

Основи нанотехнологій мастильних матеріалів

Є.В. Кобилянський, Ю.Л. Іщук, М.А. Альтишулер

Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680 Київ, просп. Палладіна, 46; тел.: (044) 424-02-84

Значну частину промислових продуктів нафтохімії, зокрема оливи та мастила, виробляють з використанням нанотехнологій. Нанопідходи до вивчення мастильних матеріалів дають змогу краще досліджувати процеси, що відбуваються під час отримання та експлуатації олив і мастил. Тиксотропний надлужний сульфонат кальцію одержують у трифазних зворотних емульсіях, краплі водно-метанольної фази яких можна вважати мікро/нанореакторами. Високі експлуатаційні характеристики високолужних додатків і надлужних мастил можна пояснити, розглядаючи міцели цих систем як нанореактори.

За останні роки фундаментальні і прикладні науки, а також пов'язані з ними технології збагатилися ще одним міждисциплінарним напрямом – технологією ультрадисперсних матеріалів із характерними розмірами дисперсної фази порядку 10^{-9} м (1 нм). Виділення дисперсних утворень таких розмірів (дискретних частинок, волокон, плівок, їх агрегатів тощо) пояснюється особливими властивостями цих систем. У них, наприклад, помітно змінюються температура і режими дифузії, сорбції, каталізу, рух рідин і газів у капілярах та інші властивості.

Не дивно, що проблеми нанотехнологій належать до найперспективніших напрямів, які найінтенсивніше розвиваються і фінансуються і від яких очікують відповідного науково-технічного прогресу. Метою цієї роботи є короткий виклад основних результатів нанотехнологій мастильних матеріалів.

На межі ХХ і ХХІ ст. подібно до відомого мольєрського персонажа*, який із здивуванням дізнався, що він ось вже 40 років висловлюється прозою, багато вчених з подивом констатували, що вони протягом десятиліть ведуть дослідження в галузі нанохімії і нанотехнологій [1]. Зокрема, до нанотехнологічних процесів слід віднести актуальні у нафтопереробці і нафтохімії технології отримання нанокаталізаторів [2], високолужних додатків до олив [3] і більшості мастил [4]. Аналогічні погляди висловлено групою дослідників Інституту нафтохімічного синтезу РАН [5]: „Як це не парадоксально звучить, але основи нанотехнологій було закладено саме у хімії мийних додатків, що є сульфонатами чи алкілсаліцилатами лужноземельних металів”.

Промисловий випуск таких додатків розпочався ще у 50-ті роки ХХ ст.

Утім, детергентно-диспергуючі добавки – не єдиний і навіть не перший продукт нафтохімії, що стосується наночастинок і нанотехнологій. Так, промисловий випуск пластичних мастил, які можна розглядати як наносистеми, був налагоджений ще у 20-ті роки минулого століття, а на сьогодні більше половини продуктів нафтохімії отримують з використанням нанотехнологічних процесів. Нанопідходи до вивчення мастильних матеріалів дуже плідні [6, 7], вони дають змогу краще розуміти процеси, що відбуваються в оливах і мастилах, механізми дії багатьох додатків до них і, отже, сприяти поліпшенню якості мастильних матеріалів і підвищенню ресурсу роботи машин і механізмів, для яких вони створені.

Межу між класичними і нанотехнологіями можна встановити за змінами величин термодинамічних параметрів, які у перехідній області є функцією розмірів частинок дисперсної фази.

Характерні розміри для низки нанорозмірних утворень наведено на рис. 1.

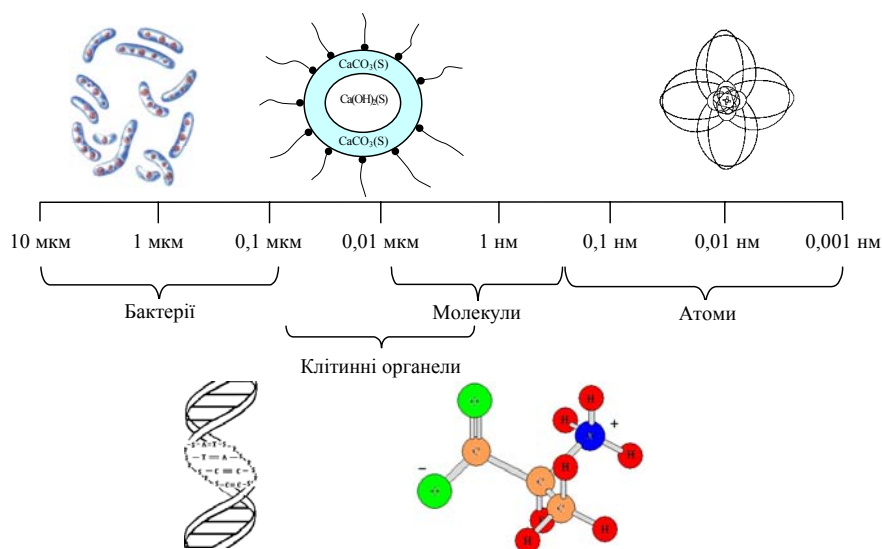


Рис. 1. Ділянки типових розмірів різних утворень в порівнянні з природними об'єктами

* Moliere. Le bourgeois gentilhomme.

