АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XVII 1971 Вып. 1

УДК 534.22

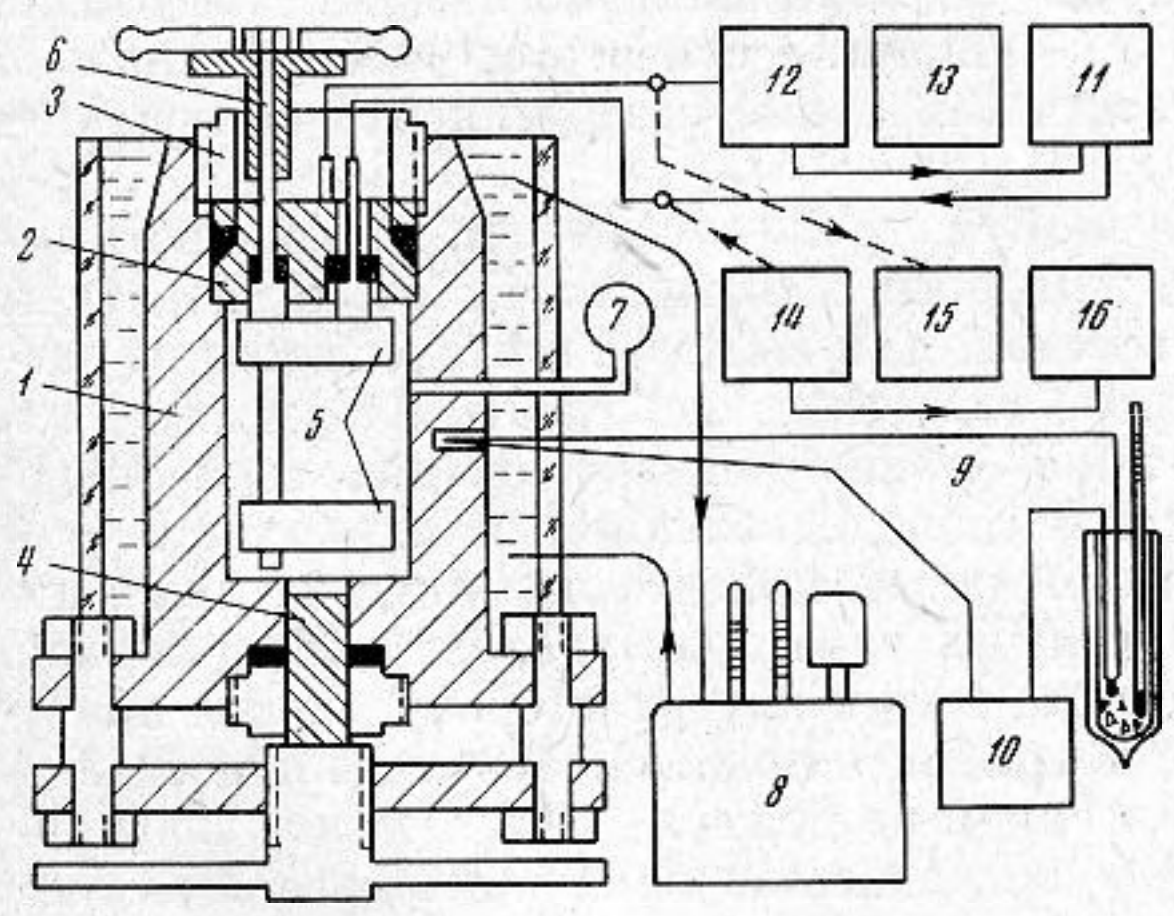
СКОРОСТЬ И ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В НЕКОТОРЫХ ВЯЗКИХ ЖИДКОСТЯХ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 1000 *ат*

