

УДК (544.351.3+541.182):621.564

**Хлієва О. Я.<sup>1\*</sup>, Шестопалов К. О.<sup>2</sup>, Хлієв Н. О.<sup>3</sup>, Корнієвич С. Г.<sup>4</sup>**

<sup>1,2,4</sup>Національний університет «Одеська морська академія», Одеса, Україна

<sup>3</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, Україна

\*E-mail: khliyev@ukr.net

ORCID: <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-3592-4989>

<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-2157-9344>

<sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0862-8244>

<sup>4</sup> <https://orcid.org/0000-0002-6803-0041>

## **Експериментальне дослідження розчинності фулерену C<sub>60</sub> у холодильних мастилах та розчинах вуглеводневих холодоагентів з мастилом**

Використання нанодобавок до компресорного мастила є перспективним способом підвищення ефективності парокомпресійних холодильних систем. Фулерен C<sub>60</sub> є перспективною добавкою до мастила для зменшення зношування та тертя в компресорі. Для застосування цієї добавки важливим є експериментальне дослідження розчинності C<sub>60</sub> у мастилі та холодоагенті. Для мінеральних мастил було зафіксовано відносно високий «видима максимальна розчинність» C<sub>60</sub>, який складав 0,13 мас. % для ХФ16-12 та 0,164 мас. % для Suniso 3 GS. Для алкілбензолного мастила Reniso SP 46 розчинність виявилася дуже низькою — 0,00229 мас. %. Для поліолефірних мастил результат залежав від марки: 0,0684 мас. % для ProEco RF 22 S та менше ніж 0,03 мас. % для Planetelf ACD 100 FY. Ультразвукова обробка мастила з C<sub>60</sub> сприяла утворенню пересичених колоїдних розчинів, які, залежно від марки мастила, або характеризувалися довготривалою стабільністю, або швидко переходили в істинний розчин із випадінням осаду C<sub>60</sub>. Експерименти показали, що масова частка C<sub>60</sub>, яка відповідає «видимій максимальній розчинності» за умов навколишнього середовища, залежить не тільки від типу мастила, а й від присадок. Розчинення мастила Suniso 3GS із вмістом 0,164 мас. % C<sub>60</sub> у пентані в об'ємному співвідношенні 1:9 не призвело до швидкого утворення агрегатів C<sub>60</sub>. Проте через добу в розчині з'явився осад C<sub>60</sub>, який повністю розчинився в мастилі після випаровування пентану. Аналогічно, розчинення мастила ProEco RF 22 S із вмістом 0,0684 мас. % C<sub>60</sub> у пропані не спричинило осадження C<sub>60</sub> протягом 3 годин. Після випаровування пропану мастило залишалося без осаду. Проведений експеримент моделює процес «розчинення C<sub>60</sub> ⇌ кластеризація C<sub>60</sub>» у реальній холодильній системі, що дозволяє розглядати C<sub>60</sub> як перспективну добавку до компресорного мастила.

**Ключові слова:** фулерен C<sub>60</sub>; вуглеводневий холодоагент; холодильне компресорне мастило; розчинність; видима максимальна розчинність; колоїдна система

**Вступ.** Компресорні мастила грають дуже важливу роль в надійності роботи та ефективності парокомпресорних холодильних машин. Граничне тертя в холодильних компресорах може виникати під час запуску або зупинки в контактах пар поршень-циліндр, клапан-сідло або інших парах компресора, особливо в зонах високої температури, коли масляна плівка занадто тонка. Це основне джерело зносу деталей компресора. Для зменшення зносу під час граничного тертя використовуються добавки (присадки). Протягом останнього десятиліття наномастила – мастила з домішками наночастинок – активно вивчаються як потенційні кандидати для зменшення втрат на тертя та зношування у різноманітному

обладнанні. Однак, складність застосування наночастинок для холодильних компресорних мастил пов'язана з вимогами до їх чистоти, стабільності при низьких температурах та сумісності/розчинності з холодоагентами.

Застосування  $C_{60}$  як добавки до компресорних холодильних мастил є перспективним та обумовлене наступними причинами. По-перше, ряд досліджень показали покращення трибологічних характеристик мастил з домішками  $C_{60}$  в умовах граничного тертя [1, 2, 3, 4, 5]. По-друге, добавки  $C_{60}$  незначно змінюють в'язкість мастил [1, 6] на відміну від добавок інших вуглецевих наночастинок або наночастинок оксидів металів, присутність яких призводить до значного збільшення в'язкості. У-третьє, здатність утворювати істинні розчини або колоїдно стабільні системи в органічних розчинниках [7] та, як окремий випадок, у мастилах без поверхнево-активних речовин [1, 6]. Це вигідно відрізняє фулерен  $C_{60}$  від «класичних» наночастинок. В-четвертих, існує декілька робіт, які показують покращення загальної ефективності холодильного обладнання при додаванні  $C_{60}$  до компресорного мастила [5, 8, 9].

