

Л.В.Железний, Ю.В.Велігорська, О.О.Папейкін, І.О.Венгер

ОЛЕОСИНТЕЗ, КОЛОЇДНА СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ НАДЛУЖНИХ ТИКСОТРОПНИХ ПЛАСТИЧНИХ СИСТЕМ

Досліджено колоїдну структуру та властивості надлужних тиксотропних пластичних систем, синтезованих з використанням в якості органічного компонента загусника продуктів олеохімії. Встановлено, що особливістю цих систем є високі об'ємно-механічні, трибологічні та антиокиснювальні характеристики. Приведено інтерпретацію перебігу процесу карбонатації в поліморфних міцелах з гідрофільним ядром, зовнішньою гідрофобною оболонкою та перехідним гідрофільно-ліпофільним шаром.

ВСТУП. Відомо, що в результаті процесу карбонатації за надлишком гідроксиду кальцію в інвертних мікроемulsіях утворюються ультрадисперсні речовини, завдяки яким надлужні тиксотропні пластичні системи набувають високих експлуатаційних властивостей [1]. До таких систем відносяться дисперсії карбонату кальцію, стабілізовані алкіларилсульфонатами чи алкілсаліцилатами — високотемпературні надлужні мастила. Їм притаманні високі захисні, адгезійні та трибологічні характеристики, механічна та колоїдна стабільність, але для покращення антиокиснювальних властивостей в їхньому складі необхідне застосування відповідних присадок. Крім того, надлужні мастила не завжди відповідають жорстким вимогам до біорозщеплюваності сучасних мастил.

В останні десятиліття світове виробництво надлужних сульфонатів та саліцилатів як мийних та диспергувальних присадок до моторних олив невпинно зростало. Однак нині намітилася стійка тенденція до заміни, де це можливо, продуктів, вироблених з нафтохімічної сировини, на ПАР природного походження. Підвищена зацікавленість до олій та жирів для промислових потреб є відповіддю на нестабільність нафтового ринку, економічні проблеми та екологічні негаразди.

Станом на сьогодні високий рівень екологічності мають гідратовані кальцієві мастила (солідоли). Проте низька верхня температурна межа застосування цих мастил (70 °С) звужує область їх використання. На наш погляд, назрілим і перспективним є розроблення нового покоління надлужних тиксотропних пластичних систем з верхньою температурною межею застосування вище

150 °С, складовою дисперсної фази яких є речовини, що отримуються з відновлювальної природної сировини. Ці мастила отримали загальну назву “олеомастила”.

Синтезу олеомастил, встановленню їх колоїдної структури та ідентифікації утворених у результаті перебігу процесу карбонатації ультрадисперсних речовин для подальшого з'ясування взаємозв'язку хімічної будови з властивостями пластичних тиксотропних систем, відповідно до розв'язуваних прикладних завдань, і присвячена ця робота.

ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В якості органічної складової загусника використано технічний жир та ріпакову олію, тригліцериди яких містять 44 % олеїнової, 27 пальмітинової, 22 стеаринової, 5.5 лінолевої, 1.4 міристинової, 55 ерукової, 18.5 олеїнової, 15.3 лінолевої, 8.2 ліноленої, 3 % стеаринової кислот відповідно. Синтез олеомастил включав такі стадії: омилення олій чи тваринних жирів гідроксидом кальцію в нафтовій оліві і вуглеводневному розчиннику; карбонатацію емульсії з утворенням надлужного компонента мастила; видалення вуглеводневого розчинника та промотора із суспензії надлужного компонента мастила в оліві; термомеханічну обробку мастила.

Усі зразки виготовлені на базовій нафтовій оліві 2-ї групи згідно з класифікацією Американського інституту нафти (API). Олива має необхідний рівень індексу в'язкості (110) та містить 72.0 % мас. парафіно-нафтових вуглеводнів, 21.6 легкої та 4.7 % середньої ароматики, а також 1.7 % смол. Показник penetрації модельних зразків олеомастил — $280 \pm 5 \text{ м} \cdot 10^{-4}$.

