АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXX 1984 Вып. 3

УДК 534.8

АКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НЕКОТОРЫХ СИЛЬНОВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Хемраев Б.

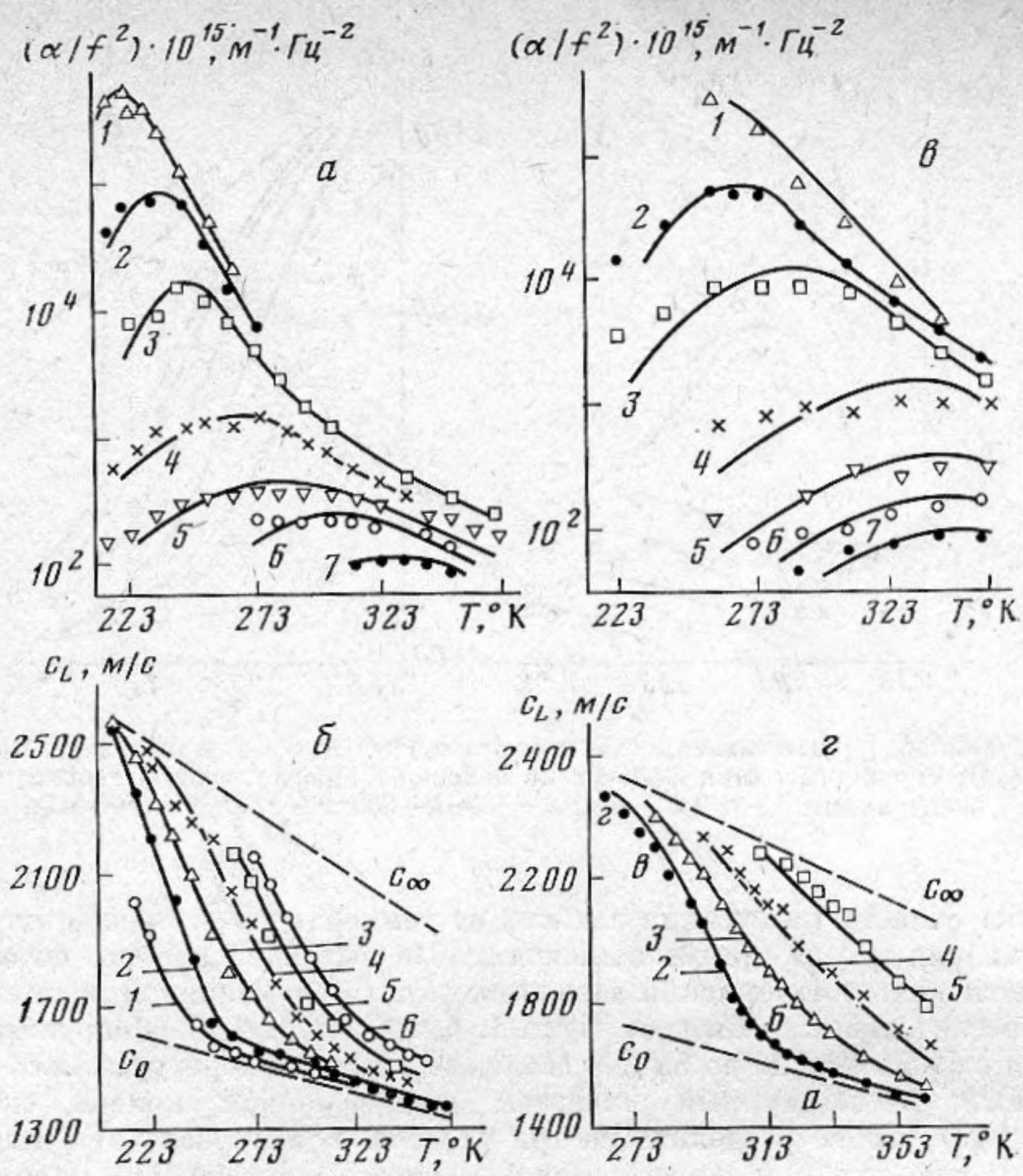
Проанализированы экспериментальные результаты акустических измерений в различных классах сильновязких жидкостей; определена область применимости нелокально-диффузионной теории.

