

Особенности концентрационной зависимости несущей способности этанольных растворов карбоновых сфероидальных нанокластеров

В.С. Пилявский, Е.В. Полункин, Т.М. Каменева, Я.А. Березницкий

Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины, Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел.: (044) 559-71-81, e-mail: pilvs@ukr.net

Использование этанола в качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания наряду с позитивными моментами имеет и отрицательные стороны. Существенными недостатками этанола в таком качестве являются невысокие противоизносные свойства из-за низкой несущей способности. Низкая несущая способность этанола не позволяет обеспечить гидродинамический режим трения во фрикционных узлах топливоподающей аппаратуры и тем самым сокращает ресурс их работы. Рассмотрена суть понятия несущей способности, показано, что для жидких сред оно аналогично характеристике твердости для твердых тел. Оба эти свойства характеризуют пригодность материалов для эксплуатации в тех или иных условиях. В то же время, результаты исследований по изменению этих свойств в зависимости от варьирования состава материала, внешних условий и воздействий дают возможность устанавливать механизмы и закономерности превращений в объеме или в поверхностных слоях исследуемых материалов под влиянием различных факторов. Для повышения несущей способности в качестве присадок к этанольным топливам предложено использовать наноразмерные карбоновые кластеры сфероидального строения. Выявлен немонотонный мономодальный характер зависимости несущей способности этанольных растворов от содержания наноразмерных (5–40 нм) карбоновых сфероидальных кластеров. Показано, что с увеличением количества наночастиц в растворе несущая способность возрастает и достигает максимума при их массовой доле 0,01 %. При превышении этой пороговой концентрации несущая способность раствора уменьшается и приближается к значению, характерному для этанола без добавки. Обнаруженный экстремальный характер зависимости объяснили перестройкой надмолекулярной структуры жидкости под влиянием карбоновых наночастиц.

Ключевые слова: этанольное моторное топливо, двигатели внутреннего сгорания, карбоновые нанокластеры, несущая способность смазочных материалов, сольватация, надмолекулярная структура растворов

В связи с ужесточением экологических требований к выбросам двигателей внутреннего сгорания, а также с целью расширения сырьевой базы, перспективно использование этанола в качестве моторного топлива. Однако при работе двигателей на этанольных топливах сокращается ресурс узлов трения топливной аппаратуры из-за низкой несущей способности этанола [1, 2].

Несущая способность – важное свойство жидких смазочных материалов, которое состоит в их способности воспринимать динамическое механическое нагружение во фрикционном зазоре без нарушения сплошности жидкого слоя [3].

Характеристикой несущей способности жидкости является предельная нагрузка, до которой не происходит разрыв жидкостного слоя между контактирующими поверхностями при стандартизированных условиях процесса трения (скорость скольжения, температура испытаний, время нагружения). Чем выше несущая

способность смазочного материала, тем до более жестких условий сохраняется в паре трения гидродинамический режим, тем меньше вероятность повреждения фрикционных поверхностей и тем больше долговечность узлов трения при эксплуатации.

Понятие несущей способности для жидких сред аналогично понятию твердости для твердых тел. Оба эти понятия являются характеристиками материалов, определяющими их пригодность для эксплуатации в тех или иных условиях. В то же время результаты исследований изменения этих характеристик в зависимости от варьирования состава материала, внешних условий и воздействий позволяют устанавливать механизмы и закономерности превращений в объеме или в поверхностных слоях исследуемых материалов под влиянием различных факторов.

Принципиальная возможность повышения несущей способности этанола введением наноразмерных частиц

была доказана нами экспериментально на примере модельных соединений с известными химической структурой и молекулярной массой [4, 5]. В работе [5] методами молекулярного моделирования показано, что вокруг вводимых в раствор наночастиц создаются оболочки из молекул этанола, радиально ориентированных к поверхности наночастиц. В результате такого локального упорядочения раствора его несущая способность повышается более, чем в 2 раза.

В настоящее время большой интерес исследователей в области нанообъектов привлекают вопросы синтеза и перспективы использования карбоновых наноматериалов различного строения. Одними из таких объектов являются луковичные (онионоподобные) структуры, к которым относятся карбоновые кластеры, представляющие собой многослойные сферические или сфероидальные наноматериалы, образованные либо слоями графена (состоящими из гексагонов, сформированных sp^2 -связанными атомами углерода), либо имеющие структуру, подобную фуллеренам (т. е. содержащие как пентагоны, так и гексагоны) [6, 7].

Карбоновые нанокластеры не содержат серы, хлора, фосфора и могут быть эффективными в качестве присадок к смазочным материалам при очень низких концентрациях. Как показано нами в работе [8], введением минимальных доз (мас. доля порядка 0,01 %) карбоновых сфероидальных наночастиц в этанолсодержащие моторные топлива можно существенно увеличить несущую способность жидкости, а использование этого эффекта в этанольных топливах повышает надежность работы узлов двигателей.