Найширший спектр сфер застосування нанотехнологій розглядається у зробленому Національною радою з науки і технології США прогнозі розвитку останніх до 2010 р. – в “Nanotechnology Research Directions” [1] і у післямові Р.А. Андрієвського до російського видання зазначеного прогнозу [8]. Практичним аспектам використання нанотехнологій у нафтопереробці і нафтохімії присвячена доповідь М. Jungk [9] на 16-й щорічній конференції ELGI.

Більшість дослідників наночастинок вважають тіла, еквівалентний розмір яких (діаметр сфери, об'єм якої дорівнює об'єму частинки) знаходиться в межах наноінтервалу: $d = 1 \dots 100$ нм.

Окремі автори допускають коливання цього інтервалу від 0,1 до 1000 нм і більше, оскільки його межі детермінуються тим, що будь-яка властивість наночастинки в ньому специфічно залежить від її маси і може бути подана у вигляді функції $f_i(m)$, яка на верхній межі наноінтервалу змінює свій вигляд.

Специфічні властивості наночастинок зумовлені тим, що частина атомів, які знаходяться на поверхні, становлять значну частку від загального числа атомів, які утворюють частинку. Наприклад, для сферичних наночастинок розміром ~ 1 нм відношення числа поверхневих атомів до числа внутрішніх становить \sim одиницю. У таких частинках усі атоми настільки близькі один до одного, що взаємодія кожного з них з будь-яким іншим істотно впливає на властивості функції f_i .

Унаслідок того що властивості наночастинок великою мірою визначаються поверхневими атомами чи молекулами, енергія яких значно вища за енергію внутрішніх, наночастинок характеризуються великою енергією системи. Звідси випливає низка термодинамічних наслідків, наприклад залежність температури топлення наночастинок від їхніх розмірів. Із розмірами пов'язані і такі властивості наносистем, як зміна температури фазових перетворень, розчинність, зміщення хімічної рівноваги, тобто розмір наночастинки є активно змінною, яка разом з іншими термодинамічними параметрами визначає стан системи і її реакційну здатність. Наявність подібних специфічних властивостей слугує підставою для розгляду наносистем як п'ятого стану речовини [10].

Хімія наночастинок і наносистем, або нанохімія, має багато спільного з колоїдною хімією. Розміри наночастинок у класичному наноінтервалі збігаються з розмірами частинок в ультрадисперсних колоїдних системах. Ця ділянка розмірів відповідає граничному ступеневі дисперсності, коли колоїдна система ще зберігає одну із своїх головних властивостей – гетерогенність.

Досвід, нагромаджений колоїдною хімією, може бути ефективно використаний для розв'язання низки завдань нанохімії і нанотехнологій. Зазначимо, що екстраполяцію законів колоїдної хімії на ділянку нанорозмірів слід проводити з певною обережністю. Чим

ближче розмір дисперсної частинки d до гранично можливого, тобто до нанорозміру, тим сильніше впливатимуть масштабні ефекти – залежність різних властивостей від розміру частинок. У разі дотримання належних обмежень методи і концепції колоїдної хімії можуть успішно працювати й у нанохімії [11] та нанотехнологіях [7, 12].

Як наночастинок, так і ультрадисперсні колоїдні частинки, умовно можна поділити на три групи:

– тривимірні, або об'ємні, наночастинок, усі три розміри яких знаходяться у наноінтервалі (каркаси надлужних мастил і високолужних додатків);

– двовимірні наночастинок, в яких два поперечні розміри знаходяться у наноінтервалі, а довжина може бути як завгодно великою (каркаси мильних загусників мастил);

– одновимірні наночастинок, в яких лише один розмір знаходиться у наноінтервалі, а два інших (довжина і ширина) можуть бути як завгодно великими (тонкі плівки).

Відомі нині типи наночастинок і наносистем [11, 13] наведено у табл. 1. Каркаси мильних загусників мастил розміщуються у рядку, відведеному для тонких волокон, а надлужні та деякі інші глобулярні загусники – у рядку, відведеному для міцел (табл. 1).

Таблиця 1. Класифікація наночастинок і відповідних наносистем

| Група наночастинок | Наночастинок | Наносистеми |
|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Тривимірні | Кластери у газах | Аерозолі |
| | Фулерени | Кристали, розчини |
| | Тубулени | Агрегати, розчини |
| | Молекули білків | Розчини, кристали |
| | Полімерні молекули | Золі, гелі |
| | Нанокристали неорганічних речовин | Аерозолі, колоїдні розчини, осади |
| | Міцели | Колоїдні розчини, пластичні мастила |
| | Наноблоки | Тверді тіла |
| Двовимірні | Волокна, каркаси мильних загусників | Мильні пластичні мастила |
| | Нанорозмірні капіляри і пори | Пористі тверді тіла |
| | Лінія змочування | Лінія контакту трьох фаз |
| Одновимірні | Наночастинок у шарах різних речовин | Плівки пін та емульсій (симетричні) |
| | Плівки Ленгмюра–Блоджетт | Плівки змочування (несиметричні) |

