

УДК 532.133, 53.023, 547.21

## К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРНОЙ И БАРИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ *n*-АЛКАНОВ

А.Е. Жирнов, Г.М. Луковкин, М.С. Аржаков, С.А. Аржаков

*(кафедра высокомолекулярных соединений; e-mail: jy@vms.chem.msu.ru)*

Рассмотрена зависимость коэффициента динамической вязкости *n*-алканов от давления и температуры. На основании литературных данных построены однопараметрические корреляции для изобар. Выявлена линейная корреляция между температурами кипения, плавления и обнаруженным параметром барической зависимости вязкости для гомологического ряда алканов.

**Ключевые слова:** вязкость, изотерма, изобара, *n*-алканы.

Природа температурной зависимости вязкости жидкостей и ее взаимосвязь со свойствами среды остается одной из наиболее важных проблем современной физики конденсированных сред [1]. Исследование транспортных свойств жидкостей важно при добыче полезных ископаемых, при их транспортировке, на химических производствах и при оптимизации конструкций и режимов работы тепловых двигателей, работающих на жидких топливных системах. Реологические свойства среды часто влияют на кинетику химических реакций и состав образующихся продуктов. Механические свойства аморфных полимерных тел также напрямую связаны с их вязкостной составляющей, а в некоторых случаях, например при переработке пластмасс методом экструзии, знание о температурной зависимости вязкости имеет первостепенное значение.

К настоящему времени известно [1] несколько теоретических и предложено огромное количество эмпирических моделей температурной зависимости вязкости. Однако ни одна из них не позволила к настоящему времени дать концептуально всеобъемлющее описание механизма реализации вязкости и ее температурной зависимости.

Ранее нами было обнаружено, что механические характеристики полимерных стекол (модуль упругости и предел вынужденной эластичности) зависят от разности между температурой деформации и их температурой стеклования «универсальным» образом [2]. «Универсальность» означает, что функциональная зависимость этих механических параметров от температуры не содержит никаких других параметров, зависящих от химической природы вещества, кроме его температуры стеклования. В связи с этим представляет интерес проверка подобного рода «уни-

версальности» температурных зависимостей физико-механических характеристик вещества в иных агрегатных и физических состояниях, в первую очередь динамической вязкости жидкостей.

Следует отметить, что один из первых случаев подобной «универсализации» температурных зависимостей был описан в начале прошлого века: молярный коэффициент поверхностного натяжения жидкости также «универсальным» образом зависит от разности температуры эксперимента и критической температуры жидкости [3, 4].

В этом контексте необходимо упомянуть и закон соответственных состояний, согласно которому при использовании приведения давления, объема и температуры к значениям в критической точке безразмерное уравнение Ван-дер-Ваальса состояния газа оказывается универсальным вне зависимости от его химической природы.

Ранее нами была проведена универсализация температурной зависимости параметра приведения

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}$$

температурно-временной суперпозиции вязкоупругих свойств полимеров и других стеклющихся жидкостей [5]. Для описания температурной зависимости этого параметра с успехом используется уравнение Вильямса–Ландела–Ферри, которое также формулируется в терминах разности между текущей температурой и температурой сравнения:

$$\lg a_T = \frac{-c_1(T - T_g)}{c_2 + (T - T_g)}, \quad (1)$$

где  $T_g$  – температура стеклования полимера, а  $c_1$  и  $c_2$  – параметры вещества, причем первый мало за-

висит от природы вещества. Универсальность параметра  $c_1$  позволила перенормировать температурную шкалу к приведенной температуре

$$\tau = \frac{T - T_g}{c_2}$$

и получить уравнение (1) в виде:

$$\lg a_T = -c_1 \frac{\tau}{1 + \tau}.$$

Очевидно, что в шкале приведенной температуры  $\tau$  зависимость  $a_T(\tau)$  является универсальной и содержит всего один параметр, общий для стеклующихся сред. В то же время использование в качестве параметра приведения  $c_2$  несколько снижало ценность этой работы, поскольку для определения этого неуниверсального и плохо предсказуемого параметра требуется знать как минимум одно экспериментальное значение параметра  $a_T$  при температуре, отличающейся от температуры стеклования. Тем не менее с точностью до параметра  $c_1$  зависимость фактора приведения  $a_T$  от относительной температуры может рассматриваться как универсальная.