Экспериментальные исследования акустических свойств сильновязких жидкостей, выполненные в широком диапазоне частот и температур с использованием упругих продольных и сдвиговых волн, немногочисленны, что связано с трудностями создания экспериментальных установок и измерений в сильнопоглощающих средах. Попытки объяснения акустических свойств таких жидкостей на основе релаксационной теории [1] не дают удовлетворительных результатов, а их описание с помощью функций, задающих сплошной спектр времен релаксации, физически неоднозначно и бесперспективно. Более перспективной для описания акустических свойств сильновязких жидкостей представляется, на основании сравнения расчетных данных с экспериментом, нелокально-диффузионная теория распространения волн в сильновязких жидкостях [2]. Эта теория хорошо описывает результаты экспериментов по изучению объемной и сдвиговой релаксации во многих органических сильновязких жидкостях, расплавленных стеклах и растворах полимеров в широком интервале изменений частот и температур [2–6]. Некоторые расхождения между теорией и экспериментом наблюдаются в области высоких частот и низких температур. Цель настоящей работы — установление пределов применимости нелокально-диффузионной теории для различных классов сильновязких жидкостей.

Измерялись с помощью импульсного и импульсно-импедансного методов скорость распространения и амплитудный коэффициент поглощения продольных волн, коэффициент отражения на границе раздела кристалл — жидкость, сдвиг фазы поперечных волн в многоатомных спиртах, полиэфирах, диановых смолах и смолах растительного происхождения, минеральных нефтяных смазочных маслах, жирных и эфирных растительных маслах [6–11].

Для продольных волн измерения проводились в диапазоне частот 0,5–3000 МГц, для сдвиговых — от 10 до 2500 МГц в широком интервале температур.

В акустических исследованиях, проводимых в широком интервале температур, одними из основных узлов экспериментальных установок являются акустическая камера и термостатирующая система. Во многих работах для измерений при низких температурах использовались термостатирующие устройства, основанные на непосредственном охлаждении исследуемого объекта парами жидкого азота [3, 12]. Охлаждение таким способом затрудняет точное установление и длительное поддержание нужной температуры с высокой точностью. Разработанные нами акустические камеры [13–16] обеспечивают надежное термостатирование с высокой точностью и его контроль в течение всего времени измерения. Термостатирование акустической камеры осуществлялось в интервале от 453 до 293 К при помощи термостата U-10, а в интервале от 293 до 110 К — ультракриостатами МК 70 и N 180 с точностью ±0,01–0,1 К. Повышение точности на высоких температурах достигалось битермостатированием, а для низких температур — модернизацией ультракриостата N 180, осно-



Фиг. 1. Температурные зависимости величин α/f^2 и c_L в 1,3-бутандиоле (*а*, *б*) и ЭД-16 (*в*, *г*); сплошные линии – расчет по нелокально-диффузионной теории; точки – эксперимент. *а*, *в*: *1* – 0,5; *2* – 3,3; *3* – 20,8; *4* – 200; *5* – 800; *6* – 1600; *7* – 2900 МГц; *б*, *г*: *1* – 0,5; *2* – 3,3; *3* – 61,5; *4* – 400; *5* – 1200; *6* – 2000 МГц

