АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XVIII 1972 Вып. 2

УДК 534.286

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОСТЯХ

И. Г. Михайлов, В. М. Полунин

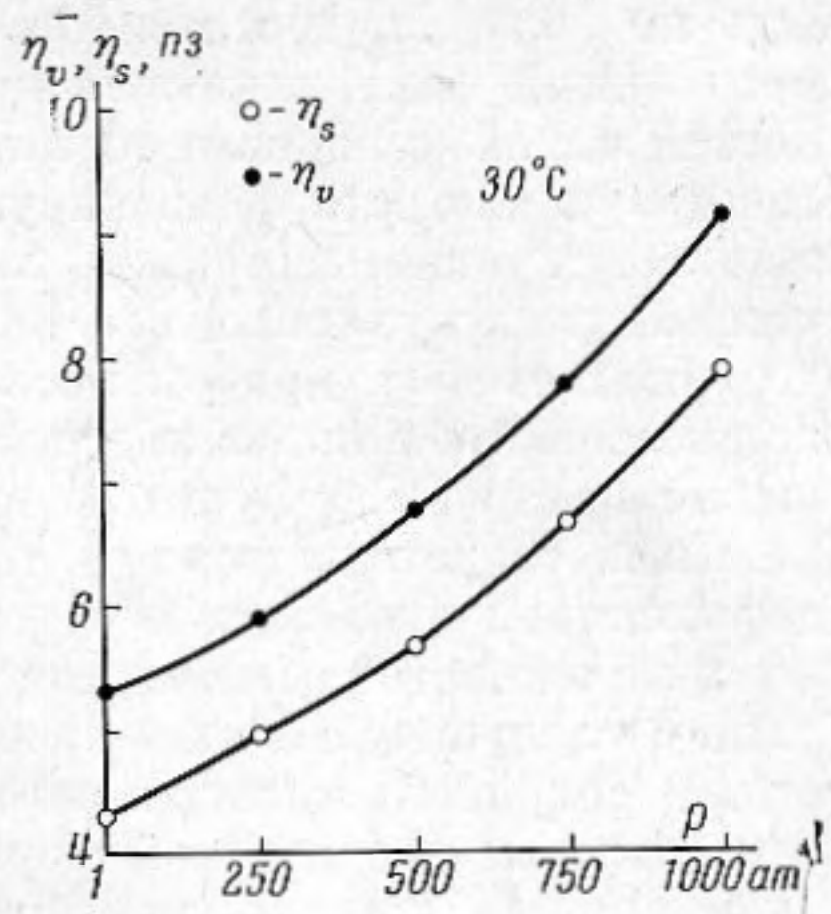
Приведены результаты измерений сдвиговой η_s и объемной η_v вязкости в глицерине при различных гидростатических давлениях. С повышением давления на 1000 *ат* отношение η_v / η_s изменяется от 1,24 до 1,16. Для объяснения полученных экспериментальных данных и данных других авторов предлагается простая модель строения жидкостей. Предполагается, что жидкость является вязкой малосжимаемой средой, содержащей сферические полости малых размеров с относительно большой сжимаемостью. Проведенные расчеты показывают, что такая гипотетическая среда должна обладать объемной вязкостью, приблизительно равной сдвиговой вязкости, и что времена релаксации этих вязкостей совпадают.

Известно, что всем жидкостям в той или иной мере свойственна, так называемая, «структурная релаксация», обусловленная протеканием с конечной скоростью различных структурных перестроек.

Акустические свойства жидкостей со структурным механизмом релаксации исследовались многими авторами [1—5]. Тем не менее до настоящего времени отсутствует экспериментальный материал, характеризующий поведение объемного и сдвигового механизма релаксации при наложении гидростатического давления в некоторых жидкостях с явно выраженной структурной релаксацией. В то же время эти данные представляют определенный интерес. Комбинируя их с данными температурных измерений и измерений на различных частотах, можно было бы найти взаимосвязь этих механизмов и вклад каждого из них в поглощение звука в жидкостях при различных гидростатических давлениях.