Для широкого практического применения такого пути повышения долговечности двигателей внутреннего сгорания при работе на этанолсодержащих топливах необходимо выяснение закономерностей влияния химического строения наночастиц, их размеров и концентраций на величину эффекта повышения несущей способности этанольных растворов. Неясны также побочные негативные последствия от возможного изменения физико-химических свойств топлив при внесении наноразмерных частиц. Так, при повышении вязкости ухудшится фильтруемость и испаряемость этих топлив, что, в свою очередь, может повысить вероятность отказов двигателей.

Цель работы – выяснение зависимости несущей способности этанольного раствора от концентрации карбоновых сфероидальных наночастиц.

Объекты и методики исследования

Наночастицы в виде многослойных сфероидальных карбоновых кластеров размерами 5–40 нм были получены высокочастотным электроразрядным импульсным методом в газовой среде пропан–бутана при атмосферном давлении [9].

Выделение сфероидальных карбоновых нанокластеров из продуктов синтеза и фракционирование наночастиц по размерам осуществляли последовательной

экстракцией в различных растворителях. Для повышения растворимости наночастиц в спиртовых растворах проводили их бромирование при комнатной температуре в избытке жидкого брома. По результатам химического анализа массовая доля связанного брома в полученных кластерах составляла около 25 %.

Несущую способность этанольных растворов оценивали по методике ASTM D2783 (ГОСТ 9490–75) на четырехшариковом трибометре по величине критической нагрузки. Этот показатель представляет собой максимальное значение осевой нагрузки, до которой не возникает задиров при трении в исследуемой жидкости стандартизированных металлических шариков из стали ШХ15 (микротвердость 64–66 HRC, параметр шероховатости $Ra < 0,25$ мкм). Условия испытаний: частота вращения – 1500 мин^{-1} , температура – $20 \text{ }^\circ\text{C}$, время испытаний – 10 с. При каждой нагрузке проводили не менее трех испытаний. Погрешность измерения критической нагрузки составляла $\pm 5 \text{ Н}$.

Относительную вязкость этанола и его растворов измеряли с помощью капиллярного вискозиметра (диаметр капилляра 0,37 мм) при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ по времени истечения стандартного объема.

Распределение по размерам сольватированных частиц в исследованных растворах определяли методом динамического рассеяния света [10]. Данный метод основан на измерении средней скорости диффузии дисперсных частиц в жидкости путем регистрации флуктуаций интенсивности рассеянного света – спектральной плотности (временной корреляционной функции) рассеянного света. Коэффициент диффузии дисперсных частиц однозначно связан с их размером, поэтому метод динамического рассеяния света в настоящее время является одним из наиболее используемых прямых методов измерения размеров таких частиц в растворах [10]. Интервал определяемых размеров частиц в растворах составлял 0,001–6 мкм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость несущей способности этанольных растворов от содержания в них карбоновых нанокластеров.

В исследованном интервале концентраций добавки несущая способность растворов изменяется нелинейно и немонотонно: существуют две области, которые различаются характером изменения критической нагрузки при увеличении содержания наночастиц в растворе.

В первой области, соответствующей низкой концентрации добавки, наблюдалось резкое двукратное повышение P_k (от 50 Н для чистого этанола до 100 Н для раствора с массовой долей наночастиц 0,01 %) при повышении содержания добавки.

Во второй концентрационной области (мас. доля наночастиц свыше 0,01 %) с увеличением количества наночастиц в исследованных растворах критическая нагрузка уменьшается по сравнению с экстремальным

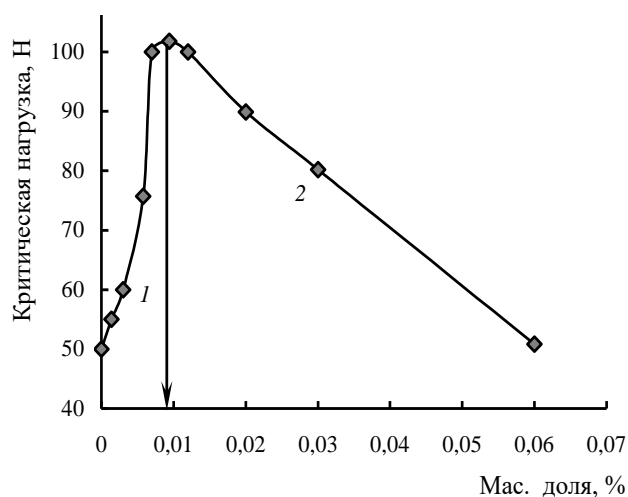


Рис. 1. Зависимость несущей способности этанольных растворов от концентрации карбоновых сфероидальных нанокластеров

максимальным значением.

