

## **I-9. ВПЛИВ ПРИСАДОК НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНИХ СФЕРОЇДАЛЬНИХ КАРБОНОВИХ КЛАСТЕРІВ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕТАНОЛЬНИХ БЕНЗИНІВ**

*Ольга Гайдай, Ярослав Березницький, Наталія Хімач,  
Володимир Пилявський, Євген Полункін*

Через широке розповсюдження біобензинів у світовій практиці виконується пошук і упровадження різних сполук та їх сумішей як додатків для зменшення негативного впливу таких палив на роботу двигунів. Однак, більшість існуючих сполук та присадок на їх основі є монофункціональними і додаються у високих концентраціях.

Завдяки унікальним властивостям нанорозмірних сфероїдальних карбонových кластерів вони можуть знайти використання як додаток до ПММ, що одночасно покращують декілька експлуатаційних характеристик. Введення таких сполук до складу бензинів не потребує високих концентрацій присадки.

Мета роботи – створення етанольних моторних палив з покращеними експлуатаційними характеристиками.

У даному дослідженні як мікродобавки до етанольного палива для поліпшення експлуатаційних властивостей досліджували нанорозмірні вуглецеві структури, що складаються з багатшарових вуглецевих сфер – оніони (CNOs – carbon nanoonions).

Внаслідок їх поганої розчинності (менше 0,001%, мас.) у вуглеводневих і спиртових малов'язких рідинах, вплив таких речовин на характеристики моторних палив в світі досліджено не було. З метою покращення розчинності одержаних нанокластерів в оксигенатних компонентах палив була проведена хімічна модифікація поверхні вуглецевих кластерів бромованням.

Для дослідження бромованих оніонів (CNOs-Br) як багатофункціональної присадки до етанольного палива авторами дослідження була приготовлена базова рецептура етанольного палива Е-85, що містить 85%, об. етанолу і 15%, об. нафтового бензину з октановим числом 95.

Для отримання присадки до етанольних палив модифіковані нанокластери CNOs-Br були розчинені у абсолютваному етанолі і введені у базову рецептуру палива Е-85 в концентрації 0,01%, мас.

Методами скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії показано, що карбонові наночастки мають сферичну форму, розмір індивідуальних часток складає 5–40 нм. Детальне вивчення розмірів зразків карбонových наноматеріалів за допомогою атомно-силової мікроскопії показало, що середній розмір наночасток лежить в діапазоні 5–9 нм.

При дослідженні розчинів синтезованих наночасток методом динамічного розсіювання лазерного світла було встановлено, що гідродинамічний діаметр карбонových нанокластерів, сольватованих у спиртових розчинниках, значно перевищував розмір індивідуальних часток добавки і, в залежності від природи розчинника, становив 20–1000 нм.

Згідно з запропонованою нами моделлю, зміни властивостей рідкої фази обумовлені процесом утворення доменів – супрамолекулярних сольватованих угруповань молекул рідини навколо нанорозмірних часток (рис.1).

Формування упорядкованих надмолекулярних структур – доменів – супроводжується додатковою наведеною поляризацією молекул середовища внаслідок їх орієнтації і зміщення електронної густини під впливом полярних бромованих карбонových наночасток (рис.2).

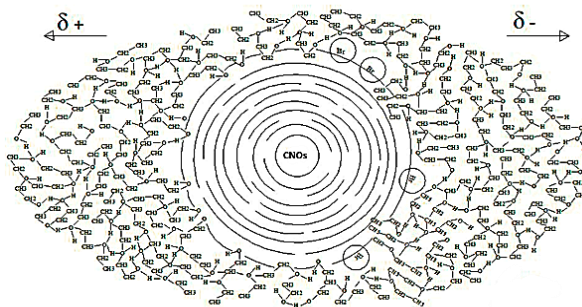


Рис. 1. Схема утворення доменів з молекул етанолу навколо наночасток

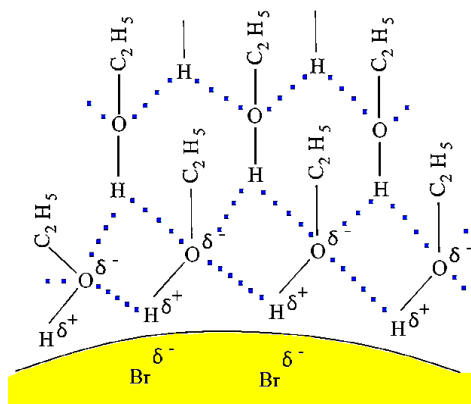


Рис. 2. Орієнтаційне упорядкування молекул етанолу під дією полярних наночасток – бромованих сфероїдальних карбонових кластерів

