

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

© 2016 г. И. С. Кольцова, А. С. Хомутова

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9

E-mail: a.s.khomutova@gmail.com, a.khomutova@spbu.ru

Поступила в редакцию 26.02.2016 г.

Проведены измерения поглощения ультразвуковых волн на частоте 3 МГц в 3% взвесьях крахмала, желатина, лактозы. Показано, что динамика дополнительного коэффициента поглощения УЗВ во взвесьях несет в себе информацию о процессах набухания, растворения, фазовых и структурных переходах, происходящих при взаимодействии дисперсной и диспергированной фаз, а также отражает влияние температурного поля на эти процессы.

Ключевые слова: ультразвуковые волны, частота, динамика, коэффициент дополнительного поглощения, концентрация, набухание, растворение, фаза, структура, температура.

DOI: 10.7868/S0320791916060083

ВВЕДЕНИЕ

Для изучения влияния динамических процессов, происходящих в дисперсных системах, на поглощение ультразвуковых волн (УЗВ) были выбраны дисперсные системы, играющие важную роль в жизнеобеспечении человека. Измерения поглощения УЗВ проводились во взвесьях частиц крахмала, желатина, лактозы. Имеется колоссальное количество работ, посвященных изучению физических и химических свойств этих веществ. Устраиваются многочисленные конференции, посвященные получению, изучению и использованию их в пищевой и фармацевтической промышленности [1–7]. Однако исследований распространения УЗВ в этих и других биовзвесьях сравнительно мало [8–13]. Вероятно, это связано с их нестабильностью. При взаимодействии с водой частицы крахмала, лактозы, желатина образуют водные дисперсии, меняющиеся во времени и пространстве. Эти изменения зависят от многих факторов: физических, химических, размерных свойств частиц, земного притяжения, перемешивания, температурного поля, давления и т.д.

Известно, что в зернах крахмала, находящихся в воде, происходит разрыв водородных связей молекул, возрастает гидратация амилозы и амилопектина, что приводит к увеличению размеров зерен – их “набуханию”. При повышении температуры амилоза начинает из аморфной части зерен переходить в раствор, амилопектин в основном остается в нерастворенном состоянии. При до-

стижении критической температуры происходит деструкция кристаллической части зерен, их разрушение, полисахариды переходят в раствор. Начинается процесс клейстеризации [1].

Изменения частиц желатина в водной матрице обусловлены двумя процессами: набуханием и растворением. Эти процессы могут протекать одновременно, или один из них может доминировать над другим [14]. Динамические изменения водной взвеси частиц лактозы определяются свойством частиц растворяться в воде [15]. Встает вопрос, можно ли, измеряя поглощение УЗВ во взвесьях, получать информацию о динамике этих процессов.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Крахмал является полимером глюкозы, продуктом фотосинтеза в растениях [4]. Желатин – продукт переработки коллагена, распространенного в природе белкового вещества [14]. Лактоза – молочный сахар, содержащийся в молоке млекопитающих, получают его из молочной сыворотки [15].

На графике рис. 1 приведены гистограммы частиц крахмала (кривая 1 – сухих, 2 – набухших) и лактозы (кривая 3). В табл. 1 приведены минимальный, средний и максимальный размеры частиц исследованных взвесей.

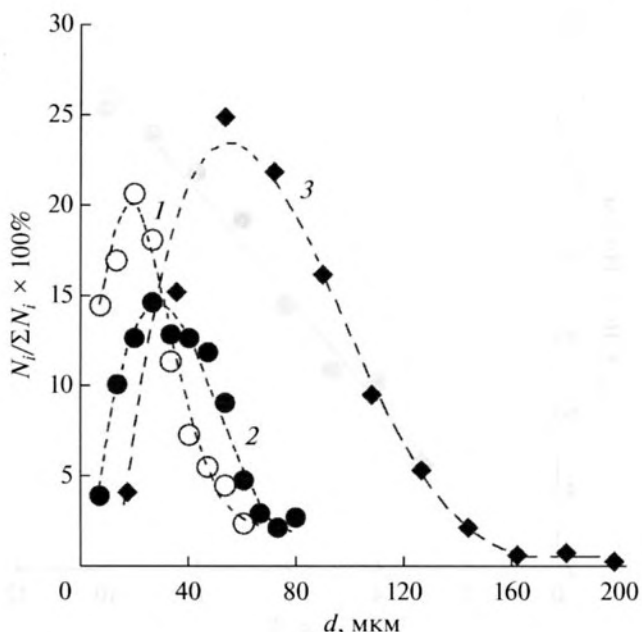


Рис. 1. Гистограммы частиц крахмала (1 – сухих, 2 – набухших) и лактозы (3).

УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения коэффициента поглощения УЗВ проводились на частоте 3 МГц. На рис. 2 приведена блок-схема установки. Измерения коэффициента поглощения УЗВ проводились следующим образом. Вначале в кювету, заполненную дисперсной средой, опускались пьезодатчики. Приемник помещался на определенном расстоянии от излучающего кварца. Их плоскости устанавливались параллельно друг другу, и на экране осциллографа фиксировалась амплитуда первого прошедшего импульса, при этом отмечалось показание аттенюатора. При перемещении приемника на фиксированные расстояния от излучающего кварца прошедшие импульсы вследствие поглощения в исследуемой среде уменьшались на некоторую величину. При помощи аттенюатора устанавливалась прежняя величина импульса на экране осциллографа. По градуировочной кривой аттенюатора находились логарифмические значения величин импульсов, соответствующие показаниям давления акустической волны. Затем

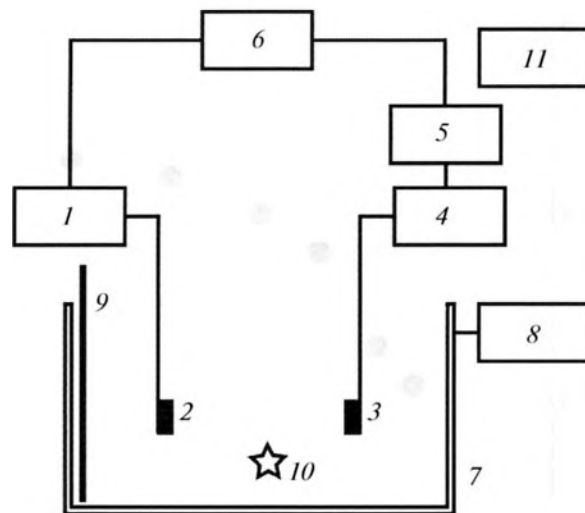


Рис. 2. Блок-схема установки: 1 – генератор, 2, 3 – пьезодатчики, 4 – усилитель, 5 – аттенюатор, 6 – осциллограф, 7 – кювета, 8 – термостат, 9 – термометр, 10 – мешалка, 11 – таймер.

строился график, по оси абсцисс которого откладывались расстояния, пройденные ультразвуковым импульсом в исследуемой среде, а по оси ординат – соответствующие логарифмические величины. Угловой коэффициент полученной прямой давал коэффициент поглощения УЗВ [16, 17]:

$$\alpha = \frac{\ln p_1 - \ln p_2}{x_2 - x_1} \tag{1}$$

Погрешность измерения коэффициента поглощения составляла 5% и определялась погрешностью градуировки аттенюатора, измерений высоты импульса на экране осциллографа, расстояний между пьезодатчиками. Сначала измерялся коэффициент поглощения в дисперсной среде (дисперсная фаза) α_0 . Затем в дисперсную фазу вносились частицы (диспергированная фаза). В течение первоначального времени смешения дисперсной и диспергированной фаз наблюдались скачки акустических импульсов, обусловленные процессом распределения частиц в пространстве акустической ячейки. Частицы распределялись в кювете путем перемешивания гетерогенной системы лопастной мешалкой. Эти скачки исчезали в течение 5–10 минут, когда при перемешивании возникает относительно равномерное распределение частиц в кювете и становится возможным измерение коэффициента поглощения УЗВ во взвесах $\alpha_{вз}$. Колебания значений коэффициентов поглощения $\alpha_{вз}$ связаны с флуктуацией числа частиц в прожекторном луче УЗВ, что характерно при измерениях во взаимопроницающих гетерогенных континуумах [18, 19]. Температура в экспериментальной кювете изменялась или поддерживалась постоянной с

Таблица 1.

