

УДК 541.123; 544.344.2; 536.41; 539.2

Ханчич Е.Ю.¹, Железный В.П.², Мотовой И.В.², Турбуркат К.Ф.²

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, г. Одесса

²Одесская национальная академия пищевых технологий, г. Одесса

E-mail: khanchich.e@gmail.com

Влияние добавок фуллерена C₆₀ на плотность о-ксилола

Представлены результаты экспериментального исследования плотности растворов о-ксилол/ фуллерен C₆₀ в интервале концентраций 0-0,55 масс.% в температур 283-343 К. Для измерения плотности был применен пикнометрический метод с расширенной неопределенностью 0,07%. Получены концентрационные и температурные зависимости значений плотности растворов о-ксилол/ фуллерен C₆₀. Показано, что температурные зависимости плотности образуют семейство практически эквидистантных прямых линий. В то же время концентрационные зависимости плотности обнаруживают особенность, которая указывает на вероятные структурные преобразования в базовой жидкости при добавлении небольшого количества фуллерена C₆₀. Показано, что концентрационные зависимости плотности имеют минимум в окрестности концентрации фуллерена 0,05 масс.% во всем исследованном диапазоне температур. Кроме того, указанные зависимости содержат две области с различным характером изменения плотности. Интерес представляет феномен уменьшения плотности при небольших добавках фуллерена C₆₀ в о-ксилол. В работе предложено использовать для прогнозирования плотности растворов о-ксилол/ фуллерен C₆₀ в широком интервале параметров состояния модель расширенного скейлинга с универсальной для неассоциированных веществ кроссоверной функцией. В рамках указанной модели проведены расчеты псевдокритических параметров растворов о-ксилол/ фуллерен C₆₀. Рассчитанные по предложенным уравнениям зависимости значений плотности растворов о-ксилол/ фуллерен C₆₀ согласуются с экспериментальными данными в пределах расширенной неопределенности. Рассчитаны значения избыточного мольного объема растворов о-ксилол/ фуллерен C₆₀.

Ключевые слова: о-ксилол, фуллерен C₆₀, раствор, нанофлюид, плотность, концентрация, температура

Введение. Термодинамические системы, состоящие из базовой жидкости с примесями наночастиц, а иногда и поверхностно-активных веществ, принято называть нанофлюидами. Этот класс технических жидкостей в последние годы все активнее исследуется в связи с перспективностью их внедрения для создания новых рабочих тел энергетических установок и теплоносителей [1-5].

В последние годы опубликовано много работ [1-8], в которых изучается влияние примесей наночастиц на теплофизические свойства некоторых технических жидкостей, интенсивность теплообмена при вынужденной конвекции, процессы кипения и конденсации. В большинстве опубликованных работ указывается, что примеси наночастиц способствуют увеличению теплопроводности, повышению давления насыщенных паров, уменьшению поверхностного натяжения и теплоемкости.

Несмотря на большое количество опубликованных работ, посвященных экспериментальным исследованиям влияния наночастиц на теплофизические свойства базовых жидкостей, до сих пор остаются недостаточно разработанными термодинамические модели прогнозирования свойств нанофлюидов [3, 5]. По мнению ряда авторов [3, 9-13], сложившаяся ситуация связана с отсутствием корректного учета структурных изменений в базовых жидкостях при добавлении в них наночастиц. Причем речь идет не только о формировании поверхностной фазы вокруг наночастиц, как в коллоидном растворе, но также и о структурных изменениях в самой базовой жидкости

Большую практическую значимость и научный интерес представляют исследования растворов фуллеренов в ароматических углеводородах [14, 15]. В этих растворах вокруг молекул фуллеренов отсутствует поверхностный слой молекул базовой жидкости. В работе [16] автор предполагает наличие двух оболочек вокруг молекул фуллерена – сначала «разрыхленной» лиофобной, затем лиофильной (плотного слоя растворителя). Вместе с тем, фуллерены в этих растворах обладают возможностью образования кластеров [15], проявляют необычные оптические, теплофизические свойства [9-13]. К необычным свойствам растворов фуллеренов в ароматических углеводородах следует также отнести сложную температурную зависимость растворимости фуллеренов в некоторых растворителях, нелинейный характер изменения ряда теплофизических свойств от концентрации при небольших примесях фуллеренов [9-15].