Повышение несущей способности раствора при введении наночастиц можно объяснить несколькими причинами.

Во-первых, если при добавлении наночастиц в этаноле образуется коллоидный раствор, то это должно приводить к повышению вязкости. В соответствии с формулой Эйнштейна, вязкость таких растворов зависит от концентрации дисперсной фазы [11]:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha j),$$

где η_0 – вязкость дисперсионной среды (чистого растворителя); j – объемная доля дисперсной фазы (наночастиц); α – коэффициент, зависящий от формы частиц (для частиц круглой формы $\alpha = 2,5$, удлинённой формы $\alpha > 2,5$).

Симбатно с повышением вязкости раствора должна возрастать и его несущая способность [12].

Однако как следует из данных, представленных на рис. 2, введение синтезированных нанокластеров в этанол приводит не к увеличению, а, наоборот, к снижению вязкости раствора в области минимальных концентраций добавки (мас. доля от 0 до пороговых значений 0,01 %).

В связи с этим рост несущей способности раствора в этом диапазоне концентраций не может быть объяснен изменением вязкости. В соответствии с представлениями П.А. Ребиндера [11], снижение вязкости в жидких средах всегда связано с разрушением некоторой структуры. Вероятно, наблюдаемый нами эффект обусловлен разрушением сетки водородных связей между молекулами этанола в объеме и началом перестройки надмолекулярной структуры раствора в другие объединения.

Во-вторых, частицы карбоновых нанокластеров могут адсорбироваться на металлических поверхностях трения и формировать защитную пленку, которая способна вносить дополнительный вклад в предотвраще-

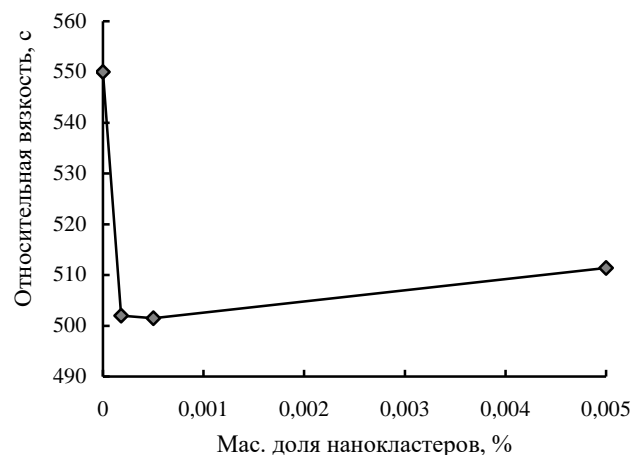


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости этанольного раствора от концентрации карбоновых нанокластеров

ние металлического контакта при нагружении фрикционных поверхностей [13, 14] и в повышение несущей способности трибосопряжения.

Если бы несущая способность контакта действительно увеличивалась за счет осаждения карбоновых нанокластеров на поверхностях трения, то чем больше таких частиц будет введено в раствор, тем легче должен формироваться этот слой и тем больше должна увеличиваться несущая способность с ростом концентрации наночастиц в растворе. Однако экспериментальные данные не подтвердили такой механизм, поскольку при повышении содержания наночастиц в растворе выше порогового значения (мас. доля 0,01 %) несущая способность далее не растет, а падает (рис. 1).

Немонотонный характер зависимости эффекта от дозы добавки, по-видимому, обусловлен тем, что под действием внесенных наночастиц в растворах низкой концентрации (разбавленных растворах) происходят преобразования, в которых наночастицы играют роль организатора таких изменений.

Мономодальность (с одним максимумом) установленной зависимости свидетельствует, что вначале изменения в жидкой среде (ответ системы на воздействие) в области низких концентраций добавки соразмерны силе воздействия на эту систему, которая пропорциональна количеству вводимых наночастиц. После достижения порогового воздействия (предельной дозы наночастиц) из-за истощения адаптационных возможностей системы ответная реакция системы вначале снижается, а затем сменяется на противоположную. Какие же преобразования, приводящие к такому инверсионному характеру изменений несущей способности, могут происходить в этаноле при растворении наночастиц?

