

Г. Б. РАВИЧ

**ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ЖИРНЫХ КИСЛОТ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И СТЕПЕНИ  
ИХ НЕПРЕДЕЛЬНОСТИ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 23 IX 1938)

В настоящей работе ставилось целью получить универсальное уравнение для высших жирных кислот с 18 углеродными атомами, в котором абсолютная вязкость  $\eta$  выражалась бы в виде функции от температуры  $t$  и иодного числа, определенного по методу Гюбля,  $J$ ;

$$\eta = F(J, t).$$

При этом очевидно необходимо было разрешить две проблемы: во-первых, выразить в математической форме влияние двойных связей в молекуле, характеризующихся иодным числом, на вязкость жирных кислот при изотермических условиях; во-вторых, найти выражение, характеризующее влияние температуры на вязкость жирных кислот при данном иодном числе  $J$ .

Значения вязкости в сантипуазах  $\eta$  и иодных чисел  $J$  найдены нами экспериментально. Методика описана в наших предыдущих работах <sup>(1)</sup>. Препараты использовались фирмы Kahlbaum Schering. Наши данные в сопоставлении с данными некоторых исследователей приведены в табл. 1.

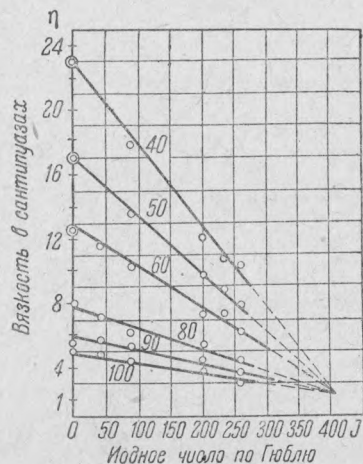
На основе воспроизводимости результатов, а также хорошей сходимости с данными других исследователей возможно полагать приведенные экспериментальные значения достаточно надежными.

При разрешении указанных вопросов мы руководствовались следующими соображениями. Как видно из фигуры, в координатной системе  $\eta - J$  (вязкость в сп.-иодные числа) изотермы вязкости для высших жирных кислот с различными иодными числами представляют собой прямые, причём вязкость систематически падает с увеличением степени непредельности, выраженной иодным числом. Наоборот, с каждым разрывом двойной связи с присоединением двух атомов водорода (что соответствует переходу от менее насыщенной к более насыщенной кислоте) вязкость систематически повышается. Несомненную связь увеличения вязкости со структурой кислот возможно проследить также рентгенографически, сопоставляя диаметр колец дебайегрэм со значением иодных чисел <sup>(2)</sup>.

На основе изложенного возможно предложить для случая изотермического (почти для всех изотерм) уравнение:

$$\eta_t = \eta_t^c - K_t \cdot J. \quad (1)$$

Здесь  $K_t$  — температурный коэффициент изотерм,  $\eta_t^c$  — вязкость стеариновой кислоты с иодным числом  $J=0$  при температуре  $t$  (в обычном или переохлажденном состоянии, причем точки, выделенные на фигуре двойными кружками, получены экстраполяцией изотерм до пересечения ординаты, отвечающей вязкости стеариновой кислоты).



Из уравнения (1) видно, что необходимо разрешить вопросы о температурной зависимости вязкости стеариновой кислоты  $|\eta_t^c|$ , а также найти уравнение, характеризующее изменение с температурой углового коэффициента изотерм; исходя из трактовки рассматриваемых объектов, как ассоциированных жидкостей, меняющих степень ассоциации с температурой, мы использовали экспоненциальное уравнение Фульчера-Таммана (6)

$$\eta_t^c = \eta_0 \cdot 10^{\frac{c}{t-t_0}}. \quad (2)$$

Здесь  $\eta$ ,  $c$  и  $t_0$  — некоторые постоянные, характеризующие данную жидкость.

Уравнение (3) аналогичного типа

$$K_t = K_0 \cdot 10^{\frac{c'}{t-t'_0}} \quad (3)$$

было использовано для нахождения значений  $K_t$  при различных температурах.