Эти и некоторые другие особенности поведения фуллеренов в растворах объясняются предсказанным недавно теоретически и обнаруженным экспериментально явлением образования в растворе структурных аномалий [9-15]. Поэтому очевидно, что для полной реализации всех возможностей существующих методов получения, разделения и очистки фуллеренов с использованием ароматических углеводородов необходимо не только глубокое понимание особенностей их поведения в растворах, но и знание теплофизических свойств этих растворов. Следует отметить, что в растворе молекула фуллерена C_{60} занимает промежуточное положение между наночастицей и крупной молекулой. Молекулы C_{60} в растворе могут находиться в виде кластеров [15], поэтому систему оксилон/ C_{60} можно рассматривать как нанофлюид.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были рассмотрены нанофлюиды оксилон/ C_{60} . Для приготовления нанофлюидов был использован фуллерен C_{60} (CAS# 99685-96-8) чистотой 99.54% (Китай, Suzhou Dade Carbon Nanotechnology Co., DCNC60201504001) и оксилон (CAS# 95-47-6) чистотой 99.76% (Украина, ТУ 38.101254-72).

Целью настоящего исследования является получение данных о влиянии фуллерена C_{60} на плотность оксилон в диапазоне концентраций фуллерена 0-0,55 масс. % при температурах 283-343 К.

Образцы растворов оксилон/ C_{60} готовили методом взвешивания с последующей ультразвуковой гомогенизацией. На рис. 1 представлены фотографии компонентов и образца нанофлюида оксилон/ C_{60} .

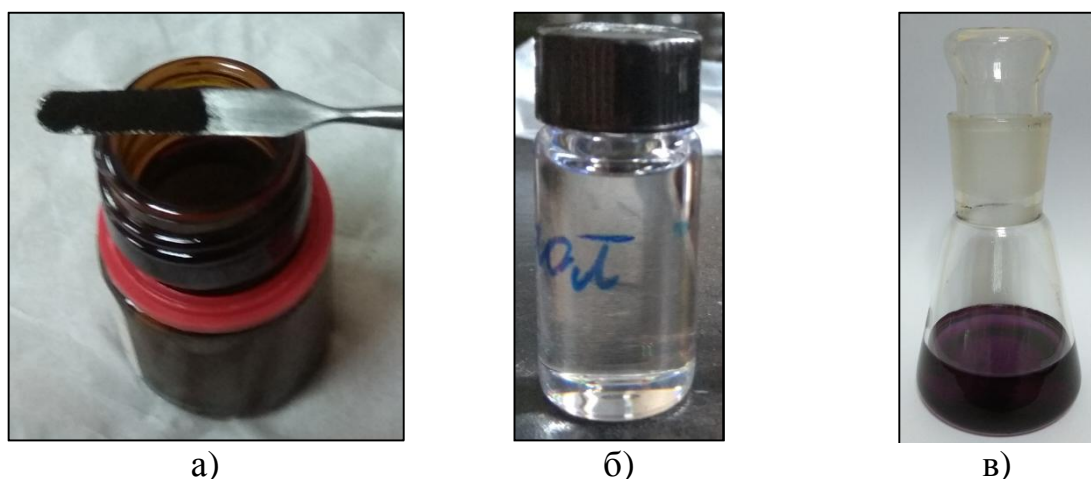


Рис. 1. Фотографии компонентов и образца нанофлюида: а) фуллерен C_{60} ; б) о-ксилол; в) образец нанофлюида с концентрацией фуллерена C_{60} 0.55 масс.%.

Эксперимент. Плотность растворов о-ксилол/ C_{60} исследовалась пикнометрическим методом. Схема экспериментальной установки для измерения плотности растворов представлена на рис. 2. Выбор данного метода измерения плотности обусловлен его высокой точностью, которая определяется небольшим значением неопределенности измерения массы нанофлюида в пикнометре с использованием электронных аналитических весов AND GR-300 ($\Delta m = 0,0005$ г) и возможностью выполнения корректной калибровки объема пикнометра. Калибровка пикнометра 2 (рис. 2) производилась с использованием справочных данных о плотности воды RefProp. Выполненный анализ показывает, что расширенная неопределенность калибровки объема пикнометра не превышала $31 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$ (0.012%). Расширенная неопределенность измерения плотности нанофлюидов о-ксилол/ C_{60} – 0.07 %, концентрации – 0.02%.

Результаты и обсуждение. Полученные экспериментальные данные о плотности нанофлюидов о-ксилол/ C_{60} приведены на рис. 3.