Для дослідження структури загусника олео-

мастил застосовували метод рентгенофазового аналізу (РФА). Дифрактограми одержували на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М у випромінюванні мідного аноду з нікелевим фільтром у відбитих променях і геометрією фокусування рентгенівських променів по Бреггу–Брентано. ІЧ-спектри гідроксиду кальцію в інтервалі $1300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ реєстрували за допомогою ІЧ-спектрометра з перетворенням Фур'є Thermo Nicolet Nexus FT-IR.

Антиокиснювальну стабільність мастил визначали за ГОСТ 5734 “Смазки пластичные. Метод определения стабильности против окисления”. Сутність методу полягає в окисненні мастила, нанесеного тонким шаром на мідну пластинку (катализатор), і визначенні концентрації вільних кислот чи лугів, що змінюється у результаті протікання окиснювальних процесів. Критерієм стабільності мастил до окиснення є зміна їх кислотного числа. Температура досліджень — $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Механічну стабільність олеомастил оцінювали за зміною величини їх об'ємно-механічних характеристик після механічного руйнування. Застосовували методику ASTM D 1831 Standard Test Method for Roll Stability of Lubricating Grease (Стандартний метод визначення стабільності мастил на роликівому стенді) з деякими змінами: після випробування на роликівому стенді Shell при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 6 год визначали не мікропенетрацію мастила, а його межу міцності на зсув при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ за ГОСТ 7143. Після цього розраховували значення індексу руйнування [2].

Антизадирні властивості олеомастил, а саме, показник навантаження зварювання (Pз) визначено за ГОСТ 9490. Протизношувальні властивості (діаметр плями зношування) олеомастил визначено за методикою ASTM D 2266. У порівнянні з ГОСТ 9490 в методиці ASTM D 2266 передбачена на 22 % нижча частота обертання, що зменшує вірогідність рідинного (гідродинамічного) режиму тертя, сприяє режиму граничного тертя і механо-хімічного зношення поверхонь тертя. Випробування проводили на машині типу Falex FB Wear Test Machine. Характеристики мастил досліджені за наступними параметрами чотирикулькової пари тертя: частота обертання — 1200 хв^{-1} , навантаження — 392 Н (40 кгс), температура випробування — $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; час випробування — 1 год.

Характеристика протизношувальних влас-

тивостей мастил, а саме, діаметр плями зношування (Scar Diameter, D4Bs) — усереднене значення діаметра плям зношування сталевих куль.

Для вибору однорідного за складом гідроксиду кальцію методами рентгенофазового аналізу та ІЧ-Фур'є спектроскопії (рис. 1) досліджено три товарні продукти.

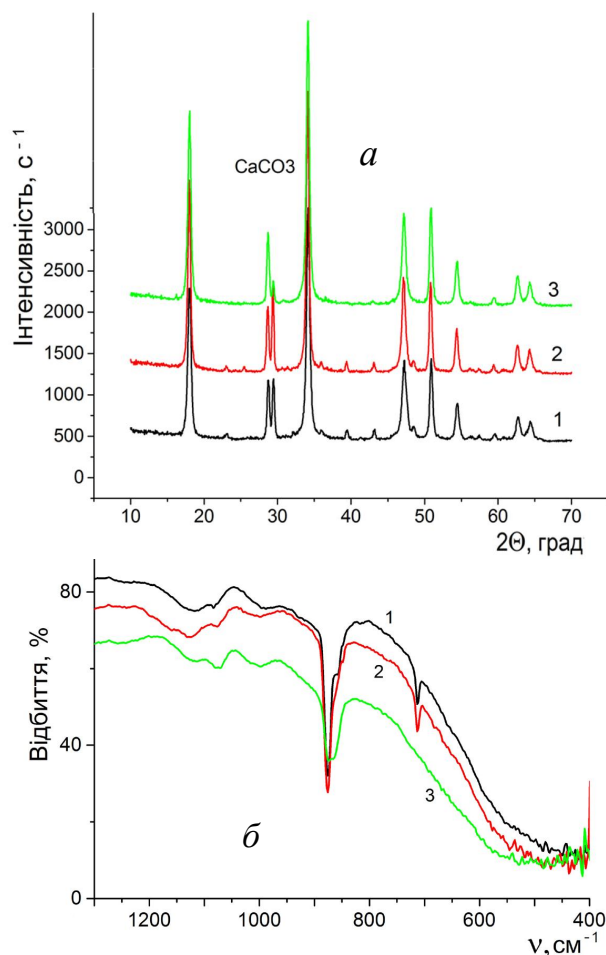
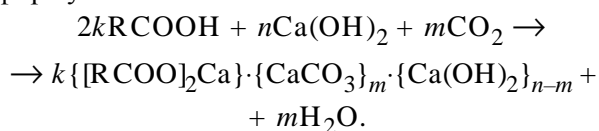


Рис. 1. Рентгенівські дифракційні спектри (а) та ІЧ-спектри (б) гідроксиду кальцію: зразки 1 (1), 2 (2), 3 (3).

