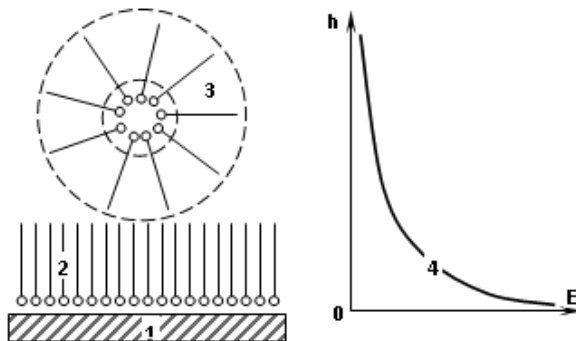


## 1-6. ФАЗОВИЙ СТАН ОЛИВОРОЗЧИННИХ ПАР В БАЗОВИХ ОЛИВАХ ДЛЯ ТЕХНІЧНИХ СИСТЕМ

*Сергій Воронін, Артур Каграманян*

Відомо, що як функціональні присадки до рідких мастильних матеріалів застосовують оливорозчинні поверхнево-активні речовини (ПАР). У залежності від типу ПАР і вуглеводневого складу базової оливи в мастильному матеріалі можуть утворюватися істинні або міцелярні (колоїдні) розчини. Істинні розчини ПАР утворюються при більшій енергії взаємодії молекул ПАР з розчинником, ніж між собою. Міцелярні розчини утворюються у разі великих сил взаємодії ПАР між собою. Основними факторами, що впливають на тип розчину ПАР є їх концентрація, будова і ступінь поверхневої активності молекули та температура. За інших рівних умов істинні розчини утворюються за малих концентрацій ПАР, а по мірі збільшення концентрації до певних критичних значень ККА та КKM, утворюються колоїдні розчини, тобто ПАР перебувають у мономірному стані – концентрація нижче ККА; дімерному стані – від ККА до КKM та міцелярному стані – вище КKM.

Логічно припустити, що від фазового стану ПАР в базовій оливі буде залежати інтенсивність процесу її фізичної адсорбції на поверхнях тертя, як наслідок ефективність антифрикційної, протизношувальної, антикорозійної та протизадирної дії ПАР. Наприклад, Г.І. Фукс висував гіпотезу щодо негативного впливу міцел ПАР на процес адсорбції та формування полімолекулярного граничного шару, а саме, – «Прилипає к поверхності метала, мицеллы могут блокировать адсорбцию и диффузию молекул». Було запропоновано фізичні уявлення щодо природи такого негативного впливу. Наявність міцел унеможливує створення на поверхні тертя полімолекулярного шару, оскільки силове поле поверхні зменшується зворотно пропорційно 3–4 ступеню відстані, а полярні групи молекул ПАР знаходяться в ядрі міцели, рис. 1.



1 – поверхня монокристалу; 2 – моношар; 3 – «зворотна» міцела;

4 – крива зміни напруженості силового поля поверхні

Рис. 1 – Формування граничної плівки ПАР за наявності міцел

Таким чином, одною з важливих задач хімотології є забезпечення потрібного фазового стану присадок – ПАР в розчині базової оливи, що відповідав би максимальній адсорбційній здатності присадок. Вирішення вказаної задачі лежить, у тому числі, в площині розвитку методів прогнозування та керування фазовим станом оливорозчинних ПАР в технічних оливах, як на етапі їх створення, так й під час роботи у трибосистемах.

Розглянемо процес агрегації ПАР у вуглеводневих розчинах на прикладі жирних кислот, а саме – стеаринової кислоти, будова та характеристики молекули якої достатньо

вивчені. При досягненні певної критичної концентрації молекули об'єднуються в агрегати – надмолекулярні структури. Такий процес пов'язаний із зміною енергії Гіббса в розчині ПАР на величину  $\Delta G$

$$\Delta G = RT \ln(C_{M(KK)}), \quad (1)$$

де  $R$  – універсальна газова постійна, Дж/(моль•К);  $T$  – температура розчину, К;  $C_{M(KK)}$  – критична концентрація, моль/м<sup>3</sup>.