Решая уравнение (1) совместно с уравнениями (2) и (3), получаем уравнение (4) следующего вида:

$$\eta_t = \eta_0 \cdot 10^{\frac{c}{t-t_0}} - K_0 \cdot 10^{\frac{c'}{t-t'_0}}. \quad (4)$$

Ниже приведены табл. 2 и 3, характеризующие точность предлагаемого уравнения, а также значения входящих в формулу постоянных, вычисленные по трем значениям вязкости и углового коэффициента при трех температурах. (Метод вычисления постоянных изложен в ряде работ.)

В табл. 3 в графах 1 приведены экспериментальные значения вязкости, в графах 2 — вычисленные по предлагаемому уравнению (4).

Таблица 1

Вязкость высших жирных кислот  $C_{18}$  с различным иодным числом (в сантипуазах)

Название жирной кислоты $C_{18}$	Иодное число по Гюблю	Температура в °C										
		20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
Линоленовая	256.6	18.0	13.0	10.3	7.9	6.3	5.2	4.4	3.7	3.0	2.6	—
Смесь линоленовой и линоленовой	232.6	—	14.2	10.9	8.8	7.2	6.1	—	—	—	—	—
Линолевая	200.1	23.4	16.6	12.3	9.8	7.5	6.4	5.2	4.3	3.6	3.0	—
Олеиновая	89.7	39.1	25.6 <sup>(3)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Смесь олеиновой и стеариновой	42.9	—	—	18.0	13.6	10.3	8.0	6.3	5.2	4.3	3.4	2.8
Стеариновая	0	—	—	—	—	11.7	9.4	7.1	5.6	4.7	—	—
							9.39 <sup>(5)</sup>	8.30	5.66	4.88	4.18	3.37
							11.6 <sup>(4)</sup>	7.95 <sup>(4)</sup>	5.63 <sup>(5)</sup>	5.12 <sup>(4)</sup>		3.37 <sup>(4)</sup>

Значения вязкости олеиновой и стеариновой кислоты приведены в данной таблице с ссылками на литературу, откуда они приведены.

Таблица 2  
Значения постоянных предлагаемого уравнения

$\lg \eta_0$	$C$	$t_0$	$\lg K_0$	$c'$	$t'_0$
2,13	750	-192	10,59	4063.5	-460

Таблица 3

Совпадаемость экспериментальных и вычисленных значений вязкости в сантипуазах

Название жирной кислоты $C_{18}$	Температура в °C													
	30		40		50		60		90		100		200	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Линоленовая	13.0	12.7	10.3	9.6	7.8	7.8	6.3	6.4	3.7	3.6	3.0	3.2	—	—
Линолевая	16.6	16.9	12.3	12.5	9.8	9.8	7.5	7.8	4.3	4.3	3.6	3.6	—	—
Олеиновая	25.1	25.3	18.0	18.2	13.6	13.8	10.3	10.6	5.2	5.3	4.3	4.4	—	—
Стеариновая	—	—	—	—	—	—	—	—	5.7	6.1	4.9	5.0	1.1 <sup>(4)</sup>	1.1

Поступило  
23 IX 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. Б. Равич, Коллоидный ж., II, в. 9—10, 757 (1936); Коллоидный ж., III, в. 3, 257 (1937); Acta Physico-chim. U.R.S.S., 2, 205 (1937). <sup>3</sup> Bulkley, Land-Börnst. Phys.-chem. Tab., 168, 1 (1935). <sup>4</sup> Bingham u. Fornwald, L. Börnst. Phys.-chem. Tab. II, Erg. 4, 105 (1931); <sup>5</sup> Dunstan, Thole, Benson, L. Börnst. Phys.-chem. Tab. I (1923). <sup>6</sup> G. Fulcher, J. Amer. Ger. Soc., 8, 339 (1925); G. Tammann u. W. Hesse, ZS. anorg. Chem., 756 224 (1926) <sup>7</sup> Б. Дерягин и М. Кусаков, Нефт. хоз., XXVI, 12 (1934). <sup>8</sup> Г. Б. Равич, Сборник научно-исследовательских работ ВАПП им. Сталина, 186 (1937).