Вещество	Размеры частиц R, мкм		
	минимальные	средние	максимальные
Крахмал	3	15	40
Желатин	30	100	200
Лактоза	9	30	90

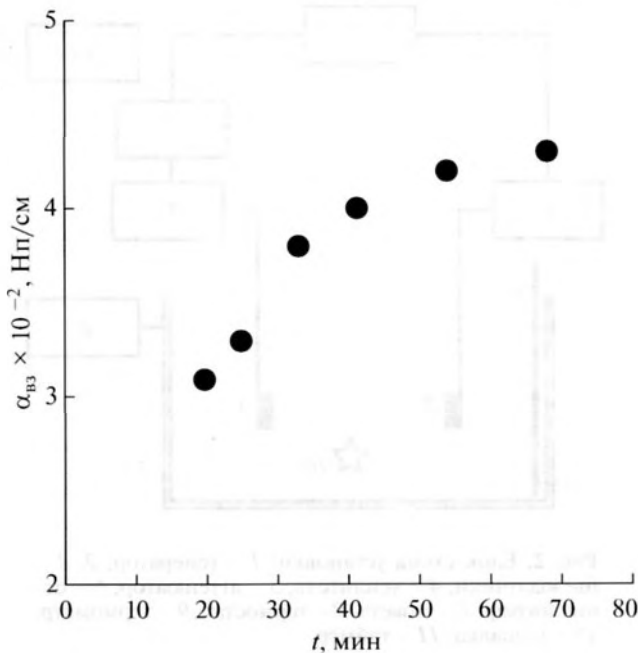


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения 3% взвеси частиц крахмала от времени.

помощью термостата. Точность измерения температуры $0,1^\circ\text{C}$. Максимальная скорость изменения температуры 1°C в минуту. Время каждого измерения фиксировалось таймером.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены результаты измерения коэффициента поглощения УЗВ во взвесах частиц крахмала, набухающих при нормальных условиях ($T = 20^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ атм}$). Концентрация частиц в воде 3%. Как видно из графика, коэффициент поглощения УЗВ увеличивается в течение 60 минут. Скорость возрастания коэффициента поглощения УЗВ, определяемая производной $\gamma = d\alpha_{\text{вз}}/dt$, в начальный интервал времени до 30 минут (γ_1) превышает скорость возрастания поглощения после 30 минут (γ_2). После 60 минут наступает стабилизация коэффициента поглощения ($\gamma_3 \rightarrow 0$). Соотношения между скоростями набухания ($\gamma_1 = 0,055 \times 10^{-2} \text{ Нп/см мин}$, $\gamma_2 = 0,025 \times 10^{-2} \text{ Нп/см мин}$, $\gamma_3 \rightarrow 0$) можно объяснить соответствующей динамикой процесса гидратации зерен крахмала. При взаимодействии частиц крахмала с водой в первоначальный период гидратация интенсивно увеличивает размер зерен крахмала. Затем интенсивность гидратации уменьшается, и через 60 минут наступает насыщение зерен крахмала молекулами воды [1].

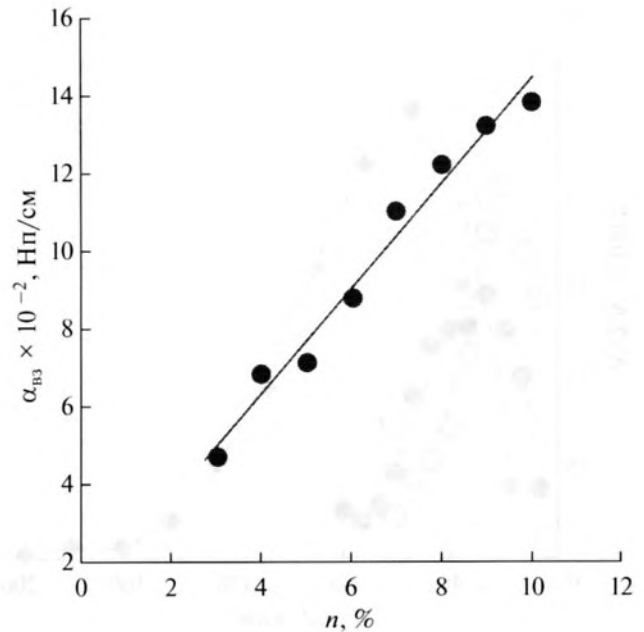


Рис. 4. Концентрационная зависимость дополнительного коэффициента поглощения $\Delta\alpha$ во взвеси набухших крахмальных частиц.

Эти опыты позволили разработать методику измерения концентрационной зависимости дополнительного коэффициента поглощения $\Delta\alpha$ во взвесах набухших крахмальных частиц: $\Delta\alpha = \alpha_{\text{вз}} - \alpha_0$. Соответствующая навеска крахмала вносилась в воду, выдерживалась 60 минут, затем проводилось измерение $\Delta\alpha$. Результаты измерения представлены на рис. 4. Из графика видно, что между $\Delta\alpha$ и концентрацией набухших крахмальных частиц в области 1–10% вес. наблюдается линейная зависимость. Дальнейшие измерения дополнительного коэффициента поглощения УЗВ во взвесах производились в 3% взвесах. Таким образом, для обсуждения полученных результатов можно привлекать теорию микронеоднородных сред [20–23].