И. Г. Михайлов, В. М. Полунин, В. А. Соловьев

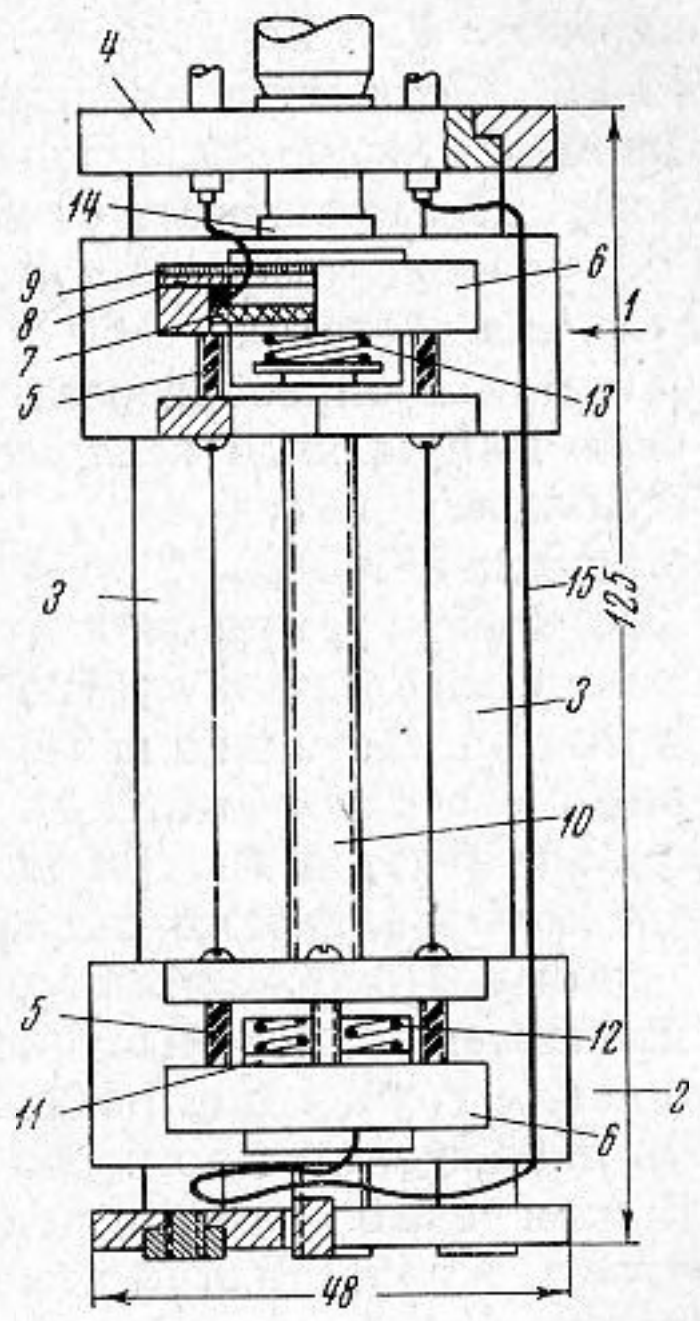
Обсуждаются результаты измерений скорости и коэффициента поглощения ультразвука в некоторых вязких жидкостях в зависимости от давления (1—1000 *ат*) и температуры (8—50°). Описана экспериментальная установка, предназначенная для акустических измерений в жидкостях при высоких гидростатических давлениях.

Акустические параметры обычных маловязких жидкостей при высоких давлениях измерялись многими авторами [1—3]. Что касается вязких жидкостей, характеризуемых структурным механизмом релаксации, то они исследованы очень мало. В то же время акустические измерения в этих жидкостях при высоких давлениях имеют важное значение для релаксационной теории. Принимая это во внимание, нами было предпринято изучение поглощения и скорости ультразвука в ряде вязких жидкостей при давлениях до 1000 *ат*.

Схематический чертеж и блок-схема установки, использованной для измерения скорости и коэффициента поглощения ультразвука



Фиг. 1



Фиг. 2

в жидкостях под давлением, приведены на фиг. 1. Корпус автоклава *1* представляет собой цилиндр из нержавеющей стали IX18H9T. Сверху автоклав закрывается стальной пробкой *2*. Гайка *3* служит для создания начального поджатия в уплотнении пробки и препятствует ее вытесне-

нию. Давление в аппарате создается поршнем *4*, который перемещается с помощью винта. Акустическая ячейка *5* укрепляется на пробке *2*. Измерительный винт *6* служит для перемещения вибратора. Давление измеряется при помощи трубчатого манометра относительного действия *7*. Почти все затворы, сальники, соединения и электровводы, применяемые в нашем автоклаве, уплотняются по принципу некомпенсированной площади [4, 5], что обеспечивает высокую эффективность уплотнений. Автоклав имеет рубашку для прокачивания термостатирующей жидкости, окруженную слоем термоизоляции. При помощи термостата *8* (ТС-15М) температура автоматически поддерживается постоянной с точностью 0,2° в интервале температур от 2 до 90°. Регистрация температуры производится при помощи термопары медь-константан *9* и потенциометра *10* (ПП-63). Один спай термопары помещается в карман, просверленный в стенке автоклава, а другой — в дюаровский сосуд с тающим льдом.