Виявилося, що тільки в одному з них практично відсутній карбонат кальцію. Саме цей продукт використано для проведення процесу карбонатації. І тому можна стверджувати, що карбонат кальцію, який присутній в олеомастилах, виключно синтезований.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Олеомастила, як і сульфонатні та саліцилатні мастила, відносяться до так званих надлужних тиксотропних

пластичних систем. Термін надлужний використано для означення дисперсій, що вміщують надлишок гідроксиду металу, понад того, який необхідний для нейтралізації диспергуючого агента. Взаємодія вуглекислого газу з гідроксидом кальцію у середовищі нафтової оливи, вуглеводневого розчинника і промотора відбувається в присутності або індивідуальних кальцієвих мил карбонових кислот, або суміші кальцієвих мил жирних кислот різної природи, нерозщеплених гліцеридів та гліцерину, в результаті чого утворюється простий надлужний карбонат кальцію і формується загусник олеомастила загальної формули:



Взагалі дослідженню карбонатації в інвертних мікроемульсіях в останні три десятиліття приділяється постійна увага, але досі не встановлено механізм його окремих стадій та не розроблена єдина модель перебігу цього процесу. Відомо, що карбонат кальцію — продукт взаємодії вуглекислого газу з гідроксидом кальцію існує в чотирьох модифікаціях — аморфній і трьох кристалічних різновидах (кальцит, фатерит і арагоніт). Але як впливає присутність кожного з них на властивості отриманих надлужних матеріалів досі системно не висвітлено.

Главаті [3], узагальнюючи відомі на той час механізми утворення колоїдних дисперсій у двохфазовій системі, в одній з яких знаходиться ПАР і вуглеводень, а в іншій — вода, гідроксид кальцію і метанол, трактував стабільність ультрадисперсного CaCO_3 адсорбцією на його поверхні іонів Ca^{2+} і OH^- , які ускладнюють подальший ріст частинок і створюють іонно-сольватні оболонки, що перешкоджають утворенню укрупнених частинок внаслідок агрегування дрібних. Далі, обмінна адсорбція аніонів OH^- на аніони ПАР приводить до ліофілізації поверхні частинок відносно вуглеводневого середовища і утворення навколо ядра CaCO_3 адсорбційно-сольватного шару ПАР—олива. Причому для отримання стійкої дисперсії колоїдного CaCO_3 процес бажано вести в умовах, що забезпечують формування фатеритної кристалічної модифікації і водночас попереджають коагуляцію і утворення кристалічної структури кальциту і арагоні-

ту. Грубодисперсний CaCO_3 переважно кальцитної модифікації вилучали як сульфатний шлам.

Автори роботи [4] доводять, що на початковій стадії карбонатації в метанольно-водній фазі за максимальної концентрації солюбілізованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється карбонат кальцію у формі фатериту. На жаль, підтвердження цьому припущенню у вигляді результатів спектрометричних досліджень відсутні. Зі зниженням концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і поступовим збільшенням реакційної води на поверхні фатеритного ядра формуються кальцитні “пелюстки”, які збираються у пакети. На поверхні позитивно зарядженого ектокальцитного карбонатного ядра формується компенсуючий гідроксидний шар (OH^-). Поступово відбувається молекулярно-кінетичне переміщення гідрофільної міцели в олеофазу, яке супроводжується одночасною заміною компенсуючих гідроксильних аніонів оливорозчинними ПАР.