На сьогодні є прогалини у розумінні процесів, що відбуваються у мастилі та холодоагенті при розчиненні у них  $C_{60}$ , які стримують практичне впровадження  $C_{60}$  як присадки.  $C_{60}$  частково розчинний у мінеральних, алкілбензолних та поліолефірних мастилах [1–6, 10] та має дуже погану розчинність у гідрофторвуглецевих та гідровуглецевих холодоагентах [11]. У холодильній системі компресорне мастило завжди змішується з холодоагентом у компресорі. При цьому, якщо в мастилі присутній розчинений  $C_{60}$ , то у зв'язку з поганою розчинністю  $C_{60}$  у холодоагентах очікується агломерація  $C_{60}$ . Цей ефект є небажаним. Після википання холодоагенту у випарнику мастило повертається до компресора. Перетворення «молекули  $C_{60} \rightleftharpoons$  кластери  $C_{60} \rightleftharpoons$  агрегати  $C_{60}$ » під час змішування розчину мастило/ $C_{60}$  з холодоагентом, під час кипіння холодоагенту з мастила та протягом циркуляції розчину мастило/ $C_{60}$ /холодоагент в холодильній системі з урахуванням змін тиску та температури залишаються невивченими.

Дана робота зосереджена на експериментальному дослідженні розчинності  $C_{60}$  у трьох типах холодильних компресорних мастил, призначених для використання з гідровуглецевими холодоагентами, та дослідженні поведінки  $C_{60}$  при змішуванні цих мастил з вуглеводневими холодоагентами.

**1. Розчинності  $C_{60}$  у змащувальних мастилах та холодоагентах.** Ароматичні сполуки, як неполярні, так і слабкополярні, є «хорошими» розчинниками для  $C_{60}$ , а насичені вуглеводні та речовини, які є донорами водневих зв'язків, проявляють себе як «погані» розчинники  $C_{60}$  [7]. Однак, чим більша молекулярна маса насичених вуглеводнів та їх розгалуження, тим краще  $C_{60}$  розчиняється в них [7]. На сьогодні існує декілька уявлень про природу розчинів фулеренів у «хороших» розчинниках [7]. Перше уявлення полягає у тому, що фулерени в розчинах перебувають у стані термодинамічної рівноваги у формі кластерів. Друга група дослідників дійшла висновку, що фулерени в розчинах перебувають у вигляді невеликих асоціатів кількох молекул, які мають «безсумнівно рівноважну» природу. Третє уявлення полягає у тому, що у «хороших» розчинниках при рівноважному розчиненні фулеренів утворюються лише молекулярні розчини, а ріст кластерів

у низькополярних розчинниках, ймовірно, відповідає переходу до слабо перенасиченого стану.

Переважає більшість наявних на сьогодні досліджень показує добру розчинність  $C_{60}$  у різноманітних змащувальних мастилах [1-6], хоча зустрічаються роботи з протилежним результатом [12]. Зрозуміло, що комерційні мастила мають різноманітний склад, тому узагальнювати ці результати неможливо. Холодильні компресорні мастила (мінеральні, алкілбензолні або поліальфаолефіни) зазвичай неполярні або слабкополярні. Оскільки молекули  $C_{60}$  неполярні, очікується, що вони матимуть відносно високу концентрацію насичення без кластеризації та агрегації у таких мастилах. Деякі сучасні синтетичні мастила, такі як поліолефіни, мають помірну полярність для взаєморозчинення з гідрофторвуглецевими холодоагентами (наприклад, R134a), тому, очікується, що  $C_{60}$  буде у них розчинятися погано.

Щодо системи холодоагент/компресорне мастило, можна очікувати відносно хорошу розчинність  $C_{60}$  в мастилі (залежно від хімічного складу мастила) та поганої розчинності у вуглеводневих та гідрофторвуглецевих холодоагентах. Різна розчинність  $C_{60}$  в холодоагенті та компресорному мастилі є критичною проблемою при розробці та подальшому використанні такого мастила у холодильних системах. Відомо, що змішування розчинів  $C_{60}$  в «хороших» розчинниках з великою кількістю «поганих» розчинників може призводити до появи колоїдних систем [7]. Це може не бути проблемою, за умови, що  $C_{60}$  повторно розчиниться в мастилі після википання холодоагенту у випарнику. Однак детальне це питання поки не досліджено.

**2. Матеріали та методика дослідження.** У дослідженні були використані наступні матеріали:

- п'ять комерційних холодильних компресорних мастил (інформацію від постачальників наведено в табл. 1);

**Таблиця 1.** Основні характеристичні параметри п'яти комерційних компресорних холодильних мастил

Марка мастила (комерційна назва)	ХФ16-12 виробництва Agrinol	Suniso 3 GS	Reniso SP 46	ProEco RF 22 S	Planetelf ACD 100 FY
Тип мастила	Мінеральне	Мінеральне	Алкілбензолне	Поліол-ефірне	Поліолефірне
В'язкість, $\text{мм}^2/\text{с}^1$	16 при $50^\circ\text{C}$	30 при $40^\circ\text{C}$	46 при $40^\circ\text{C}$ , 5.1 при $100^\circ\text{C}$	22.3 при $40^\circ\text{C}$ , 4.1 при $100^\circ\text{C}$	101 при $40^\circ\text{C}$
Густина при $20^\circ\text{C}$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	890...900	910	872	949	957
Температура спалаху, $^\circ\text{C}$	174	178	175	204	>260
Температура кристалізації, $^\circ\text{C}$	-42	-48	-42	-57	-36

- фулерен  $C_{60}$  (придбаний у компанії Sigma-Aldrich, США), чистота  $0.999 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ;
- n-пентан, холодоагент R601, чистота  $0.998 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ;
- n-пропан, холодоагент R290, чистота  $0.998 \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ .

Під час приготування розчинів  $C_{60}$ /мастило масу компонентів зважували за допомогою електронних ваг з точністю приладу  $0,5 \text{ мг}$ . Для розчинення  $C_{60}$  при приготуванні певних зразків використовувалася ультразвукова ванна Codison CD 4800 (частота  $42 \text{ кГц}$ , потужність  $0.07 \text{ кВт}$ ). Час обробки складав від 3 до 9 годин. Для інших зразків використовувалася магнітна мішалка. Для вимірювання оптичної густини зразків з метою контролю зміни вмісту  $C_{60}$  з часом використовувалися спектрофотометри Shimadzu UV-120-02 та Ulab102UV. Усі дослідження розчинності  $C_{60}$  у мастилі проводилися при кімнатній температурі  $19 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**3. Отримані результати та їх обговорення.** Далі окремо розглянуті результати дослідження розчинності  $C_{60}$  з п'ятьма різними мастилами, а також розчинності двох мастил з вмістом  $C_{60}$  з холодоагентами.

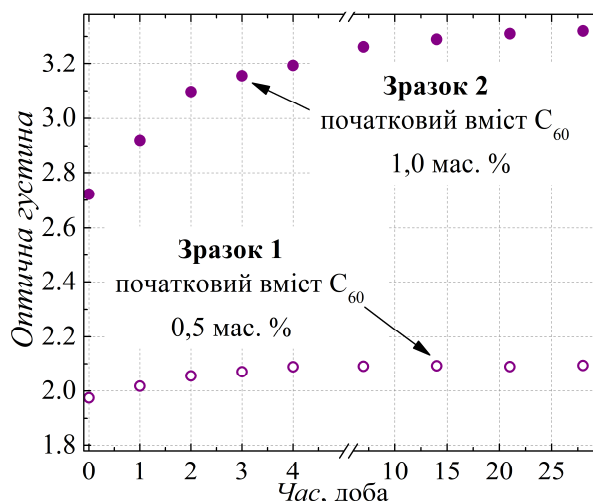
*ХФ16-12 (мінеральне мастило).* Для мастила ХФ16-12 було створено серію зразків з різним вмістом  $C_{60}$ . Для розчинення  $C_{60}$  використовувалася ультразвукова обробка. Усі зразки з масовою часткою  $C_{60}$  понад  $0,50 \text{ мас. \%}$  характеризувалися появою осаду  $C_{60}$  через деякий час після ультразвукової обробки. Відомо, що ультразвукова обробка може сприяти утворенню перенасичених розчинів  $C_{60}$  з подальшою кластеризацією й агрегацією та випадінням цих агрегатів у осад [7]. Зразок з вмістом  $C_{60}$   $0,50 \text{ мас. \%}$  характеризувався відсутністю осаду протягом довгого часу зберігання, але не мав прозорості, що пояснюється наявністю кластерів  $C_{60}$  та нанорозмірних агрегатів (колоїдний розчин) – рис. 1. Найвища концентрація  $C_{60}$  в мастилі, при якій не спостерігалось осаду та розчин був візуально прозорим, складала  $0,13 \text{ мас. \%}$ . Вимірювання оптичної густини зразків при довжині хвилі  $397 \text{ нм}$  протягом 6 місяців підтвердили відмінну стабільність зразків з  $0,5 \text{ мас. \%}$  та  $0,13 \text{ мас. \%}$   $C_{60}$  (значення оптичної густини не змінювалося).

*Suniso 3 GS (мінеральне мастило).* Було створено серію зразків з вмістом  $C_{60}$  від  $0,10$  до  $1,0 \text{ мас. \%}$  з використанням періодичного механічного перемішування. За відсутності ультразвукової обробки розчинення  $C_{60}$  в мастилі було повільним. Розчинення  $C_{60}$  до стану насичення відбувалося більше тижня, що було підтверджено вимірюванням величини оптичної густини зразків при довжині хвилі  $400 \text{ нм}$  – рис. 2. Перед кожним вимірюванням розчини витримувалися близько 12-14 годин без перемішування, зразки відібралися з верхньої частини пробірки, ні дні якої залишався осад  $C_{60}$ . Повне розчинення  $C_{60}$  спостерігалось лише для розчину з  $0,10 \text{ мас. \%}$   $C_{60}$ .