Для объяснения механизма таких преобразований важны, на наш взгляд, результаты исследований, выполненных под руководством академика РАН

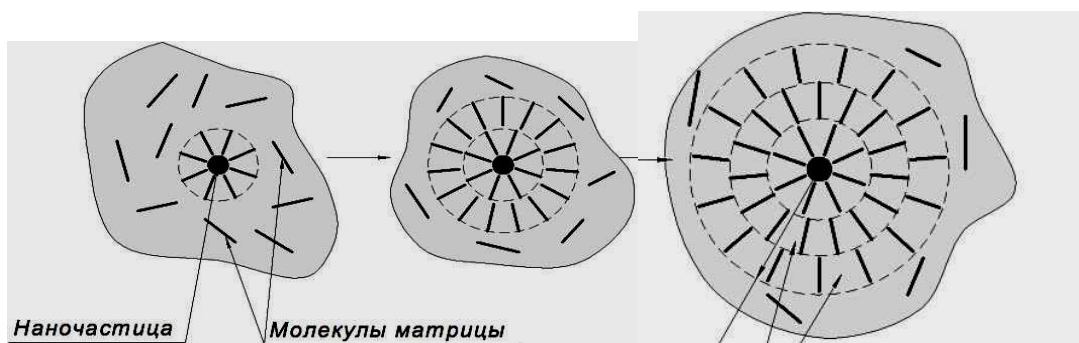


Рис. 3. Последовательное наращивание слоев ориентированных молекул этанола вокруг отдельной наночастицы

А.И. Коновалова [15, 16] методом динамического светорассеяния водных разбавленных растворов ряда соединений различной химической и биологической природы. При наличии электромагнитных полей слабой интенсивности в таких растворах в интервале малых и сверхмалых концентраций (от 10^{-2} до 10^{-20} М) наблюдалось образование наноразмерных молекулярных ансамблей-наноассоциатов, размеры которых (средний гидродинамический диаметр) достигали 400–500 нм.

Формирование наноразмерных супрамолекулярных структур в воде под воздействием малых и сверхмалых доз растворенного вещества было изучено и другими авторами. Так, в работах [17, 18] в связи с имеющимися в литературе данными о различных кластерных структурах в воде предложена и проанализирована концепция образования гигантских гетерофазных кластеров воды (ГТКВ). Авторы сделали вывод о том, что в состав ГТКВ могут входить кластеры воды малых размеров. В образовании и стабилизации ГТКВ, по мнению академика НАН Украины В.В. Гончарука и его сотрудников [18], важную роль играет наличие дейтерия, содержащегося в воде в виде HDO.

На основании полученных экспериментальных результатов и анализа литературных данных нами в работах [19–21] было высказано предположение о возникновении в этанольных растворах под действием вводимых наночастиц упорядоченных областей из молекул этанола.

Действительно, при оценке бромированных карбоновых нанокластеров методами сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии было выявлено, что синтезированные карбоновые наночастицы имели разброс диаметров в диапазоне 5–40 нм. Последующее детальное уточнение с помощью атомно-силовой микроскопии размеров выделенных образцов карбоновых наноматериалов показало, что средний размер наночастиц составлял 5–10 нм.

При исследовании растворов синтезированных наночастиц методом динамического когерентного рассеяния света установлено [21], что гидродинамический диаметр карбоновых нанокластеров, сольватированных в различных растворителях, значительно превы-

шал размеры индивидуальных порошковых наночастиц. Для этанола этот диаметр находился в пределах 100–1000 нм при среднем значении 400 нм.

Средний размер сольватированных нанокластеров в растворителях

Растворитель	Размер сольватной оболочки вокруг наночастиц, нм
Этанол	100–1000
N,N-Диметилформамид	220
1,4-Диоксан	28
Бензиловый спирт	21

В средах, в молекулярном строении которых содержится шестичленное кольцо (бензиловый спирт, 1,4-диоксан), молекулы растворителя формируют вокруг наночастиц фуллероидного типа только монослой. Эти кольца в силу подобия плоским шестичленным структурным фрагментам карбоновых кластеров располагаются планарно к таким фрагментам наночастиц и блокируют их ненасыщенные двойные связи C=C с повышенной электронной плотностью.

В этаноле, молекулы которого имеют линейное строение, вокруг карбоновых нанокластеров формируются многослойные сольватные оболочки вследствие наведенной поляризации молекул растворителя. Такие локализованные упорядоченные области (домены) состоят из молекул этанола, ориентированных радиально к центру введенной наночастицы (рис. 3), и находятся в жидкой матрице с первоначальной хаотической структурой.

С повышением концентрации наночастиц в области I (рис. 1) увеличивается доля объема жидкости, занимаемая такими доменами. При достижении определенной пороговой концентрации наночастиц домены полностью заполняют объем жидкости и соприкасаются друг с другом (рис. 4), происходит полное структурирование раствора.