Найпоширеніші мастильні матеріали – оливи і мастила – є наносистемами, в яких дисперсійним середовищем слугує неполярна олива [4], а дисперсною фазою – як окремі наночастинки, так і пов'язані між собою наночастинки, що утворюють єдиний каркас. У цих системах трапляються різні за хімічним складом і будовою наноструктури. Нижче наведено характеристики нанодисперсних структур мастильних матеріалів:

| <i>Нанодисперсні матеріали</i> | <i>Дисперсійні середовища</i> |
|---|---|
| Нанодисперсні колоїдні розчини високолузних сульфонатів та алкілсаліцилатів | Нафтові оливи Синтетичні оливи Олії |
| Нанодисперсні матеріали, що використовують як наповнювачі до оливо і мастил | |
| Нанодисперсні матеріали, що використовують як загусники мастил | |
| Мікрокапсульовані добавки до оливо | |

Наносистеми мастильних матеріалів умовно можна поділити на чотири групи. До першої групи належать високолузні сульфонати та алкілсаліцилати лужноземельних металів, які застосовують як зольні детергентно-диспергуючі добавки до оливо, до другої – нанодисперсні матеріали, які використовують як наповнювачі до оливо і мастил. Третя група наночастинок – це мильні і немильні загусники пластичних мастил. Четверта – мікрокапсульовані добавки до оливо. Слід зазначити, що більшість “оливних” наносистем працюють і в мастилах, тоді як “мастильні” є компонентами саме мастил. Мало того, ці наносистеми й утворюють мастила як такі.

Нижче наведено перелік речовин, які формують гетерогенні наноструктури в оливах:

| <i>Назва та призначення</i> | <i>Склад</i> |
|--------------------------------------|--|
| Високолузні добавки | Нанодисперсні частинки карбонатів лужноземельних металів – стійкі олеодисперсії, стабілізовані сульфонатами і алкілсаліцилатами кальцію, магнію, барію |
| Модифікатори тертя (переможці тертя) | Олеодисперсії ди- і трисульфідів молібдену, графіту, фулерену C_{60} , SeF_3 , нанодисперсних $CaCO_3$ та фторопласту |
| Металоплакувальні добавки | Олеодисперсії пластичних металів |
| Притиркові добавки абразивної дії | Нанодисперсні абразиви – алмазний порошок, нанодисперсний алмазо-графітовий матеріал (УДАГ) |
| Мікрокапсульовані добавки | Додатки, вкриті нанопористими полімерними оболонками |

Високолузні детергентно-диспергуючі добавки до оливо є колоїдними системами, міцели яких складаються з нанодисперсних карбонатних ядер, олеофілізованих по поверхні молекулами сульфонатів або алкілсаліцилатів лужноземельних металів [3].

У практичній нафтохімії модифікатори тертя більш відомі як наповнювачі до оливо і мастил. Це олеофільні ди- і трисульфід молібдену [5, 14], олеофілізований графіт [15], фулерен C_{60} , SeF_3 , нанодисперсний $CaCO_3$ [16] і високодисперсний фторопласт. Стабільні олеодисперсії дисульфиду молібдену і графіту отримують за такою спрощеною схемою: водні дисперсії зазначених речовин диспергують в олеофазі – розчині поверхнево-активних речовин (ПАР) у суміші оливи та легких вуглеводнів, внаслідок чого утворюється трифазна дисперсія: тверде тіло–вода–олива (S/W/O) з розвиненими міжфазовими поверхнями. Цю систему в умовах інтенсивного перемішування нагрівають до температури утворення гетероазеотропів вода – легкий вуглеводень. Після відділення води дифільна ПАР з вуглеводневої фази своїми полярними фрагментами сорбується на поверхні гідрофільних частинок графіту чи MoS_2 , олеофілізуючи тверду дисперсну фазу. Кінцевим продуктом процесу є стабільна олеодисперсія початково гідрофільних речовин.

Металоплакувальні та притиркові добавки використовують в оливах і в мастилах для поліпшення поверхонь тертя. Металоплакувальні добавки – це нанорозмірні олеодисперсії пластичних металів (мідь, олово, свинець, срібло, алюміній), які використовують для заповнення мікротріщин на поверхнях вузлів тертя. Притиркові добавки – це нанодисперсні абразиви, зокрема алмазний порошок [17], які зрізають фрагменти, що виступають на поверхнях тертя.

Нарешті, дуже перспективними є мікрокапсульовані добавки. Розміри їх частинок знаходяться не в нано-, а в мікроінтервалі. Їхня наявність у таблиці нанодисперсних добавок пояснюється тим, що кожна мікродисперсна частинка добавки чи його розчину вкрита нанопористою полімерною оболонкою, яка регулює спрацьовування добавки, оскільки поступове виділення вмісту мікрокапсул крізь нанопори дає змогу тривалий час компенсувати витрату добавки, тобто сповільнювати спрацьовування [18, 19].

