

Наноразмерные структуры в процессе высокотемпературного окисления углеводородов смазочных масел

О. П. Паренаго, Г. Н. Кузьмина, В. Н. Бакунин, Э. Ю. Оганесова

ОЛЕГ ПАВЛОВИЧ ПАРЕНАГО — доктор химических наук, профессор, заместитель директора, заведующий лабораторией химии нефти Института нефтехимического синтеза РАН (ИНХС РАН). Область научных интересов: нефтехимия, химический состав нефти, смазочные материалы и присадки, нанохимия, металло-комплексный катализ.

ГАЛИНА НИКОЛАЕВНА КУЗЬМИНА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии нефти ИНХС РАН. Область научных интересов: окисление углеводородов, органический синтез, присадки к маслам.

ВИКТОР НИКОЛАЕВИЧ БАКУНИН — доктор химических наук, представитель ООО «Хемтура корпорейшн». Область научных интересов: нефтехимия, физическая органическая химия, ингибиторы окисления, нанохимия.

ЭММА ЮРЬЕВНА ОГАНЕСОВА — кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии нефти ИНХС РАН. Область научных интересов: термические превращения углеводородов, ингибиторы окисления, смазочные материалы.

119991 Москва, Ленинский проспект, д. 29, ИНХС РАН, тел. (495)955-42-36, факс (495)633-85-20,
E-mail Parenao@ips.ac.ru

Введение

Качество углеводородных смазочных материалов определяется их вязкостью и низкой летучестью в «рабочем» диапазоне температур [1]. С химической точки зрения эти свойства обеспечиваются, в первую очередь, молекулярной массой и степенью разветвления углеводородных цепей. В случае нормальных углеводородов длина углеводородных радикалов должна быть не меньше C_{16} , для разветвленных производных — не менее C_5 . Молекулярная масса должна быть на уровне 550 единиц, что соответствует числу атомов углерода в молекуле порядка 40 и выше.

Одним из основных эксплуатационных свойств углеводородных смазочных масел является высокая устойчивость к окислению. При окислении образуется целый ряд кислородсодержащих продуктов, в частности, кислот, которые значительно ухудшают качество масла и вызывают формирование осадков, нагаров и отложений на металлических поверхностях машин и механизмов. Особенно актуальна эта проблема при повышенных температурах (≥ 170 °C), когда процессы окисления протекают с высокой скоростью.

Начальные стадии окисления углеводородов протекают по цепному свободно радикальному механизму с вырожденным разветвлением [2—6]. На более глубоких стадиях окисления механизм реакции усложняется,

образуется и накапливается основное количество кислородсодержащих продуктов. Именно в этот период формируются физико-химические и эксплуатационные свойства системы, например, повышение вязкости, коррозионной активности, образование осадков и т.п.

В ряде случаев время достижения максимальной концентрации гидропероксидов считают границей перехода процесса от начальных к глубоким стадиям окисления. Природа максимума не вполне ясна, но с практических позиций можно ограничиться такими характеристиками, как максимальное содержание гидропероксидов и время его достижения, максимальная скорость образования радикалов, минимальная длина окислительных цепочек.

Изучение особенностей высокотемпературного окисления углеводородов непосредственно связано с поиском новых путей защиты углеводородных материалов от окислительной деструкции. В опубликованных ранее работах по изучению кинетики и состава продуктов окисления гексадекана при 120—180 °C было обнаружено [7, 8], что уже через несколько минут после начала реакции образуются не только моно-, но и би- и трифункциональные соединения, в том числе ди- и тригидропероксиды, а также соединения с различными функциональными группами, например, кетогидропероксиды. Существенно, что моно-, би- и трифункциональные

кислородсодержащие соединения весьма ограниченно растворимы в неполярных углеводородах.

Таким образом, окисление углеводородов при высоких температурах сопровождается быстрым накоплением полярных соединений с ограниченной растворимостью в окисляемой среде. В то же время полярные соединения должны обладать свойствами ПАВ и способностью формировать мицеллы [9, 10]. Они могут также участвовать в образовании высокомолекулярных продуктов окисления [11, 12]. Ранее было сделано предположение, что механизм реакции включает ассоциацию полярных продуктов окисления за счет водородных связей с последующим формированием обращенных мицелл, и именно их образование должно оказывать существенное влияние на процесс дальнейшего окисления углеводородов [9, 13—15].

В настоящей работе обобщены результаты последних лет по изучению закономерностей и механизма высокотемпературного (170 °С) окисления углеводородов, в частности, формирования в окисляющихся системах обращенных мицеллярных агрегатов.

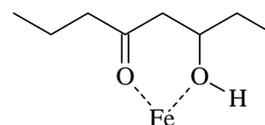
Кинетические особенности высокотемпературного окисления углеводородов

Было показано, что при окислении гексадекана (ГД), как модельного углеводорода минеральных масел, при температурах 150—170 °С значительную роль играет эффективность отвода тепла, а также удаление или рецикл летучих продуктов (флегмы) из зоны реакции [16, 17].

На рис. 1 представлена кинетика изменения концентрации гидропероксидов (ГП) и карбоновых кислот при окислении гексадекана в различных условиях. Из приведенных данных следует, что реакция окисления протекает с автоускорением и практически без индукцион-

ного периода. Концентрация ГП резко увеличивается уже в начальный период окисления, но без рецикла флегмы их содержание проходит через максимум и затем стабилизируется на уровне 0,05 моль/л. Количество карбоновых кислот в оксидате без подачи флегмы более чем в два раза выше, чем в процессе с возвратом флегмы.