Устройство акустической ячейки показано на фиг. 2. Две одинаковые акустические головки *1*, *2* свободно скользят вдоль цилиндрических направляющих *3*, запрессованных в основание *4*. На выступе каждой головки с помощью трех юстировочных винтов *5* укрепляется кварцедержатель *6*, на котором размещены кварцевая пластинка *X*-среза *7*, плексигласовая прокладка *8* и экранирующая латунная сетка *9*. *10* — измерительный винт, *11* — ходовые гайки. Максимальный ход головки составляет приблизительно 60 *мм*. Головка *1* поджата пружиной *13* к уступу *14* винта *10*, благодаря чему смещение винта при деформации или выкрашивании уплотнения не меняет расстояния между головками. Электропровод *15* обладает достаточной гибкостью, чтобы при перемещении акустической головки не нарушалась параллельность кварцев.

Для измерения скорости звука была использована схема синхрокольца [6], позволяющая производить относительные измерения скорости звука при фиксированном акустическом пути. Схема (фиг. 1) состоит из блокинг-генератора *11*, приемно-усилительного устройства *12* и частотомера *13* (Ч4-1). Абсолютное значение скорости звука в исследованных жидкостях измерялось на ультразвуковом интерферометре. Точность измерения скорости звука в зависимости от давления составляла 0,2%.

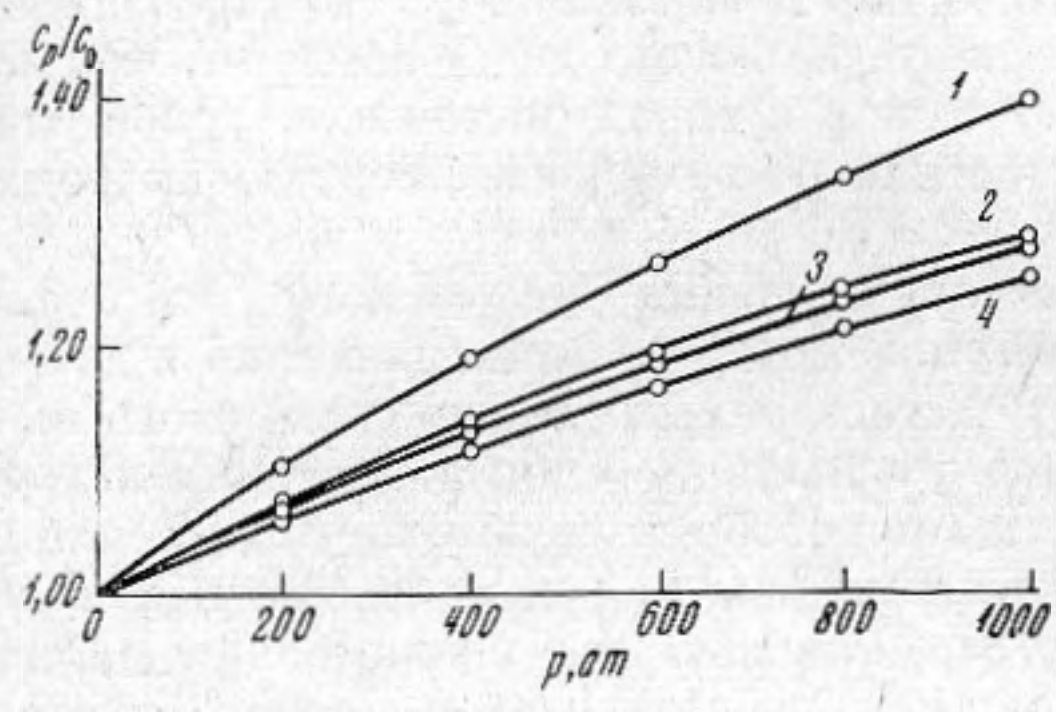
Измерение коэффициента поглощения ультразвука в пределах от 0,1 до 20 $см^{-1}$ на частотах 3—60 *Мгц* проводилось импульсным методом с перемещением пьезопреобразователя. Схема измерения поглощения включала в себя импульсный генератор *14*, приемник супергетеродинного типа *15* и осциллограф *16* (СI-5). Точность измерений коэффициента поглощения составляла $5 \div 7\%$.

Помимо акустических измерений была предусмотрена возможность измерения вязкости и плотности жидкости в зависимости от температуры и давления. Методика измерения сдвиговой вязкости в зависимости от давления была разработана на основе известного метода Хепплера: стальной шарик двигается внутри наклонной стеклянной трубки, наполненной исследуемой жидкостью и находящейся под давлением от одного конца ее к другому. Положение шарика отмечается при помощи двух катушек индуктивности, намотанных на трубку на некотором удалении от ее концов. Наклоняя трубку при помощи винта в ту и другую сторону, можно повторить наблюдения много раз не открывая автоклава. Точность относительных измерений вязкости под давлением не хуже 1%. Абсолютное значение вязкости жидкости при атмосферном давлении измерялось вискозиметром Оствальда.