Теория микронеоднородных сред объясняет уменьшение акустической энергии ультразвука в дисперсных системах возбуждением в дисперсной среде диспергированной фазой рассеянных, тепловых и вязких волн. Для коэффициента поглощения УЗВ, распространяющихся в дисперсных средах при малых концентрациях частиц (до 10%), и отсутствия взаимодействия между частицами получены выражения [16, 21–23]: $\alpha_{\text{вз}} = \alpha_0 + \Delta\alpha$, где $\Delta\alpha$ – дополнительное ослабление УЗВ, связанное с возбуждением вторичных волн на частицах – рассеянных α_s , тепловых α_T , вязких α_η волн:

$$\alpha_s = \frac{2}{3} \pi N k^4 R^6 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_2} \right)^2 + \left(\frac{\rho_2 - \rho_1}{2\rho_2 + \rho_1} \right)^2 \right], \quad (2)$$

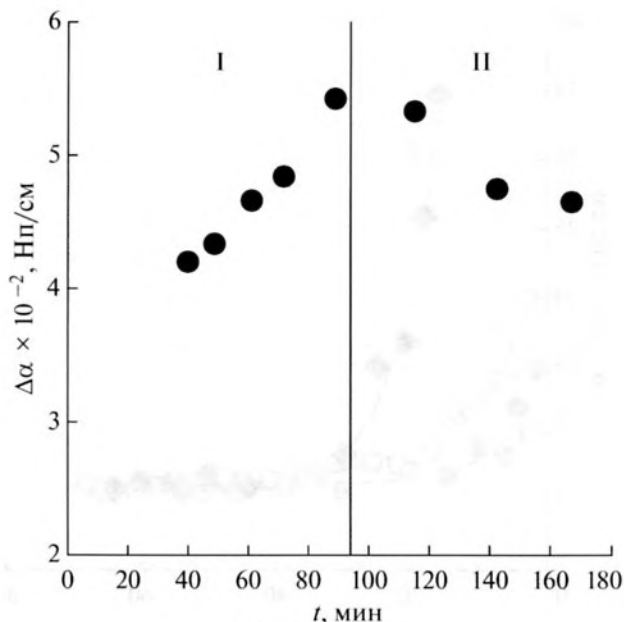


Рис. 5. Динамика изменения $\Delta\alpha$ во взвеси крахмальных частиц при нагревании взвеси от 20 до 30°C (область I) и охлаждении от 30 до 20°C (II).

$$\alpha_T = \frac{2}{9} \pi N \omega^2 R^5 c T \rho_1 (\rho_2)^2 \times \left(\frac{\epsilon_1}{\rho_1 C_{p1}} - \frac{\epsilon_2}{\rho_2 C_{p2}} \right)^2 \frac{1}{\chi_1} \left(\frac{1}{5} + \frac{\chi_2}{\chi_1} \right), \quad (3)$$

$$\alpha_\eta = \frac{4}{27} \pi N \omega^2 R^5 \frac{\rho_2}{c \eta} \left[\frac{\rho_2}{\rho_1} - 1 \right]^2. \quad (4)$$

где ρ_1, ρ_2 – плотности дисперсной и диспергированной фаз соответственно, η_1, η_2 – вязкости; β_1, β_2 – сжимаемости; ϵ_1, ϵ_2 – коэффициенты теплового расширения; χ_1, χ_2 – теплопроводности; C_{p1}, C_{p2} – теплоемкости при постоянном давлении; N, R – концентрация, размер частиц; ω – частота; T – температура; p – давление; c – скорость звука. Приведенные выражения позволяют сделать вывод, что динамика $\Delta\alpha$ зависит от динамики физических величин входящих в формулу – R, η, c, ρ, C_p .

На рис. 5 приведена зависимость $\Delta\alpha$ от времени при нагревании взвеси набухших частиц крахмала от 20 до 30°C в течение 100 минут и последующего охлаждения до первоначальной температуры в течение 100 минут. Видно, что $\Delta\alpha$ увеличивается с ростом температуры и обратимо уменьшается с понижением температуры. Таким образом, динамика $\Delta\alpha$ в этом температурном интервале обусловлена обратимыми температурными изменениями всех физических величин, определяющих $\Delta\alpha$. Обратимое $\Delta\alpha$ в этом температурном интервале указывает на то, что в дисперсной системе нет обменных процессов, нарушающих гетерогенную структуру.