Значение пороговой концентрации наночастиц, соответствующей полному структурированию раствора, должно определяться размерами наночастиц, их полярностью и поляризуемостью, а также строением и

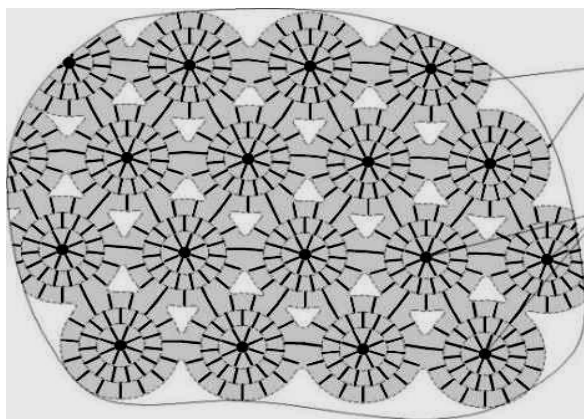


Рис. 4. Полное структурирование раствора при пороговой концентрации наночастиц

поляризуемостью молекул модифицируемой жидкой матрицы.

При максимальном насыщении раствора доменными структурами в биконтинуальной жидкостной системе формируются жесткие дорожки из ориентированных в одном направлении соприкасающихся цепочек молекул этанола. Скорость передачи импульса движения (скорость звука) вдоль таких дорожек достигает максимальных значений и поэтому, в соответствии с результатами работ [21, 22], в таких условиях реализуется максимальная динамическая несущая способность.

При дальнейшем повышении концентрации наночастиц в растворе и превышении порогового значения (соответствующего контактированию доменов) отдельные наночастицы сближаются на расстояние, при котором происходит ассоциация (объединение) наночастиц между собой (рис. 5).

При этом размер домена из молекул среды вокруг ассоциата наночастиц остается на уровне размера домена вокруг индивидуальной наночастицы, но ориентация молекул этанола в различных доменах становится более хаотичной и параллельность их ориентации в дорожках нарушается. В связи с этим влияние дополнительных вводимых доз наночастиц на изменение макросвойств раствора сначала уменьшается, а затем меняется на обратное.

Таким образом, первоначально инверсия влияния дополнительных порций наночастиц на несущую способность раствора при переходе через пороговые значения концентрации обусловлена, по-видимому, дезориентацией молекул этанола в отдельных доменах. Действительно, несовпадение ориентации молекул этанола в соседних контактирующих доменах (вносимые при агрегации наночастиц внутри этих доменов) должны приводить к снижению скорости передачи упругого взаимодействия вдоль таких искаженных дорожек из молекулярных цепочек, а значит, и к снижению несущей способности среды.

При дальнейшем повышении концентрации нано-

Рис. 5. Ассоциация наночастиц внутри доменов в растворе при превышении пороговой концентрации

частиц происходит агрегирование их между собой в более крупные объединения с высвобождением из раствора, что сопровождается распадом надмолекулярной доменной структуры в растворе и снижением его несущей способности вплоть до значений, соответствующих растворителю без добавки наночастиц (рис. 1).

Выводы

1. Выявлен немонотонный экстремальный характер концентрационной зависимости несущей способности этанола от содержания в нем карбоновых сфероидальных нанокластеров.

2. Показано, что максимальный эффект повышения несущей способности таких растворов достигается в области малых концентраций добавки (мас. доля до 0,01 %).

3. Мономодальный характер данной зависимости объяснен перестройкой надмолекулярной структуры раствора: под влиянием карбоновых нанокластеров в области их низких концентраций разрушается трехмерная сетка водородных связей в этаноле и вокруг отдельных наночастиц или их ассоциатов формируется система локализованных упорядоченных областей (доменов) из ориентированных молекул спирта.

4. При превышении пороговых концентраций наночастиц в этаноле происходит агрегация наночастиц между собой, что сопровождается разрушением строго регулярной системы доменов и снижением несущей способности раствора.

5. Установлено, что введение в этанол карбоновых сфероидальных нанокластеров в наиболее эффективных минимальных дозах не приводит к росту вязкости, а значит, не ухудшает фильтруемость и тонкость распыления этанольных растворов при использовании их в качестве моторного топлива в двигателях.

6. Результаты выполненных исследований важны для понимания механизмов возникновения в жидких средах с наноразмерными частицами выделенных направлений, по которым преимущественно происходит скольжение при сдвиговой деформации (определяющее вязкость) и осуществляется передача импуль-

са движения в потоке жидкости (обеспечивающая динамическую несущую способность жидкостного слоя).

7. Полученные в работе данные найдут применение для решения практических проблем улучшения эксплуатационных свойств этанолсодержащих моторных топлив.