Відомо, що процес агрегації ПАР протікає у два етапи, а саме, при досягненні ККА молекули утворюють димери, а при досягненні КKM переважна кількість молекул знаходиться в міцелярному стані, тоді із залежності (1) можна отримати наступні температурні залежності:

$$\text{– для ККА:} \quad C_{M(KKA)} = e^{\frac{\Delta G_{KKA}}{RT}}; \quad (2)$$

$$\text{– для КKM:} \quad C_{M(KKM)} = e^{\frac{\Delta G_{KKM}}{RT}}. \quad (3)$$

Критичні концентрації  $C_{M(KKA)}$ ,  $C_{M(KKM)}$  залежать від природи ПАР, природи розчинника та температури, а значення відповідних їм змін енергії Гіббса  $\Delta G_{KKA}$ ,  $\Delta G_{KKM}$  отримуються експериментально для окремих ПАР, розчинених в заданому розчині. Залежності (2) та (3) дозволяють будувати діаграми фазового стану ПАР, розчинених в неполярних вуглеводневих розчинниках. Скориставшись існуючими експериментальними даними, побудуємо таку діаграму для стеаринової кислоти, рис. 2.

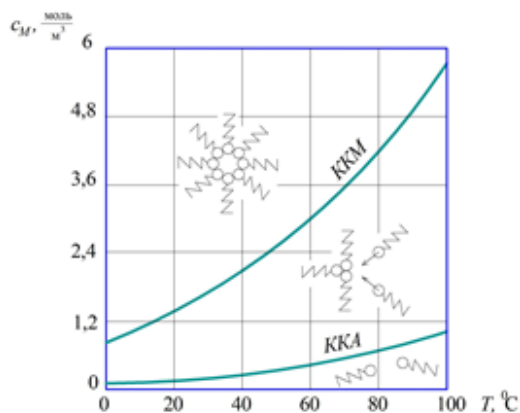


Рис. 2. Діаграма фазового стану молекул стеаринової кислоти в неполярному вуглеводневому розчині

На рисунку 2 є три характерних області: перша – за малих концентрацій ПАР відповідає мономерному стану молекул; друга – ККА, за якої утворюються димери з молекул та починають формуватися «зворотні» міцели; третя – КKM де переважна більшість молекул утворює «зворотні» міцели. За наявності експериментальних даних по  $C_{M(KK)}$  та  $\Delta G_{KK}$ , можна побудувати аналогічні діаграми для інших оливорозчинних ПАР.

Одною з головних характеристик фазового стану ПАР, що знаходиться в колоїдному розчині є число агрегації. Воно також є функцією концентрації, за інших рівних умов. При подальшому дослідженні процесу агрегації ПАР у неполярному розчині основними припущеннями вважаємо рівномірність розподілу по об'єму мономерів, димерів та міцел, як показано на рисунку 3, а димери є центрами подальшого міцелутворення.

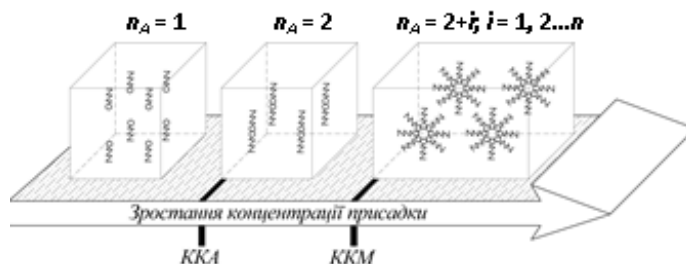


Рис. 3. Зміна числа агрегації молекул ПАВ у розчині

Тоді, по досягненню  $C_{M(KKA)}$  отримаємо для щільності димерів у розчині базової оливи, шт/м<sup>3</sup>

$$N_D(T) = \frac{C_{M(KKA)} \cdot N_A}{2}, \quad (4)$$

де  $N_A$  – число Авогадро.

Враховуючи залежності (2), (3) та (4), а також прийняті припущення, отримаємо наступну залежність для числа агрегації:

$$n_A = \frac{C_M}{e^{\frac{\Delta G_{KKA}}{RT}}} + 1, \quad (5)$$

де  $C_M$  – поточне значення концентрації, починаючи з  $C_{KKA}$ .

Отримана залежність (5) встановлює закономірність зміни числа агрегації молекул ПАВ в неполярному розчині від концентрації та температури. Нижче наведені результати розрахунків, виконаних для стеаринової кислоти в неполярній базовій оливі, рис. 4.