Але, оскільки мікроемульсійний реактор є системою високодинамічною, то переміщення гідрофільної міцели (точніше ультрадисперсних частинок твердої фази з мікроемульсії) в олеофазу уявляється малоймовірним. Скоріш за все, після досягнення певного розміру проходить миттєва перебудова адсорбційно-сольватного шару мікроемульсії з виділенням ектокальцитних частинок, обгорнутих стабілізаційним шаром молекул ПАР, в окрему псевдофазу. Цьому сприяє і сорбційна активність CaCO_3 , і здатність досліджуваних ПАР хімічно зв'язуватись з його поверхнею.

За даними авторів [1] сульфатне мастило містить кристалічний карбонат кальцію у формі кальциту з кінцевим розміром часточок в діапазоні від 150 до 5000 Å. Ці часточки кальциту складаються з тонких пластинок. Реологічні властивості системи з кальцитом у її складі пояснюються високим ступенем асоціації між цими паралельними пластинками.

Для встановлення природи ультрадисперсних речовин, утворених у процесі карбонатації в інвертних мікроемульсіях олеомастил, застосовували метод рентгенофазового аналізу (РФА). Дифрактограми олеомастил на стеараті, ацетаті та адипінаті кальцію, зображені на рис. 2, незначною мірою відрізняються в залежності від мастила. Дифракційні рефлекси відповідають кристалічним фазам карбонату кальцію у формі кальциту (JCPDS # 86-2341) та гідроксиду кальцію

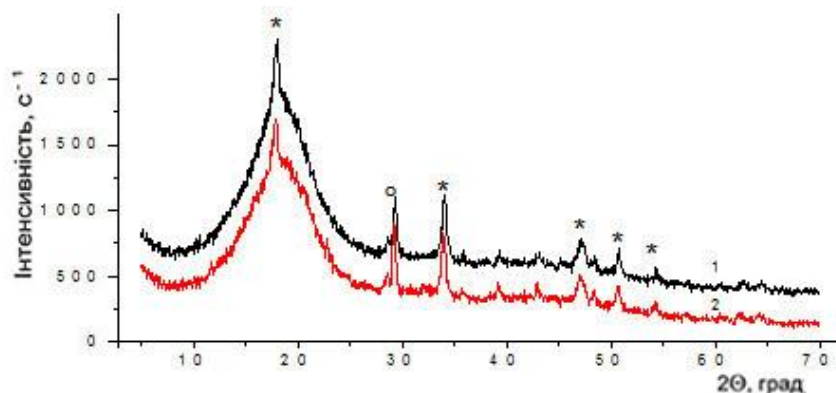


Рис. 2. Дифрактограми олеомастил на технічному жирі (1) та ріпаковій олії (2): * — $\text{Ca}(\text{OH})_2$, O — CaCO_3 у поліморфній модифікації кальциту.

(JCPDS # 84-1267). Домінантним дифракційним рефлексом кальцитної кристалічної форми CaCO_3 є пік при 29.13° . Інші дифракційні піки відносяться до $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 17.78° , 28.42° , 33.85° , 47.08° та 50.84° . Масовий вміст $\text{CaCO}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$, розрахований з використанням програми Match! V.1.9a, складає для мастила на технічному жирі 59/41, на ріпаковій олії — 56/44.

Дисперсійне середовище, нафтова олива, є причиною появи широкого дифракційного гало при $2\Theta = 10\text{--}25^\circ$. Дифракційні рефлекси, характерні для фатериту та арагоніту, на рис. 2 не спостерігаються.

Отже, РФА вказує на існування у складі загусника олеомастил тільки двох кристалічних фаз — кальциту та гідроксиду кальцію. Можна припустити, що неорганічна фаза загусника являє собою композит типу ядро—оболонка. Ядро — це $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а оболонка — карбонат кальцію у формі кальциту.

Спираючись на запропоноване у роботі [5] бачення перебігу процесу карбонатації з утворенням доведеної методами малокутового рентгєнівського і нейтронного розсіювання двошарової міцели: гідрофільне ядро—внутрішній гідрофільно-ліпофільний шар—зовнішній гідрофобний шар, процес олеосинтезу тиксотропних пластичних систем можна представити наступним чином.

Відомо [6, 7], що рН середовища і температура при карбонатації є найбільш важливими факторами поліморфізму карбонату кальцію. Кальцит є доміантним продуктом за високої лужності середовища ($\text{pH} > 12$). Утворення фатериту превалює в діапазоні рН 8.5–10 до 40°C .