Как уже отмечалось, высокотемпературное окисление углеводородов характеризуется быстрым накоплением би- и полифункциональных кислородсодержащих продуктов. Методом УФ-спектроскопии было показано, что уже на ранних стадиях окисления (20—30 мин) в спектре оксидата появляется полоса при 360 нм, что соответствует поглощению карбонильной группы [18]. После обработки оксидата раствором трихлорида железа в спектре наблюдается [19] оптическое поглощение при 460 нм за счет образования окрашенных комплексов железа типа:



Образование летучих продуктов на ранних стадиях процесса объясняется реакциями глубокого окисления с разрывом С-С-связей. Визуально в определенный момент начинается интенсивное «закипание» углеводорода в реакторе, появляется большое количество конденсата на стенках обратного холодильника, усиливается газо-выделение. Этот процесс в выбранных условиях непродолжителен и, как правило, заканчивается через 2—4 минуты. Подобные явления при жидкофазном окислении углеводородов описаны в [15], где авторы наблюда-

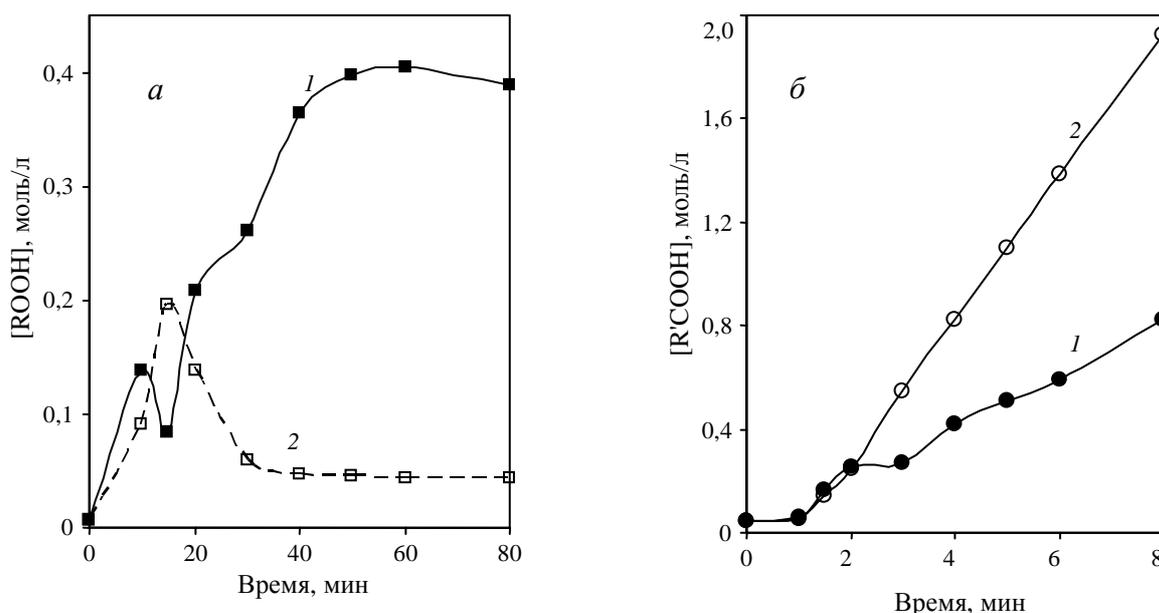


Рис. 1. Изменение концентрации гидропероксидов (а) и карбоновых кислот (б) при окислении гексадекана: 170 °С; 1 — с возвратом флегмы; 2 — без флегмы

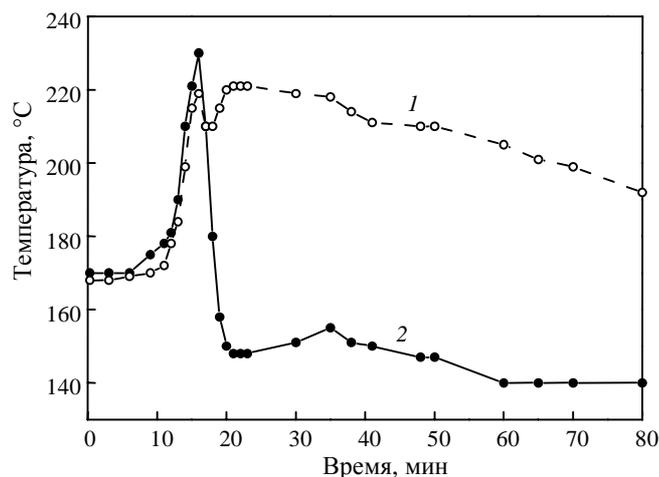


Рис. 2. Изменение температуры гексадекана при окислении в неизотермических условиях:

1 — без флегмы; 2 — с возвратом флегмы

ли периодические кратковременные скачки давления в реакторе.

Возврат флегмы в реакционную смесь определяет истинную температуру окисления углеводорода. Измерение реальной температуры окисления гексадекана в процессе при 170 °С, показало, что в момент «закипания» происходит резкое повышение температуры реакционной среды до 230 °С при времени окисления ~15 мин (рис. 2). Таким образом, процесс окисления протекает в неизотермическом режиме, на начальных стадиях перегрев может достигать 60 °С по сравнению с заданной температурой. При подаче флегмы после прекращения экзотермического процесса температура углеводорода снижается даже ниже первоначального уровня. Подобный разогрев внутри реактора наблюдался в работе [20]: при увеличении времени окисления гексадекана от 210 до 347 с температура внутри реактора повышалась с 180 до 187,5 °С.