Мы исследовали зависимость объемной и сдвиговой вязкости от давления в глицерине (ГОСТ 682454), содержащем 0,02% воды. Необходимо отметить, что до нас Литовицем и сотрудниками [1] проводились измерения коэффициента поглощения ультразвука в глицерине, содержащем ~5% воды, при давлениях 1 и 1020 *ат*. Эти авторы ставили перед собой задачу изучить смещение релаксационной частоты в глицерине под влиянием гидростатического давления. В связи с этим измерялась только зависимость коэффициента поглощения от частоты при температуре 0°. Расчет объемной вязкости из данных, приводимых в этой работе, невозможен хотя бы потому, что отсутствовали необходимые данные по сдвиговой вязкости и скорости звука. В отличие от вышеупомянутой работы мы подробно исследовали зависимость сдвиговой и объемной вязкости в глицерине от давления. Измерения поглощения ультразвука проводились на частоте 4 *Мгц* при температуре 30° в диапазоне давлений от 1 до 1000 *ат* (через каждые 250 *ат*). Предварительными измерениями при $p = 1$ *ат* была установлена независимость величины α / ω^2 (α — коэффициент поглощения, ω — круговая частота) от частоты, т. е. отсутствие релаксации сдвиговой или объемной вязкости. В том же образце и при тех же усло-

виях измерялись скорость звука и сдвиговая вязкость. Измерения коэффициента поглощения ультразвука, скорости распространения ультразвуковых волн и сдвиговой вязкости производились на описанной ранее установке высокого давления [6]. Скорость ультразвука измерялась методом синхрокольца [7] при постоянной акустической базе. Для измерения коэффициента поглощения была предусмотрена возможность плавного перемещения одного из двух кварцев и применена обычная импульсная методика. Зависимость вязкости от давления находилась путем измерения времени качения шарика по наклонной стеклянной трубке, заполненной исследуемой жидкостью и погруженной в автоклав. Положение шарика определялось при помощи двух катушек индуктивности, намотанных на трубку на некотором удалении от ее концов. Наклоняя трубку в ту или другую сторону можно было повторять измерение любое число раз. Погрешность измерений сдвиговой вязкости, скорости распространения и коэффициента поглощения ультразвуковых волн составляла соответственно 1%, 0,2% и 7%.



Фиг. 1

p, ат	1	250	500	750	1000
c, м/сек	1904	1955	2002	2047	2090
ρ, *г/см³*	1,251	1,26	1,27	1,28	1,29

В таблице приведены данные зависимости скорости ультразвука c и плотности ρ исследованного образца от давления. Данные о плотности были получены из работы Бриджмена [8] путем линейной интерполяции. Используя эти данные, а также результаты измерений коэффициента поглощения ультразвука и сдвиговой вязкости, можно рассчитать величину объемной вязкости по формуле (см., например, работу [2]): $\eta_v = \frac{2\alpha\rho c^3}{\omega^2} - \frac{4}{3} \cdot \eta_s$. На фиг. 1 представлены зависимости η_v и η_s от давления.

Отметим, что в глицерине (как и в большом числе других жидкостей со структурным механизмом релаксации) выполняется соотношение $\eta_v \approx \approx \eta_s$. Зависимости η_v и η_s от давления, как видно из фиг. 1, очень сходны между собой. Отношение η_v/η_s при повышении давления на 1000 *ат* уменьшается всего лишь от 1,24 до 1,16. Измерения, проведенные в последнее время в ряде спиртов в более широком диапазоне давлений (1—5000 *ат*) [9], качественно согласуются с нашими данными. Ранее было показано, что величины η_v и η_s в глицерине имеют одинаковую зависимость от температуры [10]. Поскольку влияние давления и температуры на η_v и η_s, согласно современной релаксационной теории [2—4], осуществляется почти исключительно через времена релаксации соответственно объемного и сдвигового механизмов, то можно принять, что сдвиговая и объемная вязкость релаксируют в одной и той же области частот, и что вклад обоих механизмов в поглощение, по-видимому, одинаков. Этот вывод согласуется с данными работы [10].