При вищих температурах формуються кристали переважно арагоніту. Однак всі утворені кристали карбонату кальцію трансформуються в кальцит як найбільш стабільний поліморф. Отже, в процесі карбонатації в спиртово-водній фазі за максимальної концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється карбонат кальцію у формі кальциту.

У кальцієвих мил жирних кислот природних жирів об'єднуючою особливістю з сульфонатами і саліцилатами кальцію є

наявність двох вуглеводневих ланцюгів. У мало-концентрованих розчинах групи COO^- , OH^- , зв'язані з водою, метанолом і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ водневими зв'язками, утворюють з неорганічним композитом об'ємне гідрофільне ядро, а довгі вуглеводневі ланцюги формують зовнішню гідрофобну оболонку, яка надійно екранує полярну частину і забезпечує спорідненість міцел з вуглеводневим середовищем. Водночас наявність ди- та моногліцеридів, а також гліцерину через схильність їх до вказаних гідрофільних складових системи утворює перехідний гідрофільно-ліпофільний шар (ГЛШ), об'єм і роль якого посилюються зі зростанням гідрофільності системи. З підвищенням температури і видаленням із системи розчинника, промотора та води поступово відбувається заміщення гідроксильних аніонів оливорозчинними ПАР. Їх насиченість на поверхні кальциту невисока через його низьку адсорбційну здатність. Але через високу концентрацію кальцитних ядер вони здатні формувати надміцелярні структури, тобто елементи структурного каркасу мастил.

Для вивчення зовнішньої форми і просторової будови структурного каркасу олеомастил використано скануючу електронну мікроскопію. Вона дозволяє одержувати чіткі, об'ємні фото дисперсної фази тиксотропних пластичних систем (рис. 3). Оскільки утворена в процесі карбонатації кальцитна поліморфна модифікація характеризується низькою адсорбційною здатністю, то наявність у структурі олеомастил різних за розмірами та формою агрегатних утворень пояснюється схильністю колоїдних частинок до агрегування і утворення структури дисперсної фази.

У структурі олеомастил на природних жи-

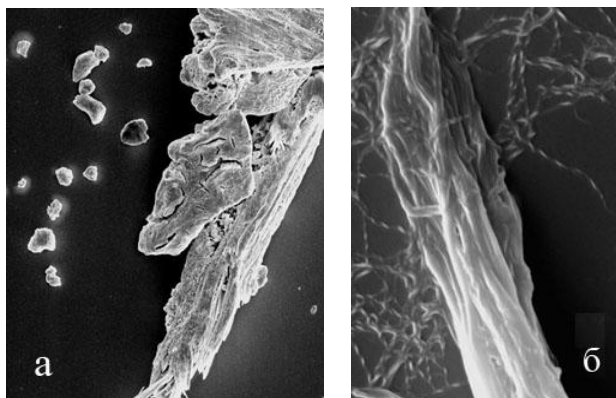


Рис. 3. Мікроструктура дисперсних фаз олеомастила (а) та гідратованого кальцієвого мастила (б), виготовлених на технічному жирі.

рах також присутні волокна різноманітної форми, їх зовнішній вигляд характерний для гідратованих кальцієвих мастил (жирових солідолів). Як і в солідолах, через наявність у складі органічної частини загусника олеомастил широкого спектру насичених і ненасичених жирних кислот зростає дисперсність кристалів кальцієвих мил. Конку rentне збільшення часточок мил різних кислот зумовлює появу великої кількості центрів кристалізації та, перешкоджаючи вільному утворенню кристалів індивідуальних мил, приводить до формування високорозвиненої структурної сітки з великою кількістю вірогідних контактів в одиниці об'єму.

Таким чином, можна вважати, що дисперсна фаза олеомастил на жирних кислотах складається з двох типів загусників — агрегатних утворень карбонату кальцію та волокон кальцієвих мил жирних кислот різної будови.

Нижче наведені основні характеристики, що впливають на ефективність та термін роботи мастил у вузлі тертя за високих температур [8].