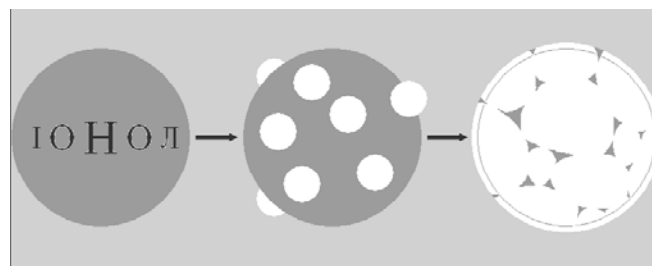


Рис. 2. Утворення нанопористої оболонки на поверхні мікрокристалу іонулу

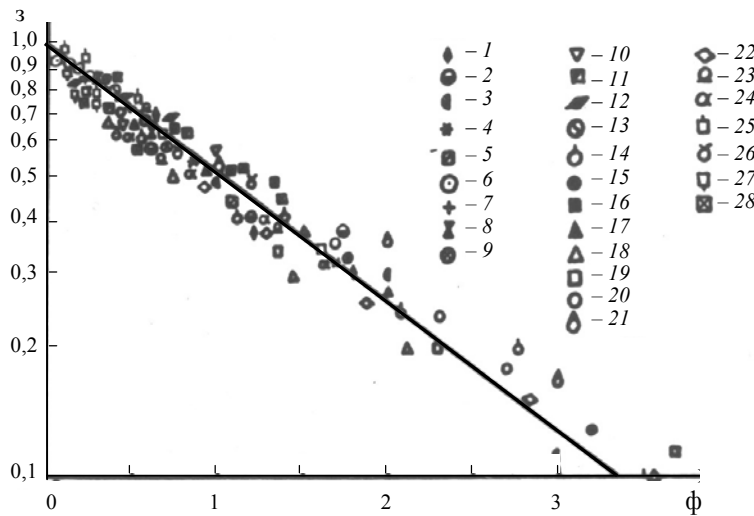


Рис. 3. Кінетика спрацьовування додатків у оливах: 1–28 – номери зразків

Мікрокапсульовані добавки отримують контактним масообміном у трифазних дисперсних системах із виділенням на поверхнях крапель додатка коацерватних крапель розчину плівкоутворювача (рис. 2). Коацерватні краплі контактують між собою і поступово зростаються з утворенням нанопористих оболонок, нерозчинних у полярних і неполярних розчинниках, але дифузійно проникних для додатків. Добором режиму зростання коацерватних крапель можна регулювати розмір нанопор оболонок мікрокапсул і тим самим – величину дифузійного потоку між мікрокапсулами та оливами.

В умовах звичайного використання додатків вони спрацьовуються за реакцією I порядку. У безрозмірній формі, яка дає змогу порівнювати між собою швидкості реакцій, тривалість яких різняться на декілька порядків (рис. 3), отримуємо $\eta = 2^{-\tau}$, де: $\eta = C/C_0$ – безрозмірна концентрація додатка; C – поточна концентрація; C_0 – вихідна концентрація; $\tau = t/t_{1/2}$ – безрозмірний час; t – поточний час; $t_{1/2}$ – період напіврозпаду додатка.

За одноразового введення додатка збільшення його початкової концентрації дуже мало впливає на збільшення терміну служби оливи. Зовсім інакше відбувається спрацьовування додатка за використання мікрокапсул. У цьому разі час спрацьовування додатка більший, а його плинна концентрація менша. За певних значень константи швидкості реакції та константи масопередачі крізь оболонки мікрокапсул час перебування поточної концентрації додатка в інтервалі оптимальних концентрацій ($C_{вдр}$, $C_{ндр}$) може бути дуже великим (рис. 4).

Які ж наночастинки існують у мастилах?

Якщо класифікувати мастила за типом загусника,

то із п'яти класів мастил [20] чотири класи – загущені наночастинками (табл. 2). Найпоширенішими є мастила, загущені солями жирних кислот або милами, що структуруються у процесі виготовлення мастила у волокнисту наносистему [4, 21]. Три класи загусників – неорганічні [22], органічні [23, 24] та надлужні [20, 25] утворюють об'ємні тривимірні наносистеми.

На електронних мікрофотографіях зазначених мастил (рис. 5) чітко видно відмінність між волокнистими та глобулярними наносистемами.

Волокнисті мильні наноструктури формуються в процесі взаємодії розчинів чи водних дисперсій основ і оливних розчинів жирних кислот з утворенням солей жирних кислот або миль. Потім систему нагрівають, відганяючи реакційну воду та розчиняючи мила в оливі. У процесі подальшого охолодження розчину відбувається кристалізація мила й утворюється волокниста структура. На кінцевій стадії гомогенізації анізотропні частинки мила орієнтуються уздовж потоку [21].