В настоящей работе предложенный подход был реализован применительно к температурной зависимости вязкости низкомолекулярных кристаллизующихся жидкостей на примере гомологического ряда алканов.

Литературные данные по температурно-барической зависимости вязкости были представлены в виде набора температурных зависимостей при фиксированном давлении, при значениях давления от нормального до соответствующего критической точке [1]. Для подобного рода индивидуальных изобар была построена трехпараметрическая корреляция вида

$$\lg \eta = a - b \lg(T + c). \quad (2)$$

Высокое качество корреляции проиллюстрировано на рис. 1 на примере бутана при давлении 10 атм. В результате расчета корреляции для каждого индивидуального вещества были получены барические зависимости  $a(p)$ ,  $b(p)$  и  $c(p)$  (рис. 2). Видно, что для бутана эти зависимости имеют схожий характер. Аналогичное явление наблюдалось и для других веществ выбранного ряда. В связи с этим мы решили построить зависимость  $b/a$  от  $p$ . Оказалось (рис. 3), что она имеет характер, близкий к константе. Найдя среднее значение этой величины ( $\beta$ ), мы зафиксировали его и построили двухпараметрическую ( $a_1$ ,  $c_1$ ) корреляцию следующего вида:

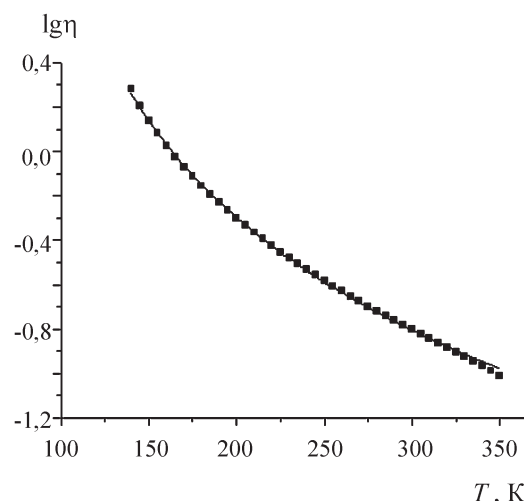


Рис. 1. Обработка изобары вязкости для бутана при давлении 10 атм,  $a = 3,90696 \pm 0,08821$ ,  $b = 2,00155 \pm 0,03422$ ,  $c = -73,8702 \pm 2,21595$  К, параметр качества корреляции хи-квадрат равен 0,00005, модель (1)

$$\lg \eta = a_1 (1 - \beta \lg(T + c_1)), \quad (3)$$

где параметр  $\beta$  зафиксирован (составляет для бутана 0,51896). Качество корреляции проиллюстрировано на рис. 4. Барические зависимости полученных параметров корреляции  $a_1(p)$  и  $c_1(p)$  представлены на рис. 5. Фиксирование  $\beta$  привело к тому, что в использованной двухпараметрической корреляции зависимость  $a_1$  от давления приобрела характер, близкий к постоянной, и это наблюдалось для всех веществ избранного ряда. В связи с этим средняя величина  $a_1$  была зафиксирована как  $\alpha$ , а корреляция была построена в однопараметрическом виде, единственным параметром являлся  $c_2(p)$  (рис. 6):

$$\lg \eta = \alpha(1 - \beta \lg(T + c_2)).$$

Барическая зависимость параметра  $c_2(p)$  (рис. 7) была аппроксимирована линейной зависимостью с достаточно хорошей точностью.