З рис. 2 видно, що концентрація насичення залежить від надлишку  $C_{60}$  у розчині. При початковому вмісті  $C_{60}$  в мастилі  $1,0 \text{ мас. \%}$  (зразок 2) оптична густина зразка була вищою, ніж при початковому вмісті  $C_{60}$   $0,5 \text{ мас. \%}$  (зразок 1). Це суперечить уявленню про те, що концентрація насичення визначається рівновагою між розчиною речовиною та її твердою фазою і не залежить від кількості надлишку твердої речовини. У дослідженні [7] підкреслюється, що через повільну кінетику розчинення та потенційне утворення кластерів та агрегатів (у вигляді



**Рис. 1.** Мاستило ХФ16-12 з вмістом 0.5 мас. %  $C_{60}$  (ліве) та 0.13 мас. %  $C_{60}$  (праве) після зберігання протягом 2 місяців

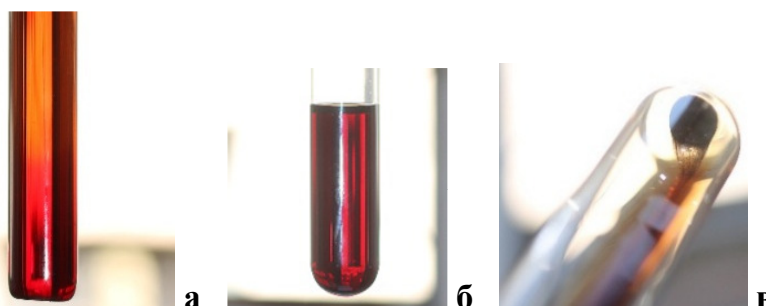


**Рис. 2.** Залежність оптичної густини зразків мастила Suniso 3 GS/ $C_{60}$  від часу (довжина хвилі 400 нм, довжина оптичного шляху комірки 3.087 см), початковий вміст  $C_{60}$  0.5% для Зразка 1 та 1.0% для Зразка 2

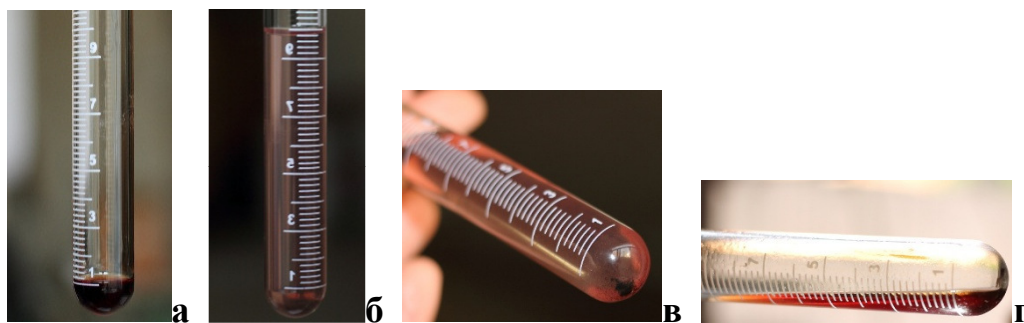
колоїдних частинок) може існувати залежність концентрації насичення від надлишку  $C_{60}$ . Однак ці явища пояснюються кінетичними та колоїдними ефектами, а не змінами термодинамічної концентрації насичення. У цьому випадку можна використовувати термін «видима максимальна розчинність».

Зображення трьох зразків мастила, що містить  $C_{60}$ , після їх тривалого зберігання (близько року) показано на рис. 3. Для зразка з вмістом 0.1 мас. %  $C_{60}$  утворилася помітна візуальна стратифікація прозорості за висотою пробірки, осад відсутній. Таке розшарування можна пояснити зміною концентрації насичення  $C_{60}$  протягом часу через зміну зовнішньої температури (утворення агрегатів  $C_{60}$  їх осад та повторне розчинення) та достатньо великою в'язкістю мастила.

Для мастила Suniso 3 GS з початковим вмістом  $C_{60}$  1,0 мас.% було визначено «видиму максимальну розчинність». Мاستило було відокремлене від осаду, осад багаторазово промитий пентаном (розчинність  $C_{60}$  у пентані надзвичайно низька, 0,004 г/л [11]), відфільтрований та зважений. «Видима максимальна розчинність» для мастила Suniso 3 GS становила 0.164 мас. %.



**Рис. 3.** Зображення зразків мастила Suniso 3 GS через приблизно 1 рік зберігання: а) 0.1 мас.%  $C_{60}$  (осад відсутній, спостерігається розшарування насичення розчину по висоті); б) 0.5 мас.%  $C_{60}$  (присутній осад); в) осад на дні пробірки зі зразком 0.5 мас.%  $C_{60}$ ; г) 1.0 мас.%  $C_{60}$  (присутній осад)



**Рис. 4.** Зображення зразків мастила Suniso 3 GS з вмістом 0.164 мас. %  $C_{60}$  у розчині з пентаном: а) мастило до змішування з пентаном; б) розчин мастило/пентан відразу після приготування; в) розчин мастило/пентан через добу після приготування (наявний осад); г) мастило після випарування пентану