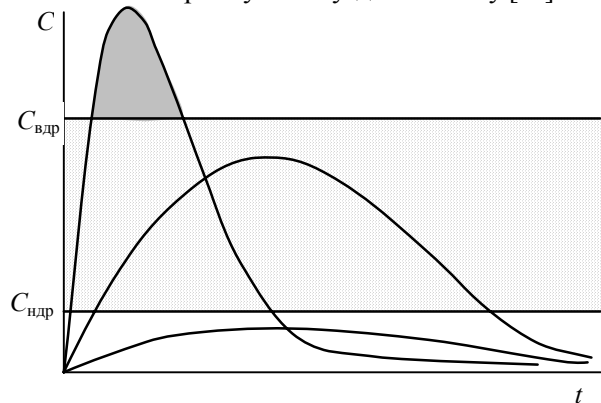


Рис. 4. Криві спрацьовування мікрокапсульованих додатків

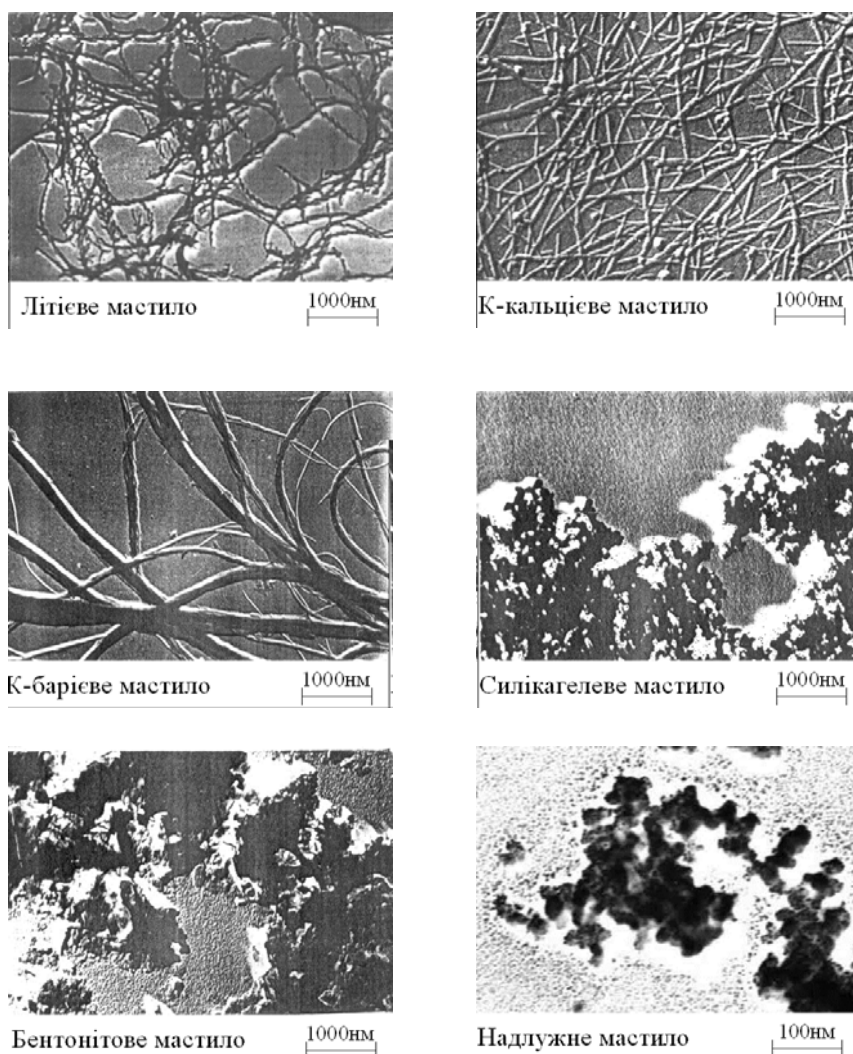


Рис. 5. Електронні мікрофотографії дво- і тривимірних каркасів мастил

Таблиця 2. Наносистеми у мастилах другого класу пенетрації

| Загусник | Структура наносистеми | Вміст загусника α , % | Колоїдна стабільність β , % | Відношення загусника (%) до відпресованої оливи (%) α/β |
|---|-----------------------|------------------------------|-----------------------------------|---|
| Солі природних і синтетичних жирних кислот (мила) | Дво-вимирна | 8–13 | 4–15 | 0,5–1,5 |
| Нанодисперсні неорганічні загусники – модифіковані аеросили, бентоніти, графіти | Три-вимирна | 8–28 | 3–15 | 2–3 |
| Нанодисперсні органічні загусники – полісечовина, фторопласт, пігменти | » | 8–24 | 2–10 | 2–3 |
| Прості й комплексні надлужні сульфонати та алкілсаліцилати кальцію | » | 35–45 | 1–7 | 5–10 |

Серед тривимірних тиксотропних наносистем особливу увагу слід приділити нанодисперсному тетрафторполіетилену (ТФПЕ), який добувають полімеризацією тетрафторетилену у водній мікроемulsії перфторполіетерної оливи, стабілізованої амонієвою сіллю низькомолекулярної перфторкарбонової кислоти, що має властивості ПАР. Одержаний латекс, що є стабільною дисперсією ТФПЕ у воді, коагулювали додаваннями до нього карбонату амонію; порошок, що утворювався, з розміром частинок порядку 50 нм, застосували для отримання мастил [24].

Процес виробництва надлужних мастил, як і висококолузних присадок, з погляду технології є найскладнішим. Обидва процеси карбонатації різняться один від одного певними рецептурно-технологічними параметрами, а в результаті утворюють або ультрадисперсні колоїдні розчини висококолузних додатків, або тиксотропні нанодисперсії надлужних мастил. У разі додатків карбонатні ядра міцел, що формуються у процесі карбонатації, мають поліморфну модифікацію фатериту, а у разі пластичних мастил – кальциту. Останні частково коагулюють і утворюють пластичні системи.

Оскільки більшість конденсаційних методів отримання нанодисперсій характеризується широким розподілом наночастинок за розмірами, перспективним методом цільового регулювання розмірів є їх синтез у трифазних зворотних емульсіях (рис. 6). Механізм реакції карбонатації у таких системах описаний у працях [3, 26], але окремі стадії цього механізму здаються нам недостатньо обґрунтованими. Зокрема, постає запитання: чому реакція відбувається саме так, а не інакше? Це стосується кристалізації CaCO_3 з пересиченого розчину за наявності частинок нерозчинного у водно-метанольній суміші $\text{Ca}(\text{OH})_2$. У запропонованому нами механізмі реакції карбонатації таких запитань менше.