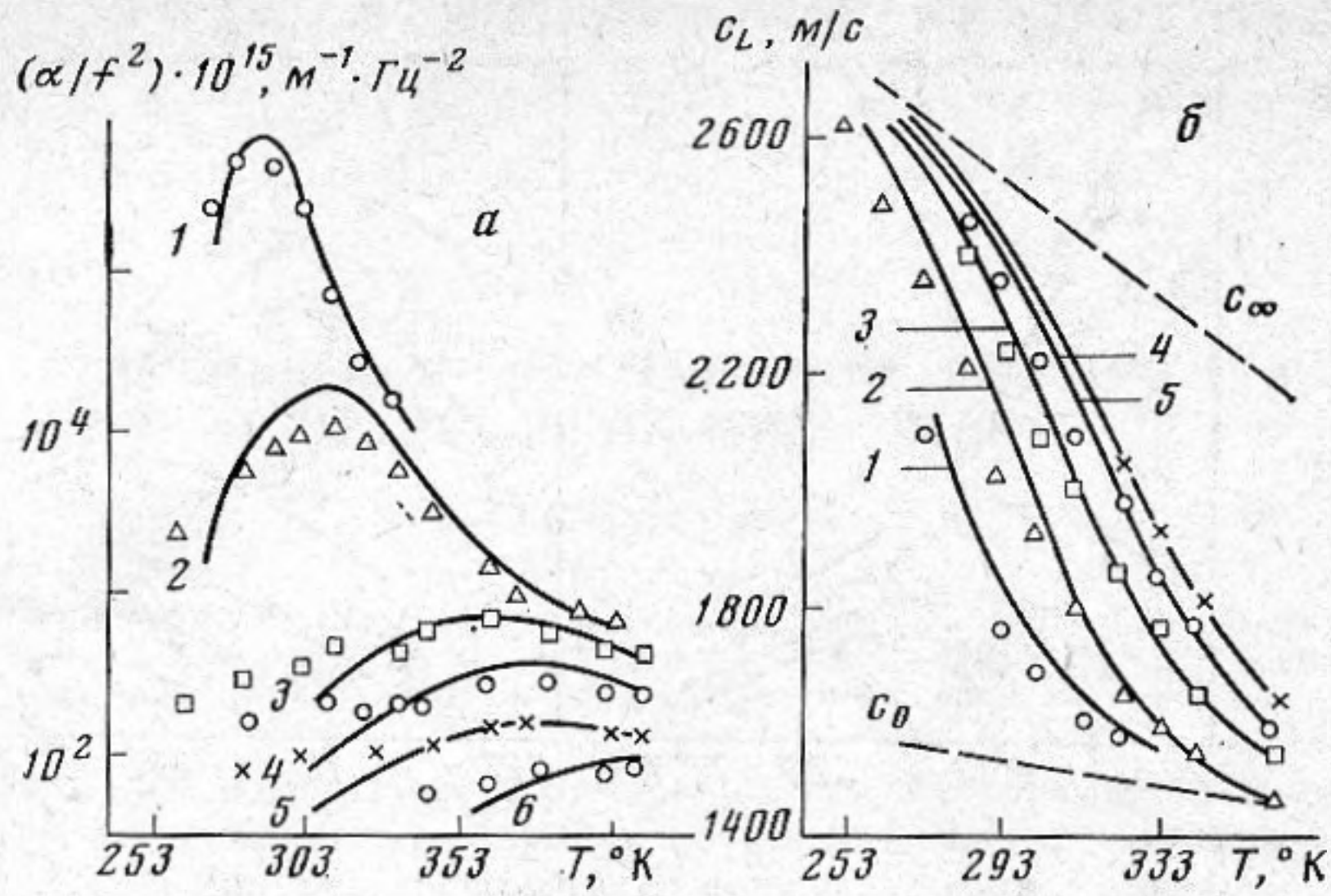
ванной на использовании термостатирующей системы, взятой от термостата U-10.

Измерения акустических величин проводились в процессе понижения температуры, начиная от 293 К. В некоторых случаях проверялся обратный ход. При этом погрешности измеряемых величин в обоих случаях оказались одинаковыми.

На фиг. 1—3 приведены частотно-температурные зависимости α/f^2 и c_L для 1,3-бутандиола, эпоксидной смолы ЭД-16, политриэтиленгликольфталата, растительного (иммерсионное кедровое) и минерального (компрессорное 12) масел. Результаты, полученные для каждой жидкости в отдельности, характеризуют свойства соответствующего класса, представленного данной жидкостью [6—11] (α – коэффициент поглощения звука, f – частота звука, c_L – скорость продольного звука).