В основу существующих модельных теорий структурной релаксации положены различные физические гипотезы [2, 5, 11, 12]. В то же время

еще не получил достаточного обоснования фундаментальный экспериментальный факт, заключающийся в том, что жидкости различных вязкостей и молекулярного состава имеют близкие по величине объемную и сдвиговую вязкости, релаксирующие в одном диапазоне частот. Среди этих жидкостей такие, например, как полиизобутилен — полимер с длинными цепями (молекулярный вес 4000), глицерин и метанол — жидкости с водородной связью, причем последняя относится к числу наименее вязких жидкостей. На наш взгляд, именно этот экспериментальный факт может явиться отправным пунктом при построении теории структурной релаксации. Он свидетельствует о том, что движение жидкости при объемной деформации, возможно, обусловлено элементами сдвиговой деформации, которые являются общими для многих жидкостей. В связи с этим мы предлагаем следующую очень простую и наглядную модель строения жидкости. В сплошной малосжимаемой и вязкой среде имеются микроскопические полости сферической формы с относительно большой сжимаемостью, время жизни которых превосходит период звуковой волны. Будем считать, что предполагаемые полости имеют одинаковый объем V_{11}, одинаковую адиабатическую сжимаемость β_{11} и расположены на одинаковом расстоянии друг от друга, так что на каждую из них приходится объем жидкости, равный V (одна ячейка). Объем жидкости (в пределах одной ячейки), окружающей полость, обозначим через V_{22}, а адиабатическую сжимаемость через β_{22}. При таких условиях процесс всестороннего сжатия гипотетической среды может быть описан из рассмотрения одной из ячеек жидкости, в центре которой расположена полость.

Пусть в результате приложенного напряжения (всестороннего давления p) объем ячейки V уменьшился на ΔV. Сюда входят уменьшение объема полости на $\Delta V_{11} = {}^4/_3\pi(R_{11}^3 - R_{12}^3)$, где R_{11} — радиус полости в невозмущенном состоянии, R_{12} — радиус полости после установления равновесия, и уменьшение объема V_{22} на ΔV_{22}. Если теперь мгновенно убрать приложенное напряжение, то объем ячейки под влиянием упругих сил восстановится. Найдем зависимость деформации от времени, считая приближенно, что влияние вязких сил сказывается только через движение границы сферической полости и не зависит от сжимаемости среды. Отметим, что такое приближение используется в гидродинамике при рассмотрении кинетики кавитационной полости [13]. Если объем V_{22} восстанавливается почти мгновенно после выключения напряжения, то восстановление полости будет запаздывать вследствие диссипативных процессов, развивающихся на границе полости при ее расширении. Следовательно, зависимость деформации объема V от времени по существу будет определяться зависимостью от времени деформации полости. Для нахождения последней составим уравнение энергетического баланса, в которое должны войти энергия упругого сжатия полости, кинетическая энергия движения масс жидкости и энергия диссипации вязкого течения, вычисленные для произвольного момента времени t. Энергию упругого сжатия E, очевидно, можно получить из формулы $E = \Delta v_{11}^2 / 2\beta_{11} \cdot V_{11} = 8\pi^2 \cdot (R_{11}^3 - R^3)^2 / 9\beta_{11} \cdot V_{11}$, где Δv_{11} — приращение объема, а R — радиус полости в произвольный момент времени t. Выражение для кинетической энергии при сферически симметричном движении было получено Рэлеем [14], оно имеет вид $2\pi \cdot \rho \cdot R^3 \cdot \dot{R}^2$. Здесь ρ — плотность среды, $\dot{R} = dR/dt$ — скорость изменения радиуса полости в момент времени t. Диссипируемую энергию можно вычислить по формуле [15] $16\pi\eta_s \int\limits_0^t R \cdot \dot{R}^2 \cdot dt$ (η_s — сдвиговая вязкость).

