

И. Г. МИХАИЛОВ и Л. И. ТАРУТИНА

## ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В РАСТВОРАХ ЖЕЛАТИНЫ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 29 VI 1950)

Одним из авторов уже довольно давно было замечено, что поглощение ультразвуковых волн в водных растворах желатины мало отличается от поглощения в чистом растворителе, хотя вязкость растворов может достигать значительной величины. Известно также, что сжимаемость, а следовательно, и скорость звука в этих растворах незначительно изменяется по сравнению со скоростью звука в воде <sup>(1)</sup>. Эти факты указывают на весьма своеобразный характер распространения звука в структурированных веществах, представляющий интерес для исследования.

В настоящей работе приводятся количественные результаты измерения поглощения ультразвуковых волн в водных растворах желатины в зависимости от концентрации.

Измерение поглощения производилось методом, использующим явление дифракции света на ультразвуковой решетке. Дифракционные спектры  $\pm 1$ -го порядка фотографировались через ступенчатый ослабитель, и интенсивность их определялась обычным методом фотографической фотометрии. Фотометрирование производилось на визуальном микрофотометре МФ-2.

Полагая, как обычно, интенсивность дифракционных максимумов  $\pm 1$ -го порядка пропорциональной интенсивности ультразвука, коэффициент поглощения можно вычислить по формуле

$$I_1 = I_2 e^{-\alpha(x_2 - x_1)},$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — интенсивность ультразвука на расстояниях  $x_1$  и  $x_2$  от излучающего кварца,  $\alpha$  — амплитудный коэффициент поглощения.

Генератор, возбуждающий пьезо-кварцевую пластинку, был собран по трехточечной схеме на лампе ГКЭ-20. Накал лампы питался от аккумулятора. Анодное напряжение подавалось от выпрямителя с напряжением 700 в. Пьезо-кварцевая пластинка включалась в индуктивно связанный резонансный контур. В работе применялись изоэластические пьезо-кварцевые пластинки размером  $1,45 \times 1,85$  см.

Исследуемые растворы желатины помещались в стеклянную кювету с плоскопараллельными стенками с размером дна  $3,0 \times 3,0$  см и высотой 10 см. Пьезо-кварцевая пластинка прижималась ко дну кюветы на масляном контакте. Во избежание влияния отраженных волн в раствор сверху погружался на небольшую глубину поглотитель из губчатой резины. Исследования производились с обыкновенной пищевой желатиной.

При всех измерениях соблюдалась однозначность в приготовлении растворов. Навеска желатины набухала в течение 2 час. в дистил-

лированной воде при комнатной температуре. Затем желатина нагревалась в водяной бане при температуре  $70^{\circ}$  до полного растворения. Остывший до  $25-30^{\circ}$  раствор выливался в кювету, которая затем охлаждалась проточной водой, приблизительно до  $10^{\circ}$ . После застуднения охлаждение прекращалось. Измерения производились после того, как раствор принимал комнатную температуру ( $18-20^{\circ}$ ). Для каждой концентрации производилось по 10 измерений, из которых бралось среднее значение. Для каждой серии измерений приготавливались свежие растворы. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

c, %	$\nu = 8,25 \text{ Мгц}$		$\nu = 10,39 \text{ Мгц}$	
	$\alpha, \text{ см}^{-1}$	$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{ см}^{-1}$	$\alpha/\nu^2 \cdot 10^{17}$
0	—	—	$0,030 \pm 0,002$	$28 \pm 2$
1,5	—	—	$0,048 \pm 0,003$	$45 \pm 3$
3,0	$0,052 \pm 0,006$	$77 \pm 8$	$0,082 \pm 0,003$	$76 \pm 3$
5,0	$0,060 \pm 0,007$	$88 \pm 10$	$0,093 \pm 0,012$	$86 \pm 11$
7,0	—	—	$0,090 \pm 0,010$	$84 \pm 9$

На рис. 1 графически изображена зависимость величины  $\alpha/\nu^2 \cdot 10^{-17}$  от концентрации раствора при частотах 8,2 Мгц (1) и 10,4 Мгц (2).