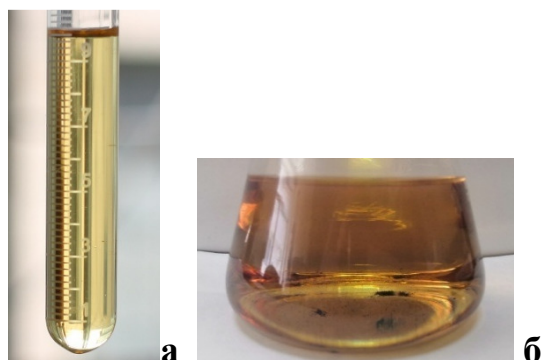
Наступний етапом було дослідження розчинності мастила Suniso 3 GS, що містить 0,164 мас.%  $C_{60}$ , у пентані («поганому» розчиннику та модельному холодоагенті з групи вуглеводнів). Приблизно 1 мл мастила поступово змішували з пентаном до досягнення кінцевого об'ємного співвідношення між мастилом та пентаном 1:9 - рис. 4. Протягом першої години після отримання розчину осаду  $C_{60}$  не спостерігалось. Однак наступного дня осад у розчині утворився осад – рис. 4.в. Нагрівання розчину в повітряному термостаті при 60 °С (нормальна температура кипіння пентану 36,1 °С) призвело до кипіння пентану. Бульбашкове кипіння пентану супроводжувалося активним перемішуванням розчину. Після повного випаровування пентану осаду  $C_{60}$  в мастилі не спостерігалось - рис. 4.г.

Відсутність кластеризації та агрегації  $C_{60}$  відразу після змішування мастила з пентаном можна пояснити тим, що молекули мастила можуть адсорбуватися на поверхні молекул  $C_{60}$ , утворюючи стабілізуючий шар, який запобігає їх кластеризації. Це «покриття» створює кінетичний бар'єр для кластеризації навіть у пересичених розчинах. Однак, з часом локальні коливання концентрації  $C_{60}$  призводять до утворення тимчасових кластерів. Вони можуть виступати в ролі центрів для подальшої агрегації  $C_{60}$ . Позитивним ефектом для практичного застосування  $C_{60}$  як добавки до холодильних мастил є те, що видалення "поганого" розчинника, перемішування під час кипіння та підвищення температури сприяли розчиненню  $C_{60}$  в мастилі.

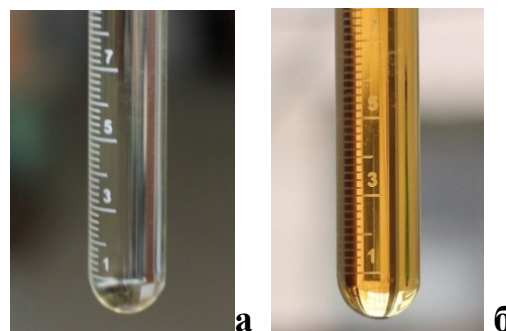
*RENISO SP46 (алкілбензольне)*. Було підготовлено п'ять зразків з вмістом  $C_{60}$  від 0,0012 до 0,0092 мас. %. Для пришвидшення розчинення використовувалася ультразвукова обробка. Метою було визначення концентрації  $C_{60}$ , яка відповідає стану насичення.

Розчинність  $C_{60}$  в мастилі RENISO SP46 виявилася дуже низькою - близько 0,00229 мас. %. Очікувалося, що розчинність  $C_{60}$  буде високою, оскільки алкілбензоли є практично неполярними, і бензольне кільце їх молекул мало б сприяти розчиненню  $C_{60}$  [11, 13]. Однак в роботах [11, 13] розглядалися алкілбензоли з коротким алкільними радикалами (до C5).

Отриманий результат можна пояснити тим, що у алкілбензольних мастилах молекули зазвичай мають довгі алкільні радикали (C8–C16). Тому ці молекули є



**Рис. 5.** Зображення мастила зразків RENISO SP46: а) мастило з вмістом  $C_{60}$  0.00229 мас.%; б) мастило з вмістом  $C_{60}$  01729 мас. % (наявний осад) після зберігання більш ніж 2 роки



**Рис. 6.** Зображення зразків мастила ProEco RF 22 S: а) чисте мастило; б) мастило з вмістом 0,0684 мас. %  $C_{60}$  після зберігання більш ніж 2 роки