Температурные зависимости величины α/f^2 имеют вид несимметричных контуров и характеризуются четко выраженными максимумами, величина которых с ростом частоты уменьшается и смещается в сторону высоких температур. Правые ветви контуров зависимостей $\alpha/f^2(T)$, соответствующие высоким температурам, стремятся выйти на единую прямую, а левые, соответствующие низким температурам, значительно смещены относительно друг друга (фиг. 1, *а*, *в*; 2, *а*).

Для всех изученных жидкостей (фиг. 3, *а*, *в*) обнаружены общие закономерности в поведении частотной зависимости величины α/f^2. При высоких температурах величина α/f^2 сохраняет постоянство в широком интервале частот, а при дальнейшем росте частоты монотонно убывает.



Фиг. 2. Температурные зависимости величин α/f^2 и c_L в политриэтиленгликольфталате (*а*, *б*); сплошные линии – расчет по нелокально-диффузионной теории; точки – эксперимент: *1* – 0,5; *2* – 20,8; *3* – 400; *4* – 800; *5* – 1200; *6* – 1800 МГц

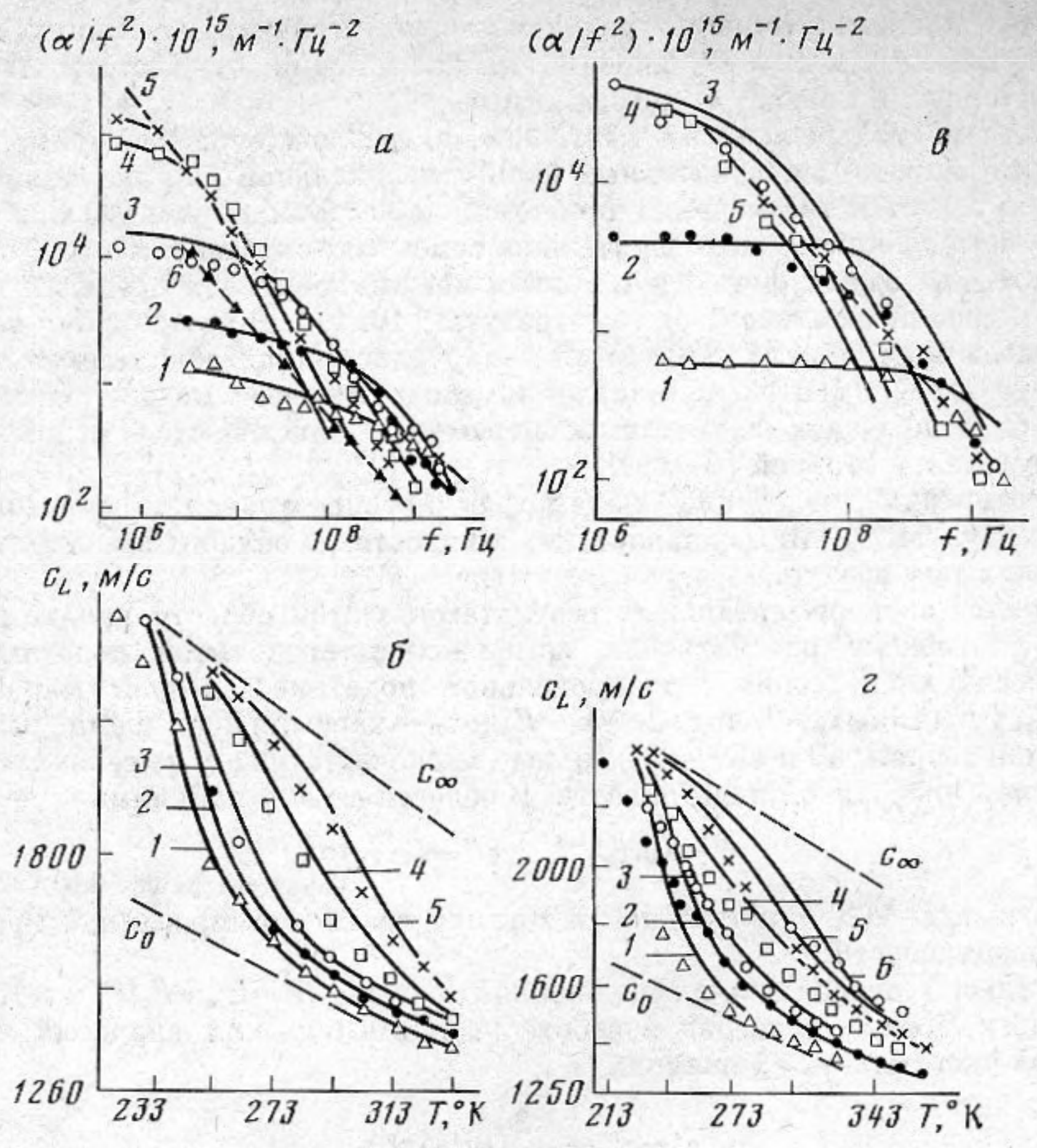
Ширина области релаксации зависит от температуры и смещается в сторону низких частот при ее понижении. На высоких частотах не обнаруживается явного стремления зависимости α/f^2 к постоянной величине.