Из приведенных данных видно, что при увеличении концентрации коэффициент поглощения вначале растет, а затем, начиная с концентрации  $\sim 4^{\circ}/_{\text{о}}$ , достигает постоянной величины.

Сопоставление данных, полученных при частотах 8,25 и 10,39 Мгц (для двух концентраций), показывает, что в этом диапазоне частот,

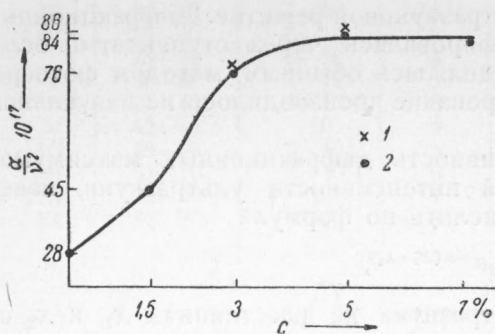


Рис. 1

в согласии с гидродинамической теорией, достаточно хорошо соблюдается квадратичная зависимость коэффициента поглощения от частоты. Что касается влияния вязкости, то в случае растворов желатины линейная зависимость коэффициента поглощения от вязкости, повидимому, соблюдается только при очень малых концентрациях, когда еще нет структурообразования. В случае относительно больших концентраций расхождение между измеренными коэффициентами поглощения и вычисленными по формуле Стокса (т. е. без учета объемной вязкости) достигает огромной величины. Такое сопоставление было сделано до  $1,5^{\circ}/_{\text{о}}$  раствора желатины.

Вязкость этого раствора, измеренная нами методом падающего шарика, оказалась равной приблизительно  $10^3$  пуаз. Скорость звука, которая входит в формулу Стокса, можно вычислить легко, измеряя на полученных снимках расстояние между дифракционными максимумами. В  $1,5^{\circ}/_{\text{о}}$  растворе при  $18^{\circ}$  скорость звука равна 1480 м/см.

Для приведенных значений вязкости и скорости звука (полагая  $\rho \cong 1$ ) вычисленный для частоты 10,39 мгц коэффициент поглощения оказывается равным  $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ , найденное же в опыте значение его равно лишь  $0,048 \text{ см}^{-1}$ . Вычисленное значение  $\alpha\Lambda = 12$ , что означает,

что в обычной ньютоновской жидкости, обладающей вязкостью 1,5% раствора желатины, звук не мог бы распространяться.

По вопросу о природе этого интересного явления можно пока высказать только некоторые предположения.

В чистой воде поглощение ультразвуковых волн зависит, как известно, главным образом от объемной вязкости, величина которой определяется перегруппировкой молекул, происходящей во время сжатий и разрежений в звуковой волне <sup>(2)</sup>.

Из наших опытных данных следует, что при растворении желатины начинает быстро увеличиваться роль обычной сдвиговой вязкости и при некоторой очень малой концентрации измеренное значение  $\alpha$  должно быть равно его стоксовскому значению. В самом деле,  $\alpha_{\text{стокс}}$  для чистой воды при частоте 10 мгц равен  $\sim 0,008 \text{ см}^{-1}$  <sup>(7)</sup>, стоксовское же значение коэффициента поглощения 1,5% раствора желатины равно  $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ . С другой стороны, экспериментальное значение  $\alpha$  для воды есть  $0,030 \text{ см}^{-1}$  и соответственно для 1,5% раствора  $\alpha = 0,048 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, обе эти кривые  $\alpha_{\text{стокс}} = f(c)$  и  $\alpha_{\text{эксп}} = f(c)$  должны пересекаться при некоторой очень небольшой концентрации. При более высоких концентрациях вычисленное по формуле Стокса значение  $\alpha$  очень быстро возрастает по сравнению с измеренным экспериментально. Отсюда можно сделать вывод, что при этих концентрациях «статическая» вязкость, измеряемая обычными вискозиметрическими методами, не проявляется в процессе распространения ультразвуковой волны. Это явление легко понять, если вспомнить, что аномально высокая «статическая» вязкость лиофильных коллоидов объясняется тем, что значительная часть растворителя связана с мицеллами лиофила в комплексы значительного объема. Растворитель в подобных комплексах неподвижен относительно мицеллы и при вискозиметрических измерениях перемещается вместе с нею как одно целое. В звуковом поле эти комплексы, вообще говоря, также будут перемещаться. Этот процесс имеет, конечно, релаксационный характер.