Несколько иная картина имела место, если все летучие продукты выводились из зоны реакции и собирались в ловушке (см. рис. 2). Удаление летучих продуктов практически не влияет на резкое повышение температуры углеводорода на начальной стадии процесса, но в случае возврата флегмы этот разогрев кратковременный, далее наблюдается падение температуры и снижение скорости окисления.

Процесс окисления гексадекана можно условно разделить на несколько стадий в зависимости от наличия флегмы (рис. 3). Стадии (А) и (В) соответствуют иницированию радикального процесса, причем на стадии (А) происходит накопление гидропероксидов, а стадия (В) отвечает развитию экзотермического процесса. Последующая стадия (С) характеризуется поглощением тепла и снижением температуры оксидата. В случае возврата холодной флегмы в реактор сильное снижение температуры обусловлено именно большим объемом

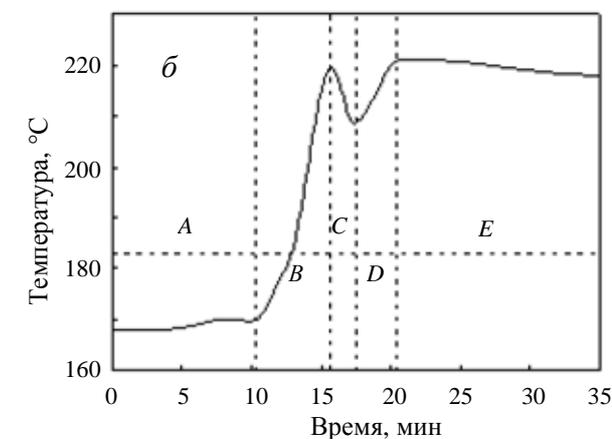
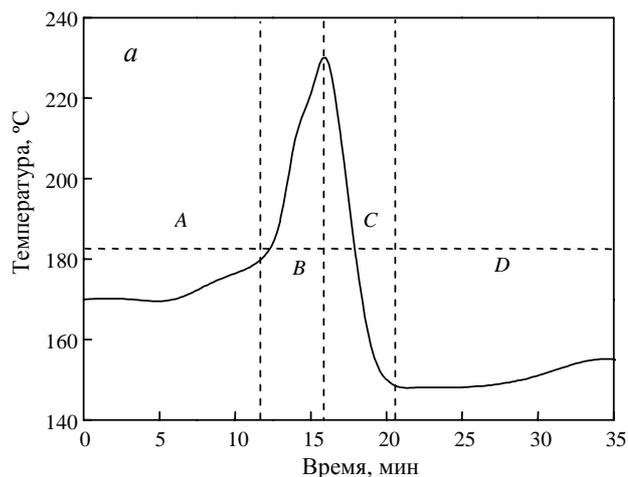


Рис. 3. Стадии жидкофазного окисления гексадекана:

а — с возвратом холодной флегмы в реактор; б — без флегмы

возвращающейся массы, однако падение температуры в процессе без флегмы показывает, что наблюдаемое явление носит общий характер и связано с особенностями механизма.

Разумно предположить, что разогрев обусловлен автокаталитическим разложением гидропероксидов. Такое объяснение подтверждается весьма необычным падением концентрации ГП, которая снижалась практически на порядок (с 0,156 до 0,018 моль/л) в очень узком температурном интервале (рис. 4а, табл. 1).

Минимум концентрации ГП экспериментально соответствует началу усиленной конденсации летучих продуктов окисления на более «холодных» стенках реактора. При остановке эксперимента в этот момент в оксидате была определена самая низкая концентрация ГП. Примечательно, что по окончании этого периода концентрация ГП очень быстро восстанавливается. Зона разогрева характеризуется быстрым окислением исходного углеводорода, содержание карбоновых кислот в оксидате повышается, а исходного гексадекана резко падает (рис. 4б, табл. 1).

Таким образом, экзотермический разогрев обусловлен процессами глубокой термоокислительной деструк-

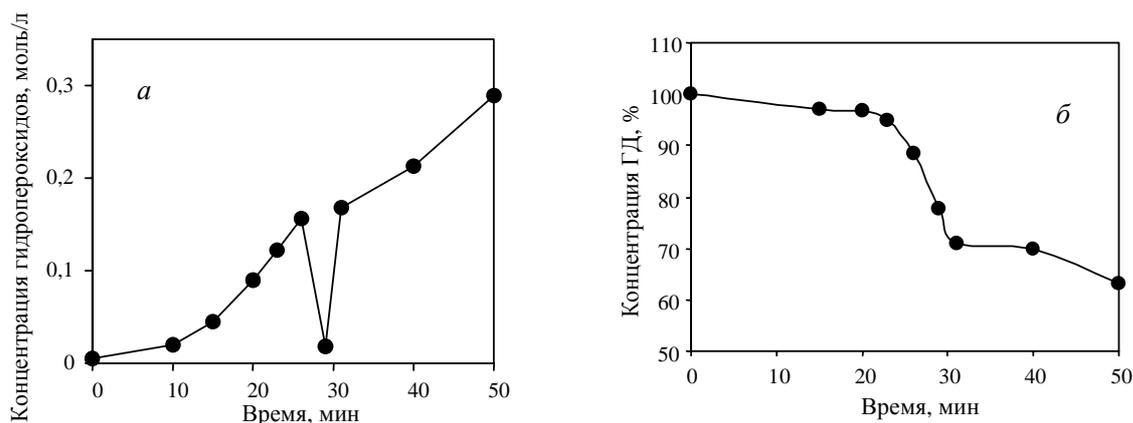


Рис. 4. Динамика изменения состава оксидата:

a — концентрация гидропероксидов; *б* — содержание гексадекана

Таблица 1

Динамика изменения состава при окислении гексадекана в режиме «закипания»

Время окисления, мин	Гидропероксид, моль/л	Карбоновые кислоты, моль/л
26	0,156±0,002	0,117±0,005
29	0,018±0,002	0,181±0,005
31	0,168±0,002	0,213±0,005

ции углеводорода. Причина высокой экзотермичности процесса, по-видимому, обусловлена ассоциацией полярных молекул ROOH в агрегаты, при этом разложение одной из перокси-групп вызывает индуцированный распад всего агрегата (нанореактора).

