

## ВЛИЯНИЕ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ ОБРАЗЦОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА КОМПОНЕНТОВ МОТОРНОГО МАСЛА

**М.М. Бендик**, А.А. Ходяков, Д.Е. Соловьёв,  
Абу-Ниджим Рамзи Хассан Юсеф

Российский университет дружбы народов  
ул. Орджоникидзе, 3, Москва, Россия, 115419

Изучено влияние на поляризацию образцов поливинилхлорида (ПВХ) полусинтетического моторного масла. Установлено, что компоненты масла оказывают влияние на процессы поляризации ПВХ. Показано, что исходное и работавшее моторное масло содержат полярные компоненты, которые, ориентируясь по направлению электрического поля, приводят к росту плотности заряда ПВХ. Инжектируемые извне заряды инициируют химическое взаимодействие между компонентами масла. Наличие в работавшем моторном масле воды выше нормативных показателей отражается в параметрах как плотности заряда образцов, так и энергии активации электрически активных дефектов.

**Ключевые слова:** поляризация, моторное масло.

При эксплуатации в двигателях внутреннего сгорания моторного масла, содержащего различные органические соединения, возникает задача по определению срока замены масла. Для решения указанной задачи проводят измерения основных физико-химических показателей отработанного моторного масла, сравнивают их с нормативными данными (исходного масла) и делают выводы о сроке замены масла.

Существует достаточно большое количество методов анализа моторного масла, включая и такой экспресс-метод, как измерение диэлектрической проницаемости [1]. Электрофизические свойства моторного масла можно оценить, изучая его влияние на процесс поляризации образцов поливинилхлорида (типичный полимерный диэлектрик, легко переходящий в электретное, т.е. заряженное состояние).

**Экспериментальная часть.** Для определения влияния компонентов моторного масла на поляризацию поливинилхлорида использовали отработанное и исходное полусинтетическое моторное масло Castrol Magnatec SAE 10 W-40 (API CF/SL; V3/A3). Пробы отработанного масла были отобраны из емкости, содержащей слитое из картера отработанное масло. Определение физико-химических характеристик проб масла проводили по стандартным методикам. Так, кинематическую вязкость измеряли с помощью капиллярного стеклянного вискозиметра ВПЖ-4, плотность — ареометром (нефтеденсиметром). Содержание воды в отработанном масле определяли посредством нагревания (до температуры 150 °С) проб в пробирке, помещенной в водоглицериновую баню.

Отличия свойств отработанного и исходного масла оценивали, используя пористый поливинилхлорид (ПВХ), который применяется в качестве диафрагмы, разделяющей в автомобильных свинцовых аккумуляторах катодное и анодное

пространства. Толщина пористых образцов (средний диаметр пор 36—45 мкм) ПВХ составляла  $5 \cdot 10^{-4}$  м (500 мкм). Плоско-параллельные образцы ПВХ помещали (на время от 30 мин. до 5 сут.) как в нагретое (50—70 °С), так и ненагретое отработанное и исходное моторное масло. Масса масла, поглощенного образцами ПВХ, составляла не более 20% от общей массы поливинилхлорида с маслом. После проведения указанной процедуры на содержащие масло образцы ПВХ подавали электрическое поле напряженностью  $3 \cdot 10^6$  В·м<sup>-1</sup>. Находящийся в электрическом поле поливинилхлорид с компонентами масла нагревали до температуры 57—64 °С, выдерживали его в течение 0,3 ч. и далее охлаждали (не снимая электрического поля) до 20 °С. Такая организация опытов базируется на известном эффекте поляризации образцов ПВХ [2—4]. Присутствие эффекта поляризации (формирование заряда в образцах) контролировали методом термоактивационной токовой спектроскопией, измеряя токи деполяризации (термостимулированные токи короткого замыкания — ТСТ КЗ) в режиме линейного нагревания (от 20 °С до ~110 °С) объектов исследования со скоростью ~2—6 град·мин<sup>-1</sup> [4; 5]. В экспериментах использовали как блокирующие, так и неблокирующие электроды (на противоположные стороны образцов наносили графит-графитовые контакты). Исследовали поливинилхлорид, который находился в контакте с моторным маслом (без нагревания образцов) на воздухе в течение 4 ч.

