АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXI 1975 Вып. 4

УДК 534.8

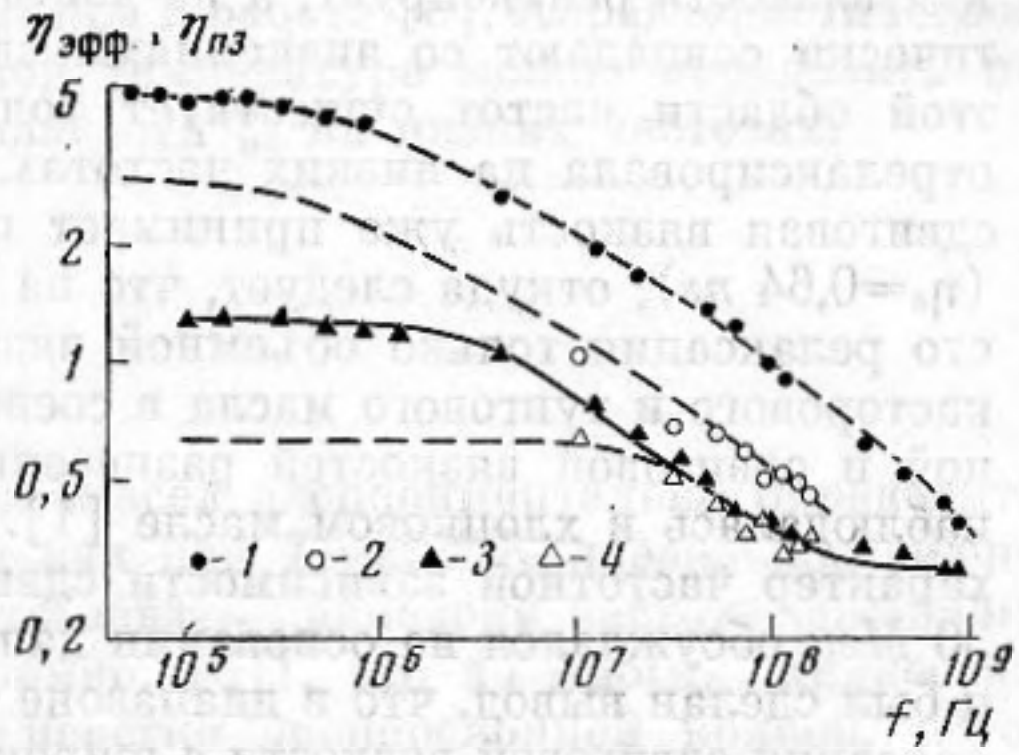
ОБ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ

С. Б. Григорьев, Ю. С. Манучаров, И. Г. Михайлов, О. Хакимов

Измерены коэффициент поглощения продольных ультразвуковых волн в диапазоне частот 0,05—1000 *Мгц* и динамическая сдвиговая вязкость на частотах 10—150 *Мгц* в тунговом и соевом маслах.

Показано, что в тунговом масле частотные зависимости эффективной и сдвиговой вязкостей имеют одинаковый характер, в то время как в соевом масле области релаксации объемной и сдвиговой вязкостей разнесены по частоте. Частотная зависимость эффективной вязкости в соевом масле хорошо описывается теоретической кривой. Обсуждаются возможные механизмы наблюдаемой вязкоупругой релаксации.

Одновременное исследование частотной зависимости коэффициента поглощения продольных ультразвуковых волн и динамической сдвиговой вязкости дает возможность получить новую информацию о характере релаксационных процессов в жидкостях. В нашей предыдущей работе [1] приведены результаты подобных измерений в касторовом и хлопковом маслах. На основании экспериментальных частотных зависимостей, а также данных о поглощении продольных волн, заимствованных из работы [2], нами был сделан вывод, что поведение динамических вязкостей различно для разных масел. В касторовом масле имеется широкий спектр времени релаксации объемной ζ и сдвиговой η вязкостей, причем обе вязкости релаксируют в диапазоне частот 0,1—1000 *Мгц*, а отношение ζ/η остается постоянным на всех частотах диапазона. В хлопковом масле экспериментально обнаружена интересная особенность, заключающаяся в том, что области релаксации объемной и сдвиговой вязкостей разнесены по частоте.