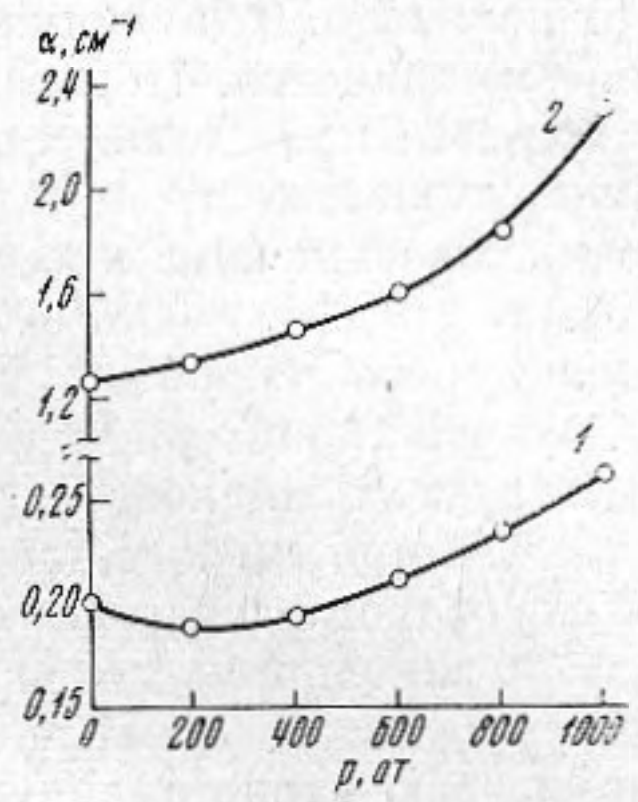
Зависимость плотности исследуемой жидкости от давления (с точностью $\sim 1\%$) можно было найти, измеряя перемещение поршня, создающего давление. Значение плотности при атмосферном давлении определялось при помощи пикнометра.

В качестве объектов исследования нами были выбраны следующие шесть жидкостей, имеющих при нормальных условиях сравнительно высо-

кую вязкость 0,2—10 *пз.*: полиметилсилоксановая жидкость ПМС-400, кремнийорганическая жидкость ПЭС-Д, трансформаторное масло, 3% раствор полиизобутилена в трансформаторном масле, приборное масло ОКБ-122, конденсаторное масло. Состав перечисленных жидкостей определяется соответствующими ГОСТами. ПМС-400 представляет собой полимер с неорганическими главными цепями молекул линейной структуры [7]. Его средний молекулярный вес равен 9500. Кремнийорганическая



Фиг. 3



Фиг. 4

жидкость ПЭС-Д представляет собой смесь полиэтилсилоксанов линейной и циклической структуры. Масло ОКБ-122 — смесь тяжелых минеральных масел высокой очистки (марки АУ и МС-14) и полиэтилсилоксановой жидкости № 4. В состав трансформаторного масла входят ароматические углеводороды и смолистые вещества парафино-нафтеновой фракции. Молекулярный вес полиизобутилена, взятого для приготовления раствора в трансформаторном масле равен 118 000. В состав конденсаторного масла входят нафтено-парафиновые и ароматические углеводороды.

Таблица 1

Жидкость	p, ат											
	1		200		400		600		800		1000	
	c, м/сек	—dc/dt, м/сек·гр	c, м/сек	—dc/dt, м/сек·гр	c, м/сек	—dc/dt, м/сек·гр	c, м/сек	—dc/dt, м/сек·гр	c, м/сек	—dc/dt, м/сек·гр	c, м/сек	—dc/dt, м/сек·гр
ПМС-400	1019	3,0	1125	2,7	1313	2,5	1290	2,4	1362	2,3	1427	2,0
ПЭС-Д	1285	3,0	1380	2,6	1465	2,4	1534	2,2	1600	2,1	1656	2,0
ОКБ-122	1297	3,3	1389	3,0	1468	2,7	1540	2,5	1604	—	1663	—
Трансформаторное масло	1431	3,7	1520	3,4	1599	3,2	1670	3,0	1748	2,9	1811	2,8
3% раствор полиизобутилена	1426	3,6	1514	3,4	1593	3,2	1664	3,0	1731	2,9	1791	2,8
Конденсаторное масло	1432	3,5	1519	3,2	1601	3,0	1673	2,8	1738	—	1800	—

Результаты измерений скорости звука в зависимости от давления p и температуры t представлены в табл. 1. Температурная зависимость скорости звука в изученном интервале ($8 \div 60°$) при всех давлениях линейна, поэтому в таблице приведены только значения скорости при 20° и температурного коэффициента ($-dc/dt$). На фиг. 3 показана графическая за-

висимость относительного изменения скорости звука c_p / c_0 от давления в исследованных жидкостях при 20°: *1* — ПМС-400, *2* — ПЭС-Д, *3* — ОКБ-122, *4* — остальные три жидкости.