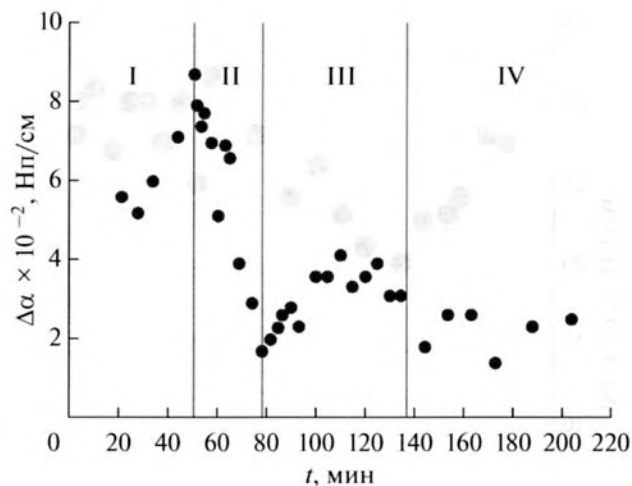


Рис. 6. Динамика изменения $\Delta\alpha$ во взвеси крахмальных частиц при нагревании взвеси от 20 до 55°C (область I), от 55 до 70°C (II), в области постоянной температуры 70°C (III) и при охлаждении от 70 до 40°C (IV).

ме нет обменных процессов, нарушающих гетерогенную структуру.

На рис. 6 приведена динамика $\Delta\alpha$ при нагревании взвеси крахмальных зерен в интервале температур от 20 до 70°C и последующем охлаждении до 40°C. Как видно, скорость изменения $\Delta\alpha$ возрастает при нагревании взвеси выше 40°C. При 55°C дополнительный коэффициент поглощения УЗВ достигает максимума, после чего уменьшается, достигая предмаксимального значения $\Delta\alpha$ со скоростью γ_4 , примерно на три порядка превышающей скорость изменения $\Delta\alpha$ при набухании: $\gamma_4 = d\alpha_{вз}/dt = 4 \times 10^{-2}$ Нп/см мин, при дальнейшем повышении температуры дополнительный коэффициент поглощения уменьшается со скоростью $\gamma_5 = d\alpha_{вз}/dt = 0.2 \times 10^{-2}$ Нп/см мин. В работах [1, 24, 25] доказано, что максимум в температурной зависимости теплоемкости C_p при 55°C в крахмальных зернах связан с процессом деструкции кристаллической части крахмальных зерен. Таким образом, максимум $\Delta\alpha$ УЗВ во взвесах крахмала при той же температуре 55°C обусловлен структурными перестройками в крахмальных частицах.

После разрушения кристаллической структуры крахмальных зерен переход полисахаридов в раствор уменьшает гетерогенность системы. Поглощение УЗВ заметно уменьшается за счет нивелирования $\Delta\alpha_s, \Delta\alpha_\eta, \Delta\alpha_T$. При достижении температуры 65–70°C в дисперсной системе образуются газовые пузырьки, которые создают новую гетерогенную структуру, увеличивают коэффициент поглощения УЗВ [26]. Со временем при понижении температуры число газовых пузырьков уменьшается. Дополнительный коэффициент

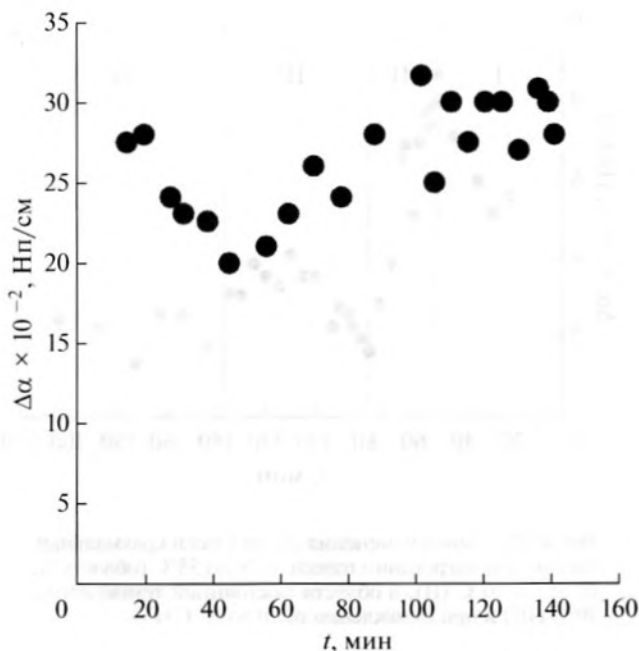


Рис. 7. Динамика изменения $\Delta\alpha$ во взвеси частиц желатина при температуре 25°C.