Фиг. 1. Частотная зависимость эффективной (*1*, *3*) и динамической сдвиговой (*2*, *4*) вязкости в тунговом (*1*, *2*) и соевом (*3*, *4*) масле. Точками представлены результаты эксперимента. Штриховые кривые – результат усреднения и экстраполяции экспериментальных данных, сплошная кривая – теоретический расчет для двух времен релаксации

Чтобы выяснить, насколько типичен такой характер частотных зависимостей динамических вязкостей, мы дополнительно провели исследования в тунговом и соевом маслах. Выбор объектов был обусловлен тем, что статическая вязкость соевого масла приблизительно равна вязкости хлопкового, а вязкость тунгового масла ближе всего к вязкости касторового.

Сдвиговая вязкость измерялась на частотах 10—150 *Мгц*, коэффициент поглощения продольных волн — на частотах 0,05—1000 *Мгц*. Кроме

того, было дополнительно измерено поглощение продольных волн в хлопковом и касторовом маслах на частотах 20—1000 *Мгц*. Динамические сдвиговые свойства исследовались импедансным методом на установке, описанной в [3]. Измерение поглощения продольных волн на частотах 0,05—1,5 *Мгц* проводилось методом статистической реверберации [4], на частотах 4—150 и 250—1000 *Мгц* — стандартным импульсным методом [5]. Относительная погрешность измерений не превышала 20% для сдвиговой и 10% для эффективной вязкости. Все измерения проводились при температуре 293° К.

Результаты измерений представлены на фиг. 1 в виде зависимости эффективной $\eta_{эф}=\eta+3/4\zeta$ и динамической сдвиговой вязкости от частоты f. Как видно из фиг. 1, в тунговом масле на частотах ниже 0,2 *Мгц* величина $\eta_{эф}$ не зависит от частоты и, следовательно, не релаксируют ни объемная, ни сдвиговая вязкости. В этой области частот эффективая вязкость достигает предельного низкочастотного значения, равного 4,7 *пз*. На частотах 0,2—1000 *Мгц* в тунговом масле величина $\eta_{эф}$ уменьшается с ростом частоты. Частотная зависимость сдвиговой вязкости подобна зависимости эффективной вязкости, причем отношение $\eta_{эф}/\eta$ постоянно в исследованном диапазоне частот и в пределах экспериментальной погрешности равно 1,9. Если с учетом этого условия экстраполировать экспериментальную кривую для сдвиговой вязкости в сторону низких частот, то ниже 0,2 *Мгц* динамическая сдвиговая вязкость совпадает со статической, равной $\eta_0=2{,}8$ *пз*. Следовательно, можно утверждать, что в диапазоне частот 0,05—1000 *Мгц* отношение ζ/η постоянно и в пределах экспериментальной погрешности $\zeta\approx\eta$. Таким образом, частотная зависимость объемной и сдвиговой вязкостей в тунговом масле имеет тот же характер, что в касторовом, но в тунговом масле область релаксации обеих вязкостей смещена к более высоким частотам.