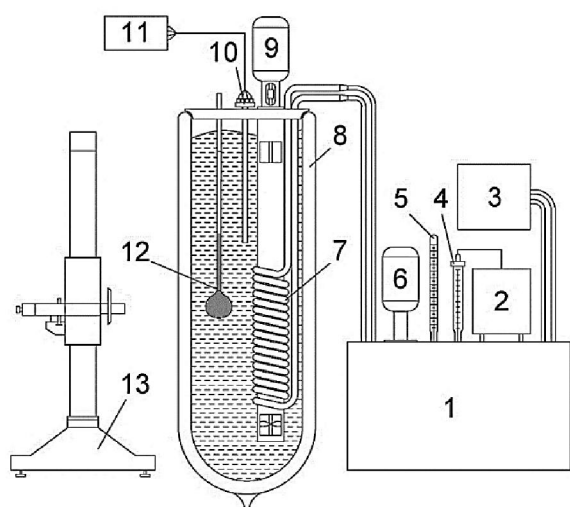


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования плотности нанофлюидов: 1 – жидкостной термостат U10, 2 – система регулирования температуры, 3 – холодильная машина, 4 – контактный термометр, 5 – лабораторный термометр, 6 – насос-мешалка, 7 – теплообменник, 8 – стеклянный сосуд Дьюара с термостатирующей жидкостью, 9 – мешалка, 10 – платиновый термометр сопротивления WKA TR10-A, 11 – цифровой мультиметр Picotest M3510A, 12 – пикнометр, 13 – катетометр

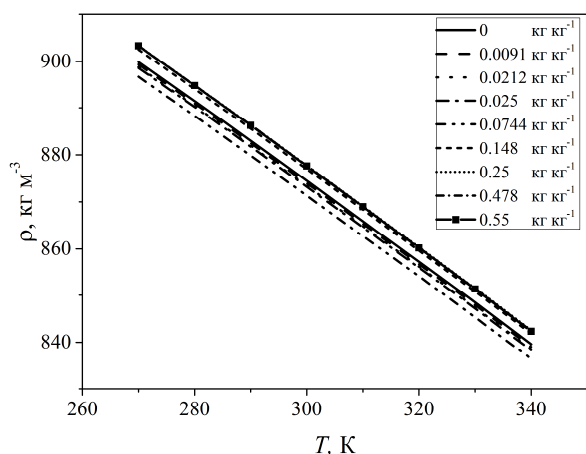


Рис. 3. Температурная зависимость плотности растворов о-ксилол/фуллерен C₆₀

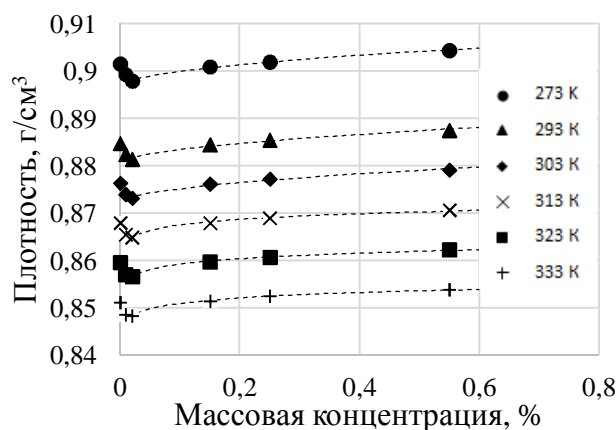


Рис. 4. Концентрационная зависимость плотности растворов о-ксилол/фуллерен C₆₀

Приведенные на рис. 3. зависимости представляют собой семейство практически эквидистантных линий. Полученные данные были аппроксимированы прямыми линиями. На рис. 4. представлены концентрационные зависимости плотности исследуемых образцов на изотермах. На рис. 4. видно наличие минимума плотности в области очень низких концентраций (около 0.05 масс.%), который разделяет концентрационную зависимость на две различные области, на первой из которых (интервал концентраций C₆₀ 0-0.05 масс.%) плотность базовой жидкости уменьшается. Этот результат хорошо согласуется с ограниченными данными о плотности раствора о-ксилол/C₆₀, полученными при температуре 22°C в работе [17]. Аналогичный феномен известен и для некоторых других растворов фуллеренов в ароматических углеводородах [12]. Авторы также отмечали, что растворение фуллеренов в ароматических растворителях, как правило, сопровождалось выделением тепла и уменьшением энтропии [18]. Этот эффект указывает на структурные преобразования в жидкой фазе объектов исследования, не связанные с формированием слоя сорбированных на поверхности частиц молекул растворителя.