Как показывает расчет, при достаточно малом радиусе полости R (но все же значительно большем, чем межмолекулярные расстояния) кинетической энергией можно пренебречь по сравнению с энергией диссипа-

ции. Тогда уравнение энергетического баланса будет иметь вид:

$$8\pi^2(R_{11}^3+R^3)^2/9\beta_{11}\cdot V_{11}+16\sqrt{\pi}\eta_s\cdot\int_0^t R\dot{R}^2\cdot dt=\text{const}.$$

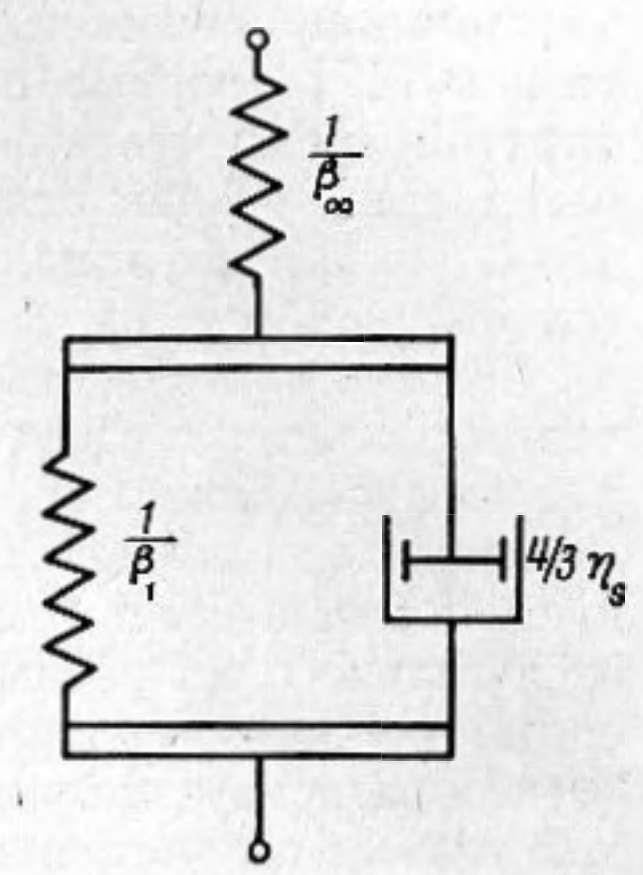
Продифференцируем его по времени и произведем элементарные преобразования, после чего получим

$$\pi\cdot dt/3V_{11}\cdot\beta_{11}\cdot\eta_s=dR/R(R_{11}^3-R^3). \tag{1}$$

Интегрируя дифференциальное уравнение (1) получим

$$(R_{11}^3-R^3)/R^3=C\cdot\exp\left(-\frac{3}{4}\frac{t}{\eta_s\cdot\beta_{11}}\right), \tag{2}$$

где C — постоянная интегрирования. Таким образом, деформация асимптотически приближается к своему равновесному значению. В соответствии с общепринятой терминологией [2] величину $^4/_3\eta_s\beta_{11}=r$, характеризующую скорость установления равновесной деформации, мы назовем временем запаздывания деформации. Уравнение (2) определенно указывает на присутствие неравновесных процессов при деформации жидкости. Следствием наличия неравновесных процессов должны быть поглощение звука и дисперсия скорости звука [2]. Скорость и поглощение звука можно найти если известно выражение для комплексного динамического модуля сжатия: $\tilde{K}=K_0+i\omega\eta''$, где η'' — динамическая объемная вязкость.



Фиг. 2

Мы ограничимся рассмотрением процесса всестороннего сжатия, не затрагивая вопрос о сдвиговой деформации, присутствующей в звуковой волне. Согласно вышесказанному, изменение объема ячейки Δv при наложении всестороннего давления p находится из следующего выражения

$$\Delta v=\Delta v_{11}+\Delta v_{22}, \tag{3}$$

При равновесии мы имеем $\Delta v=\Delta V=\beta_0\cdot V\cdot p$ (β_0 — равновесная сжимаемость среды), $\Delta V_{11}=\beta_{11}\cdot V_{11}\cdot p$ и $\Delta V_{22}=\beta_{22}\cdot V_{22}\cdot p$. Заменяя в выражении (3) приращения объемов их равновесными значениями, получим $\beta_0=\beta_{11}\cdot V_{11}/V+\beta_{22}\cdot V_{22}/V$ или, если ввести обозначения $\beta_{11}\cdot V_{11}/V=\beta_1$ и $\beta_{22}\cdot V_{22}/v=\beta_\infty$ (β_1 и β_∞ — запаздывающая и мгновенная сжимаемости)

$$\beta_0=\beta_1+\beta_\infty. \tag{4}$$

При вынужденном движении полости (расширении или захлопывании) благодаря наличию касательных поверхностных сил, обусловленных вязкостью жидкости (см. для сравнения (1)), напряжение, действующее на поверхность рыхлой полости будет определяться формулой

$$p=\Delta v_{11}/\beta_{11}\cdot V_{11}+{}^4/_3\eta_s\cdot\Delta\dot{v}_{11}/V_{11} \tag{5}$$