Таким образом, для каждого вещества из гомологического ряда алканов было найдено два параметра изобар ( $\alpha$  и  $\beta$ ), не зависящих от давления, и один параметр, линейно зависящий от давления

$$c_2(p) = c_0 - dp.$$

Полученные результаты приведены в таблице. Таким образом, нами были получены удовлетворительные аппроксимации для изобар, причем сдвиг температурной координаты в виде

$$\tau = T + c_2(p)$$

приводил к слиянию всех изобар в одну обобщенную кривую (рис. 8).

**Параметры аппроксимации изобар вязкости и температуры фазовых превращений исследованных веществ**

Вещество	$n$	$T_b$ , К	$T_m$ , К	$d$ , К/атм	$c_0$ , К	$c_2(p = 1 \text{ атм})$ , К	$\alpha$	$\beta$
Метан	1	112	90,5	0,061	-16,1	-16,161	3,38134	0,632704
Этан	2	184,552	90,2	0,037	-51,1	-51,137	2,72005	0,605718
Пропан	3	231	85	0,029	-67,6	-67,629	3,27201	0,549144
Бутан	4	272,66	134,85	0,046	-78,3	-78,346	3,68123	0,518957
Пентан	5	309	143	0,057	-111,2	-111,257	2,84474	0,54067
Гексан	6	341,86	177,7	0,093	-118,7	-118,793	3,67055	0,507444
Гептан	7	371,53	182,54	0,078	-132,7	-132,778	3,78606	0,499408
Октан	8	398,77	216,355	0,083	-150,9	-150,983	3,6157	0,498164
Нонан	9	424	220	0,067	-182,4	-182,467	2,9979	0,513753
Декан	10	447,27	243,327	0,101	-165,8	-165,901	3,98294	0,479444
Додекан	12	490	263	0,086	-182,7	-182,786	4,21214	0,469152