В соевом масле на частотах 10—150 *Мгц* наблюдается релаксация сдвиговой вязкости. Величина $\eta_{эф}$ ниже 0,5 *Мгц* не зависит от частоты и имеет предельное низкочастотное значение 1,25 *пз*. Выше 0,5 *Мгц* эффективная вязкость релаксирует, а на частотах выше 50 *Мгц* ее значения практически совпадают со значениями сдвиговой вязкости. Следовательно, в этой области частот существует только сдвиговая вязкость, а объемная отрелаксировала на низких частотах. В то же время на частоте 10 *Мгц* сдвиговая вязкость уже принимает предельное низкочастотное значение ($\eta_0=0{,}64$ *пз*), откуда следует, что на частотах от 0,5 до 10 *Мгц* имеет место релаксация только объемной вязкости. Таким образом, в отличие от касторового и тунгового масла в соевом масле области релаксации объемной и сдвиговой вязкостей разнесены по частоте. Аналогичная картина наблюдалась в хлопковом масле [1]. Следует отметить, что в работе [1] характер частотной зависимости сдвиговой вязкости на частотах выше 30 *Мгц* обсуждался на основании данных, заимствованных из работы [2], и был сделан вывод, что в диапазоне частот 30—1000 *Мгц* имеет место релаксация сдвиговой вязкости с широким спектром времен. Результаты наших измерений хорошо совпадают с данными работы [2] до частоты 300 *Мгц*, а в диапазоне 300—1000 *Мгц* имеется расхождение: эффективная вязкость по нашим данным стремится к постоянному значению $\eta_\infty=0{,}31$ *пз*, в то время как по данным работы [2] она продолжает уменьшаться до 1000 *Мгц*. Учитывая то, что наши измерения проводились для того же масла, в котором изучались сдвиговые свойства, мы при анализе будем использовать только собственные результаты.

На фиг. 1 видно, что частотную зависимость эффективной вязкости для соевого масла можно описать релаксационной кривой с двумя временами релаксации, соответствующими временам релаксации объемной τ_V и сдвиговой τ_S вязкостей:

$$\eta_{эф}=\frac{A}{1+\omega^2\tau_V^2}+\frac{B}{1+\omega^2\tau_S^2}+\eta_\infty.$$

Здесь ω — круговая частота, η_∞ — предельное высокочастотное значение эффективной вязкости.

Для соевого масла $A=0{,}63$ *пз*, $B=\eta_0=0{,}33$, $\eta_\infty=0{,}3$ *пз*, $\tau_V=2{,}7\cdot10^{-8}$, $\tau_S=3{,}2\cdot10^{-9}$ *сек*. Частотную зависимость для хлопкового масла можно представить аналогичным образом с параметрами: $A=0{,}59$, $B=0{,}33$, $\eta_\infty=0{,}31$ *пз*, $\tau_V=3{,}2\cdot10^{-8}$, $\tau_S=1{,}7\cdot10^{-9}$ *сек*. Отклонения экспериментальных точек от теоретических кривых не превышают 10%.

Таким образом, измерения в тунговом и соевом маслах подтверждают результаты работы [1] и указывают на то, что характер частотной зависимости динамических вязкостей в растительных маслах существенно зависит от величины статической вязкости. Вследствие сложности химического состава и структуры молекул растительных масел прямая трактовка экспериментальных результатов с точки зрения молекулярных представлений затруднительна. В то же время существует ряд феноменологических и модельных теорий, удовлетворительно описывающих акустическую релаксацию в вязких жидкостях. Такие растительные масла, как касторовое и тунговое, можно отнести к категории сильновязких жидкостей. В них при понижении температуры заметно возрастает вязкость, а при дальнейшем охлаждении они стеклуются. Поэтому можно попытаться применить для описания частотной зависимости динамических вязкостей в растительных маслах выводы нелокальной теории [6], хорошо описывающей поведение многих сильновязких жидкостей. Выражение для объемной вязкости по этой теории можно представить в виде

$$\zeta=\zeta_0\frac{5(1+m)^2}{4\omega\tau_D}\frac{m\,\mathrm{Re}\,F(\omega\tau_D)}{[1+m\,\mathrm{Im}\,F(\omega\tau_D)]^2+[m\,\mathrm{Re}\,F(\omega\tau_D)]^2}. \tag{1}$$

Здесь $m=v_\infty^2/v_0^2-1$; v_0 и v_∞ — предельные значения скорости звука v при стремлении частоты к нулю и бесконечности соответственно, ζ_0 — предельная низкочастотная объемная вязкость; значения действительной и мнимой частей функции $F(\omega\tau_D)$ рассчитаны в работе [6]. Характеристическое диффузионное время τ_D при данной температуре можно определить по предельному значению объемной вязкости ζ_0 на низких частотах:

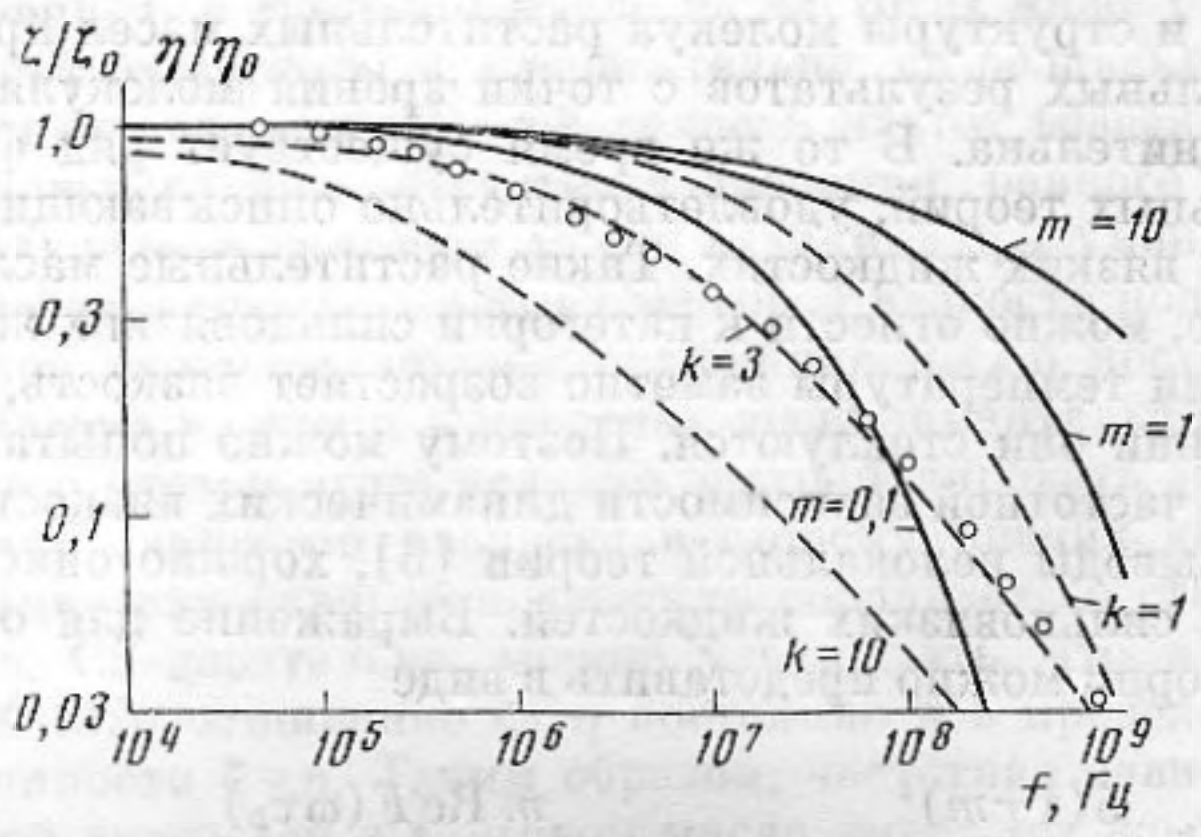
$$\tau_D=\zeta_0\frac{5}{4\rho v_\infty}\frac{(1+m)^2}{m} \tag{2}$$

Здесь ρ — плотность.