Упорядкована структура доменів з орієнтацією вуглеводневих фрагментів молекул розчинника до зовнішньої поверхні таких надмолекулярних об'єктів, а гідроксильних груп – до центротворюючих нанокарбонових часток, істотно змінює фізико-хімічні властивості і хімотологічні характеристики середовища.

Виявлено, що додавання до сумішевого етанольного палива нанокарбонових кластерів CNOs-Br спричиняє суттєве підвищення тиску насиченої пари, що покращує пускові характеристики палива. Знайдене явище пояснюється зниженням парціального тиску полярних структуроутворюючих компонентів палива (етанол) з відповідним зростанням парціального тиску неполярних компонентів (н-пентан), що не беруть участь у формуванні доменів.

Досліджено вплив синтезованих сфероїдальних карбонових кластерів на *корозійні властивості* етанольних палив. Встановлено зниження корозійної активності кольорових металів при наявності у складі палив присадок нанокластерів (0,01 %, мас.). Це пояснюється зниженням діелектричної проникності етанольного палива за рахунок формування у ньому доменів. Використання запропонованих присадок у складі палива запобігає виникненню корозії металів і не потребує додаткового введення інгібіторів корозії.

Досліджено вплив нанокарбонових кластерів на *трибологічні властивості* етанольних моторних палив. Виявлено зменшення пошкодження металеві поверхні пар тертя паливних насосів при введенні в етанольне паливо карбонових нанокластерів. Це свідчить про протікання процесів тертя в гідродинамічному режимі у зв'язку з підвищеною несучою здатністю такого палива.

Встановлений ряд зниження протизносних властивостей за показником зношування у часі: E-85 + CNOs-Br > E-85 > A-95, а також за показником критичного осьового навантаження до задиру: E-85 + CNOs-Br > A-95 > E-85, що підтверджує високі протизносні властивості розроблених сумішевих палив у порівнянні з нафтовим паливом A-95.

Для визначення повноти згорання палив та впливу присадки CNOs-Br на дальність пробігу автомобілів на різних видах палива нами було проведено порівняльні ходові випробування товарного автомобільного бензину A-92 (базове паливо «АвтоЗАЗ»), сумішевого палива E-85 (базова рецептура) та сумішевого палива E-85+CNOs-Br на полігоні Запорізького автомобільного заводу («АвтоЗАЗ») за однакових умов з виміром дальності пробігу автомобіля.

Встановлено, що дальність пробігу автомобіля та витрати палива запропонованої рецептури з присадкою відрізняються від відповідних результатів, отриманих на автомобільному бензині A-92 лише на 5,1 %. Отримані результати можна пояснити збільшенням повноти згорання вуглеводневих компонентів палива додаванням до його складу нанокарбонової присадки. Утворені супрамолекулярні угруповання молекул етанолу з частками нанокластеру покращують випаровуваність вуглеводневої фракції через формування мікрогетерогенних областей в об'ємі рідкого палива і, тим самим, забезпечуючи кращу повноту згорання сумішевого етанольного палива.

Запропонована і обґрунтована нова концепція впливу мікрокількостей присадок на основі бромованих нанорозмірних сфероїдальних карбонових кластерів на зміну пускових, корозійних і трибологічних властивостей етанольних моторних палив. Поліпшення експлуатаційних властивостей палив в присутності нанорозмірних присадок пояснюється зміною надмолекулярної структури палив через формування доменів в дисперсійному середовищі сольвенту навколо наночасток присадки. Таким чином, змінюючи структуру палива, внесена в мікрокількостях присадка на основі нанокарбонових кластерів, проявляє поліфункціональну дію.