Обработка экспериментальных данных в рамках модели расширенного скейлинга. Аппроксимация полученных экспериментальных данных была проведена с использованием уравнений расширенного скейлинга предложенных в работах [19-20].

Полученные экспериментальные данные о плотности растворов о-ксилол/C₆₀ были аппроксимированы малокоэффициентными степенными зависимостями

$$\Delta\rho = \rho_0 \cdot t^{\beta \cdot F(t)}, \tag{1}$$

$$\ln\omega' = B \cdot \Theta^{\beta \cdot F_1(\Theta)}, \tag{2}$$

где $\Delta\rho$ – разность плотностей на линии кипения и конденсации $\rho' - \rho''$; ρ_0, B – критические амплитуды, характеризующие индивидуальные свойства веществ; $t = 1 - T/T_C$ – приведенная температура; T – абсолютная температура, К; $\omega = \rho/\rho_C$ – приведенная плотность; $\Theta = \ln(T_C/T)$ – логарифм приведенной тем-

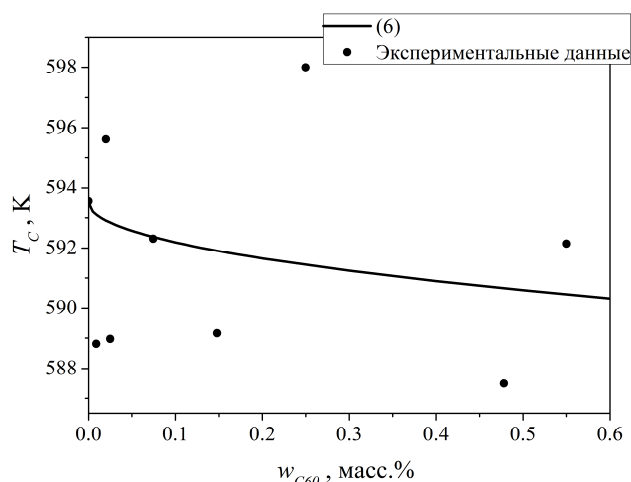


Рис. 5. Зависимость псевдокритической температуры растворов о-ксилол/ C_{60} от концентрации C_{60}

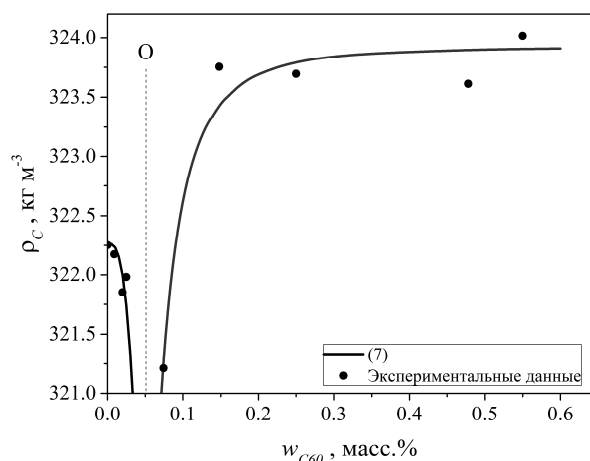


Рис.6. Зависимость псевдокритической плотности растворов о-ксилол/ C_{60} от концентрации C_{60}