С большой долей вероятности можно полагать, что образование ассоциатов полигидропероксидов (поли-ГП) является важнейшей характеристикой высокотемпературного окисления углеводородов. Очевидно, что в общем случае поли-ГП аналогичны ассоциатам моно-ГП с точки зрения высокой локальной концентрации

НОО-групп, кроме того, высокие гидрофильные свойства поли-ГП и полифункциональных производных способствуют процессу их ассоциации. Такие внутримолекулярные и/или межмолекулярные ассоциаты можно рассматривать как наноразмерные реакторы с высокой концентрацией термически чрезвычайно лабильных гидроперокси-групп. Их индуцированный распад происходит с высоким экзотермическим эффектом, повышением локальной концентрации свободных радикалов всех типов и образованием C–C, C–O–C и других типов связей, как внутри одной молекулы с образованием циклов, так и между соседними молекулами.

В результате образуется большое количество различных кислородсодержащих функциональных групп, что было неоднократно показано экспериментально [11, 12], хотя механизм их образования до сих пор остается открытым [20–22]. С точки зрения коллоидной химии такие высокофункционализированные ассоциаты аналогичны «сшитым» обращенным мицеллам [23], которые, вероятно, стабилизированы в углеводороде за счет менее полярных монофункциональных производных, играющих роль своеобразных косурфактантов (схема 1):

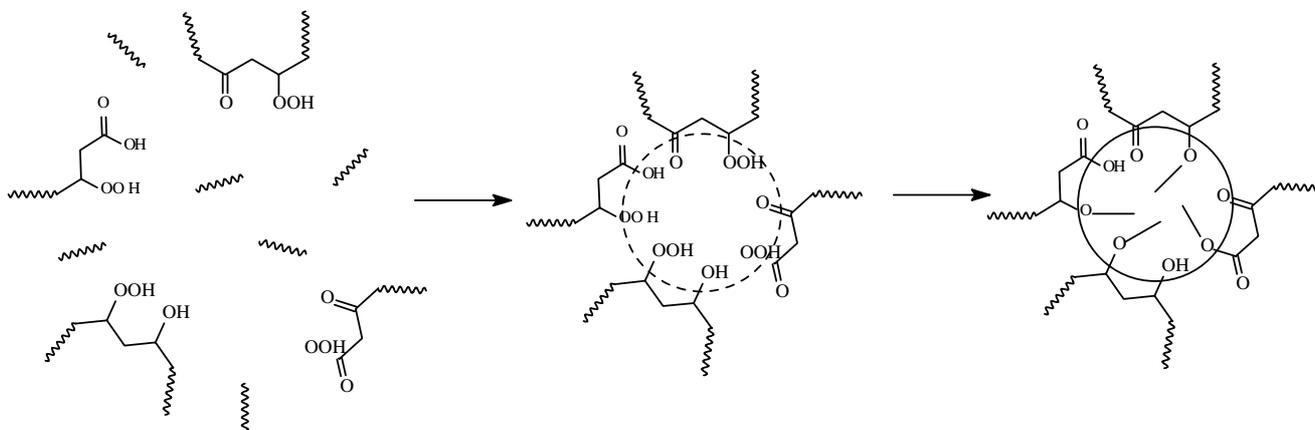


Схема 1

В результате процесс высокотемпературного жидкофазного окисления углеводородов на ранних стадиях приобретает характер микрогетерогенного, в котором определяющую роль играют диффузионные процессы [17].

Доказательства формирования гетерофазных наноструктур при окислении углеводородов

Для подтверждения присутствия микрогетерофазы был использован один из методов коллоидной химии — солубилизация красителей. Этот метод широко применяется, например, для подтверждения способности моющих присадок, обладающих свойствами ПАВ, солубилизовать нерастворимые в углеводородах продукты [24—26]. Метилоранж, как и другие полярные водорастворимые красители, часто используют в качестве индикатора солубилизации обращенными мицеллами в неполярных углеводородных средах в присутствии ряда ПАВ [27—29]. В этом случае концентрацию метилоранжа легко определить методом УФ спектроскопии.

На рис. 5 представлена динамика изменения концентрации метилоранжа, солубилизованного образцами окисленного при 170 °С гексадекана. На первых минутах окисления краситель практически не растворяется. Начиная с 15 мин, его концентрация в окисленном продукте нарастает ступенчато, стабилизируясь в интервале времени окисления 20—30 мин. Следовательно, концентрация продуктов, способных формировать мицеллы, нарастает в процессе окисления углеводорода.