Величину v_∞ для исследованных масел экспериментально определить не представляется возможным, так как при $T=293°$ К предельное значение скорости звука должно соответствовать диапазону частот, лежащему выше 10^{10} *гц*. Известно (см., например, [6]), что во многих жидкостях наблюдается низкотемпературный перегиб дисперсионной кривой, который указывает на переход от области дисперсии к предельному значению скорости. В этом случае значение v_∞ определяется путем экстраполяции предельного значения скорости в область высоких температур. Однако наши измерения скорости звука в касторовом масле на частете 1 *Мгц* показали, что вплоть до $T=213°$ К имеется линейный рост скорости с уменьшением температуры. При более низких температурах измерений провести не удалось из-за растрескивания масла. Необходимо отметить, что аналогичная зависимость v от T наблюдалась в работе [7], где изучалась температурная зависимость сдвиговых свойств касторового масла вплоть до температуры стеклования. Автор [7] делает вывод, что из температурных измерений невозможно определить значение высокочастотного предельного сдвигового модуля G_∞, поскольку сама величина G_∞ зависит от температуры. По-видимому, этот вывод справедлив и для модуля объемной упругости.

Так как, согласно выражениям (1) и (2), единственным неизвестным параметром модели [6] является величина v_∞, сравнение теории с экспериментом возможно при варьировании этого параметра.

На фиг. 2 приведены зависимости относительной объемной вязкости касторового масла ζ/ζ_0 от частоты, соответствующие значениям v_∞/v_0, равным 1,05; 1,4; 3,3 ($v_0=1{,}533\cdot10^5$ *см/сек*). Эти значения охватывают весь интервал возможных изменений величины v_∞; им соответствуют значения m, равные 0,1; 1,0; 10. Из фиг. 2 видно, что при любых значениях v_∞ теоретические кривые существенно отличаются от экспериментальной зависимости. Подобная же картина наблюдается и для тунгового масла.



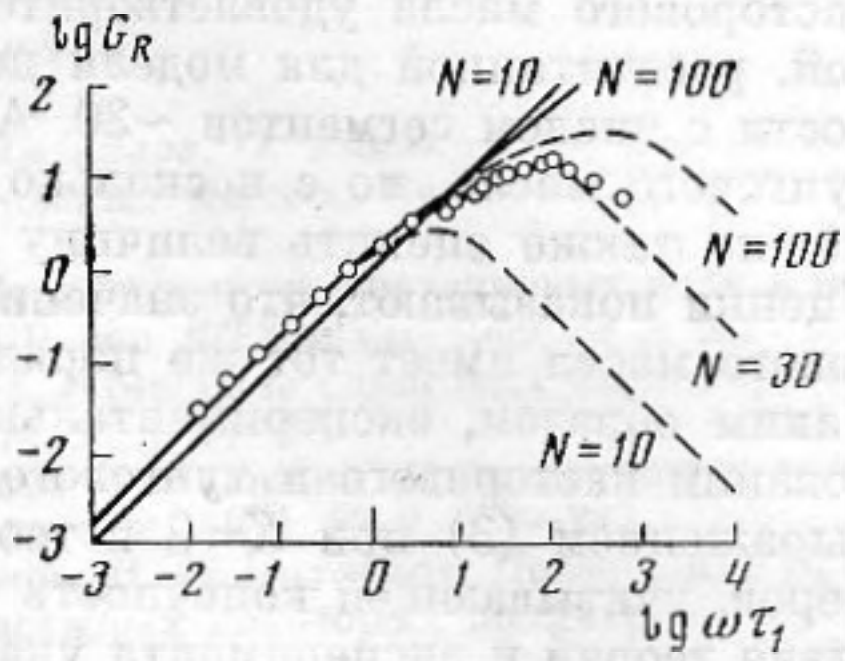
Фиг. 2. Частотная зависимость относительной объемной и сдвиговой вязкости для касторового масла. Точки – экспериментальные результаты; сплошные кривые — расчет ζ/ζ_0 по теории [6] для различных значений параметра m; штриховые кривые – расчет η/η_0 по эмпирической формуле [8] для различных значений коэффициента K

Сравнения теории [6] и эксперимента для сдвиговых свойств мы не производили, так как в этом случае в теорию входит дополнительный неопределенный параметр – низкочастотный предельный модуль сдвига. В то же время оценки по формулам, взятым из работы [6], показывают, что спектр релаксации сдвиговой вязкости не шире спектра объемной вязкости. Таким образом, частотные зависимости динамических вязкостей касторового и тунгового масел не объясняются нелокальной теорией [6].