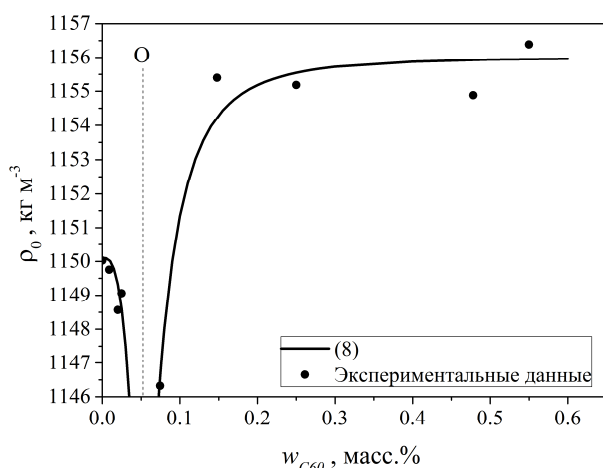


Рис. 7. Концентрационная зависимость псевдокритической амплитуды ρ_0

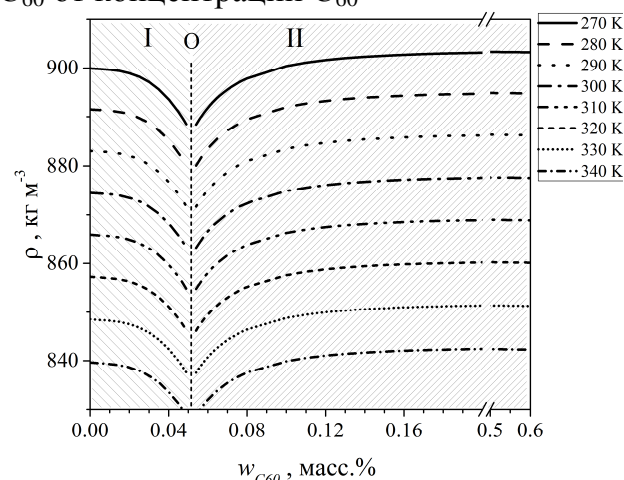


Рис. 8. Рассчитанная из (2) концентрационная зависимость плотности растворов о-ксилол/ C_{60}

пературы; β – критический показатель степени; $F(t)$, $F_1(\Theta)$ – универсальные для неассоциированных веществ кроссоверные функции, значения которых могут быть рассчитаны по уравнениям [20-21]:

$$F(t) = 1 - 1,2278 \cdot \frac{t^2}{\ln t} + 1,3282 \cdot \frac{t^3}{\ln t}; \quad (3)$$

$$F_1(\Theta) = 1 - 1,113 \cdot \Theta^{0,4} / \ln \Theta. \quad (4)$$

Предложенные в работах [20-21] корреляции (1) – (4) обладают высокими экстраполяционными возможностями и позволяют описывать плотность на всей линии кипения, включая окрестность критической точки. При наличии ограниченной экспериментальной информации о плотности на линии кипения, с использованием указанных корреляций (1), (2), могут быть рассчитаны псевдокритические параметры изученных растворов. Концентрационные зависимости псевдокритических температуры и плотности растворов о-ксилол/ C_{60} представлены на рис. 5 и 6.

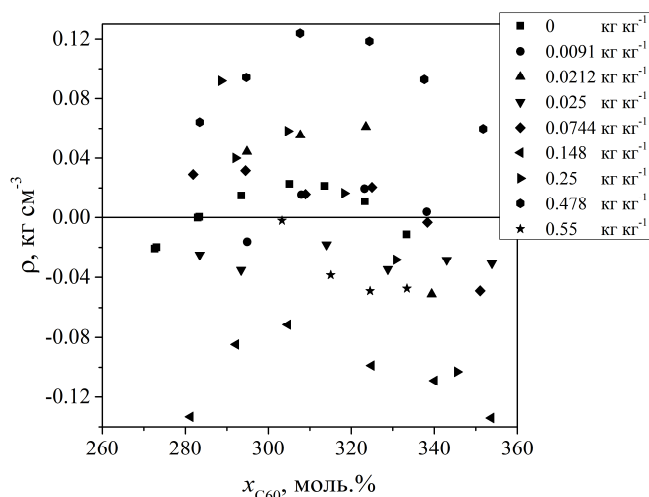


Рис. 9. Отклонения экспериментальных данных от уравнения (2)

Анализируя приведенную на рис. 6 и 7 информацию можно констатировать, что наиболее значительные изменения двух псевдокритических параметров наблюдаются вблизи концентрации 0.05 масс.%, где происходят значительные изменения плотности, а, следовательно, и структуры растворов оксилोल/ C_{60} .

Отклонения полученных экспериментальных данных от уравнения (2) приведены на рис. 9.

Структурные изменения в растворах ароматических углеводородах с фуллеренами находят свое отражение в концентрационных зависимостях плотности. Наиболее исчерпывающее объяснение этого явления приведено в работах Гинзбурга и соавторов [9-10, 12, 17]. В этих работах автор сформулировал гипотезу о появлении в жидкой фазе ароматических углеводородов областей с нулевой плотностью при растворении в них фуллеренов. По мнению автора физическим обоснованием этой модели является, во-первых, формирование столбчатых или ленточных надмолекулярных структур, образованных молекулами растворителя вблизи молекул фуллерена. Во-вторых, о наличие физического вакуума, не только во внутреннем объеме молекул фуллерена, но также и в областях, образующихся вне фуллеренов при их растворении в однокольцевых ароматических растворителях.