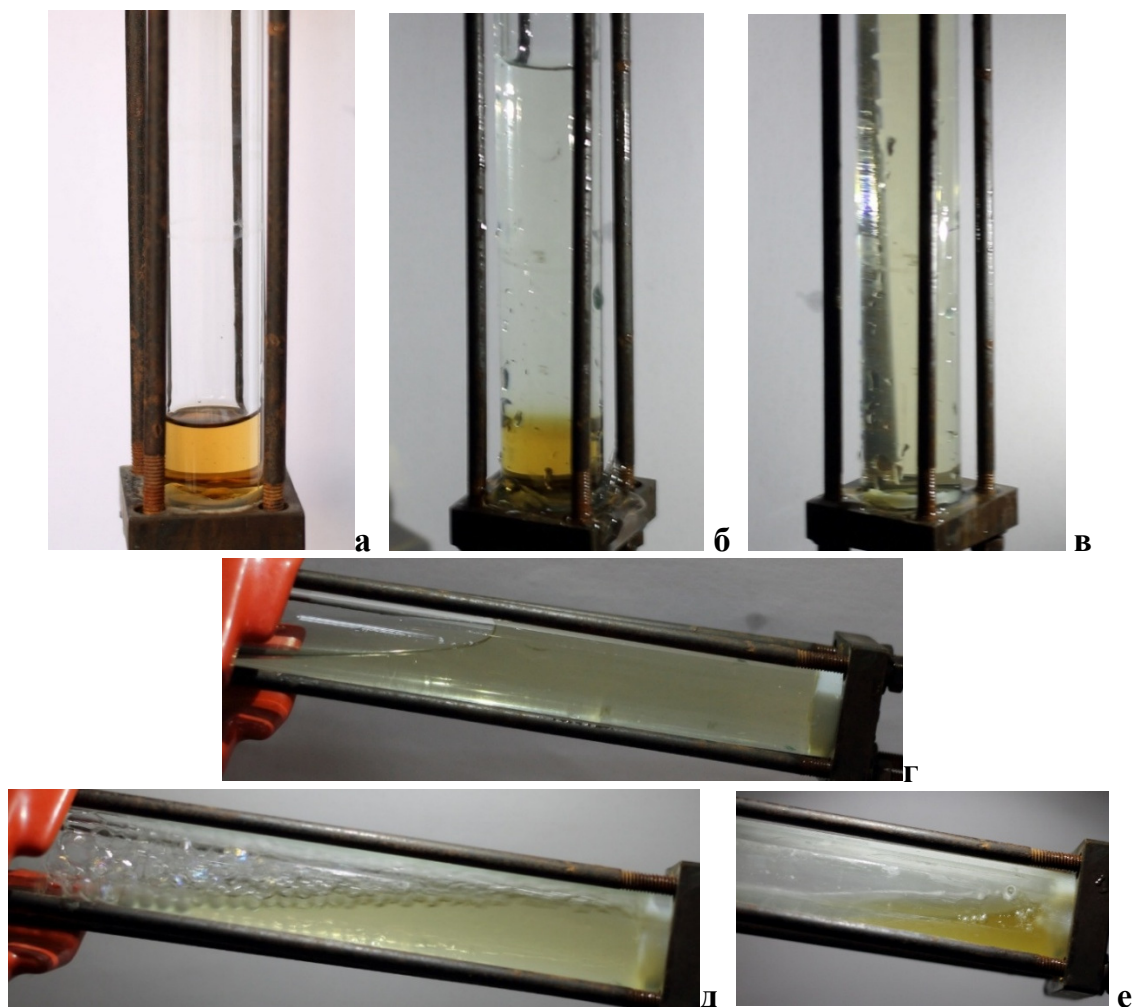
більш «об'ємними», що може призвести до стеричної перешкоди та зробити ароматичне кільце менш доступним для  $\pi$ - $\pi$  взаємодії з молекулою  $C_{60}$ , тобто, негативно вплинути на розчинність  $C_{60}$ . Крім того, мастило RENISO SP46 містить добавки, такі як CAS #68937-41-7 (Tris(4-isopropylphenyl) phosphate) у концентрації від 0,5% до 1,5%. Ця речовина є полярною і може значно знизити розчинність  $C_{60}$ .

*ProEco RF 22 S (поліолефірне)*. Було приготовано п'ять зразків з вмістом  $C_{60}$  від 0,0108 до 0,1071 мас. % з використанням ультразвукової обробки. Концентрація, при якій був отриманий розчин мастила без осаду складала 0,0684 мас. % - рис. 6. На відміну від мастила ХФ16-12, ультразвукова обробка не сприяла отриманню колоїдних розчинів з довготривалою стабільністю. Усі розчини  $C_{60}$  з концентрацією більше 0,0684 мас. % у мастилі ProEco RF 22 S після зберігання певний час були прозорими з осадом нерозчиненого  $C_{60}$ .

Наступний етап був присвячений дослідженню розчинності мастила ProEco RF 22 S, що містить 0,0684 мас.%  $C_{60}$ , у пропані («поганому» розчиннику та холодоагенті з групи вуглеводнів). Приблизно 20 мл мастила поступово змішували з пропаном у товстостінній комірці, зануреної у крижану суспензію (температура 0 °С) до досягнення кінцевого об'ємного співвідношення між мастилом та пентаном 1:9 - рис. 7. Протягом трьох годин осаду  $C_{60}$  не спостерігалось – рис. 7.г.

Далі для видалення пропану вентиль комірки відкрили, що призвело до википання пентану при атмосферному тиску – рис. 7.д (нормальна температура кипіння пропану – 42 °С). Таке кипіння імітує процес википання холодоагенту з розчину холодоагент/мастило у випарниках холодильних машин, де тиск кипіння зазвичай незначно перевищує атмосферний. Після повного википання пропану осаду  $C_{60}$  у мастилі, що залишилося у комірці, не спостерігалось – рис. 7.е. Показник оптичної густини масла, виміряний до та після його змішування з пропаном, виявився однаковим.