В коллоидной химии для доказательства образования мицелл часто используют методы определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) по зависимости какого-либо физического параметра смеси (или раствора) от концентрации исследуемого вещества [24]. В процессе окисления углеводородов образуются различные кислородсодержащие продукты (гидропероксиды, спирты, карбоновые кислоты, полифункциональные соединения и т.д.), во времени изменяется соотношение между ними. В связи с этим представляется, что степень окисления гексадекана можно достаточно объективно оценить по такому интегральному показате-

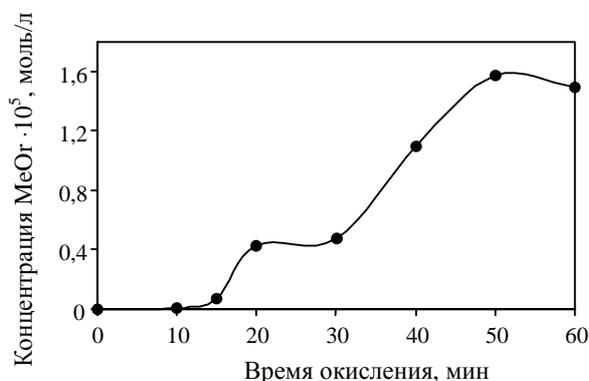


Рис. 5. Динамика изменения концентрации солубилизованного метилоранжа при окислении гексадекана

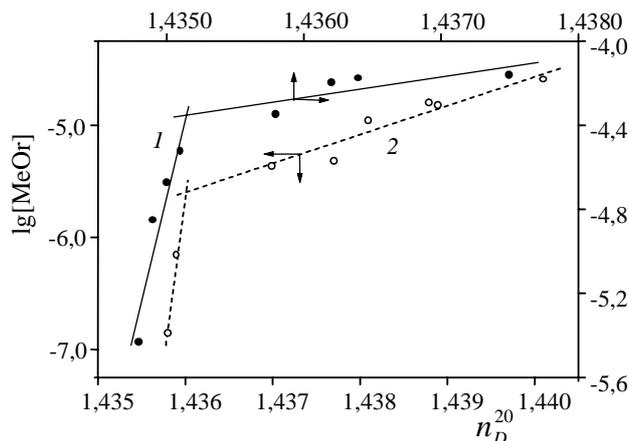


Рис. 6. Зависимость логарифма концентрации солубилизованного красителя от величины коэффициента рефракции:

1 — раствор АОТ в гексадекане (0,001—0,2 моль/л);
2 — окисленный гексадекан

лю, как коэффициент преломления (рефракции) оксида n_D^{20} , который отражает накопившиеся изменения в системе и, в определенной степени, является суммарной характеристикой количества образовавшихся продуктов окисления.

Зависимость логарифма концентрации солубилизованного красителя от величины коэффициента рефракции представлена на рис. 6 для раствора типичного ПАВ, бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ), в исходном (кривая 1) и в окисленном гексадекане (кривая 2). Концентрация АОТ изменялась в интервале 0,01—0,2 моль/л.

В обоих случаях зависимости $n_D^{20} - \lg[\text{MeOr}]$ можно в первом приближении описать двумя прямыми, которые пересекаются в точке, соответствующей концентрации 0,05 моль/л, что хорошо совпадает с имеющейся в литературе величиной ККМ растворов АОТ в углеводородах [30, 31]. Из полученных данных можно сделать вывод, что способность солубилизовать метилоранж и формировать обращенные мицеллы сильно зависит от степени окисления ГД.

Моделирование образца окисленного ГД смешением соответствующих количеств карбоновых кислот (с короткой или длинной цепью), а также спиртов и диолов привело к незначительной солубилизации метилоранжа. Следовательно, не только сложный состав продуктов реакции обеспечивает необходимый эффект солубилизации, вероятно, обязательным фактором является наличие самоорганизующихся структур, аналогичных обращенным мицеллам из продуктов глубокого окисления углеводородов. Следует отметить, что близкие результаты были получены при использовании в качестве водорастворимого реагента красителя катионного типа — родамина R6G, а также иода.

Влияние мицеллярных структур на механизм окисления углеводородов

Традиционно действие различных добавок к жидким углеводородам рассматривается с точки зрения влияния их функциональных групп на протекание различного рода химических процессов, в первую очередь на окислительную деструкцию [32, 33]. Действительно, реакционная способность функциональных групп антиоксидантов в реакциях с участием свободных радикалов играет первостепенную роль при их выборе. Требования, предъявляемые к антиоксидантам, помимо высокой реакционной способности, включают низкую летучесть, растворимость в неполярных углеводородах и другие свойства, не имеющие прямого отношения к их реакционной способности.

Поэтому антиоксиданты содержат кроме функциональной группы алкильные заместители, повышающие их растворимость в углеводородах и снижающие летучесть при высоких температурах. Эмпирический подбор алкильных заместителей во многих случаях приводит к числу атомов углерода в диапазоне 8—18, часто в качестве алкилирующих агентов выбирают промышленно доступные фракции олигомеров этилена, содержащие до 40 атомов углерода [33]. За счет введения неполярных алкильных фрагментов в соединения с полярными функциональными группами большая часть добавок к маслам в той или иной степени являются маслорастворимыми поверхностно-активными веществами.

Проблема антиокислительной активности маслорастворимых ПАВ, не имеющих активных групп, рассмотрена в одной из первых работ в этой области [34] на примере нейтральных алкилсалицилатов кальция. Необходимо отметить также серию работ [35—39], в которых изучено влияние различных ПАВ на скорость и механизм накопления и расходования гидропероксидов в модельных реакциях окисления.

В настоящее время смазочные материалы рассматриваются как сложные коллоидные системы [33, 40].

Это относится не только к структуре базовых нефтяных углеводородов, но в первую очередь к растворам присадок в неполярных углеводородах [41, 42]. Представления о сложной коллоидной структуре наноразмерных композиций были развиты на примере так называемых сверхщелочных моющих присадок, включающих обращенные мицеллы сульфонатов щелочноземельных металлов [43—46].