В исследованных объектах (фиг. 1, *б*, *г*; 2, *б*; 3, *б*, *г*) обнаружена дисперсия скорости от 20 до 55% в зависимости от температуры. Весь исследованный температурный интервал дисперсионной кривой скорости (фиг. 1, *г*) удобно разделить на три участка. В интервале *а*—*б* выполняется условие $\omega\tau<1$, и скорость звука меняется сравнительно мало от высоких температур до температур, соответствующих началу релаксационного излома кривой. Поглощение же звука при охлаждении жидкости в этом интервале температур остается в начале практически постоянным, затем начинает заметно расти. Начало роста поглощения наблюдается для всех исследованных жидкостей существенно раньше (примерно 50—80 К), чем появляется излом на графике скорости. Участок *б*—*в* характеризуется резким увеличением скорости распространения и поглощения звука. Коэффициент поглощения достигает здесь своего максимального значения и далее уменьшается, а кривая скорости имеет перегиб. Положение максимума коэффициента поглощения соответствует не середине дисперсионной кривой скорости, как это следует из релаксационной теории Мандельштама – Леонтовича, а началу излома кривой скорости. Такая закономерность типична для структурной релаксации в сильновязких жидкостях и находится в соответствии с нелокально-диффузионной теорией [2].

При дальнейшем понижении температуры, т. е. на участке *в*—*г*, характерные времена структурных перестроек возрастают ($\omega\tau>1$) и жидкость ведет себя как аморфное твердое тело.

Обсуждение полученных результатов проводилось по уточненной нелокальной диффузионной теории [2]. Необходимые для этого параметры — предельные значения модулей объемной упругости K_0, K_∞, модуль сдвига G_∞, статические сдвиговые вязкости μ_s, объемные вязкости μ_v определялись из экспериментальных данных, а низкочастотный сдвиговый модуль G_0 – из предположения $G_0/G_\infty=K_0/K_\infty$. Такое предположение удовлетворительно согласуется со значениями G_0, рассчитанными по опытным данным методом наименьших квадратов.

Из фиг. 1—3 видно, что количественное согласие теории с экспериментом наблюдается для химически чистых индивидуальных жидкостей и смол до значений приведенной частоты $\omega\tau_D=50$—70. Хорошее количественное согласие наблюдается для этих жидкостей в наиболее «чувстви-



Фиг. 3. Частотно-температурные зависимости величин α/f^2 и c_L в иммерсионном кедровом масле (*а*, *б*) и компрессорном масле (*в*, *г*); сплошные линии – расчет по нелокально-диффузионной теории; точки – эксперимент. *а*: *1* – 353; *2* – 313, *3* – 293; *4* – 263; *5* – 253; *6* – 223 К; *в*: *1* – 343; *2* – 303; *3* – 283; *4* – 241; *5* – 213 К; *б*, *г*: *1* – 0,5; *2* – 20,8; *3* – 61,5; *4* – 500; *5* – 1000; *6* – 1400 МГц

тельной» к изменению температуры и частоты дисперсионной области, т. е. области наиболее сильной зависимости скорости и поглощения от частоты и температуры. Такое совпадение теоретических и экспериментальных значений свидетельствует, что независимо от химического состава и особенностей межмолекулярных сил кооперативное молекулярное движение, ответственное за объемную и сдвиговую релаксацию в химически чистых индивидуальных жидкостях и смолах, в дисперсионной области определяется выравниванием параметра порядка между упорядоченной и неупорядоченной фазами, происходящим путем диффузии дырок через границу упорядоченной области. С повышением частоты и понижением температуры согласие между теоретическими и экспериментальными значениями нарушается.