*Planetelf ACD 100 FY (поліолефірне)*. Було створено один зразок з надлишком  $C_{60}$  у розчині методом механічного переміщення без ультразвукової обробки – рис. 8. Після довготривалої витримки розчин характеризувався малим



**Рис. 7.** Зображення зразків мастила ProEco RF 22 S з вмістом 0,0684 мас. %  $C_{60}$  у розчині з пропаном: а) мастило до змішування з пропаном; б) суміш мастило/пропан у процесі додавання пропану; в) розчин мастило/пропан після приготування та перемішування; г) розчин мастило/пропан через три години спостереження (температура  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); д) кипіння розчину мастило/пропан при атмосферному тиску; е) мастило після википання пропану

вмістом  $C_{60}$ , менше 0,03 мас.% (концентрація визначена як описано вище для мастила Suniso 3 GS). У зв'язку з малим вмістом  $C_{60}$ , подальше дослідження для цього мастила на даному етапі не проводилося.

Отримані результати свідчать про те, що  $C_{60}$  складно розглядати як добавку до комерційної холодильної компресорної мастила без розуміння її складу (хімічного складу базового мастила та застосованих присадок). Навіть для мастил одного типу по хімічному складу в роботі були отримані суттєво різні результати розчинності  $C_{60}$ . Неочікуваним та-



**Рис. 8.** Зображення зразку мастила Planetelf ACD 100 FY з вмістом 0,5 мас. %  $C_{60}$  через 1 рік зберігання (більша частина  $C_{60}$  в осаді)

кож був той факт, що а алкілбензолному мастилі розчинність  $C_{60}$  була гірше, ніж у поліолефірному.

Таким чином, можна зробити висновок, що на перших етапах перспективним є вивчення розчинності  $C_{60}$  у базових мастилах, а потім аналіз перспективних присадок до мастил.

**Висновки.** Було проведено експериментальне дослідження розчинності  $C_{60}$  у п'яти комерційних холодильних компресорних мастилах, призначених для використання з вуглеводневими холодоагентами, а також стійкості  $C_{60}$  к кластеризації та агрегації у розчинах мінерального мастила з пентаном та поліолефірного мастила з пропаном (вуглеводневі холодоагенти). На основі отриманих результатів можна сформулювати наступні висновки.

1. Масова частка  $C_{60}$ , яка відповідає «видимій максимальній розчинності» при  $19\pm 4$  °С, є відносно високою для мінеральних мастил: 0,13 мас.% для ХФ16-12) і 0,164 мас. % для Suniso 3 GS. Для алкілбензолного мастила на прикладі Reniso SP 46 «видима максимальна розчинність» дуже низька 0,00229 мас.%. Для поліолефірних мастил отриманий різний результат в залежності від марки мастила: 0,0684 мас. % для ProEco RF 22 S та менш ніж 0,03 мас. % для Planetelf ACD 100 FY. Присадки до комерційних мастил оказують суттєвий вплив на розчинність  $C_{60}$ .

2. Ультразвукова обробка для прискорення розчинення  $C_{60}$  в мастилі сприяла отриманню пересичених колоїдних розчинів, які відрізнялися довготривалою стабільністю в залежності від марки мастила. Колоїдний розчин мастила ХФ16-12 з вмістом 0,50 мас.%  $C_{60}$  проявив себе як стабільна системам при довготривалому зберіганні (6 місяців), в той час як для пересичених колоїдних розчині  $C_{60}$  у мастилах ProEco RF 22 та RENISO SP46 було характерно випадання осаду протягом першого тижня зберігання.

3. Розчинення мінерального мастила Suniso 3GS з вмістом 0,164 мас.%  $C_{60}$  пентаном у об'ємному співвідношенні 1:9 не призвело до швидкого осадження агрегатів  $C_{60}$ . Однак, через добу в розчині з'явився осад  $C_{60}$ , який повністю розчинився в мастилі після википання пентану. Аналогічно розчинення поліолефірного мастила ProEco RF 22 S з вмістом 0,0684 мас. %  $C_{60}$  пропаном не призвело до осадження  $C_{60}$  протягом 3 годин. Після википання пропану мастило осаду не мало. Проведений експеримент моделює перетворення « $C_{60}$  розчинення  $\rightleftharpoons$   $C_{60}$  кластеризація» в реальній холодильній системі, що дозволяє розглядати  $C_{60}$  як перспективну добавку до холодильного компресорного мастила.

4. Проведені дослідження виявили пробіли, які потребують подальшого вивчення з метою можливості практичного застосування  $C_{60}$  як домішки до холодильних компресорних мастил: потрібно вивчити розчинність  $C_{60}$  у базових мастилах (мінеральних, алкілбензолних та поліолефірних) без присадок; вивчити вплив присадок до мастил на розчинність  $C_{60}$  у базових мастилах.