Вследствие большого размера комплексов время релаксации этого процесса должно быть достаточно велико. Поэтому связанные с этим процессом релаксационные явления могут отчетливо наблюдаться только при низких частотах.

В подтверждение этого заключения можно привести работу П. И. Зубова, Э. П. Журкиной и В. А. Каргина <sup>(3)</sup>, исследовавших релаксационные свойства расплавленных студней желатины с помощью низкочастотного прибора А. П. Александрова и Ю. К. Лазуркина <sup>(4)</sup>. Они обнаруживали, что при достаточно высоких температурах, когда имеется свобода перемещения мицелл относительно друг друга, наблюдается заметная зависимость деформации студня от частоты.

При ультразвуковых частотах следует ожидать проявления других релаксационных процессов, обладающих достаточно малыми временами релаксации. Такими процессами могут быть, например, изменение формы молекул или мицелл и поворот отдельных атомных групп молекул («бахромы» мицелл). Подобные процессы, возможно, и являются причиной возрастания коэффициента поглощения при увеличении концентрации.

При достаточно высокой концентрации характер поглощения меняется и величина его перестает зависеть от концентрации. Этот переход можно связать с образованием прочной структуры, которая, как известно, представляет собой пространственную сетку, образованную молекулами желатины, связанными локальными связями. Этот процесс сопровождается захватом или иммобилизацией всего растворителя. Такие студни приобретают свойства упругого твердого тела. Они имеют, например, вполне заметный модуль сдвига, вследствие чего в студнях могут распространяться поперечные волны <sup>(5)</sup>.

Связывание молекулярных цепей должно привести к выпадению некоторых релаксационных процессов как с большими, так и с малыми временами релаксации \*.

Можно предполагать, что поглощение ультразвуковых волн в данном случае связано с деформацией или ориентацией относительно коротких частей молекулярной цепи, ограниченных узлами пространственной сетки \*\*.

Из того факта, что при концентрациях 3 и 5% сохраняется квадратичная зависимость коэффициента поглощения от частоты, можно сделать заключение, что в исследованной области частот  $\omega\tau < 1$ , т. е. время релаксации указанных процессов достаточно мало. С другой стороны, относительное количество воды в студне при этих концентрациях очень велико.

Оба эти условия могут дать объяснение независимости коэффициента поглощения от концентрации желатины в студне, а также малому отличию величины коэффициента по отношению к его значению для чистого растворителя.

Более подробные сведения о механизме поглощения ультразвуковых волн в растворах желатины можно получить исследуя эти растворы в возможно более широком диапазоне частот.

Поступило  
23 VI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Пасынский, Коллоид. журн., 8, 1—2, 53 (1946). <sup>2</sup> L. Hall, Phys. Rev., 73, 175 (1948). <sup>3</sup> П. Зубов, Э. Журкина и В. Каргин, Коллоид. журн., 9, 2, 109 (1947). <sup>4</sup> А. Александров и Ю. Лазуркин, ЖТФ, 9, 14, 1241 (1939). <sup>5</sup> J. D. Ferry, Rev. Sci. Instr., 12, 2, 79 (1941). <sup>6</sup> Г. Бартнев, ЖТФ, 20, 4, 461 (1950). <sup>7</sup> Н. Г. Михайлов, Распространение ультразвуковых волн в жидкостях, 1949, стр. 73.

\* В частности, это должно привести к выпадению процессов, связанных с взаимным перемещением молекул. Это подтверждается наблюдениями И. И. Зубова и его соавторов, не обнаружившими зависимости деформации студня от частоты при низких температурах.

\*\* Заметим здесь, что недавно Г. М. Бартнев (<sup>6</sup>), основываясь на подобном ориентационном механизме цепных молекул каучука в механическом силовом поле, построил теорию упругих свойств резины, удовлетворительно согласующуюся с опытом. Им же было подчеркнуто, что подобные соображения можно распространить и на структурированные жидкости.