Существуют модельные теории сдвиговой вязкости, созданные для описания экспериментальных результатов по вязкоупругим свойствам жидкостей. Все эти теории используют параметр τ_0 – время релаксации в модели Максвелла ($\tau_0=\eta_0/G_\infty$). Величина высокочастотного предельного модуля сдвига G_∞ непосредственно никем не измерена, однако в некоторых работах [7, 8] модуль G_∞ определен экстраполяцией экспериментальных данных. Анализ результатов этих работ показывает, что значение G_∞ для касторового масла должно лежать в пределах $2\cdot10^9$–10^{10} *дин/см*^{2}, поэтому мы приняли среднее значение $G_\infty=5\cdot10^9$ *дин/см*^{2}. Этому значению G_∞ соответствует время релаксации $\tau_0=10^{-9}$ *сек*. Следует отметить, что τ_0 имеет одинаковый порядок с временем, соответствующим максимальной плотности функции распределения времен релаксации. На фиг. 2 изображены кривые зависимости η/η_0 от f для касторового и тунгового масел, рассчитанные по эмпирической формуле, применимой для чистых жидкостей ($K=1$) и смесей ($K\neq1$) [8]:

$$\frac{1}{G^*}=\frac{1}{G_\infty}+\frac{1}{i\omega\eta_0}+\frac{2K}{\sqrt{i\omega\eta_0 G_\infty}}, \tag{3}$$

где G^* — комплексный сдвиговый модуль, K — некоторый коэффициент (приведены кривые для значений K, равных 1, 3, 10). Параметр τ_0 для тунгового масла определяется из условия наилучшего совпадения экспериментальной и теоретической кривых при их смещении друг относительно друга по оси частот. Из фиг. 2 следует, что частотная зависимость сдвиговой вязкости удовлетворительно согласуется с кривой, найденной с помощью выражения (3) при $K=3$. Следует отметить, что в работах [8, 9], где сдвиговая вязкость касторового масла исследовалась в широком температурном интервале, частотная зависимость вязкости, построенная с помощью метода приведенных переменных, также хорошо описывается формулой (3) при $K=2{,}9$ и $2{,}6$.



Фиг. 3. Зависимость приведенного сдвигового модуля потерь от $\omega\tau_1$. Точки — экспериментальные данные для касторового масла; сплошные кривые — результат расчета из работы [10] для растворов полимеров при различном числе сегментов N с учетом внутренней вязкости; штриховые кривые — то же без учета внутренней вязкости

В ряде работ (см., например, [10]) были сделаны попытки описать вязкоупругую релаксацию в некоторых вязких жидкостях — хлорзамещенных бифенилах (арохлорах) — с помощью теорий, разработанных для объяснения динамических сдвиговых свойств полимеров и их растворов. Эти попытки основаны на том, что как в растворах полимеров, так и в арохлорах наблюдается вязкоупругая релаксация с широким спектром времен. Поскольку аналогичная картина имеет место в касторовом и тунговом маслах, нам представляется, что подобное описание можно применить и для этих объектов. Хотя предположение о применимости теорий сдвиговых свойств растворов полимеров к жидкостям со сравнительно низким молекулярным весом является дискуссионным, подобное сравнение может оказаться полезным для выяснения природы структурной релаксации в вязких жидкостях. Такое сопоставление, по-видимому, можно оправдать и тем фактом, что в вязких жидкостях могут образовываться кластеры или псевдоассоциаты (см., например, [10]) и, следовательно, в них может проявляться механизм структурной релаксации, аналогичный тому, который наблюдается в растворах полимеров.