ент поглощения, пройдя через максимум, тоже уменьшается. Структура дисперсной системы приближается к гомогенной структуре раствора полисахаридов, в которой поглощение описывается известной формулой [27]:

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho c^3} \left[\left(\frac{4}{3}\eta + \eta_v \right) + \chi \left(\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_p} \right) \right], \quad (5)$$

где η — сдвиговая вязкость, η_v — объемная вязкость, C_v — теплоемкость при постоянном объеме.

На рис. 7 приведена динамика дополнительного коэффициента поглощения УЗВ во взвеси желатина при температуре 25°C. Такую зависимость $\Delta\alpha$ от времени можно объяснить динамикой растворения и набухания частиц желатина в воде. Первоначально процесс растворения доминирует над процессом набухания, но так как при этой температуре растворение желатина ограниченное, то через 50 минут роль процессов меняется. Процесс набухания становится доминирующим. Через 100 минут оба процесса уравниваются и $\Delta\alpha$ стремится к постоянной величине. Состояние взвеси стабилизируется (время наблюдения 3 часа).

На рис. 8 приведена динамика $\Delta\alpha$ во взвеси желатина при температурах 30, 35, 40°C. Такие зависимости $\Delta\alpha = f(t)$ объясняются тем, что при повышении температуры растворение желатина становится неограниченным, процесс растворения становится доминирующим и приводит к переходу гетерогенной структуры взвеси к гомогенной структуре раствора.

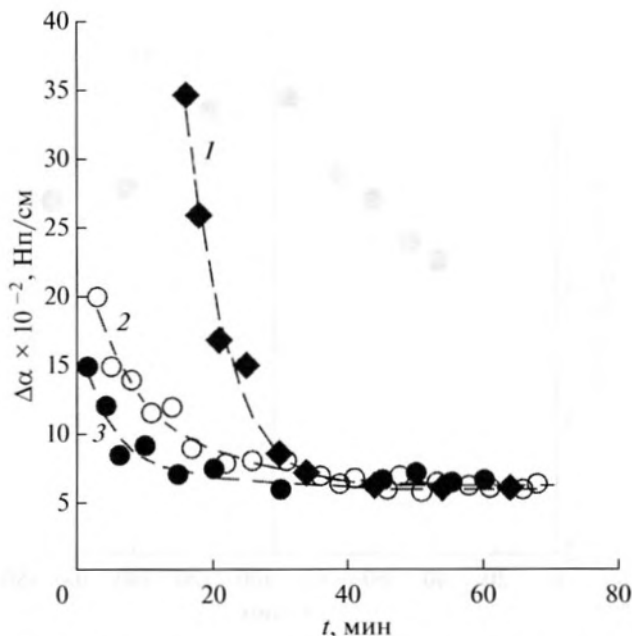


Рис. 8. Динамика изменения $\Delta\alpha$ во взвеси частиц желатина при температурах 30°C (кривая 1), 35°C (кривая 2), 40°C (кривая 3).

На рис. 9 приведены зависимости времени существования взвеси желатина от температуры дисперсной среды, определяемой по времени существования $\Delta\alpha > 0$.

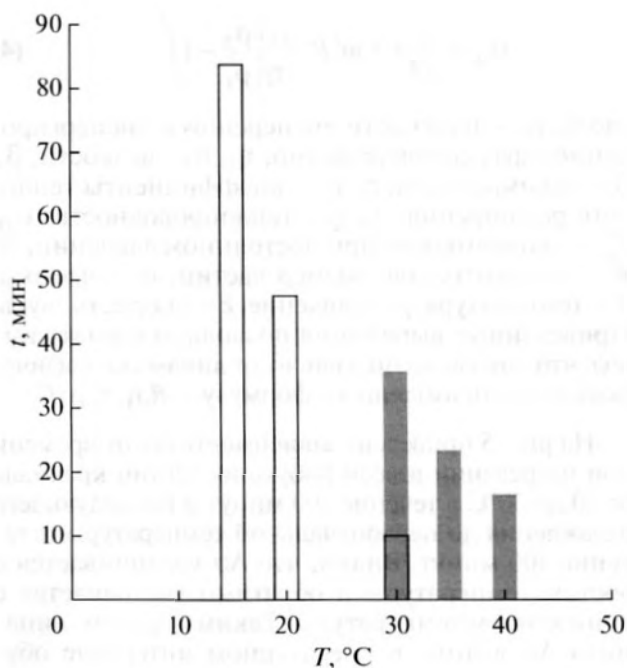


Рис. 9. Время существования взвеси желатина (сплошные диаграммы) и лактозы (незаштрихованные диаграммы) от температуры дисперсной среды.