– *Термомеханічна стабільність.* Цей показник визначає стійкість у часі структурного каркасу та тиксотропної відновлюваності мастила в умовах високої температури та механічної дії. Втрата термомеханічної стабільності призводить до пом'якшення мастила, підвищеного виділення з нього базової оливи, погіршення ущільнюючих властивостей та змащувальної здатності.

– *Термостабільність і стійкість до окиснення.* Це взаємопов'язані показники, що можна охарактеризувати як термоокиснювальну стабільність. Вона характеризує стійкість компонентів

мастила та мастильної композиції в цілому до термічних руйнувань та деградації під дією кисня повітря. Іншими словами, це здатність мастила опиратися хімічній зміні свого вихідного складу. Втрата цієї здатності приводить до розкладання базової оливи, загусника та присадок, підвищення випаровуваності та в'язкості. Продукти окиснення руйнують структуру мастила, погіршують його пластичність, підвищують термозміцнення.

– *Трибологічні властивості.* Це дуже важливі характеристики мастил, які акумулюють сукупність властивостей, що визначаються в граничних шарах контакту мастила з поверхнею металу, тобто в умовах граничного тертя. Вони пов'язані з об'ємною, поверхневою, адсорбційною та хемосорбційною здатністю компонентів мастил. Розрізняють антифрикційні, протизношувальні та антизадирині характеристики мастил.

Деякі властивості модельних олеомастил наведені у таблиці в порівнянні з товарним комплексним сульфонатним мастилом Total Ceran HV (Франція). За показником колоїдної стабільності, тобто здатності мастил опиратися виділенню з них оливи і тривалий час зберігати свою колоїдну структуру, всі досліджені мастила знаходяться на одному рівні, властивому надлужним мастилам. Вони володіють високим ступенем досконалості структурного каркасу мастила, що визначається формою, розмірами і однорідністю його структурних елементів.

За рівнем стійкості до агресивної дії кисню олеомастила виявилися дуже ефективними. Відомо [9], що солі жирних кислот (мила) є каталізаторами окиснення. Стеарат кальцію у складі мильних мастил прискорює реакції розпадання гідропероксидів, що присутні у нафтовій оливі або утворилися в процесі виготовлення мастила. В результаті зростає концентрація вільних радикалів і загальна швидкість окиснення мастила. Але в олеомастилах карбоксилатні групи карбонових кислот надійно зв'язані з сферично-кристалічною структурою нанорозмірних частинок кальциту і тому не здатні виявляти каталітичну активність. При цьому завдяки присутнім у міцелах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і CaCO_3 депо лужного запасу, основи зв'язують продукти окиснення і попереджають їх зародження, а агрегативна стійкість тиксотропної системи сприяє ефективності дії природних інгібіторів нафтової оливи і утруднює проникнення молекул кисню в об'єм мастила.

Властивості надлужних мастил

Показник	Компонент загусника олеомастила		Total Ceran HV	Метод ви- пробування
	Технічний жир	Ріпакова олія		
Колоїдна стабільність виділеної оливи, %	1.2	1.3	2.2	ГОСТ 7142
Стійкість до окиснення при 150 °С, 10 год, мг КОН/г	2.3	3.7	1.1	ГОСТ 5734
Межа міцності на зсув при 20 °С, Па:				
– початкова	350	420	230	ASTM D 1831
– після руйнування на роликовому стенді фірми Shell	250	445	165	модифікований
Індекс руйнування (Кτ), %	29	–6	28	MACMA
Навантаження зварювання (Pз), Н	3283	2930	4136	ГОСТ 9490
Діаметр плями зношування при навантаженні 392 Н(40 кгс), мм	0.65	0.69	0.54	ASTM D 2266

Висока стійкість до окиснення мастила Total Ceran HV обумовлена наявністю в його складі спеціальних інгібіторів окиснення. Ці сполуки вводяться до складу мастила через його недостатню стабільність до окиснення, пов'язану з каталізуючою дією сульфонатної сірки.

Вплив природи органічного компоненту загусника на механічну стабільність олеомастил, як свідчать дані таблиці, проявляється по-різному. В мастилі на технічному жирі за час випробувань межа міцності на зсув змінюється аналогічно мастилу Total Ceran HV і вони трохи розріджуються. Мастило на ріпаковій олії дещо ущільнюється.