или при синусоидальном процессе $p=(1/\beta_{11}\cdot V_{11}+i\omega\cdot 4\eta_s/3V_{11})\cdot\Delta v_{11}$, откуда следует, что

$$\Delta v_{11}=p\Big/\left(\frac{1}{\beta_{11}v_{11}}+i\omega\frac{4}{3}\frac{n}{v_{11}}\right). \tag{6}$$

При наличии неравновесных процессов сжимаемость среды является комплексной величиной [2]. Учитывая формулы (3) и (6), а также введенные

ранее обозначения, мы получим следующее выражение для комплексной сжимаемости $\tilde{\beta}$

$$\tilde{\beta} = \beta_\infty + \beta_1 / 1 + i\omega r. \tag{7}$$

Если теперь ввести новое обозначение: $r \cdot \beta_\infty / \beta_0 = \tau$ (τ — время релаксации), то исходя из выражения (7) путем простых преобразований получим следующее выражение для комплексного динамического модуля упругости

$$\tilde{K} = \frac{1}{\tilde{\beta}} = \frac{1/\beta_0 + \omega^2\tau^2/\beta_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} + i\omega \frac{\tau \cdot \beta_1/\beta_0 \cdot \beta_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}. \tag{8}$$

Из выражений (7) и (8) прежде всего следует, что механические свойства рассмотренной нами гипотетической жидкости описываются обычной релаксационной теорией [2, 16]. Описанную нами модель жидкости, очевидно, можно представить в виде механической модели, изображенной на фиг. 2. При этом действующую растягивающую силу следует сопоставлять с напряжением (P), жесткость пружинок — с соответственными значениями величин $1 / \beta_1$ и $1 / \beta_\infty$, а скорость поршня — со скоростью деформации $\Delta\dot{v} / V_{11}$. Тогда из выражения (5) следует, что коэффициент трения поршня будет соответствовать величине $^4/_3\eta_s$, а удлинение пружинок — деформации соответствующих компонент. Отметим, что Френкель и Образцов [17] впервые провели феноменологическое исследование вязкоупругой среды, механическая модель которой приведена на фиг. 2. Не рассматривая конкретного механизма, они, в частности, предположили, что объемная деформация складывается из мгновенной и запаздывающей (см. (7)).

Естественно считать, что в реальной жидкости имеются рыхлые включения различных размеров и с различной сжимаемостью. Тогда для каждой из ячеек может быть получено свое выражение для комплексного модуля, а следовательно в реальной жидкости должен существовать спектр времен релаксации. В дальнейшем для простоты будем считать, что имеется только один релаксационный механизм, т. е. механические свойства среды описываются выражением для комплексного динамического модуля (8). Исходя из формулы (8) не составляет труда получить выражения для скорости и поглощения звука. Но мы не будем этого делать, так как не получим ничего нового по сравнению с тем, что дает релаксационная теория. В то же время представляет интерес рассмотреть выражения для динамической объемной вязкости и времени релаксации. Из формулы (8) с учетом принятых ранее обозначений мы получим

$$\eta^{11} = \frac{4\eta_s\beta_1^2 \cdot V/3\beta_0^2 V_{11}}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{9}$$

причем

$$\tau = 4\eta_s \cdot \beta_1 \cdot \beta_\infty \cdot V / 3\beta_0 \cdot V_{11}. \tag{10}$$

Как видно из выражения (9) с повышением частоты динамическая объемная вязкость убывает, что вполне понятно физически. Действительно, с повышением частоты поверхность рыхлой полости как бы замораживается, и процесс постепенно становится термодинамически обратимым, т. е. он протекает как бы равновесно. При этом снижается доля энергии, перекачиваемой из ультразвуковой волны. Та же причина замораживания рыхлых областей приводит к дисперсии скоростей звука (см. действительную часть формулы (8)).