#### Література:

1. *Ku B. C., Han Y. C., Lee J. E., Lee J. K., Park S. H., Hwang Y. J.* Tribological effects of fullerene ( $C_{60}$ ) nanoparticles added in mineral lubricants according to its

- viscosity // *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* – 2010. – Vol. 11. – P. 607-611.
2. *Gulzar M., Masjuki H. H., Kalam M. A., Varman M., Zulkifli N. W. M., Mufti R. A., Zahid R.* Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives // *J. Nanopart. Res.* – 2016. – Vol. 18. – P. 223.
  3. *Zhai W., Srikanth N., Kong L. B., Zhou K.* Carbon nanomaterials in tribology // *Carbon.* – 2017. – Vol. 119. – P. 150-171.
  4. *Ginzburg B. M., Shibaev L. A., Kireenko O. F., Shepelevskii A. A., Baidakova M. V., Sitnikova A. A.* Antiwear effect of fullerene C<sub>60</sub> additives to lubricating oils // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2002. – Vol. 75. – P. 1330-1335.
  5. *Xing M., Wang R., Yu J.* Application of fullerene C<sub>60</sub> nano-oil for performance enhancement of domestic refrigerator compressors // *Int. J. Refrig.* – 2014. – Vol. 40. – P. 398-403.
  6. *Zhelezny V., Khliyeva O., Lukianov M., Motovoy I., Ivchenko D., Faik A., Grosu Y., Nikulin A., Moreira A.L.* Thermodynamic properties of isobutane/mineral compressor oil and isobutane/mineral compressor oil/fullerenes C<sub>60</sub> solutions // *Int. J. Refrig.* – 2019. – Vol. 106. – P. 153 – 162.
  7. *Mchedlov-Petrosyan N.O.* Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry // *Chem. Rev.* – 2013. – Vol. 113 (7). – P. 5149–5193.
  8. *Jia T., Wang R., Xu R.* Performance of MoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fullerene-added nano-oil applied in the domestic refrigerator compressors // *Int. J. Refrig.* – 2014. – Vol. 45. – P. 120-127.
  9. *Korniievych S., Zhelezny V., Khliyev, O., Shymchuk M., Volgusheva N.* A study of the influence of the fullerene C<sub>60</sub> additives in compressor oils of various viscosities on the refrigerator performance parameters // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* – 2020. – Vol. 5/8 (107). – P. 55–62.
  10. *Zhelezny V., Ivchenko D., Hlek Ya., Khliyeva O., Zajdel P., Shestopalov K., Khliiev N., Grosu Ya.* Effect of fullerene C<sub>60</sub> on phase transition enthalpy of paraffin wax: Calorimetry and structural analysis // *J. Energy Storage.* – 2023. – Vol. 72. – P. 108713.
  11. *Ruoff R. S., Tse D. S., Malhotra R., Lorents D. C.* Solubility of fullerene (C<sub>60</sub>) in a variety of solvents // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97(13). – P. 3379-3383.
  12. *Tuktarov A. R., Khuzin A. A., Dzhemilev U. M.* Fullerene-containing lubricants: Achievements and prospects // *Pet. Chem.* – 2020. – Vol. 60. – P. 113-133.
  13. *Zhang Y., Wang W., Wang Y. B.* The nature of the noncovalent interactions between fullerene C<sub>60</sub> and aromatic hydrocarbons // *Comput. Theor. Chem.* – 2017. – Vol. 1122. – P. 34-39.

*Khliyeva O., Shestopalov K., Khliiev N., Korniiyevych S.*

## **Experimental study of the solubility of C<sub>60</sub> fullerene in refrigeration lubricants and in solutions of hydrocarbon refrigerants with lubricants**

### **SUMMARY**

*Utilizing nano-additives in the compressor oil is a promising way to improve the efficiency of the vapour compression refrigeration systems. Fullerene C<sub>60</sub> is a promising additive to oil for reducing wear and friction in the compressor. To apply this additive, the experimental investigation of the C<sub>60</sub> solubility in oil and refrigerant is important. The relatively high "apparent solubility limit" for C<sub>60</sub> of 0.13 wt% for KhF16-12 and 0.164 wt% for Suniso 3 GS was recorded for mineral oils. A very low one of 0.00229 wt% was for alkylbenzene Reniso SP 46 oil. For polyol ester oils, the result depended on the oil type: 0.0684 wt% for ProEco RF 22 S and less than 0.03 wt% for Planetelf ACD 100 FY. Ultrasonic treatment of the oil containing C<sub>60</sub> facilitated the formation of supersaturated colloidal solutions, which, depending on the oil type, either exhibited long-term stability or rapidly transformed into a true solution with C<sub>60</sub> precipitation. The experiments indicated that the C<sub>60</sub> mass fraction, which corresponds to the "apparent solubility limit" at ambient conditions, depends not only on oil type but on the commercial additives. Dissolution of Suniso 3GS oil containing 0.164 wt% C<sub>60</sub> in pentane at a volume ratio of 1:9 did not result in rapid precipitation of C<sub>60</sub> aggregates. However, C<sub>60</sub> precipitate appeared in the solution, completely dissolved into the oil after pentane evaporation. Similarly, dissolution of ProEco RF 22 S oil containing 0.0684 wt% C<sub>60</sub> in propane did not lead to C<sub>60</sub> precipitation within 3 hours. After propane evaporation, the oil did not contain the precipitate. The experiment simulated "C<sub>60</sub> dissolution ⇌ C<sub>60</sub> clustering" transformation in a real refrigeration system, thereby indicating the potential of C<sub>60</sub> as an additive to compressor oil.*

**Keywords:** fullerene C<sub>60</sub>; hydrocarbon refrigerant; compressor refrigeration oil; solubility; apparent solubility limit, colloidal system