Литература

1. Пилявський В.С., Гайдай О.О., Кирпач К.О., Полункін Є.В., Трошин П.А., Мараховський В.П., Експлуатаційні властивості альтернативних моторних палив на основі оксигенатів. *Каталіз і нафтехімія*. 2012. (21). 162–167.
2. Емельянов В.Е., Никитина Е.А., Асяев А.Н., Биотанольное топливо Е-85. *Мир нефтепродуктов*. 2005. 8. 34–37.
3. Пилявский В.С., Полункин Е.В., Каменева Т.М. О кинетической природе несущей способности маловязких жидкостей. *Каталіз і нафтехімія*. 2013. 22. 37–41.
4. Полункин Е.В., Каменева Т.М., Пилявский В.С., Жила Р.С., Гайдай О.А., Трошин П.А. Антиокислительные и противозадирные свойства галогенированных фуллеренов. *Каталіз і нафтехімія*. 2012. 20. 70–74.
5. Божко Е.А., Есилевский С.А., Чернявский Е.К., Шелудько Е.В., Пилявский В.С., Полункин Е.В., Богомолов Ю.И. Повышение несущей способности этанола как компонента альтернативного моторного топлива: эксперимент и молекулярное моделирование. *Доп. НАН України*. 2016. 2. 79–86.
6. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V., Malkov I.L., Titov V.M. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. *Chem. Phys. Lett.* 1994. 222 (4). 343–347.
7. Bartelmeß Ju., Giordani S. Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2014. 5. 1980–1998.
8. Polunkin E.V., Piljavsky V.S., Zhila R.S., Kameneva T.M., Troshyn P.A. The antioxidative and tribological properties of modified fullerenes in liquid mediums. *5th Int. Conf.: Physics of Liquid Matter: Modern Problems*, Kyiv, Ukraine, May 21–24. 2010. 305.
9. Рудь А.Д., Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Кирьян И.М., Зелинская Г.М., Белый Н.М. Структурно-энергетические аспекты синтеза углеродных наноматериалов высоковольтными электроразрядными методами. *Химия и химическая технология*. 2013. 56(7). 99–104.
10. Vogel R., Willmott G., Kozak D., Roberts G., Anderson W., Groenewegen L., Glossop B., Barnett A., Turner A., Trau M. Quantitative sizing of nanoparticulates with a tunable elastomeric pore sensor. *Analyt. Chem.* 2011. 83(9). 3499–3506.
11. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. *Коллоидная химия. Избранные труды*. Москва. Наука. 1978. 368.
12. Бакли Д. *Поверхностные явления при адгезии и трении*. Москва. Машиностроение. 1986. 360.
13. Кулиев А.М. *Химия и технология присадок к маслам и топливам*. Ленинград. Химия. 1985. 312.
14. Гаркунов Д.Н. *Триботехника*. Москва. Изд-во МСХА. 2001. 616.
15. Коновалов А.И., Рьжжина И.С. Образование наноассоциатов – ключ к пониманию физико-химических и биологических свойств высокодисперсных водных растворов. *Изв. РАН. Сер. хим.* 2014. 1. 1–14.
16. Коновалов А.И., Мальцева Е.Л., Рьжжина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., Каспаров В.В., Пальмина Н.П. Образование наноассоциатов – фактор, определяющий физико-химические и биологические свойства высокодисперсных водных растворов. *Докл. РАН*. 2014. 456 (5). 561–564.
17. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды. *Журнал структурной химии*. 2006. 47. 5–35.
18. Гончарук В.В., Смирнов В.Н., Сыроешкин А.В., Маляренко В.В. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды. *Химия и технология воды*. 2007. 29 (1). 3–17.
19. Haidai O., Pilyavskiy V., Shelud'ko Y., Polunkin Y. Improvement of performance characteristics of ethanol motor fuels through use of additives based on nanoscale carbon clusters. *EUREKA: Physical Sciences and Engineering*. 2016. 6. 3–10.
20. Полункин Е.В., Гайдай О.А., Пилявский В.С., Стельмах А.У. Влияние углеродных нанокластеров на триботехнические характеристики моторных топлив. Сб. тезисов: *Межд. научно-техническая конференция. "Поликомтриб – 2015"*. Гомель. ИММС НАНБ. 2015. 187.
21. Гайдай О.О., Пилявський В.С., Полункін Є.В. Поліпшення експлуатаційних властивостей етанольних моторних палив мікродозами карбонових сферодальних нанокластерів, *Наукоємні технології (Science-based technologies)*. 2016. 1 (29). 3–8.
22. Павлинов Л.И., Рабинович И.Б., Погорелко В.З., Рябов А.В. Скорость звука и сжимаемость сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой. *Высокомолекулярные соединения*. 1968. 6. 1270–1276.

References

1. Pylyavs'kyu V.S., Hayday O.O., Kyrpach K.O., Polunkin Ye.V., Troshyn P.A., Marakhovskiy V.P. Ekspluatatsiini vlastyosti alternatyvnykh motornykh palyv na osnovi oksyhenativ. *Kataliz i neftekhimia*. 2012. (21).

162–167. [In Ukrainian].

2. Emelianov V.E., Nykutyina E.A., Asiaev A.N. Bioetanolnoe toplivo E-85. *Mir nefteproduktov*. 2005. 8. 34–37. [In Russian].