Дополнительно в работе были рассчитаны относительные отклонения плотности растворов о-ксилол/ C_{60} относительно чистого о-ксилола

$$\Delta\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{нф}} - \rho_{\text{о-ксил}}}{\rho_{\text{о-ксил}}} \cdot 100, \quad (8)$$

где $\rho_{\text{нф}}$ – плотность нанофлюида, г/см³; $\rho_{\text{о-ксил}}$ – плотность о-ксилола, г/см³.

Результаты расчета приведены на рис. 10.

Термодинамические свойства реальных растворов принято характеризовать избыточными термодинамическими функциями (функциями смешения), которые представляют собой разность между свойствами для данного раствора и идеального. Характер изменения избыточных термодинамических функций позволяет анализировать изменения межмолекулярного взаимодействия в

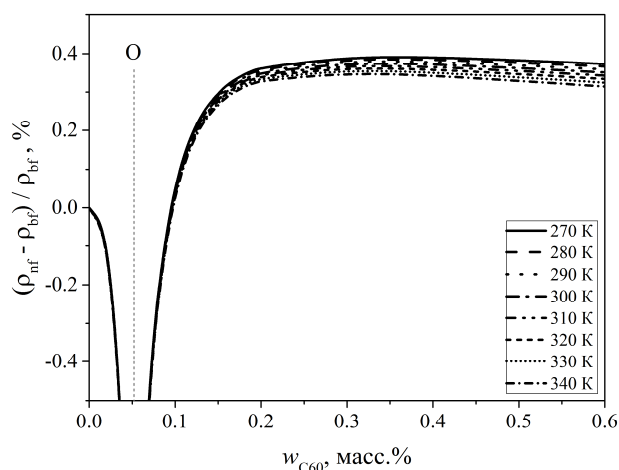


Рис. 10. Концентрационная зависимость относительной разницы плотности нанофлюида (о-ксилол/ C_{60}) и плотности чистого о-ксилола

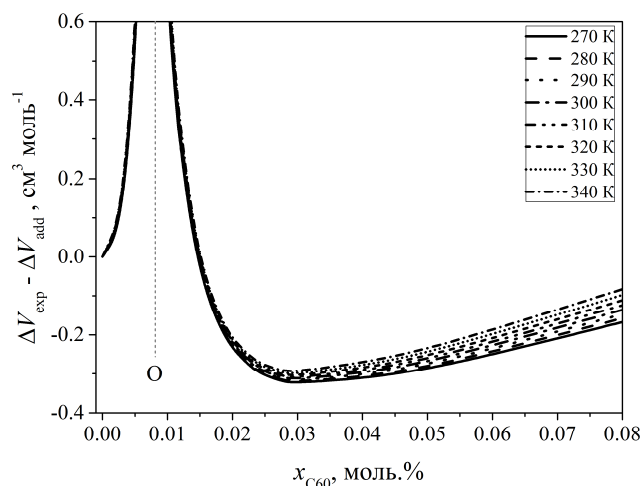


Рис. 11. Концентрационная зависимость избыточного мольного объема нанофлюида о-ксилол/ C_{60}

растворе. Таким образом, величины избыточного мольного объема являются источником информации о структурных изменениях в растворах о-ксилол/ C_{60} .

С учетом изложенного рассмотрим концентрационную зависимость избыточного мольного объема

$$V_{add} = V_{bf} \cdot (1 - x_{C60}) + V_{C60} \cdot x_{C60};$$

$$\Delta V = V_{exp} - V_{add}, \quad (11)$$

где V_{add} , V_{bf} , V_{C60} , V_{exp} – мольный объем, рассчитанный по правилу аддитивности, базовой жидкости (о-ксилол), фуллерена C_{60} и экспериментальный, соответственно, $\text{см}^3/\text{моль}$; ΔV – избыточный мольный объем, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Концентрационная зависимость избыточного мольного объема для растворов о-ксилол/ C_{60} приведены на рис. 11.

Выводы.

Выполнено экспериментальное исследование плотности растворов о-ксилол/ фуллерен C_{60} в интервале концентраций 0-55 масс.% в широком диапазоне температур 283-343 К. Показано наличие участка уменьшения плотности при добавлении небольшого количества (до 0.05 масс.%) фуллерена, а также различный характер изменения плотности от концентрации на двух ветках кривой $\rho = f(x)$. Выполнено прогнозирование плотности растворов о-ксилол/фуллерен C_{60} с использованием модели расширенного скейлинга.