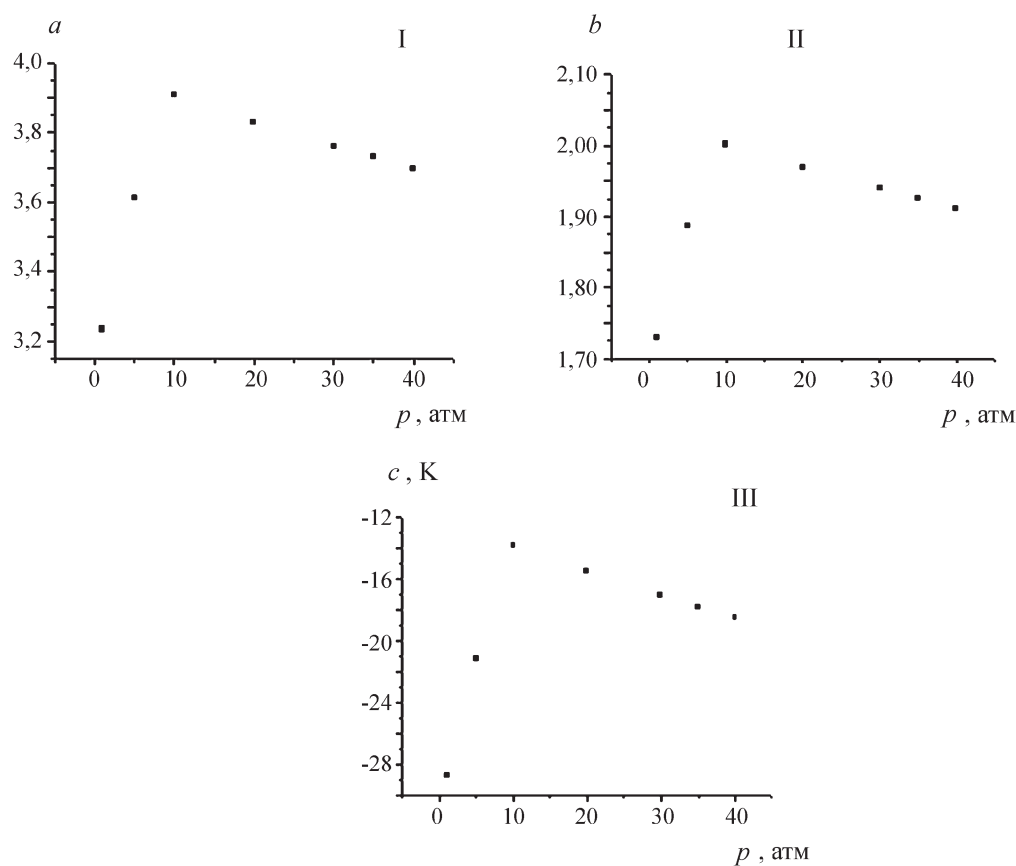


Рис. 2. Барические зависимости параметров корреляции для бутана:  
 I –  $a(p)$ , II –  $b(p)$  и III –  $c(p)$

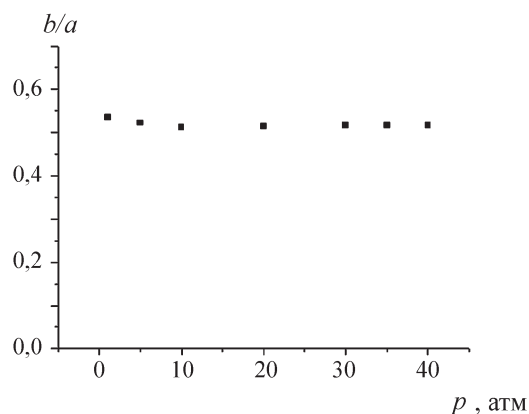


Рис. 3. Зависимость параметра аппроксимации  $b/a$  от давления  $p$  для бутана

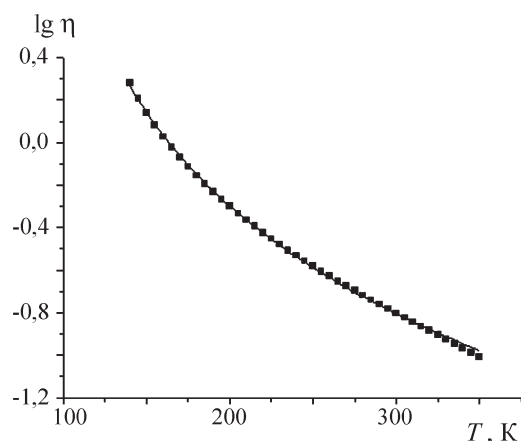


Рис. 4. Обработка изобары вязкости для бутана при давлении 10 атм,  $a_1 = 3,70839 \pm 0,00843$ ,  $\beta = 0,51896$ ,  $c_1 = -78,85353 \pm 0,1926$ , параметр качества корреляции хи-квадрат равен 0,00005, двухпараметрическая модель (3)

Мы задались вопросом, связана ли величина этого сдвига с температурами фазовых превращений веществ, их температурами кипения и плавления. Для этого мы построили соответствующие зависимости при давлении 1 атм (рис. 9). Оказалось, что указанный параметр сдвига находится в хорошей линейной корреляции с температурой кипения (рис. 9, *a*). В меньшей степени, хотя тоже довольно хорошо, он коррелирует с температурой плавления вещества (рис. 9, *б*). Интересно отметить, что зависимость температуры плавления от давления, по крайней мере для метана и этана, также линейна, причем наклоны и свободные члены этой зависимости имеют тот же порядок, что и в зависимости  $c_2(p)$ .