Теоретическому описанию сдвиговых вязкоупругих свойств растворов полимеров с учетом внутренних параметров полимерной цепи (протекаемость, число сегментов, внутренняя вязкость и т. д.) и наличия соседних макромолекул посвящено довольно большое число исследований (см., например, [11]). Поскольку в касторовом и тунговом маслах предполагаемые упорядоченные области не могут содержать много молекул, при сопоставлении экспериментальных и теоретических частотных зависимостей мы основывались на тех работах, в которых проведен последовательный учет конечности числа сегментов в цепи. Анализ показал, что наилучшее совпадение экспериментальных точек с теоретическими кривыми наблюдается для теории, справедливой для абсолютно непротекаемой цепи. Результаты сравнения в случае касторового масла приведены на фиг. 3 в виде зависимости приведенного модуля потерь $G_R=\omega\eta M/RT$ от $\omega\tau_1$, где M — молекулярный вес, R — универсальная газовая постоянная, а τ_1 — максимальное время релаксации, соответствующее движению цепи в целом. Теоретические кривые, построенные с учетом внутренней вязкости φ и конечного числа сегментов N, заимствованы из работы [10]: штриховые кривые — для цепей без внутренней вязкости, сплошные — при конечном значении φ. Поскольку значение τ_1 в нашем случае неизвестно, сопостав-

ление экспериментальных и теоретических зависимостей производилось смещением кривых друг относительно друга по оси частот до их наилучшего совпадения. Как следует из фиг. 3, экспериментальные данные для касторового масла удовлетворительно согласуются с теоретической кривой, рассчитанной для модели непротекаемой цепи без внутренней вязкости с числом сегментов ~30. Аналогичная картина наблюдается и для тунгового масла, но с несколько большим числом сегментов. Из фиг. 3 можно также оценить величину максимального времени релаксации τ_1. Оценки показывают, что значение τ_1 как для касторового, так и для тунгового масел имеет тот же порядок, что и найденное выше значение τ_0. Таким образом, экспериментальные результаты, полученные при исследовании касторового и тунгового масел, удовлетворительно описываются выражением (3) при $K=3$ и теорией сдвиговых свойств растворов полимеров, учитывающей конечность числа сегментов цепи. Неплохое соответствие теорий и эксперимента указывает на то, что, по-видимому, в достаточно вязких жидкостях вследствие очень сильного межмолекулярного взаимодействия действительно возможно существование упорядоченных областей типа кластеров или псевдоассоциатов и, следовательно, наряду с обычными механизмами структурной релаксации, которые будут рассмотрены ниже, в данных жидкостях может иметь место механизм релаксации, связанный с образованием кластеров и их движением.

Растительные масла, представляющие собой смесь триглицеридов различных жирных кислот, являются жидкостями с «палочкообразной» формой молекул. В таких жидкостях могут иметь место процессы структурной релаксации двух типов: релаксация функции распределения центров тяжести молекул и ориентационная релаксация. В растительных маслах из-за их большой вязкости ориентационная релаксация должна наблюдаться на частотах ультразвукового диапазона. Действительно, методом акустического двойного лучепреломления ориентационная релаксация в касторовом и тунговом маслах была обнаружена на частотах 0,9—11 *Мгц* [12]. Михайлов [13], а затем Литовиц с сотрудниками [14] на основании акустических измерений и сравнения их с оптическими данными и данными по диэлектрической релаксации высказали предположение о том, что в вязких жидкостях со сложным строением молекул процесс переориентации должен сопровождаться перераспределением центров тяжести молекул. Была также высказана мысль, что по соотношению между временем структурной τ_q и ориентационной τ_p релаксации можно определить характер переориентации молекул и перераспределения их центров тяжести. Например, при $\tau_q \sim \tau_p$, справедливом в нашем случае для касторового и тунгового масел, в основном происходят повороты молекул на большие углы с одновременной перестройкой структуры. Этим, по-видимому, и можно объяснить одинаковый характер изменения η и $\eta_{эф}$, а также широкий спектр времен для этих масел.