В отличие от указанных выше объектов для политриэтиленгликольфталата расхождение экспериментальных результатов с теорией и линейная зависимость коэффициента поглощения продольной звуковой волны от частоты наблюдается уже в дисперсионной области (фиг. 2, *а*, *б*), что, вероятно, связано с большим молекулярным весом и сложной пространственно-разветвленной структурой данного полимера.

Для растительных масел (фиг. 3, *а*, *б*) экспериментальные результаты описываются нелокальной диффузионной теорией в более узком интервале частот и температур; $\omega\tau_D=20-40$ [11]. Экспериментальный спектр значительно шире теоретического. Из графика зависимости величины α/f^2 от частоты видно, что экспериментальные точки на высоких

частотах и низких температурах ложатся на пунктирную линию, соответствующую линейной зависимости поглощения от частоты $A \approx A \cdot f$. Коэффициент A зависит от температуры.

Для минеральных масел (фиг. 3, *в*, *г*) расхождение экспериментальных результатов для продольных волн с нелокальной диффузионной теорией начинается со значения приведенной частоты порядка 0,1, и величины поглощений удовлетворительно описываются зависимостью $\alpha \approx A \cdot f$ (пунктирная линия фиг. 3, *в*), причем коэффициент A в пределах точности измерений не зависит от температуры [10, 11]. В то же время во всех исследованных классах жидкостей в изученном диапазоне частот и температур экспериментальные значения для сдвигового механического импеданса в пределах точности эксперимента описываются нелокальной диффузионной теорией [6—11].

Рассмотрим поведение параметров распространения продольных ультразвуковых волн в сильновязких жидкостях в области высоких частот и низких температур.

Анализ экспериментальных результатов в этой области удобно проводить с помощью рассмотрения комплексной продольной податливости. Релаксационная теория для продольной податливости дает выражение $E^* = E_\infty + E_r(1 + i\omega\tau_R)^{-1}$, где $E_r = E_0 - E_\infty$, τ_R — характерное время релаксационной теории, E_0 и ε_∞ — предельные низкочастотные и высокочастотные значения продольной податливости. В области $\omega\tau_R \gg 1$ получим

$$\varepsilon' = (\omega\tau_R)^{-2}, \quad \varepsilon'' = (\omega\tau_R)^{-1}. \tag{1}$$

Здесь ε' и ε'' — действительная и мнимая части нормированной продольной податливости.

Согласно нелокально-диффузионной теории, $E^* = E_\infty + E_r i F(\omega\tau_D)$. Вид функции $F(\omega\tau_D)$ приведен в работе [2]. Для больших значений приведенной частоты $\omega\tau_D \gg 1$ получим

$$\varepsilon' = \varepsilon'' = \frac{3}{4}(\omega\tau_D)^{-0,5}. \tag{2}$$

Сопоставление экспериментальных значений с теоретическими для ε'' показало, что экспериментальные зависимости значительно отличаются от зависимостей, предсказываемых релаксационной и нелокально-диффузионной теориями. Согласно выражениям (1), релаксационная теория в этой области дает $\varepsilon'' \sim (\omega\tau_R)^{-1}$; из нелокально-диффузионной теории, согласно формуле (2), $\varepsilon'' \sim (\omega\tau_D)^{-0,5}$, тогда как экспериментальные значения соответствуют зависимости $\varepsilon'' \sim (\omega\tau)^{-\nu}$, где $\nu \simeq 0,1-0,2$ — для химически чистых индивидуальных сильновязких жидкостей и смол; $\nu \simeq 0,1$ — для растительных масел; $\nu \simeq 0,03$ — для минеральных масел.