Литература:

1. *Das S. K., Choi S. U., Yu W., Pradeep T.* Nanofluids: science and technology. – John Wiley & Sons, 2007. – 485 p.
2. *Saidur R., Leong K. Y., Mohammad H. A.* A review on applications and challenges of nanofluids // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. – Vol. 15. – P. 1646–1668.

3. Перспективы применения нанотехнологий в холодильной технике. Часть 1. Теплофизические свойства нанофлюидов: монография // В.П. Железный, Ю.В. Семенюк, О. Я. Хлиева, Н.Н. Лукьянов, А.Г. Никулин, А.С. Никулина // под ред. В.П. Железного. – Одесса: Феникс, 2019. – 313с.
4. *Muhammad Usman Sajid, Hafiz Muhammad Ali*. Recent advances in application of nanofluids in heat transfer devices: A critical review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – Vol. 103. – P. 556-592.
5. *Efstathios E. (Stathis) Michaelides*. Nanofluidics: Thermodynamic and Transport Properties. – Switzerland: Springer International Publishing, 2014 – 335 p.
6. *Gupta M., Singh V., Kumar R., Said Z.* A review on thermophysical properties of nanofluids and heat transfer applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 74. – P. 638–670.
7. *Angayarkanni S. A., Philip J.* Review on thermal properties of nanofluids: recent developments // *Advances in colloid and interface science* – 2015. – Vol. 225. – P. 146–176.
8. *Shahrul I. M., Mahbubul I. M., Khaleduzzaman S. S., Saidur R., Sabri M. F. M.* A comparative review on the specific heat of nanofluids for energy perspective // *Renewable and sustainable energy reviews*. – 2014. – Vol. 38. – P. 88–98.
9. *Ginzburg B. M., Tuichiev Sh., Rashidov D., Sodikov F. H., Tabarov S. H., Shepelevskii A. A.* Step-Wise Concentration Influence of Fullerenes C₆₀ and C₇₀ on the Various Parameters of Condensed Systems // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2015 – Volume 54. – Issue 5. – P. 533-543.
10. *Ginzburg B. M., Tuichiev Sh., Tabarov S. H.* Formation of Zero Density Regions During the Dissolving of C₆₀ and C₇₀ // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2013 – Vol. 52. – P. 773–787.
11. *Mekalova, N.V.* Fullerenes in solutions (in Russian): Ph. D. thesis (incomplete due to death of the author). State University of Ufa, Ufa. – 2001. – P. 107.
12. *Ginzburg, B.M., Tuichiev, Sh., Tabarov S.H.* Concentration-dependent variations in the density of C₆₀ fullerene solutions in aromatic solvents // *Technical Physics Letters*. 2007 – Volume 33. – P. 639-640.
13. *Mchedlov-Petrosyan N.O.* Fullerenes in liquid media: an unsettling intrusion into the solution chemistry // *Chemical Review*. – 2013 – Vol. 113, № 7. – P. 5149–5193.
14. *Елецкий А.В.* Фуллерены в растворах // *Теплофизика высоких температур*. 1996 – Т.34, №2. – С. 308-323.
15. *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* Фуллерены в растворах // *Успехи физических наук*. – 1998. – Т.168, №11. – С. 1195-1220.
16. *Содиков Ф.Х.* Структура и физические свойства растворов фуллеренов и фуллереннаполненных полимерных матриц: дисс. на соиск. ученой степени канд. ф.-м. наук. – Душанбе. – 2017. – 153 с.
17. *Содиков Ф.Х., Табаров С.Х., Туйчиев Ш., Акназарова Ш., Туйчиев Л.* Исследование влияния фуллерена C₆₀ на теплофизические свойства орто-ксилола и хлорбензола // *ДАН РТ*. – 2016. – Т. 59, №5-6. – С. 218-222.

18. *Herbst M.H., Dias G.H.M., Magalhaes J.G., Torres R.B., Volpe P.L.O.* Enthalpy of solution of fullerene [60] in some aromatic solvents // J. Molec. Liquids. – 2005. – Vol. 118, I. 9. – P. 9-13.
19. *Zhelezny V., Geller V., Semenyuk Y., Nikulin A., Lukianov N., Lozovsky T.* Effect of Al₂O₃ Nanoparticles Additives on the Density, Saturated Vapor Pressure, Surface Tension and Viscosity of Isopropyl Alcohol // International Journal of Thermophysics. 2018. – V. 39, I. 3. – P. 1-8.
20. *Zhelezny V.P.* The Methods of Prediction of the Properties for Substances on the Coexistence Curve Including Vicinity of the Critical Point // Non-linear Dielectric Phenomena in Complex Liquids // NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. Volume 157 // edited by S.J. Rzoska, V.P. Zhelezny. – Jaszowiec-Ustron, Poland. 2003. – P. 163-175.