В маслах с небольшой вязкостью ориентационная релаксация методом акустического двойного лучепреломления не была обнаружена, поскольку она должна лежать в области частот более высоких, чем примененные в работе [12]. Действительно, в хлопковом и соевом маслах время ориентационной релакасации, оцененное по формуле Дебая [12], составляет 10^{-9} *сек*. Поскольку рассчитанное по экспериментальным данным время релаксации сдвиговой вязкости имеет тот же порядок, можно утверждать, что в данных жидкостях наблюдаемая релаксация сдвиговой вязкости связана с процессом переориентации молекул. Функция распределения центров тяжести на высоких частотах при этом, по-видимому, не меняется ввиду сравнительно небольшой вязкости соевого и хлопкового масел, поэтому объемная вязкость отсутствует.

Имеющиеся экспериментальные данные не дают возможности выяснить природу релаксации объемной вязкости, наблюдавшейся в наших экспериментах. Для выяснения механизма наблюдаемой релаксации необходимо

провести измерения поглощения продольных волн в широком интервале давлений и температур.

Авторы выражают благодарность В. А. Соловьеву и В. П. Романову за полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Б. Григорьев, Ю. С. Манучаров, И. Г. Михайлов, О. Хакимов.* О релаксации объемной и сдвиговой вязкостей в растительных маслах. Вестн. ЛГУ, 1973, 16, 56–58.
2. *А. А. Бердыев, Б. Хемраев, М. Г. Шубина.* Поглощение ультразвуковых волн в некоторых растительных маслах. Изв. АН ТССР, сер. ФТХ и ГН, 1969, № 3, 105–107.
3. *С. Б. Григорьев, И. Г. Михайлов, О. Хакимов.* Измерение сдвиговых вязкоупругих свойств некоторых жидкостей. Акуст. ж., 1974, *20*, 1, 44–48.
4. *Ю. С. Манучаров, И. Г. Михайлов,* Измерение поглощения ультразвуковых волн в жидкостях на частотах 50 *кгц* — 4 *Мгц*. Акуст ж., 1974, *20*, 2, 288—292.
5. *В. Н. Бородин, С. Б. Григорьев, А. А. Кулешов, И. Г. Михайлов.* Поглощение продольных ультразвуковых волн в водных растворах некоторых полимеров. Акуст. ж., 1974, *20*, 3, 360–367.
6. *М. А. Исакович, И. А. Чабан.* Распространение волн в сильновязких жидкостях. ЖЭТФ, 1966, *50*, 5, 1343–1363.
7. *J. Lamb.* Temperature dependence of viscoelastic properties in castor oil. Symposium on Reology, New York, Amer. Soc. of Mech. Enguneers, 1965, p. 1–20.
8. *A. J. Barlow, A. Erginsav, J. Lamb.* Viscoelastic relaxation in liquid mixtures. Proc. Roy. Soc. A, 1969, *309*, 1499, 473–496.
9. *A. J. Barlow, G. Harrison, M. G. Kim, J. Lamb.* Pressure dependence of the viscoelastic properties of castor oil. J. Chem. Soc. Faraday Trans., II, 1973, *69*, 9, 1416–1453.
10. *Р. Моор, Г. Мак-Скимин.* Динамические сдвиговые свойства растворителей и растворов полистирола на частотах от 20 до 300 *Мгц*. Физическая акустика (под ред. У. Мэзона и Р. Терстона), т. 6, гл. 4, М., «Мир», 1973, 203–287.
11. *В. Филиппов.* Релаксация в растворах полимеров, полимерных жидкостях и гелях. Физическая акустика (под ред. У. Мэзона), т. 2, ч. Б, гл. 1, М., «Мир», 1969, 7–109.
12. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин.* Акустическое двойное лучепреломление и время релаксации жидкостей. ЖЭТФ, 1948, *18*, 7, 614–621.
13. *И. Г. Михайлов.* Исследование по распространению ультразвуковых волн в жидкостях. Докт. дис., ЛГУ, 1958.
14. *T. A. Litovitz, G. E. McDuffie.* Comparison of dielectric and mechanical relaxation in associated liquids. J. Chem. Phys., 1963, *39*, 3, 729—734.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова
Физический факультет
Научно-исследовательский физический институт

Поступила
12 сентября 1974 г.