## РЕФЕРАТ

*Ольга Гайдай, Ярослав Березницький, Наталія Хімач, Володимир Пилявський, Євген Полункін,  
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Gaidaj@ukr.net*

### **ВПЛИВ ПРИСАДОК НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНИХ СФЕРОЇДАЛЬНИХ КАРБОНОВИХ КЛАСТЕРІВ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕТАНОЛЬНИХ БЕНЗИНІВ**

Наведено новий спосіб подолання недоліків етанольних моторних палив додаванням до їх складу поліфункціональних присадок на основі нанорозмірних карбонових кластерів. Показано, що модифіковані нанокластери сприяють формуванню надмолекулярної структури етанольних палив у вигляді доменів сольвенту навколо наночастинок. Орієнтаційні локальні впорядкування цих супрамолекулярних структур змінюють такі фізико-хімічні властивості оксигенатних палив, як діелектрична проникність і несуча здатність рідкої фази при динамічному механічному навантаженні. Знайдено, що структурування етанольного палива з утворенням доменів збільшує повноту згорання палива за рахунок формування мікрогетерогенних областей в об'ємі рідкого палива. Показано, що введення у етанольне паливо присадок на основі нанорозмірних карбонових кластерів дозволяє створити високоефективне моторне паливо з поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

**Ключові слова:** етанольне паливо, нанорозмірні карбонові кластери, структуроутворення, корозійні властивості, трибологічні характеристики моторних палив.

## РЕФЕРАТ

*Ольга Гайдай, Ярослав Березницький, Наталія Хімач, Владимир Пилявский, Евгений Полункин,  
Институт биорганческой химии и нефтехимии НАН Украины, Gaidaj@ukr.net*

### **ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СФЕРОИДАЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КЛАСТЕРОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭТАНОЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ**

Приведен новый способ преодоления недостатков этанольных моторных топлив посредством введения в их состав полифункциональных присадок на основе наноразмерных карбоновых кластеров. Показано, что модифицированные нанокластеры способствуют формированию надмолекулярной

структуры этанольных топлив в виде доменов сольвента вокруг наночастиц. Ориентационное локальное упорядочение этих супрамолекулярных структур изменяет такие физико-химические свойства окислительных топлив, как диэлектрическая проницаемость и несущая способность жидкой фазы при динамической механической нагрузке. Найдено, что структурирование этанольного топлива с образованием доменов увеличивает полноту сгорания топлива за счет формирования микрогетерогенной областей в объеме жидкого топлива. Показано, что введение в этанольное топливо присадок на основе наноразмерных карбоновых кластеров позволяет создать высокоэффективное моторное топливо с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

**Ключевые слова:** этанольное топливо, наноразмерные карбоновые кластеры, структурообразование, коррозионные свойства, трибологические характеристики моторных топлив.

#### **ABSTRACT**

*Olga Gaidaj, Yaroslav Bereznytsky, Natalia Himach, Vladimir Pylyavskyy, Eugen Polunkin,  
Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the NAS of Ukraine, Gaidaj@ukr.net*

#### **INFLUENCE OF MULTIFUNCTIONAL ADDITIVES BASED ON CARBON NANOSCALE CLUSTERS ON ETHANOL GASOLINE PERFORMANCE PROPERTIES**

A new way to overcome the disadvantages of ethanol motor fuels by introducing of multifunctional additives, based on carbon nanoscale clusters in their composition, is given. It is shown that the modified nanoclusters contribute to the formation of supramolecular structure of ethanol fuels in the form of solvent domains around the nanoparticles. Orientational local ordering of these supramolecular structures change such physicochemical properties of oxygenate fuels, as dielectric constant and the load-bearing capacity of the liquid phase in the dynamic mechanical load. It is found that structuring of ethanol fuel with formation of domains increases completeness of combustion of fuel due to formation microheterogeneous areas in volume of liquid fuel.

It is shown that the introduction of additives based on carbon nanoscale clusters into the ethanol fuel allows to create a high-performance motor fuel with improved performance.

**Key words:** ethanol fuel, nanoscale carbon clusters, structure formation, corrosion properties, tribological characteristics of motor fuels.