Из этих данных видно, что при изменении давления от 1 до 1000 *ат* скорость звука увеличивается на 25 ÷ 40%. Как известно, скорость звука зависит от плотности ρ и адиабатической сжимаемости β по формуле:

$$c^2 = 1 / \rho\beta. \qquad (1)$$

При повышении давления плотность жидкости увеличивается, а сжимаемость уменьшается. Неравенство $dc / dp > 0$ означает, что преобладающим является изменение сжимаемости. В связи с этим заметим, что, как известно, сжимаемость определяет также и характер температурной зависимости скорости звука и зависимости ее от химической структуры жидкости [8].

Зависимость скорости звука от давления не является линейной (табл. 1), что характерно в рассматриваемом диапазоне давлений и для некоторых других жидкостей [1, 3]. Естественным объяснением этого является то, что при низких давлениях уменьшение сжимаемости происходит главным образом вследствие сокращения свободного объема между молекулами, т. е. заполнения дырок. С повышением давления свободный объем более или менее исчерпывается и сжимаемость все больше определяется сжимаемостью «кристаллического» типа, которая слабее зависит от давления. Этим же объясняется и уменьшение температурного коэффициента скорости звука $(-dc / dt)$ с ростом давления p (табл. 1).

Для объяснения значительного превышения сжимаемости линейных полиорганосилоксанов над сжимаемостью минеральных масел, а также некоторых других особенностей этих жидкостей Андрианов [7] высказал предположение, что они связаны с высокой гибкостью молекулярных цепей полиорганосилоксанов, способных свертываться в спирали. При повышении давления молекулярные цепи начинают выпрямляться, занимая меньший объем, что обусловливает дополнительный вклад в сжимаемость. Наличие у линейных полиорганосилоксанов помимо «дырочной» сжимаемости, свойственной и другим жидкостям, сравнительно высокой молекулярной сжимаемости должно приводить, в частности, к относительно низким значениям скорости звука и относительно сильной зависимости величины c_p / c_0 от давления в этих жидкостях. Как видно из табл. 1 и фиг. 1 значение скорости в ПМС-400 меньше, а относительное изменение скорости звука с увеличением давления сильнее, чем в минеральных маслах, что находится в согласии с вышеупомянутым предположением К. А. Андрианова. Далее, в той же работе отмечается, что при переходе к полиорганосилоксанам с большими органическими радикалами, например, к полиэтилсилоксанам структура полимерных молекул изменяется. С увеличением радикалов у атома кремния уменьшается способность полимерных молекул к образованию спиралеобразных структур. Еще меньшей тенденцией к свертыванию обладают циклические полиорганосилоксаны. Поэтому при переходе к силиконовым жидкостям с более выпрямленными молекулами можно ожидать увеличения скорости звука и ослабления зависимости величины c_p / c_0 от давления. Сопоставление результатов измерений в ПМС-400 и ПЭС-Д подтверждает это предположение.

Относительное изменение скорости звука c_p / c_0 с давлением в масле ОКБ-122 больше, чем в трансформаторном и конденсаторном маслах. По-видимому, этому способствует присутствие в ОКБ-122 полиэтилсилоксановой компоненты.

Совпадение зависимости c_p / c_0 от давления в трансформаторном и конденсаторном маслах может быть объяснено сходностью их химического состава.

Несмотря на то, что сдвиговая вязкость 3% раствора полиизобутилена, измеренная при малой скорости истечения жидкости из капилляра,

в 50 раз превышает вязкость самого трансформаторного масла, скорости звука в этих жидкостях мало отличаются, что было установлено еще в работе [9]. Как видно из табл. 1 и фиг. 3, зависимости относительного изменения скорости звука от давления в этих жидкостях в пределах погрешности измерений совпадают. Эти результаты являются дополнительным свидетельством того, что значительное увеличение вязкости в растворе полиизобутилена связано не с переупаковкой структуры, а с присутствием в растворе высокомолекулярной компоненты.

Подводя итог сказанному можно сделать вывод о том, что результаты измерений зависимости скорости звука от давления могут быть очень полезны при обсуждении характера молекулярной упаковки в жидкостях.