Ханчич К.Ю., Желєзний В.П., Мотовий І.В., Турбуркат К.Ф.

Вплив добавок фулерену C₆₀ на густину о-ксилола

АНОТАЦІЯ

Представлені результати експериментального дослідження густини розчинів о-ксилол/ фулерен C₆₀ в інтервалі концентрації 0-0.55 мас.% і температур 283-343 К. Для вимірювання густини був застосований пікнометричний метод з розширеною невизначеністю 0.07%. Отримано концентраційні і температурні залежності значень густини розчинів о-ксилол/ фулерен C₆₀. Показано, що температурні залежності густини утворюють сімейство практично еквідистантних прямих ліній. У той же час концентраційні залежності густини виявляють особливість, яка вказує на ймовірні структурні перетворення у базовій рідині при додаванні невеликої кількості фулерену C₆₀. Показано, що всі концентраційні залежності густини досліджуваних розчинів мають мінімум в околі концентрації фулерену 0.05 мас.% у всьому дослідженому діапазоні температур. Крім того, вказані залежності складаються з двох гілок, на кожній з яких густина змінюється за власним законом. Інтерес представляє феномен зменшення густини при невеликих добавках фулерена C₆₀ в о-ксилол. В роботі запропоновано використовувати для цілі прогнозування густини розчинів о-ксилол/фулерен C₆₀ у широкому інтервалі параметрів стану модель розширеного скейлінгу з універсальною для неасоційованих речовин кросоверною функцією. У рамках вказаної моделі були проведені розрахунки псевдокритичних параметрів розчинів о-ксилол/фулерен C₆₀. Автори відмічають, що концентраційні залежності таких псевдокритичних параметрів також мають мінімум в околі концентрації фулерену 0.05 мас.%. Розраховані по запропонованим рівнянням залежності значень густини розчинів о-ксилол/фуллерен C₆₀ узгоджуються з експериментальними даними у межах розширеної невизначеності. Розраховані значення надлишкового мольного об'єму розчинів о-ксилол/фуллерен C₆₀.

Ключові слова: о-ксилол, фулерен C₆₀, розчин, нанофлюїд, густина, концентрація, температура

Khanchych K.Yu., Zhelezny V.P., Motovoy I.V., Tumburkat K.F.

The effect of fullerene C₆₀ additives on the density of o-xylene

SUMMARY

The results of the experimental study of the density of o-xylene/ fullerene C₆₀ solutions in the concentration range 0-0.55 wt.% and temperatures 283-343 K are presented. The density was measured by a pycnometric method with an extended uncertainty of 0.07%. The concentration and temperature dependences of the density of o-xylene/ fullerene C₆₀ solutions were obtained. It was shown that the temperature dependences of the density form a family of almost equidistant straight lines. At the same time, the concentration dependences of the density have a peculiarity that indicates probable structural transformations in the base fluid when a small amount of fullerene C₆₀ is added. It was shown that all concentration dependences of the density of the studied solutions have a minimum in the vicinity of the fullerene concentration of 0.05 wt.% in the entire investigated temperature range. In addition, these dependences consist of two branches with different behavior. Of interest is the phenomenon of the density reduction in the region of small fullerene C₆₀ additives to o-xylene. It is proposed to use an extended scaling model with a universal for non-associated substances crossover function for predicting the density of o-xylene/ fullerene C₆₀ solutions in a wide range of state parameters. Within this model, the pseudocritical parameters of o-xylene/ fullerene C₆₀ solutions were calculated. The authors note that the concentration dependences of the pseudocritical parameters also have a minimum in the vicinity of the fullerene concentration of 0.05 wt.%. The density of o-xylene/ fullerene C₆₀ solutions calculated according to the proposed equations are consistent with the experimental data within the extended uncertainty. The excess molar volume of o-xylene/ fullerene C₆₀ solutions was calculated.

Keywords: o-xylene, fullerene C₆₀, solution, nanofluid, density, concentration, temperature