У разі отримання тиксотропного надлужного сульфонату кальцію трифазна зворотна емульсія є дисперсною системою, в якій дисперсна фаза – це краплі водно-метанольної суміші, розподілені в неполярній рідині – розчині сульфонату кальцію в оливно-толуольній суміші. На величину крапель впливають швидкість перемішування, температура, природа і кількість ПАР. За даними [27], розмір крапель водно-метанольної суміші становить близько 100 нм. Маючи дифільну природу, метанол мігрує між двома фазами (W-M/O), знижуючи міжфазовий натяг аж до величин, характерних для мицелярних розчинів, і зменшує краплі W-M-фази до гранично малого розміру. Такі краплі зворотної емульсії можна розглядати як мікро/нанореактори, в яких утворюється нова фаза (рис. 7). Розміри частинок, що утворюються в мікро/нанореакторі, обмежуються розміром краплі. Мікро/нанореактори запускаються з початком введення у систему W-M/O вуглекислого газу CO_2 .

Як зазначено вище, реакція відбувається у трифазній системі. Вихідні фази мають такий склад:
Фаза W-M: Вода + CH_3OH + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (L) + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (S);
Фаза O: Олива + Толуол + ПАР;
Фаза G: CO_2 .

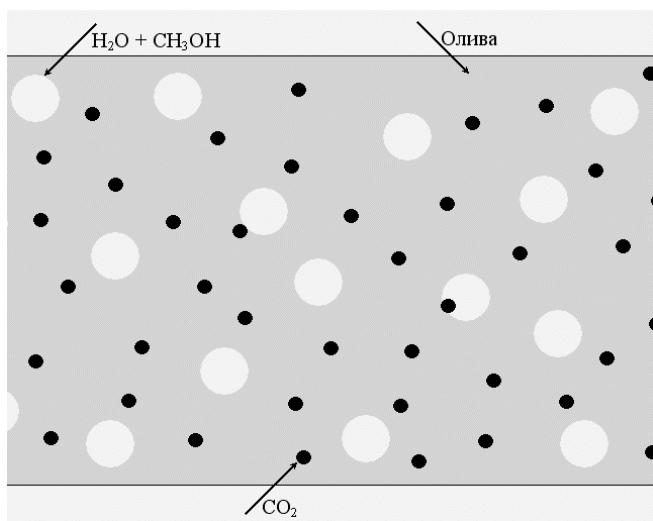
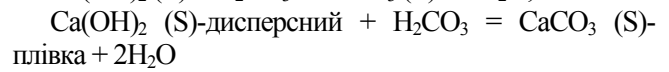
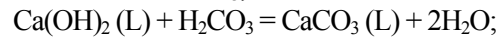
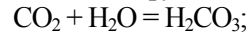


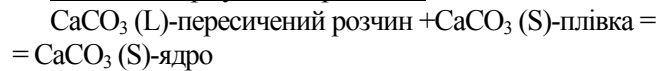
Рис. 6. Трифазна емульсія для отримання надлужних сульфонатів та алкілсаліцилатів кальцію карбонатацією

У мікронанореакторах і за їх межами відбуваються такі процеси:

I стадія. Дифузія CO_2 в W-M-фазу:



II стадія. Формування кристалів:



III стадія. Дифузія ПАР у W-M-фазу:

Дифузія CH_3OH в O-фазу.

Соллобілізація ПАР молекулами CH_3OH .

Дифузійне перенесення соллобілізованої ПАР у W-M-фазу.

IV стадія. Утворення надлужних міцел у W-M-фазі:

Сорбція полярних фрагментів ПАР на поверхні новоутворених частинок CaCO_3 (S).

V стадія. Дифузія міцел надлужного сульфонату кальцію в O-фазу.

У результаті наведених вище процесів формуються переважно монодисперсні міцели кальцитного карбонату кальцію [28, 29], олеофілізовані молекулами сульфонату кальцію. Такі міцели, об'єднавшись у ланцюжки, утворюють надлужні сульфонатні мастила, що характеризуються порівняно з іншими класами мастил високими експлуатаційними властивостями [30, 31]. Виникнення монодисперсних частинок CaCO_3 можна пояснити як тим, що реакція карбонатації відбувається у мікронанореакторах, в які потрапляють лише найдрібніші частинки $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так і тим, що швидкість взаємодії CO_2 на поверхні нанорозмірних частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ внаслідок прояву наноефекту дуже висока, тоді як для більших частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ швидкість їх розпушення переважає швидкість карбонатації.