Коэффициент поглощения ультразвуковых волн α в жидкостях определяется круговой частотой $\omega = 2\pi \cdot f$, эффективной вязкостью $\eta_{эфф}$, плотностью ρ и скоростью звука c:

$$\alpha = \omega^2 \eta_{эфф} / 2\rho c^3. \qquad (2)$$

Здесь эффективная вязкость $\eta_{эфф}$ складывается из сдвиговой вязкости η_s и объемной вязкости η_v: $\eta_{эфф} = {}^4/_3 \cdot \eta_s + \eta_v$. Обе эти вязкости, как показывает релаксационная теория и многочисленные экспериментальные данные, являются функцией частоты. В общем случае, когда имеется произвольное число релаксационных механизмов, частотная зависимость эквивалентной вязкости имеет вид

$$\eta_{эфф} = \sum_j \eta_j / 1 + \omega^2 \tau_j^2, \qquad (3)$$

где η_j — вязкости, а τ_j — времена релаксации различных релаксационных механизмов, причем времена релаксации связаны по определению с соответствующими вязкостями η_j и релаксационными модулями E_j: $\tau_j = \eta_j / E_j$.

В исследованных нами жидкостях релаксация носит структурный характер; об этом свидетельствует тот факт, что обычная сдвиговая вязкость этих жидкостей, измеренная на нулевой частоте, η_{s0} оказывается того же порядка, что и эффективная вязкость $\eta_{эфф}$, а также то, что температурные зависимости η_{s0} и $\eta_{эфф}$ близки [8, 10].

В данной работе не представляется возможным проанализировать результаты измерений зависимости поглощения ультразвука от давления во всех перечисленных выше жидкостях, поэтому мы остановимся лишь на одной из них — ПМС-400, тем не менее некоторые выводы будут носить общий характер, свойственный жидкостям со структурной релаксацией.

На фиг. 4 показана зависимость коэффициента поглощения ультразвука в ПМС-400 от давления $\alpha(p)$, измеренная на частоте 4 *Мгц* при 20° (кривая *1*) и зависимость классического коэффициента поглощения $\alpha_{кл}$, рассчитанного для тех же условий по формуле Стокса, которая получается из соотношения (2) при замене $\eta_{эфф}$ на ${}^4/_3\eta_{s0}$ (кривая *2*). В табл. 1, 2 пред-

Таблица 2

p, *ат*	1	200	400	600	800	1000
ρ, *г/см*³	0,974	1,00	1,02	1,04	1,06	1,08
η_{s_0}, *пз*	4,17	5,90	8,30	11,6	16,4	23,0

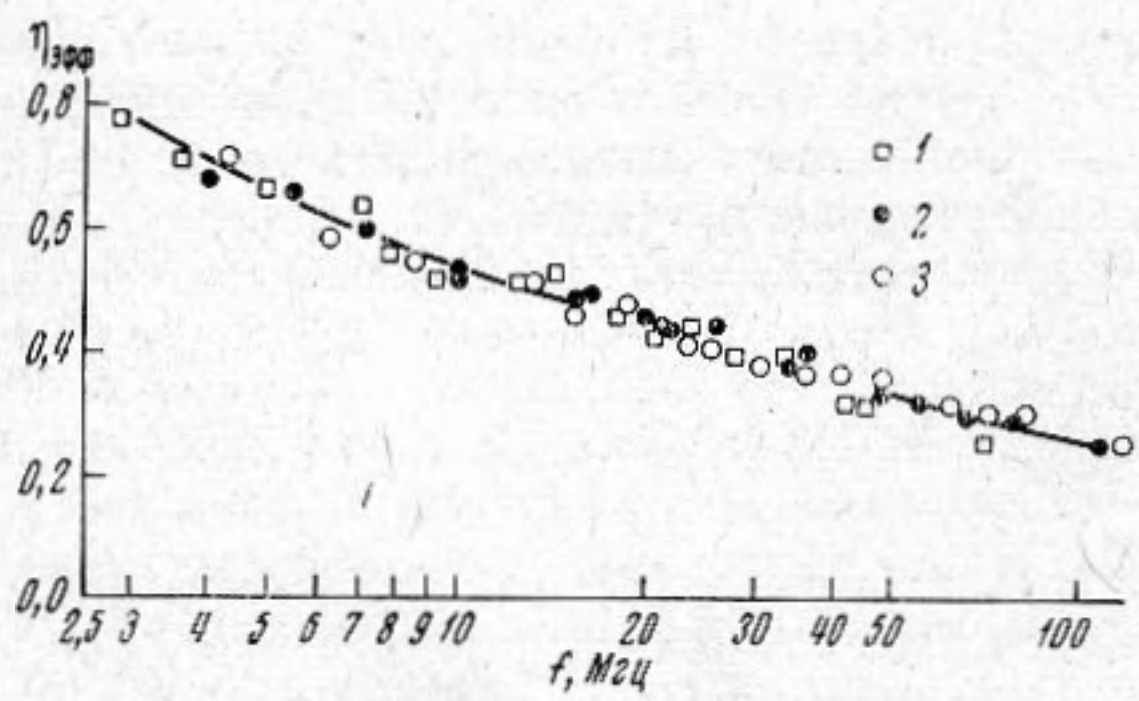
ставлены измеренные физические параметры ПМС-400 при различных гидростатических давлениях, необходимые для рассчета $\alpha_{кл}$.