Возникает вопрос о физическом смысле использованной формы аппроксимации. Для решения этого вопроса мы построили зависимость баронезависимых параметров  $\alpha$  и  $\beta$  от числа атомов углерода

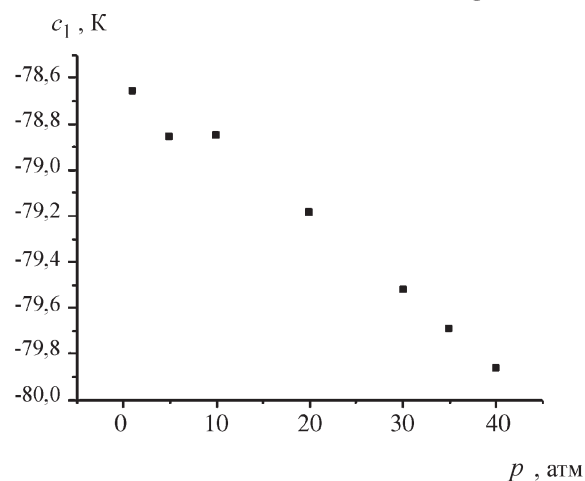
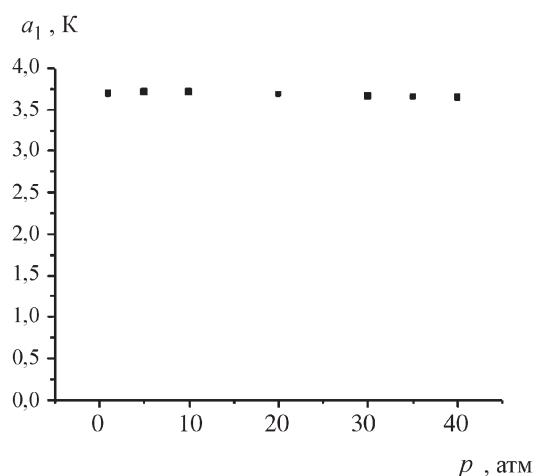


Рис. 5. Барические зависимости параметров  $a_1(p)$  и  $c_1(p)$  для бутана, определенных по аппроксимации (3)

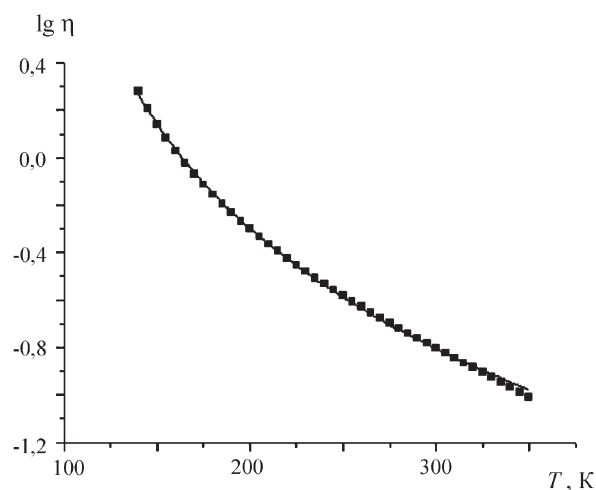


Рис. 6. Обработка изобары вязкости для бутана при давлении 10 атм ( $\alpha = 3,68123$ ,  $\beta = 0,51896$ ,  $c_2 = -78,5391 \pm 0,18749$  К, параметр качества корреляции хи-квадрат равен 0,00006, модель (3) в однопараметрическом виде

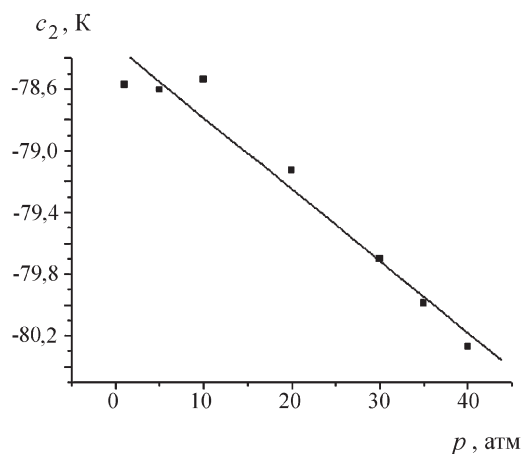


Рис. 7. Зависимость параметра  $c_2$  от давления для бутана.  
Построена линейная аппроксимация  
 $c_2 = -78,32039 - 0,04649p$ ,  $R = -0,97949$