Пропонований механізм реакції карбонатації постулює структуру ядра міцели, за якої воно складається з частинки $\text{Ca}(\text{OH})_2$, вкритої шаром CaCO_3 . Така струк-

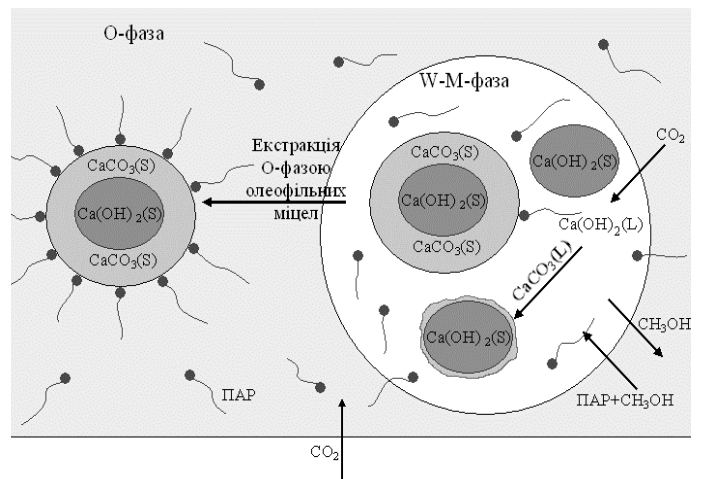


Рис. 7. Схема роботи мікро/нанореактора

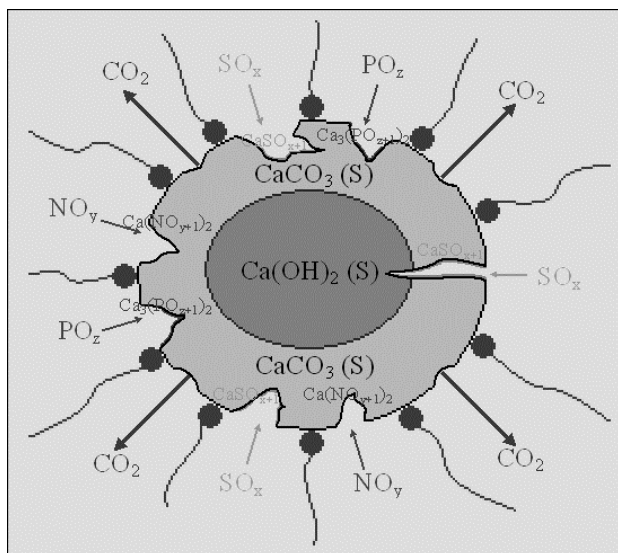
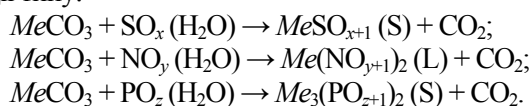


Рис. 8. Схема роботи міцели-нанореактора у моторній оливі

тура міцелярного ядра підтверджується результатами реакції карбонатації, в якій будова кінцевого продукту залежить від поліморфної модифікації карбонату кальцію.

Високі експлуатаційні характеристики високолузних додатків до оливи і надлужних мастил можна пояснити, якщо вважати їх наносистемами [12]. За своєю природою як добавки, так і мастила – це нанорозмірні частинки карбонату кальцію (для додатків також карбонату магнію, стронцію, барію), стабілізовані у системах захисними оболонками. Оболонки є полімолекулярними, як правило, аніонними шарами ПАР концентрації \geq ККМ. Характерна дисперсність наночастинок внутрішньої фази становить декілька нанометрів для додатків і 10–15 нм – для мастил. Загальні розміри міцел у добавках становлять \sim 10 нм, у мастилах – до 20 нм; питома поверхня – 500–1000 м²/г [3, 28].

Розглянемо роботу нанореактора на прикладі міцели високолузного додатка (рис.8). Високолузні добавки поряд із звичайними для ПАР детергентними властивостями здатні нейтралізувати надлишкову кислотність оливи, спричинену спалюванням сірчистих палив, а також термохімічною деструкцією деяких сірчистих, азотистих і фосфористих додатків до оливи. Отже, оливи з високолузними добавками можна уявити як сукупність міцел-нанореакторів, кожен з яких містить наночастинку $MeCO_3$ – депо лужного запасу, вкриту оболонкою з ПАР. З нагромадженням у продуктах згоряння і термодеструкції паливно-мастильних матеріалів кислотоутворювальних оксидів, вони розчиняються в оливному середовищі, а потім дифундують крізь полімолекулярний шар ПАР усередину міцели до наночастинки $MeCO_3$, де і відбуваються міжфазні обмінні реакції типу:



У результаті зазначених реакцій утворюються нерозчинні у воді та оливі сульфо- і фосфоровмісні солі, наночастинки яких залишаються у нанореакторах, а розчинний в оливі вуглекислий газ дифундує за межі оболонки ПАР, а потім розподіляється між оливою і газовою фазою.

Закономірності цих складних процесів масообміну у багатофазній дисперсній системі, як і в разі спрацювання мікрокапсульованих присадок, відповідають кінетиці реакцій I порядку.

Отже, сучасну технологію отримання надлужних мастил у гетеродисперсних системах можна уявити як синтез у мікро/нанореакторах нанодисперсних частинок, що утворюються внаслідок контактного масообміну мікро/нанореакторів з дисперсійним середовищем, яке містить неполярні та дифільні розчинники, ПАР і CO_2 .

1. *Nanotechnology Research Directions*, Ed. by M.C. Roco, W.S. Williams, P. Alivisatos, Dordrecht, Kluwer Acad. Publ., 2000.

2. Tomas Ch.L., *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, New York, London, 1970.

3. Главати О.Л., *Фізико-хімія диспертуючих присадок к маслам*, Киев, Наук. думка, 1989.

4. Ищук Ю.Л., *Состав, структура и свойства пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1996.

5. Паренаго О.П., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., *Рос. хим. журн.*, 2003, **47** (2), 45–50.