Значення навантаження зварювання Pз (таблиця) для всіх мастил знаходиться на рівні 3000 Н, що свідчить про їхні високі антизадирні властивості. Олеомастила на природних жирах, хоч і поступаються імпортованому аналогу за протизношувальними характеристиками, бо до його складу введено протизношувальну присадку типу діалкілдитіофосфат цинку, але в них високі значення трибологічних характеристик досягнуто тільки за рахунок системи загусника без введення поліфункціональних додатків.

Згідно з встановленою нами сферично-кристалічною структурою нанорозмірних частинок типу ядро—оболонка, їх можна уявити собі як групу мініатюрних кульок. Ці кульки розділяють дві металічні поверхні за наявного відносного руху між ними, легко посуваються вздовж поверхні тертя, забезпечують їй захист, запобігають прямому контакту між поверхнями, ефективно

зменшують тертя та зношування, що підтверджується результатами наших досліджень. Роль органічного компонента загусника — жирних кислот у цьому процесі полягає у формуванні на поверхні металу граничного мастильного шару та участь у хімічних перетвореннях на поверхні тертя.

ВИСНОВКИ. Розроблено та синтезовано нове покоління високотемпературних надлужних тиксотропних систем, складовою загусника яких є речовини, що отримуються з відновлювальної природної сировини. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що в олеомастилах загусник є композит типу ядро—оболонка, причому оболонка представлена виключно кальцитною модифікацією карбонату кальцію. Агрегативна стійкість тиксотропної системи олеомастил забезпечує високий рівень їх антиокиснювальних властивостей, колоїдної та механічної стабільності. За рівнем трибологічних характеристик олеомастила відповідають необхідному рівню для антифрикційних мастил і не поступаються кращим представникам надлужних комплексних сульфонатних мастил. Оскільки олеомастила не містять присадок, усі їхні позитивні властивості забезпечуються системою дисперсної фази.

РЕЗЮМЕ. Исследованы коллоидная структура и свойства сверхщелочных тиксотропных пластичных систем, синтезированных с использованием в качестве органического компонента загустителя продуктов олеохимии. Установлено, что особенностью этих систем являются высокие объемно-механические, трибологические и антиокислительные характеристики. Приведена интерпретация хода процесса карбонатации в

полиморфных мицеллах с гидрофильным ядром, внешней гидрофобной оболочкой и переходным гидрофильно-липофильным слоем.

SUMMARY. Colloid structures and properties of the overbased thixotropic plastic systems, which are synthesized with using as the organic component of the thickener products of oleochemistry, are investigated. It is discovered that the feature of these systems are high by volume-mechanical, tribological and antioxidant descriptions. This interpretation of the progress of carbonation shows polymorphic micelles with a hydrophilic core, the outer hydrophobic shell and transitional hydrophilic-lipophilic layer.

Інститут біоорганічної та нафтохімії
НАН України, Київ
НДІ нафтопереробної та нафтохімічної
промисловості "МАСМА", Київ

ЛІТЕРАТУРА

1. *Muir R.J.* // NLGI Spokesman. -1988. -**52**, № 4. -P. 140—146.
2. *Железний Л.В., Мартынюк Н.А., Папейкин А.А. и др.* // Мир нефтепродуктов. Вестн. нефт. компаний. -2007. -№ 5. -С. 34—36.
3. *Главати О.Л.* Физикохимия диспергирующих присадок к маслам. -Киев: Наук. думка, 1989. -С. 184.
4. *Коблянський С.В., Іщук Ю.Л., Альтигулер М.А.* // Катализ и нефтехимия. -2005. -№ 13. -С. 1—8.
5. *Пон Г.С.* // Там же. -2012. -№ 2. -С. 35—37.
6. *Tai C.Y., Chen F.B.* // AIChE Journal. -1998. -**44**. -№ 8. -P. 1790—1798.
7. *Sawada K.* // Pure and Appl. Chem. -1997. -**69**, № 5. -P. 921—928.
8. *Samman N.* // NLGI Spokesman. -2007. -**70**, № 11. -P. 14—23.
9. *Zheleznyi L.W., Papeikin A.A., Sachuk L.V.* // Petroleum Chem. -2009. -**49**, № 2. -P. 162—166.

Надійшла 12.06.2014