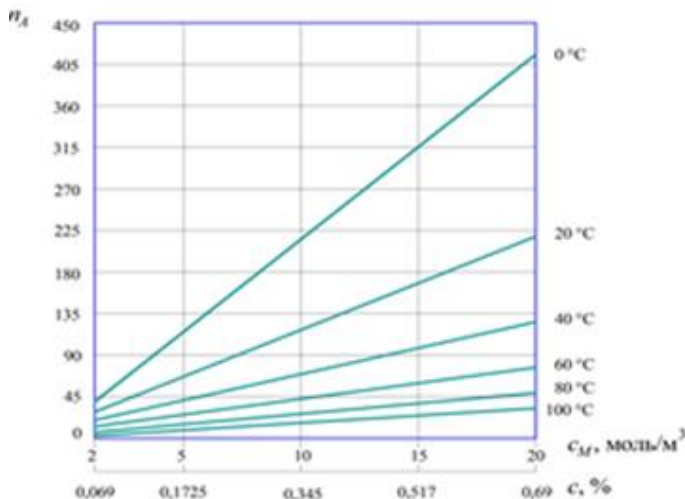


Рис. 4. Зміна числа агрегації у розчині від концентрації

З рисунку 4 виходить, що число агрегації молекул ПАВ суттєво залежить як від температури, так й від концентрації розчині. Температура впливає на число агрегації нелінійно, на відміну від концентрації. Для наочності уведена відсоткова шкала, що підтверджує дані попередніх дослідників.

## РЕФЕРАТ

*Сергій Воронін, Артур Каграманян,*

*Український державний університет залізничного транспорту, voronin.sergey@ukr.net*

### **ФАЗОВИЙ СТАН ОЛИВРОЗЧИННИХ ПАВ В БАЗОВИХ ОЛИВАХ ДЛЯ ТЕХНІЧНИХ СИСТЕМ**

У статті розглядаються можливі фазові стани ПАВ в розчинах базових олив для технічних систем. Виділяються основні причини негативного впливу «зворотних» міцел ПАВ на процес їх фізичної адсорбції під час формування граничного мастильного шару на монокристалічній твердій поверхні. Наводяться результати теоретичних досліджень фазового стану ПАВ в базових оливах, в залежності від концентрації ПАВ і температури розчину, а саме: діаграма фазового стану стеаринової кислоти в неполярній вуглеводневій рідині, а також метод і результати розрахунку числа агрегації молекул в міцелах для такого колоїдного розчину.

**Ключові слова:** олива, поверхнево-активна речовина, фазовий стан.

## РЕФЕРАТ

*Сергей Воронин, Артур Каграманян,*

*Украинский государственный университет железнодорожного транспорта, voronin.sergey@ukr.net*

### **ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ПАВ В БАЗОВЫХ МАСЛАХ ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

В статье рассматриваются возможные фазовые состояния ПАВ в растворах базовых масел для технических систем. Выделяются основные причины негативного влияния «обратных» мицелл ПАВ на процесс их физической адсорбции при формировании граничного смазочного слоя на монокристаллической твердой поверхности. Приводятся результаты теоретических исследований фазового состояния ПАВ в базовых маслах, в зависимости от концентрации ПАВ и температуры раствора, а именно: диаграмма фазового состояния стеариновой кислоты в неполярной углеводородной жидкости, а также метод и результаты расчета числа агрегации молекул в мицеллах для такого коллоидного раствора.

**Ключевые слова:** масло, поверхностно-активное вещество, фазовое состояние.

## ABSTRACT

*Serhii Voronin, Artur Kahramanyan,*

*Ukrainian State University of Railway Transport, voronin.sergey@ukr.net*

### **PHASE STATE OF THE OIL-SOLUBLE SAS IN THE BASIC OIL FOR TECHNICAL SYSTEMS**

This article discusses the possible phase states of surfactant in solution of basic oils for technical systems. The main reasons for the negative impact of the "inverse" surfactant micelles on the process of physical adsorption in the formation of a boundary lubricant layer on the solid single-crystal surface, are distinguished. The results of theoretical studies of the phase states in surfactant base oils, depending on the concentration of the surfactant and the temperature of the solution, namely: phase state diagram of stearic acid in a non-polar hydrocarbon liquid, method and results of calculation the aggregation number of molecules in the micelles for such a colloidal solution, are presented.

**Key words:** oil, surface-active substance, phase state.