Числитель выражения (9) представляет собой статическую объемную вязкость η_v, таким образом

$$\eta_v = 4\eta_s\beta_1^2 V / 3\beta_0^2 \cdot V_{11}. \tag{11}$$

Принимая во внимание упрощающие предположения, которые мы сделали, можно рассчитывать лишь на получение качественного согласия между теорией и экспериментальными данными и в лучшем случае — на оценку величины объемной вязкости и времени релаксации.

Естественно предположить, что изменение объема при плавлении твердого тела и дальнейшем повышении температуры жидкости в той или иной мере включает в себя объем рыхлых областей в жидкости [2]. Как показывают расчеты, относительное изменение объема при повышении температуры до 20° в большинстве случаев составляет 7—10%. Далее, в настоящее время имеются данные для ряда жидкостей о соотношении высокочастотных и низкочастотных модулей упругости. Так, по данным работы [5] отношение β_1 / β_0 изменяется от 0,25 до 0,43. На основании вышесказанного можно принять, что $V_{11} / V \approx 0{,}1$, а $\beta_1 / \beta_0 \approx 0{,}3$. Подставляя эти значения в (11), получим $\eta_v \approx \eta_s$. Время релаксации можно рассчитать из (10), учитывая, что $\eta_s = \tau_s \cdot G_\infty$ (G_∞ — мгновенный модуль сдвига), и полагая $\beta_\infty \cdot G_\infty \approx 0{,}3$ [10]. Расчет дает $\tau_v \approx \tau_s$.

Проведенные полуколичественные оценки показывают, что предлагаемая модель не противоречит наиболее фундаментальным результатам экспериментальных работ по исследованию жидкостей со структурной релаксацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. A. Litovitz, E. H. Carnevale, P. A Kendall. Effects of pressure on ultrasonic relaxation in liquids. J. Chem. Phys., 1957, **26**, 3, 465—468.
2. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М. «Наука», 1964.
3. K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz. Absorption and dispresion of ultrasonic waves. London, 1959.
4. A. B. Bhatia. Ultrasonic absorption. Oxford. 1967.
5. У. Мэзон. Физическая акустика, т. **2**, ч. А. М, «Мир», 1968.
6. И. Г. Михайлов, В. М. Полунин, С. Эшанов. Измерения скорости распространения ультразвука в жидкостях при высоких давлениях. Тр. СамГУ им. Алишера Навои, 1969, Новая серия, вып. 171, 152—165.
7. M. Greenspan, C. E. Tschiegg. Sing — around velocimeter for liquids. Rev. Sci. Instr., 1957, **28**, 11, 897—901.
8. П. В. Бриджмен. Физика высоких давлений. М., ОНТИ, 1935.
9. S. Hawley, J. Allegra, G. Holton. Ultrasonic — absorption and sound — speed data for nine liquids at high pressures. J. Acoust. Sic. America, 1970, **47**, 1, 137—143.
10. R. Piccirelli, T. A. Litovitz. Ultrasonic shear and compressional relaxation in liquid glycerol. J. Acoust. Soc. America, 1957, **29**, 9, 1009—1020.
11. N. Hirai, H. Eyring. Bulk viscosity of liquids. J. Appl. Phys., 1958, **29**, 5, 810—816.
12. М. А. Исакович, И. А. Чабан. Распространение волн в сильновязких жидкостях. Ж. эксп. и теор. физ., 1966, **50**, 5, 1343—1363.
13. А. Д. Перник. Проблемы кавитации. Л., «Судостроение», 1966.
14. Rayleigh. On pressure developped in a liquid during the collapse of a spherical cavity. Phil. Mag., 1917, **34**, 94—98.
15. C. Devin. Survey of thermal, radiation and viscous damping of pulsating air bubbles in water. J. Acoust. Soc. America, 1959, **31**, 12, 1654—1667.
16. Л. И. Мандельштам, М. А. Леонтович. К теории поглощения звука в жидкостях Ж. эксп. и теор. физ., 1937, **7**, 438—449.
17. Я. И. Френкель, Ю. Н. Образцов. Феноменологическая теория механических свойств аморфных тел. Ж. эксп. и теор. физ., 1939, **9**, 1081—1093.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 21 сентября 1970 г.