных параметров ДЭС и ЭОС для случая, когда $B_S = 0$.

t, °C	A	B	A _S	τ _α	τ _S	τ _α /τ _S	(α/f ²) _S
	×10 ¹² , М ⁻¹ с ²			×10 ⁹ , с			×10 ¹² , М ⁻¹ с ²
ДЭС							
0	0,28	0,61	1,02	8,2	8,8	0,93	1,02
5	0,27	0,59	0,90	7,9	5,7	1,39	0,90
10	0,25	0,57	0,80	7,5	2,0	3,75	0,80
15	0,24	0,55	0,72	7,1	1,3	5,46	0,72
25	0,22	0,51	0,59	5,7	0,61	9,34	0,58
45	0,18	0,43		4,3			0,4
60	0,15	0,37		3,4			0,4
75	0,13	0,30		2,7			0,3
ЭОС							
0	1,81	1,16	3,01	12,2	4,8	2,54	3,0
5	1,60	1,07	2,77	10,6	4,3	2,47	2,6
10	1,45	0,98	2,42	9,4	4,1	2,29	2,3
15	1,28	0,90	2,11	8,4	3,7	2,27	2,0
30	0,91	0,68	1,44	6,2	2,6	2,38	1,4
45	0,66	0,53		4,0			1,0
60	0,50	0,41		3,7			0,7
75	0,40	0,36		2,8			0,5

Таблица 19. Значения $f_α$ и τ_α для ДЭС и ЭОС.

t, °C	ДЭС		ЭОС	
	f _α , МГц	τ _α · 10 ⁹ , с	f _α , МГц	τ _α · 10 ⁹ , с
0	19,50	8,17	13,00	12,25
5	20,00	7,96	15,00	10,62
10	21,30	7,48	17,00	9,37
15	22,30	7,14	19,00	8,38
20	25,64	6,21	21,00	7,58
25	27,63	5,76	23,31	6,83
30	29,78	5,35	25,56	6,23
35	32,10	4,96	27,99	5,69
40	34,60	4,60	31,20	5,10
45	37,30	4,27	33,46	4,76
50	40,20	3,96	36,54	4,36
55	43,33	3,67	39,87	3,99
60	46,70	3,41	43,00	3,70
65	50,34	3,16	47,37	3,36
70	54,26	2,93		
75	58,48	2,72		
80	63,04	2,53		
85	67,94	2,34		

Таблица 20. Значения f_s и τ_s для ДЭС и ЭОС для случаев: $B=0$ и $B \neq 0$.

t, °C	ДЭС				ЭОС			
	$f_s, \text{МГц}$	$\tau_s \cdot 10^9, \text{с}$	$f_s, \text{МГц}$	$\tau_s \cdot 10^9, \text{с}$	$f_s, \text{МГц}$	$\tau_s \cdot 10^9, \text{с}$	$f_s, \text{МГц}$	$\tau_s \cdot 10^9, \text{с}$
	$B=0$		$B \neq 0$		$B=0$		$B \neq 0$	
0	18	8,85	25	6,4	33	4,83	23	6,92
5	28	5,69	26	6,1	37	4,30	25	6,37
10	80	1,99	28	5,7	39	4,08	26	6,12
15	120	1,33	30	5,3	43	3,70	29	5,49
20	160	1,00	35	4,5	50	3,18	32	4,98
25	260	0,61	38	4,2	55	2,90	35	4,55
30					62	2,57	39	4,08
35					73	2,18	45	3,54

Таблица 21, Значения f_c и τ_c для ДЭС и ЭОС.

t, °C	ДЭС		ЭОС	
	$f_c, \text{МГц}$	$\tau_c \cdot 10^9, \text{с}$	$f_s, \text{МГц}$	$\tau_c \cdot 10^9, \text{с}$
30	6	26,5	3,3	48,3
40	6	26,5	3,3	48,3
60	2	79,6	3	53,1
80	2	79,6	3	53,1

Таблица 22. Значения f_m и τ_m для ДЭС и ЭОС.

ДЭС			ЭОС		
t, °C	$f_m, \text{МГц}$	$\tau_m \cdot 10^9, \text{с}$	t, °C	$f_s, \text{МГц}$	$\tau_m \cdot 10^9, \text{с}$
41	4.2	37.91	43	4.2	37.9
45	9.2	17.31	54	9.3	17.1
51	27.3	5.83	85	27.3	5.8
55	45	3.54			
58	63	2.53			