Композиции жидких смазочных материалов можно представить в виде двухфазной микрогетерогенной системы из углеводородной неполярной фазы, для которой, в частности, справедливы все классические представления о механизме окисления углеводородов и мицеллярной микро- (или нано-) фазы с относительно высокой полярностью и значительной концентрацией полярных функциональных групп. ПАВ располагается между этими двумя фазами и обеспечивает стабильность всей системы и перенос компонентов из одной фазы в другую (схема 2).

В углеводородной фазе разложение гидропероксидов происходит преимущественно радикальным путем, если отсутствуют ингибиторы, способные разлагать ГП на молекулярные продукты.

Известно, что движущей силой формирования обращенных мицелл является взаимное притяжение полярных групп в неполярной фазе. Очевидно, что появление полярной $-OON$ группы в молекулах углеводородов приводит к преимущественной локализации ГП в более полярном окружении — в межфазном слое, либо в полярном ядре обращенной мицеллы.

Локализация ГП в межфазном слое переводит молекулы гидропероксида в структурированный и значительно более вязкий слой ПАВ. Это означает, что легко поляризуемые гидропероксидные фрагменты оказываются в существенно более полярном окружении, что может сказаться на времени их жизни и на механизме последующего разложения. При этом продукты разложения способны далее диффундировать или в ядро мицеллы, или в углеводородную фазу. Можно пред-

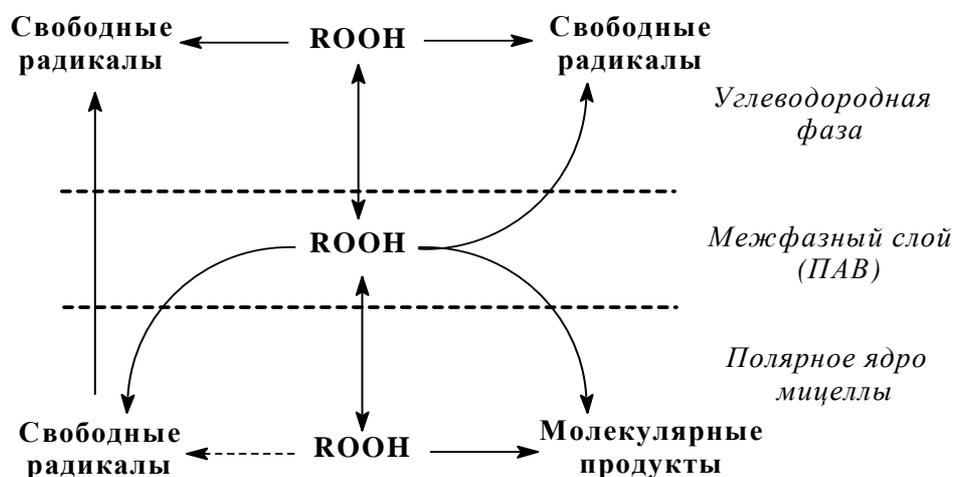


Таблица 2

Кинетика накопления гидропероксида при окислении гексадекана при 170 °С в присутствии АОТ

Время окисления, мин	Концентрация ROOH при концентрации АОТ, моль/л					
	0	0,01	0,03	0,06	0,13	0,20
0	0,002	0,001	0,002	0,003	0,002	0,005
10	0,008	0,005	0,007	0,006	0,006	0,013
15	0,022	0,012	0,029	0,033	0,024	0,044
20	0,047	0,029	0,059	0,117	0,055	0,137
30	0,22	0,17	0,043	0,056	0,06	0,071
40	0,199	0,124	0,109	0,085	0,044	0,075

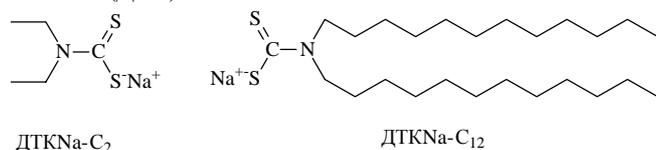
положить, что преимущественным направлением диффузии для свободных радикалов будет углеводород.

При диффузии ГП в полярное ядро обращенной мицеллы поляризуемая НОО-группа будет находиться в сильно полярном окружении (в случае обращенных микроэмульсий полярность ядра близка к воде). Для различных ПАВ состав ядра может существенно различаться и по своей химической природе. Весьма вероятно, что в этом случае преимущественный механизм разложения ГП будет ионный, либо молекулярный и приводить к тем же продуктам, что и реакция обрыва цепей при рекомбинации вторичных пероксидных радикалов: карбонильным соединениям, непредельным, спиртам, простым эфирам и молекулярному кислороду.

Влияние обращенных мицелл в углеводородах на скорость и механизм разложения ГП было продемонстрировано в опытах по накоплению и расходу ГП в гексадекане в присутствии мицеллообразующего ПАВ — АОТ [47]. Соответствующие результаты представлены в табл. 2.

Из полученных данных видно, что концентрация АОТ существенно влияет на скорость накопления, положение максимума и абсолютную величину концентрации гидропероксида. Построение полулогарифмических анаморфоз начальных участков накопления ГП позволило вычислить значения коэффициента A в уравнении $\log[ROOH] = At + B$, которые характеризуют скорость накопления ГП. Зависимость A от концентрации АОТ проходит через максимум, который соответствует концентрации АОТ, близкой к величине ККМ данного ПАВ в углеводородах.