6. Kobylansky E.V., Ishchuk Yu.L., Altshuler M.A., *Theses of the Report on the II Int. Conf. "Colloid-2003"*, Minsk, 2003, 227.

7. Kobylansky E.V., Ishchuk Yu.L., Altshuler M.A., Makedonsky O.O., *Report on the ELGI 16th Annual General Meeting*, Nice, 2004, 1–20.

8. Андриевский Р.А., Хачоян В.А., *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований*, Под ред. М.С. Роко, В.С. Уильямса, П. Аливисатоса, Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского, Москва, Мир, 2002, 267–276.

9. Jungk M., *Report on the ELGI 16th Annual General Meeting*, Nice, 2004, 1–16.

10. Müller H., Opitz C., Skala L., *J. Mol. Catal.*, 1989, **54**, 389.

11. Сумм Б.Д., Иванова Н.И., *Успехи химии*, 2000, **69** (11), 995–1008.

12. Кобилянський Є.В., Ищук Ю.Л., Альтшулер М.А., *Тези доп. на 8-й Міжнар. наук.-практ. конф. "Нафта і газ України-2004"*, Судак, 2004, **2**, 117–118.

13. Мелихов И.В., *Рос. хим. журн.*, 2002, **46** (5), 7–14.

14. Паренаго О.П., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.И. и др., *Докл. Академии наук*, 2002, **383** (1), 84–86.

15. А.с. 686452 (СССР). Способ получения масляных дисперсий олеофильного графита, М.А. Альтшулер, П.Н. Вдовиченко, В.А. Рыбалов, и др., 1979.

16. Qui Sunqing, Dong Junxiu, Chen Guoxu, *Lubr. Sci.* 2000, **12** (2), 205–212.

17. Ковтун Г.А., Пилявский В.С., *Повышение долговечности автомобильных двигателей*, Київ, ІБОНХ НАН України, 2001.
18. Altshuler M.A., *Int. Conf. of Colloid Chemistry and Phys.-Chem. Mechanics*. Moskow, 1998.
19. Альтшулер М.А., Самченко Ю.М., *Катализ и нефтехимия*, 2001,9/10, 31–42.
20. Кобылянский Е.В., Кравчук Г.Г., Македонський О.А., Ищук Ю.Л., *Химия и технология топлив и масел*, 2002, (2), 34–37.
21. Ищук Ю.Л., *Технология пластичных смазок*, Киев, Наук. думка, 1986.
22. Бакалейников М.Б., Сеницын В.В. *Химия и технология топлив и масел*, 1967, (3), 50–52.
23. Данилов А.М., Сергеева А.В., *Уреатные пластичные смазки: Темат. сб.*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1982.
24. Maccone P., Palamone G., Kapeliushko V., *Report on the ELGI 16th Annual General Meeting*, Nice, 2004, 1–5.
25. Muir R.J., *NLGI Spokesman*, 1988, **52** (4), 140–146.
26. Galsworthy J., Hammond S., Hone D., *Coll. Interface Sci; Current Opinion*, 2000, **5** (5/6), 274–279.
27. Королева М.О., Юртов Е.В., *Коллоид. журн.*, 2003, **65** (1), 47–50.
28. Кобылянский Е.В., Ищук Ю.Л., Дугіна Л.М. та ін., *Вопр. химии и хим. технологи*, 2001, (4), 105–107.
29. Makedonsky O., Kobylyansky E., Ishchuk Yu., *Eurogrease*, 2003, July-August, 5–23.
30. Kobylyansky E.V., Mishchuk O.A., Ishchuk Yu.L., *Lubr. Sci.*, 2004, **16** (3), 293–302.
31. Macwood W., Muir R., *NLGI Spokesman*, 1999, **63** (5), 24–37.

Надійшла до редакції 12.07.2004 р.

ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.В. Кобылянский, Ю.Л. Ищук, М.А. Альтшулер

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности “МАСМА”,
Украина, 03680 Киев, просп. Палладина, 46; тел.: (044) 424-02-84*

Значительную часть промышленных продуктов нефтехимии, в частности масла и пластичные смазки, получают с использованием нанотехнологий. Наноподходы к изучению смазочных материалов позволяют лучше исследовать процессы, протекающие в ходе получения и эксплуатации масел и смазок. Тиксотропный сверхщелочной сульфат кальция получают в трехфазных обратных эмульсиях, капли водно-метанольной фазы которых можно считать микро/нанореакторами. Высокие эксплуатационные характеристики высокощелочных присадок и сверхщелочных смазок можно объяснить, рассматривая мицеллы этих систем как нанореакторы.

Fundamentals of the nanotechnologies of lubricating materials

E.V. Kobylyansky, Yu.L. Ishchuk, M.A. Altshuler

*Ukrainian Scientific Research Institute of Oil Refining Industry “MASMA”,
46, Akad. Palladin prosp., Kyiv, 03680, Ukraine, Tel: (044) 424-02-84*

Substantial part of industrial petrochemical products, in particular, oils and greases, is produced by means of nanotechnologies. Nanoapproaches to studying the lubricating materials allow to research effectively processes that take place in the course of oils and greases production and performance. Thixotropic overbased calcium sulfonate is produced in three-phase inversable emulsions, whose droplets of water-methanol phase may be considered as the micro/nanoreactors. High performance characteristics of high-based additives and overbased greases can be explained considering these systems micellae as nanoreactors.