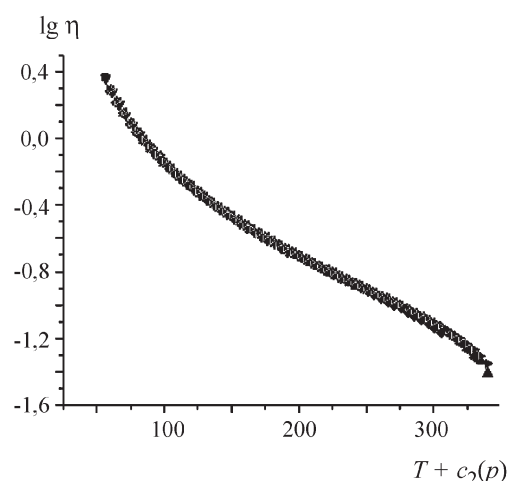


Рис. 8. Изобары вязкости для бутана, сдвинутые по шкале температур на величину обнаруженного параметра  $c_2$

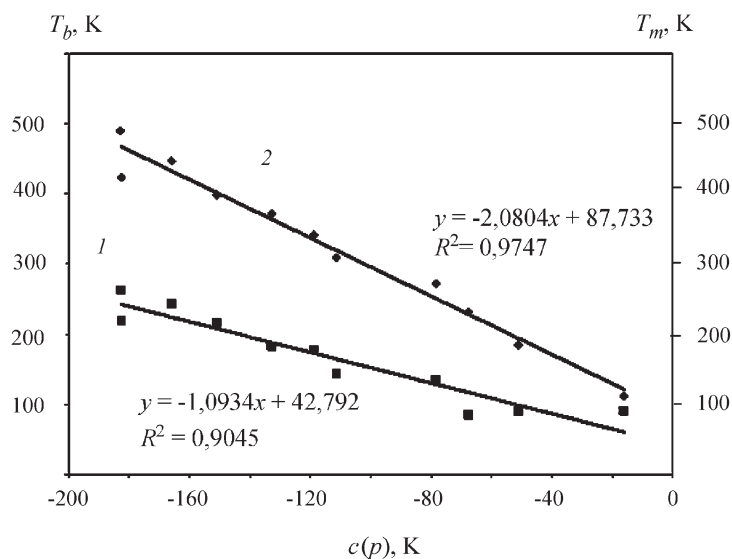


Рис. 9. Корреляция величины температурного сдвига  $c_2(p)$  с температурой плавления  $T_m$  (1) и кипения  $T_b$  (2) вещества при давлении  $p = 1$  атм

в алкане (рис. 10). Видно, что параметр  $\alpha$  довольно сильно и незакономерно изменяется от одного члена гомологического ряда к другому, причем наблюдается тенденция к росту. Вероятнее всего, этот параметр характеризует некоторую «стартовую» величину вязкости  $\eta_0$ , соответствующую единичному значению приведенной температуры. Параметр  $\beta$ , напротив, мало зависит от молекулярной массы алкана. Его среднее значение оказалось равным 0,53. В преобразованном выражении (3)

$$\eta = \eta_0 \tau^{-\gamma}.$$

именно величиной  $\beta$  определяется значение показателя степени  $\gamma$ , оно является также практически постоянным в исследованном ряду алканов и составляет 1,8 ( $\gamma = 1,8$ ).

Предельные значения линейно зависящего от давления параметра

$$c_0 = \lim_{p \rightarrow 0} c_2(p)$$

обнаруживают линейную корреляцию с молекулярной массой алкана. Наклон  $c_2(p)$  мало коррелирует с молекулярной массой вещества.