Наличие минимума на кривой зависимости $\alpha(p)$, как это легко усмотреть из формулы для α (2), обусловлено конкуренцией двух факторов — изменением множителя c^3 в знаменателе формулы и изменением $\eta_{эфф}$. Если

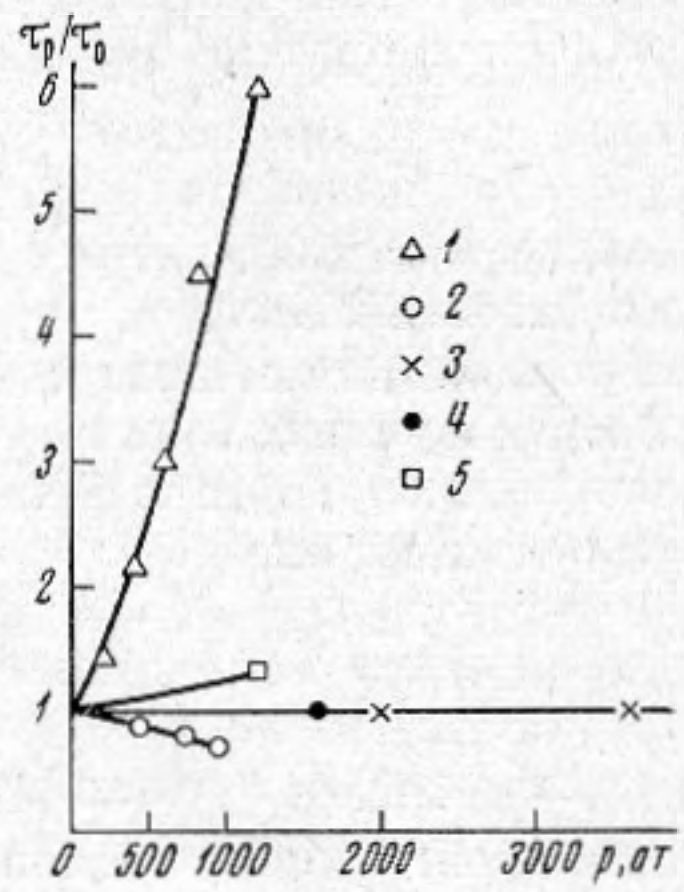
с повышением давления рост скорости звука замедляется, то рост эквивалентной вязкости $\eta_{эфф}$ в жидкостях со структурным механизмом релаксации ускоряется [8, 10]. Конечно, при некоторых соотношениях между этими факторами кривая зависимости $\alpha(p)$ в исследуемом диапазоне давлений может носить монотонный характер.

Основываясь на представлениях современной релаксационной теории можно ожидать, что тенденция к росту коэффициента поглощения с давлением наиболее свойственна жидкостям со структурным механизмом релаксации.

Как видно из фиг. 4, коэффициент поглощения, измеренный при атмосферном давлении, оказывается приблизительно в 8 раз ниже его стоксовского значения. Кроме того, измерения коэффициента поглощения ультра-



Фиг. 5



Фиг. 6

звука в ПМС-400 в зависимости от частоты показали, что величина α / f^2 уменьшается при увеличении частоты f. Это означает, что бóльшая часть сдвиговой вязкости релаксирует на частотах ниже 4 *Мгц*. Хотя однозначно разделить эффективную вязкость $\eta_{эфф}$ на η_s и η_v исходя из наших данных невозможно, все же, принимая во внимание выводы современной теории структурной релаксации, можно предположить, что вклады η_s и η_v в эффективную вязкость $\eta_{эфф}$ сравнимы по величине [10]. С ростом давления отношение вязкости $\eta_{эфф}$, вычисляемой по формуле (2) к сдвиговой вязкости для низких частот η_{s0} уменьшается. Это показывает, что с повышением давления времена релаксации растут (формула 3). Естественно попытаться представить данные для разных частот (4, 12, и 20 *Мгц*), давлений (1, 200, 400, 600, 800, 1000 *ат*) и температур (8, 20 и 50°) в виде единой кривой $\eta_{эфф}(f)$ с помощью метода «приведенных переменных». Впервые «приведение» по давлению было выполнено Филипповым [11, 12] для случая сдвиговой деформации в растворах полимеров. В данной работе «приведение» осуществлялось графически путем смещения кривых зависимости $f \times \eta_{эфф}$ от $\lg f$ вдоль оси частот до получения общей кривой. Предварительные измерения показали, что дисперсия скорости звука в исследуемом диапазоне частот незначительна и при вычислении $\eta_{эфф}$ ею вполне можно пренебречь. На фиг. 5 показана полученная таким образом кривая частотной зависимости $\eta_{эфф}$, приведенная к 20° и атмосферному давлению. Возможность построения такой единой кривой означает, что все времена релаксации одинаково зависят от давления и температуры. Более того, величина смещения кривых вдоль оси частот в процессе приведения оказывается равной $\lg \eta_{s0}(p, t) / \eta_{s0}$ (1 *ат*, 20°). Таким образом, все механизмы, определяющие сдвиговую вязкость, а также, по-видимому, и объемную вязкость жидкости ПМС-400 являются однотипными, поскольку они харак-