3. Pyliavskiy V.S., Polunkin Ye.V., Kameneva T.M. O kineticheskoy prirode nesushchei sposobnosti maloviazkikh zhydkostei. *Kataliz i neftekhimiya*. 2013. 22. 37–41. [In Russian].

4. Polunkyn E.V., Kameneva T.M., Pyliavskiy V.S., Zhyla R.S., Haidai O.A., Troshyn P.A. Antyokyslytelnye i protyvozadymnye svoystva halohenirovannykh fullerenov. *Kataliz i neftekhimiya*. 2012. 20. 70–74. [In Russian].

5. Bozhko E.A., Esylevskiy S.A., Cherniavskiy E.K., Sheludko E.V., Pyliavskiy V.S., Polunkyn E.V., Bohomolov Yu.Y. Povyshenie nesushchei sposobnosti etanola kak komponenta alternatyvnogo motornogo topliva: eksperyment i molekuliarnoe modelirovanie. *Dop. NAN Ukrainy*. 2016. 2. 79–86. [In Russian].

6. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V., Malkov I.L., Titov V.M. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. *Chem. Phys. Lett.* 1994. 222(4). 343–347.

7. Bartelmess Ju., Giordani S. Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2014. 5. 1980–1998.

8. Polunkin E.V., Piljavsky V.S., Zhila R.S., Kameneva T.M., Troshin P.A. The antioxidative and tribological properties of modified fullerenes in liquid mediums. *5th Int. Conf.: Physics of Liquid Matter: Modern Problems*, Kyiv, Ukraine, May 21–24. 2010. 305.

9. Rud A.D., Kuskova N.Y., Bohuslavskiy L.Z., Kyrian Y.M., Zelynskaia H.M., Belyi N.M. Strukturno-energeticheskie aspekty synteza uhlerodnykh nanomaterialov vysokovoltynymi elektrorazriadnymi metodami. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2013. 56 (7). 99–104. [In Russian].

10. Vogel R., Willmott G., Kozak D., Roberts G., Anderson W., Groenewegen L., Glossop B., Barnett A., Turner A., Trau M. Quantitative sizing of nanomicroparticles with a tunable elastomeric pore sensor. *Analyt. Chem.* 2011. 83 (9). 3499–3506.

11. Rebynder P.A. *Poverkhnostnye yavleniya v dispersnykh sistemakh*. Kolloidnaya khimiya. Izbrannyye trudy. M. Nauka. 1978. 368. [In Russian].

12. Bakly D. *Poverkhnostnye yavleniya pri adgezii i friktsionnom vzaimodeystvii*. M. Mashynostroenye. 1986. 360. [In Russian].

13. Kuliyeu A.M., *Khimiya i tekhnologiya prisadok k maslam i toplivam*. Leningrad. Khimiya. 1985. 312. [In Russian].

14. Harkunov D.N. *Trybotekhnika*. Moskva. Izd-vo MSKhA. 2001. 616. [In Russian].

15. Konovalov A.I., Ryzhkina I.S. Obrazovaniye nano-assotsiatov – klyuch k ponimaniyu fiziko-khimicheskikh i biologicheskikh svoystv vysokorazbavlennykh vodnykh rastvorov. *Izv. RAN. Ser. khim.* 2014. 1. 1–14. [In Russian].

16. Konovalov A.I., Mal'tseva Ye.L., Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Kiseleva Yu.V., Kasparov V.V., Pal'mina N.P. Obrazovaniye nanoassotsiatov – faktor, opredelyayushchiy fiziko-khimicheskiye i biologicheskkiye svoystva vysokorazbavlennykh vodnykh rastvorov. *Dokl. RAN*. 2014. 456 (5). 561–564. [In Russian].

17. Malenkov H.H., *Struktura i dinamika zhydkoi vody. Zhurnal strukturnoy khimii*. 2006. 47. 5–35. [In Russian].

18. Goncharuk V.V., Smirnov V.N., Syroyeshkin A.V., Malyarenko V.V., Klastery i gigantskiye geterofaznyye klastery vody. *Khimiya i tekhnologiya vody*. 2007. 29 (1). 3–17. [In Russian].

19. Haidai O., Pilyavskiy V., Shelud'ko Y., Polunkin Y. Improvement of performance characteristics of ethanol motor fuels through use of additives based on nanoscale carbon clusters. *EUREKA: Physical Sciences and Engineering*. 2016. 6. 3–10.

20. Polunkin Ye.V., Gayday O.A., Pilyavskiy V.S., Stel'makh A.U. Vliyaniye uglerodnykh nanoklasterov na tribologicheskkiye kharakteristiki motornykh topliv. Sb. tezisov: *Mezhd. nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya. "Polikomtrib – 2015"*. Gomel'. IMMS NANB. 2015. 187. [In Russian].