Сильное влияние на механизм действия ПАВ при окислении углеводородов имеет длина его углеводородных заместителей. На рис. 7 приведены результаты окисления гексадекана в присутствии АОТ, а также различных производных диалкилдителиокарбаминовой кислоты (ДТК):



Следует отметить, что диэтилдителиокарбамат натрия является полярным соединением и не растворим в углеводородах. Введение ДТКNa-C₂ в ГД возможно только за счет его солюбилизации внутри мицеллы АОТ. Эта композиция присадок обладает явно выраженным ингибирующим действием, индукционный период образования ГП возрастает с ~10 мин (ГД + АОТ) до ~30 мин. Напротив, добавление дидодецилдителиокарбамата натрия в композицию ГД + АОТ сокращает индукционный период, хотя максимальная концентрация ГП уменьшается.

Наиболее вероятное объяснение полученного результата связано со способностью карбаматов металлов формировать обращенные мицеллы в углеводородах [48]. При этом мицеллы дителиокарбамата имеют более вязкую и менее проницаемую оболочку, по крайней мере для ГП и пероксирадикалов.

Смесь карбаматов C₂ и C₁₂ в присутствии АОТ не влияет на величину индукционного периода образования ГП, но сильно снижает максимум накопления ГП. Таким образом, антиокислительные свойства обращенных мицеллярных агрегатов сильно зависят не только от природы, но и от длины углеводородных заместителей ПАВ и/или антиоксидантов.

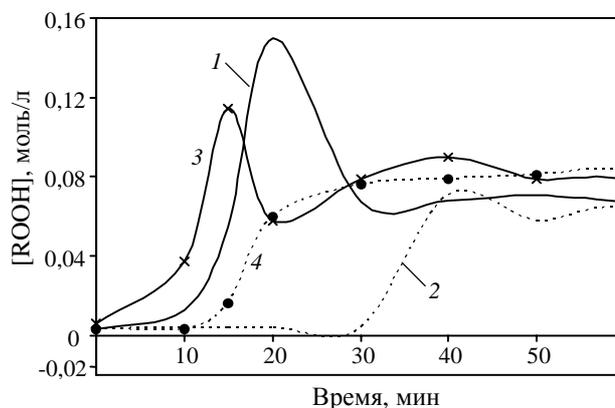


Рис. 7. Кинетика образования гидропероксидов при окислении гексадекана в присутствии комбинации АОТ и диалкилдителиокарбаматов натрия:

170 °С; 1 — АОТ; 2 — АОТ+ДТКNa-C₂; 3 — АОТ+ДТКNa-C₁₂; 4 — АОТ+ДТКNa-C₂+ДТКNa-C₁₆

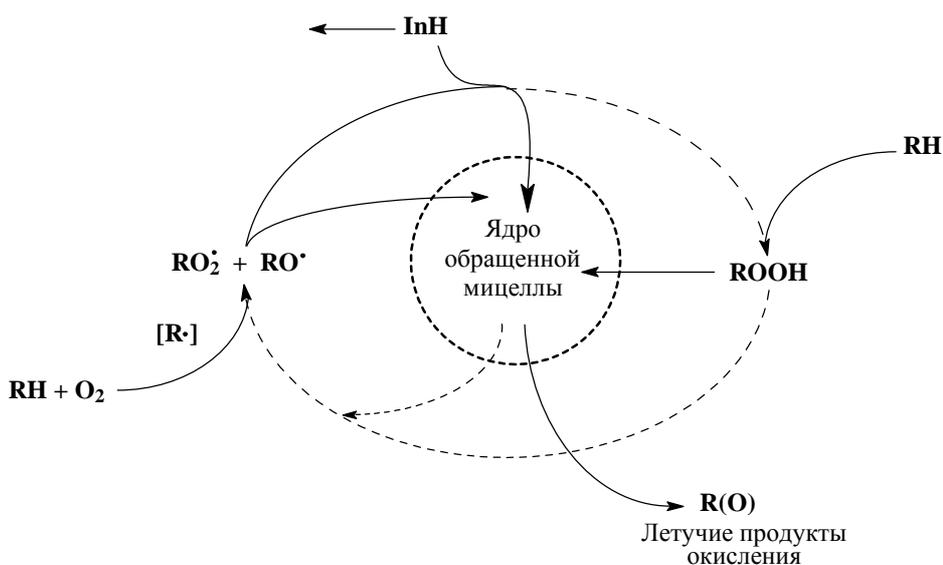


Схема 3

Жидкофазное окисление существенным образом связано с появлением мицеллярной нанофазы. Практически все химически активные кислородсодержащие интермедиаты процесса — полярные, либо легко поляризуемые соединения и их сольubilизация полярным ядром обращенной мицеллы является выгодным процессом. При таком подходе обращенная мицелла играет роль своеобразной клетки, которая способна тормозить свободно-радикальный процесс окисления (схема 3).

При использовании синтетических ПАВ различной химической природы свойства системы в целом определяются взаимодействием на границе раздела фаз, а именно — липофильно-гидрофильными характеристиками молекул антиоксиданта.