Таким образом, на примере гомологического ряда алканов нами были изучены закономерности температурно-барической зависимости вязкости и получена их обобщенная форма.

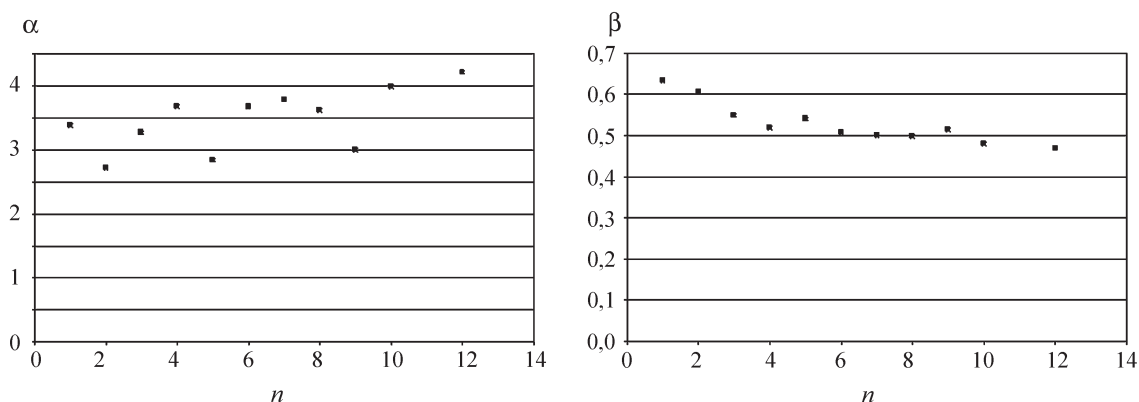


Рис. 10 Зависимость баронезависимых параметров корреляции (3) от числа углеродных атомов в молекуле алкана

Статья написана при частичной поддержке ФЦП Кадры, Соглашение № 14.В37.21.2039.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Viswanath D.S., Ghosh T.K., Prasad D.H.L., Dutt N.V.K., Rani K.Y.* Liquids Viscosity: Theory, Estimation, Experiment, and Data. N.Y., 2010.
2. *Lukovkin G.M., Arzhakov M.S., Arzhakov S.A.* //Dokl. Phys. Chem. 2002. **384**. N 4–6. P. 131.
3. *Palit S.R.* //Nature. 1956. **177**. N 4521. P. 1180.
4. *Adam N.K.* The Physics and Chemistry of Surfaces, 3rd ed. Oxford, 1941.
5. *Lukovkin G.M., Arzhakov M.S., Arzhakov S.A.* //Dokl. Phys. Chem. 2003. **391**. N 4–6. P. 191.

Поступила в редакцию 06.12.12

### ON THE TEMPERATURE AND PRESSURE DEPENDENCE OF THE DYNAMIC VISCOSITY OF *n*-ALKANES

A.E. Zhirnov, G.M. Lukovkin, M.S. Arzhakov, S.A. Arzhakov

Dynamic viscosity coefficient isotherms and isobars of *n*-alkanes were regarded. One parameter equations for isobars were developed. Linear correlation between the parameter, boiling and melting temperature was found for *n*-alkane homologues.

**Key words:** *viscosity, isotherm, isobar, n-alkanes.*

**Сведения об авторах:** *Жирнов Артем Евгеньевич* – ст. науч. сотр. кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, канд. хим. наук (ju@vms.chem.msu.ru); *Луковкин Геннадий Максимович* – вед. науч. сотр. кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, докт. хим. наук (gen1009@yandex.ru); *Аржаков Максим Сергеевич* – профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, докт. хим. наук (arzhakov@genebee.msu.ru); *Аржаков Сергей Алексеевич* – глав. науч. сотр. кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, докт. хим. наук (arzhakov@genebee.msu.ru).