теризуются одинаковой зависимостью времен релаксации от давления и температуры, что в свою очередь согласуется с выводами теории структурной релаксации [8, 10].

Интересно, что только тремя ультразвуковыми частотами (резонансные частоты 4, 12 и 20 *Мгц*] был перекрыт интервал приведенных частот шириной около двух декад. Заметим, что указанное на фиг. 5 (*1*—50°, *2*—20°, *3*—8°) расширение диапазона частот получено в основном за счет изменения давления, температура в полиметилсилоксановой жидкости ПМС-400 слабо влияет на времена релаксации. Эти факты также согласуются с предположением о способности молекул линейных полиорганосилоксанов свертываться в спирали [7]. Раскручивание молекулярных спиралей при нагревании жидкости ослабляет влияние увеличения расстояния между молекулами на уменьшение времени релаксации, в то же время фактор раскручивания молекулярной спирали при наложении гидростатического давления значительно усиливает изменение времени релаксации, происходящее за счет сближения молекул при уплотнении структуры.

По данным «приведения» можно построить зависимость относительного изменения времен релаксации от давления. На фиг. 6 кроме зависимости относительного изменения времен релаксации (τ_p / τ_0) от давления в ПМС-400 — *1* помещены также соответствующие зависимости в сероуглероде — *2*, триэтиламине — *3*, уксусной кислоте — *4* и глицерине — *5*, взятые из работы [2]. Из графика видно, что время релаксации (точнее, каждое из времен в релаксационном спектре) в ПМС-400 возрастает с повышением давления, что свойственно также глицерину — жидкости со структурным механизмом релаксации. В то же время в сероуглероде, характеризуемом кнезеровской релаксацией, время релаксации убывает, а в триэтиламине и уксусной кислоте, в которых релаксация обусловлена внутримолекулярными процессами,— остается постоянным при повышении давления.

Увеличение времени релаксации при наложении давления, по-видимому, характерно лишь для структурной релаксации и, следовательно, может служить индикатором последней.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Mifsud, A. W. Nolle. Velocity and absorption of ultrasonic waves in several nonassociated liquids under high pressure. J. Acoust. Soc. America, 1956, **28**, 3, 469—477.
2. T. A. Litovitz, E. H. Carnevale. Effect of pressure on ultrasonic relaxation in liquids, II. J. Acoust. Soc. America, 1958, **30**, 2, 134—136.
3. H. F. Eden, E. G. Richardson. The propagation of ultrasonic in trganic liquids under pressure. Acustica, 1960, **10**, 5/6, 3.
4. П. Бриджмен. Физика высоких давлений, пер. с англ. М.— Л., ОНТИ, 1935.
5. Д. С. Циклис. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях, изд. 3. М., «Химия», 1965.
6. M. Greenspan, C. E. Tschiegg. Sing-around velocimeter for liquids. Rev. Sci. Instr., 1957, **28**, 11, 897—901.
7. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962.
8. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
9. И. Г. Михайлов, Л. И. Шагалова. Распространение ультразвуковых волн в растворах полимеров. Докл. АН СССР, 1953, **89**, 5, 828—832.
10. Физическая акустика, т. 2, ч. А. Свойства газов, жидкостей и растворов. Пер. с англ. М., «Мир», 1968.
11. W. Philippoff. Viscoelasticity of polymer solutions at high pressures and ultrasonic frequencies. J. Appl. Phys., 1963, **34**, 5, 1507—1511.
12. Физическая акустика, т. 2, ч. Б. Свойства полимеров и нелинейная акустика. Пер. с англ. М., «Мир», 1969.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 13 июля 1970 г.