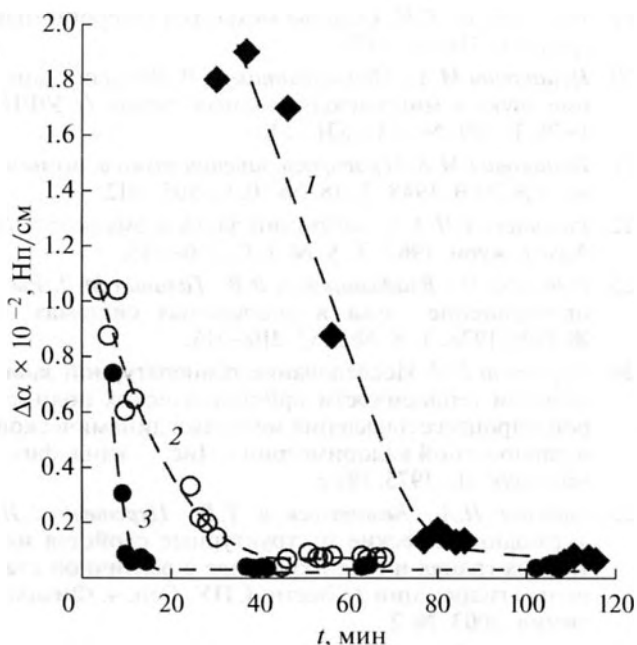


Рис. 10. Динамика изменения $\Delta\alpha$ во взвеси частиц лактозы при температурах 15°C (кривая 1), 20°C (кривая 2), 30°C (кривая 3).

На рис. 10 приведена зависимость $\Delta\alpha$ от времени во взвесьях частиц лактозы при температурах 15, 20, 30°C. Как видно, динамика $\Delta\alpha$ во взвесьях лактозы подобна динамике $\Delta\alpha$ взвесей желатина в области температур 30–40°C. Это не удивительно. Частицы лактозы в области температур 15–30°C и концентрации 3%, подобно частицам желатина, при температуре выше 30°C неограниченно растворяются в воде. Изменение гетерогенной структуры взвесей лактозы связано с механизмом растворения частиц в воде. Кинетика растворения зависит от температуры дисперсной среды. На рис. 9 дана зависимость “времени жизни” дисперсной системы частиц лактозы в воде от температуры дисперсной фазы. “Время жизни” взвеси лактозы, так же как и во взвесьях желатина, определяется временем, при котором дополнительный коэффициент поглощения УЗВ во взвесьях $\Delta\alpha > 0$.

ВЫВОДЫ

В работе впервые было измерено поглощение УЗВ при обменных процессах дисперсной и диспергированной фаз во взвесьях крахмала, желатина, лактозы.

Впервые было показано, что дополнительный коэффициент поглощения УЗВ несет в себе информацию о кинетике протекания обменных процессов в дисперсных системах.

Во взвесьях крахмала:

- о скорости набухания крахмальных частиц;
- о критической температуре деструкции кристаллической части крахмальных частиц;
- о скорости растворения амилозы и амилопектина в воде после деструкции кристаллической части крахмальных частиц;
- о появлении и исчезновении газовых пузырьков в растворе полисахаридов.

Во взвесьях желатина:

- о динамике двух процессов набухания и растворения;
- о температурных областях ограниченного и неограниченного растворения желатина в воде;
- о переходе гетерогенной структуры взвеси в гомогенную структуру раствора.