Таким образом, использование наноразмерных структур при рассмотрении механизма высокотемпературного окисления углеводородов позволяет целенаправленно создавать новые и эффективные ингибиторы окисления для смазочных материалов. Такие системы должны включать в свой состав как традиционные антиоксиданты, действующие в углеводородной фазе, так и мицеллярные ингибирующие системы, работающие в полярном ядре обращенных мицелл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник. Под ред. В.М. Школьникова. М.: Техинформ, 1999, 596 с.
2. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.: Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 375 с.
3. Денисов Е.Т.: Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978, с.17.
4. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М. Наука, 1973, 279 с.
5. Эмануэль Н.М. Хим. физика, 1982, № 11, с. 91—99.
6. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology. Taylor and Francis. Boca Raton, FL, 2005.
7. Jensen R.K., Korcek S., Mahoney L.R., Zinbo M. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 25, p. 7574—7584.
8. Jensen R.K., Korcek S., Mahoney L.R., Zinbo M. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 7, p. 1742—1749.
9. Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П. Нефтехимия, 1997, т. 37, № 2, с. 99—104.
10. Бакунин В.Н., Паренаго О.П., Кузьмина Г.Н. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1997, т. 41, № 3, с. 69—75.
11. Fuchs H.-J., Zeman A. J. Synth. Lubr., 1993, v. 10, № 1, p. 3—22.
12. Naidu S.K., Klaus E.E., Duda J.L. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1984, v. 23, № 4, p. 613—619.
13. Харитонов В.В., Попова Т.В. Хим. физика, 1994, т. 13, № 4, с. 113—122.
14. Харитонов В.В., Попова Т.В. Там же, 1994, т. 13, № 5, с. 36—43.
15. Харитонов В.В. Нефтехимия, 2003, т. 43, № 2, с. 97—104.
16. Бакунин В.Н., Попова З.В., Оганесова Э.Ю., Кузьмина Г.Н., Харитонов В.В., Паренаго О.П. Там же, 2001, т. 41, № 1, с. 41—46.
17. Оганесова Э.Ю., Бордубанова Е.Г., Попова З.В., Бакунин В.Н., Кузьмина Г.Н., Паренаго О.П. Там же, 2004, т. 44, № 2, с. 119—126.
18. Blaine S., Savage P.E. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, v. 31, № 1, p. 69—75.
19. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2. М.: Госхимиздат, 1963, 1032 с.
20. Lindsay Smith J.R., Nagatomi E., Stead A., Waddington D.J., Bévière S.D. J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2000, v. 2, № 6, p. 1193—1198.

21. Wang D., Mousavi P., Hauser P.J., Oxenham W., Grant C.S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, v. 43, № 21, p. 6638—6646.
22. Mousavi P., Wang D., Grant C.S., Oxenham W., Hauser P.J. *Ibid.*, 2005, v. 44, № 15, p. 5455—5464.
23. Jung H.M., Price K.E., McQuade D.T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, v. 125, № 18, p. 5351—5355.
24. Мицеллообразование, соллюбилизация и микроэмульсии. Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980, с. 17.
25. Виппер А.Б., Крейн С.Э., Шер В.В., Санин П.И. *Нефтехимия*, 1968, т. 8, № 5, с. 798—806.
26. Ueda M., Schelly Z.A. *Langmuir*, 1989, v. 5, № 4, p. 1005—1008.
27. Zhu D.-M., Schelly Z.A. *Ibid.*, 1992, v. 8, № 1, p. 48—50.
28. Zhu D.-M., Wu X., Schelly Z.A. *J. Phys. Chem.*, 1992, v. 96, № 17, p. 7121—7126.
29. Fuguet E., Ràfols C., Rosés M. *Langmuir*, 2003, v. 19, № 17, p. 6685—6692.
30. Hirai M., Kawai-Hirai R., Sanada M., Iwase H., Mitsuya S. *J. Phys. Chem. B*, 1999, v. 103, № 44, p. 9658—9662.
31. Nave S., Eastoe J., Heenan R.K., Steytler D., Grillo I. *Langmuir*, 2000, v. 16, № 23, p. 8741—8748.
32. Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лаухи В.Л. *Химмотология*. М.: Химия, 1986, 368 с.
33. Pawlak Z. *Tribochemistry of Lubricating Oils*. Tribology Series, 45. Elsevier, 2003, 384 p.
34. Vipper A. *Lubr. Sci.*, 1996, v. 9, № 1, p. 61—70.
35. Сирота Т.В., Касаикина О.Т. *Нефтехимия*, 1994, т. 34, № 5, с. 467—472.
36. Сирота Т.В., Евтеева Н.М., Касаикина О.Т. Там же, 1996, т. 36, № 2, с. 169—174.
37. Карташева З.С., Максимова Т.В., Коверзанова Е.В., Касаикина О.Т. Там же, 1997, т. 37, № 2, с. 153—159.
38. Карташева З.С., Максимова Т.В., Сирота Т.В., Коверзанова Е.В., Касаикина О.Т. Там же, 1997, т. 37, № 3, с. 249—253.
39. Максимова Т.В., Коверзанова Е.В., Сирота Т.В., Касаикина О.Т. Там же, 1999, т. 39, № 4, с. 284—288.
40. Лаухи В.Л. *Химия технол. топлив и масел*, 1996, № 3, с. 32—33.
41. Marsh J.F. *Chem. Ind.*, 1987, v. 20, № 7, p. 470—473.
42. Shor, G.I., Likhтеров, S.D., Monin, S.V. *Colloidal-Chemical Aspects of Lubrication*. Proc. 10th Int. Colloquium Esslingen, 9-11 January 1996, v. 2, p. 1079—1078.
43. Galsworthy J., Hammond S., Hone D. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2000, v. 5, № 3-4, p. 274—279.
44. Главату О.Л. *Физикохимия диспергирующих присадок к маслам*. Киев. Наукова Думка, 1989, 184 с.
45. Liu W., Zhang Z., Chen S., Xue Q. *J. Disp. Sci. Technol.*, 2000, v. 21, № 4, p. 469—490.
46. Mansot J.L., Hallouis M., Martin J.M. *Coll. Surf. A: Physicochem. Engin. Aspects*, 1993, v. 71, № 2, p. 123—134.
47. Bakunin V.N., Kuz'mina G.N., Parenago O.P. *Lubr. Sci.*, 2004, v. 16, № 3, p. 255—266.
48. Moniruzzaman M., Goodbrand B., Sundararajan P.R. *J. Phys. Chem. B*, 2003, v. 107, № 33, p. 8416—8423.