Наблюдающееся различие между экспериментом и нелокально-диффузионной теорией, по-видимому, вызвано появлением дополнительного релаксационного процесса, определяющегося спецификой процесса стеклования в химически чистых индивидуальных сильновязких жидкостях и смолах. В растительных и минеральных маслах область применимости нелокальной теории еще более сокращается вследствие частичной кристаллизации и парафинизации этих масел при низких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мандельштам Л. М., Леонтович М. А.* К теории поглощения звука в жидкостях.— ЖЭТФ, 1937, т. 7, вып. 3, с. 438—444.
2. *Исакович М. А., Чабан И. А.* Распространение волн в сильновязких жидкостях.— ЖЭТФ, 1965, т. 50, вып. 5, с. 1343—1363.
3. *Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л.* Экспериментальные исследования распространения ультразвука в вязких жидкостях.— ЖЭТФ, 1966, т. 50, вып. 1, с. 3—14.
4. *Кожевников Е. Н., Чабан И. А.* К вопросу о природе сильновязких жидкостей.— Акуст. журн., 1974, т. 20, № 4, с. 565—574.
5. *Кривохижа С. В.* Исследование распространения ультразвука и гиперзвука в вязких жидкостях, стеклах и кристаллическом кварце в широком интервале температур.— Тр. ФИАН. М.: Наука, 1974, № 72, с. 3—64.

6. *Хемраев Б.* Об акустической релаксации в 2,3-бутандиоле.– Изв. АН ТССР. Сер. ФТХиГН, 1978, № 4, с. 39–43.
7. *Бердыев А. А., Хемраев Б.* Поглощение ультразвука в этиленгликоле, глицерине и диэтиленгликоле.– Изв. АН ТССР. Сер. ФТХиГН 1970, № 1, с. 98–101.
8. *Бердыев А. А., Лысенко В. А., Хемраев Б.* О связи объемной и сдвиговой вязкостей двухатомных спиртов с их структурой и молекулярным весом.– ЖФХ, 1981, т. 55, вып. 8, с. 2003–2006.
9. *Атаев Г., Бердыев А. А., Хемраев Б.* Изучение акустических и реологических свойств эпоксидной смолы ЭД-16.– Изв. АН ТССР. Сер. ФТХиГН, 1979, № 5, с. 22–25.
10. *Бердыев А. А., Мухамедов В. А., Хемраев Б.* Объемная релаксация в минеральных маслах.– Изв. АН ТССР. Сер. ФТХиГН, 1979, № 4, с. 15–24.
11. *Хемраев Б.* Акустическая спектроскопия сильновязких жидкостей: Ашхабад: ФТИ АН ТССР, 1981. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук.
12. *Хабибуллаев П. К., Халиулин М. Г., Парпиев К., Мамонов Т., Алиев С. С.* Низкотемпературная импульсная ультразвуковая установка для исследования акустических свойств жидкостей на частотах 20–1000 МГц.– Сб.: Ультразвуковая техника. М.: 1968, № 3, с. 1–4.
13. *Бердыев А. А., Лысенко В. А., Хемраев Б.* Акустические свойства этиленгликоля.– Изв. АН ТССР. Сер. ФТХиГН, 1973, № 3, с. 33–77.
14. *Бердыев А. А., Мурадов В. А., Хемраев Б.* Исследование акустических свойств касторового масла на частотах 0,5–3000 МГц.– Изв. АН ТССР. Сер. ФТХиГН, 1974, № 6, с. 13–17.
15. *Бердыев А. А., Халлыев Б., Хемраев Б.* Исследование сдвиговых волн в политриэтиленгликольсукцинате.– Изв. АН ТССР. Сер. ФТХиГН, 1976, № 3, с. 29–34.
16. *Бердыев А. А., Мурадов В. А., Хемраев Б.* Импедансная установка поперечных волн для исследования жидкостей.– Изв. АН ТССР. Сер. ФТХиГН, 1979, № 2, с. 46–49.

Физико-технический институт
Академии наук Туркменской ССР

Поступила в редакцию
6.XII.1982