Во взвесьях лактозы:

- о зависимости скорости растворения частиц в воде от температуры дисперсной фазы;
- о времени перехода гетерогенной структуры взвеси в гомогенную структуру раствора в зависимости от температуры дисперсной среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев Н.Р. Основы производства нативных крахмалов. М.: Пищепромиздат, 2001. 281 с.
2. Whistler R.L., BeMiller J.N., Paschall E.F. Starch: Chemistry and Technology. NY: Academic Press, 1984. 718 p.
3. Vasanthan T., Bhatti R.S. Physicochemical properties of small- and large-granule starches of waxy, regular, and high-amylose barleys // Cereal Chem. 1996. V. 73. № 2. P. 199–207.
4. Кретович В.Л. Биохимия растений. М.: Высшая школа, 1986. 503 с.
5. Андреев Н.Р., Карпов В.Г. Структура, химический состав и технологические признаки основных видов крахмалосодержащего сырья // Хранение и переработка с.-х. сырья. 1999. № 7. С. 30–33.
6. Андреев Н.Р. Вовлечение новых видов крахмалосодержащего сырья для промышленной переработки на крахмал и крахмалопродукты / Тез. докл. III Межд. конф. “Пища. Экология. Человек”. М.: 1999. 99 с.
7. Toubal M., Nongaillard B., Radziszewski E., Boulenguer P., Langendorff V. Ultrasonic monitoring of sol-gel transition of natural hydrocolloids // J. food engineering. 2003. 58(1). P. 1–4.
8. Падохин В.А., Ганиев Р.Р., Кочкина Н.Е., Аникин Л.А. Влияние механической активации на набухание крахмала в водной среде // ДАН. 2006. Т. 409. № 6. С. 790–792.
9. Кольцова И.С., Хомутова А.С., Дейнега Л.А. Температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвуковых волн во взвесьях биочастиц // Научный журнал “Актуальные вопросы современной науки”. 2015. № 2. С. 13–19.

10. Лебедев-Степанов П.В., Рыбак С.А. Поглощение звука в коллоидном растворе взаимодействующих частиц // Акуст. журн. 2011. Т. 57. С. 786–791.
11. Буров В.А., Логинов С.В., Дмитриев К.В. Акустические свойства органических порошков как ультразвуковых контрастных агентов // Акуст. журн. 2011. Т. 57. С. 771–777.
12. Лебедев-Степанов П.В., Руденко О.В. О затухании звука в жидкости, содержащей взвешенные частицы микро- и нанометровых размеров // Акуст. журн. 2009. Т. 55. № 6. С. 706–711.
13. Кольцова И.С., Дятлова Е.Н., Майсун М. Экспериментальное исследование скорости ультразвуковых волн в дисперсных средах // Акуст. журн. 2002. Т. 48. № 1. С. 52–56.
14. Коваль В.Д. Производство желатина. М.: Пищепромиздат, 1951. 80 с.
15. Синельников Б.М., Храмов А.Г., Евдокимов И.А., Рябцева С.А., Серов А.В. Лактоза и ее производные. СПб.: Профессия, 2007. 768 с.
16. Кольцова И.С. Распространение ультразвуковых волн в гетерогенных средах. СПб: СПбГУ, 2007. 245 с.
17. Полухин В.М. Акустические свойства нанодисперсных магнитных жидкостей. М.: Физматлит, 2012. 384 с.
18. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987.
19. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
20. Исаакович М.А., Мандельштам Л.И. Распространение звука в микронеоднородных средах // УФН. 1979. Т. 129. № 3. С. 531–540.
21. Исаакович М.А. О распространении звука в эмульсиях // ЖЭТВ. 1948. Т. 18. № 10. С. 905–912.
22. Ратинская И.А. О затухании звука в эмульсиях // Акуст. журн. 1962. Т. 8. № 2. С. 210–215.
23. Рытов С.М., Владимирский В.В., Галанин М.Д. Распространение звука в дисперсных системах // ЖЭТВ. 1938. Т. 8. № 5. С. 210–215.
24. Церетели Г.И. Исследование температурной зависимости теплоемкости кристаллических полимеров в процессе плавления методами динамической и равновесной калориметрии / Дис. ... канд. физ.-мат.наук. Л., 1975. 182 с.
25. Грушина Н.А., Белопольская Т.В., Церетели Г.И. Термодинамические и структурные свойства нативных гранул и гелей крахмала с различной степенью гидратации // Вестн. СПУ. Сер. 4. Физика, химия. 2003. № 2.
26. Кольцова И.С., Крынский Л.О. Михайлов И.Г., Покровская И.Е. Ослабление ультразвуковых волн в маловязких жидкостях с газовыми пузырьками // Акуст. журн. 1979. Т. 25. № 5. С. 725–731.
27. Шутилов В.А. Основы физики ультразвука. Л.: ЛГУ, 1980. 280 с.