21. Gayday O.O., Pilyavskiy V.S., Polunkin Ye.V., Polipshennya ekspluatatsiynykh vlastyvostry etanol'nykh motornykh palyv mikrodozamy karbonovykh sferoidal'nykh nanoklasteriv, Naukoemni tekhnologii (*Science-based technologies*). 2016. 1 (29). 3–8. [In Ukrainian].

22. Pavlinov L.I., Rabinovich I.B., Pogorelko V.Z., Ryabov A.V., Skorost' zvuka i szhimayemost' sopolimerov metilmetakrilata s metakrilovoy kislotoy. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*. 1968. 6. 1270–1276. [In Russian].

Поступила в редакцію 11.06.2019 з.

Особливості концентраційної залежності несучої здатності етанольних розчинів карбонових сфероїдальних нанокластерів

В.С. Пилявський, Є.В. Полункін, Т.М. Каменєва, Я.О. Березницький

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел. (044) 559-71-81, e-mail: pilvs@ukr.net

Використання етанолу як моторного палива для двигунів внутрішнього згоряння разом із позитивними моментами має й негативні боки. Істотним недоліком етанолу в такій якості є невисокі протизношувальні властивості через низьку несучу здатність. Низька несуча здатність етанолу не дає змоги забезпечити гідродинамічний режим тертя у фрикційних вузлах паливної апаратури і тим самим скорочує ресурс їх роботи. Розглянуто суть поняття несучої здатності, показано, що для рідких середовищ воно аналогічне характеристичній твердості для твердих тіл. Обидві ці властивості характеризують придатність матеріалів для експлуатації у тих чи інших умовах. Водночас результати досліджень зміни цих властивостей залежно від варіювання складу матеріалу, зовнішніх умов і навантажень уможливають встановлення механізмів і закономірностей перетворень в об'ємі або в поверхневих шарах досліджуваних матеріалів під впливом різних чинників. Для підвищення несучої здатності етанольних палив як присадки до них запропоновано використовувати нанорозмірні карбонові кластери сфероїдальної будови. Виявлено немонотонний мономодальний характер залежності несучої здатності етанольних розчинів від вмісту нанорозмірних (5–40 нм) карбонових сфероїдальних кластерів. Показано, що зі збільшенням кількості наночастинок у розчині несуча здатність зростає та досягає максимуму за їх масової частки 0,01 %. При перевищенні цієї порогової концентрації несуча здатність розчину зменшується і наближається до значення, характерного для етанолу без добавки. Виявлений екстремальний характер залежності пояснили перебудовою надмолекулярної структури рідини під впливом карбонових наночастинок.

Ключові слова: етанольне моторне паливо, двигуни внутрішнього згоряння, карбонові нанокластери, несуча здатність мастильних матеріалів, сольватація, надмолекулярна структура розчинів

Features of concentration dependence of load-carrying performance of spheroidal carbonic nanoclusters ethanol solutions

V.S. Pilyavsky, Ye.V. Polunkin, T.M. Kameneva, Ya.A. Bereznitsky

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02094 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 559-71-81, e-mail:pilvs@ukr.net*

Though having significant advantages, use of ethanol as motor fuel for internal combustion engines entails a number of drawbacks. Substantial disadvantages of ethanol as such are its low anti-wear properties due to low load-carrying performance. Low load-carrying performance of ethanol does not allow for hydrodynamic friction mode in frictional nodal points of the fuel-delivery equipment and thereby shortens their operational life. The essence of concept of load-carrying performance has been analyzed. It has been shown that load-carrying performance for liquid media is similar to the characteristic of hardness for solid bodies. Both of these properties characterize suitability of materials for operation in certain conditions. At the same time, results of studies on changes that occur in these properties depending on variation of material composition, external conditions and influences enable to determine mechanisms and consistent patterns of transformations in volume or in surface layers of the studied materials under the influence of different factors. To increase load-carrying performance, we proposed to use nano-sized carbonic clusters of spheroidal structure as additives to ethanol fuels. The nonmonotone monomodal nature of dependence of load-carrying performance of ethanol solutions from the content of nano-sized (5–40 nm) spheroidal carbonic clusters has been established. It has been demonstrated that with increase in solution concentration of nanoparticles the load-carrying performance escalates and reaches a maximum with their mass fraction of 0.01 %. When concentration of nanoparticles exceeds this threshold value, the load-carrying performance of the solution starts to decline and approaches a value that is characteristic of additive-free ethanol. The established extreme nature of dependence has been accounted for reorganization of liquid supramolecular structure under the influence of carbonic nanoparticles.

Key words: motor ethanol fuel, internal combustion engines, carbonic nanoclusters, load-carrying performance of lubricants, solvation, solutions supramolecular structure