**Обсуждение результатов.** В результате проведенных исследований установлено, что плотность  $\rho$ , кинематическая вязкость  $\nu$  отработанного моторного масла выше, чем проб исходного масла. Превышение указанных параметров всего на 2,2% ( $\rho$ ) и 6,7% ( $\nu$ ) свидетельствует, что масло не потеряло свои эксплуатационные качества, так как критичным для сохранения работоспособности двигателя является момент, когда масло отработало 80% своего ресурса (масло подлежит замене, если его вязкость возросла на 35%). Содержание воды в отработанном моторном масле составило 2,1%, что превышает критическую концентрацию в 0,6%. Такое количество воды может быть свидетельством наличия избыточного количества органических кислот и шлама в отработанном масле.

Исследовали образцы поливинилхлорида (ПВХ), образцы ПВХ с исходным моторным маслом (ПВХ-И), образцы ПВХ с отработанным моторным маслом (ПВХ-ОВ) и образцы с отработанным моторным маслом без воды (ПВХ-О).

Энергию активации ( $W_{акт}$ ) электрически активных дефектов рассчитывали по уравнению [4]:

$$W_{акт} = G_- \cdot [kT_m \cdot (T_m - \Delta T_-) / \Delta T_-] = G_+ \cdot [kT_m \cdot (T_m + \Delta T_+) / \Delta T_+], \quad (1)$$

где  $G_-$ ,  $G_+$  — коэффициенты, величины которых зависят от порядка кинетики релаксационного процесса и значения эффективного частотного фактора  $\omega$ ;  $T_m$  — температура в максимуме кривой ТСТ КЗ;  $\Delta T_-$ ,  $\Delta T_+$  — низкотемпературная и высокотемпературная полуширины пика ТСТ КЗ.

За параметры  $G_-$ ,  $G_+$ , величины которых зависят от порядка кинетики релаксационного процесса и частотного фактора, принималось значение  $G$ , равное

1,42 ( $\omega \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ). Выбор именно этой величины обусловлен тем, что при  $G$ , равном 1,5 ( $\omega \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$ ), энергия активации электрически активных дефектов отличается от  $W_{\text{акт}}$ , рассчитанной для  $G = 1,42$ , незначительно (не более чем на 6%). Применение  $G = 1,42$  в предположении, что релаксация заряда описывается мономолекулярным механизмом вполне оправдано, так как мономолекулярная рекомбинация заряженного состояния является характерным для полимеров процессом. Разброс значений  $W_{\text{акт}}$  составил  $\pm 30\%$ . Плотность заряда  $q$  образцов оценивали посредством графического интегрирования площади под кривой тока короткого замыкания от времени. Разброс значений  $q$  составил  $\pm 50\%$ .

Установлено, что все без исключения образцы (при использовании блокирующих электродов) поляризуются. Рассчитанные по кривым токов деполяризации (зависимости силы тока от температуры) энергии активации электрически активных дефектов ( $W_{\text{акт}}$ ) представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Энергия активации электрически активных дефектов ( $W_{\text{акт}}$ ) и плотность заряда образцов ( $q$ ) (блокирующие электроды)**

Образец	$W_{\text{акт}}$ , эВ	$q$ , Кл·см <sup>-2</sup>
ПВХ <sub>бл</sub>	2,6	$1,3 \cdot 10^{-8}$
ПВХ-ОВ <sub>бл</sub>	0,8	$2,0 \cdot 10^{-7}$
ПВХ-И <sub>бл</sub>	0,8	$2,0 \cdot 10^{-7}$
ПВХ-О <sub>бл</sub>	0,8	$7,4 \cdot 10^{-8}$

Из данных табл. 1 следует, что  $W_{\text{акт}}$  в ПВХ-И, ПВХ-ОВ, ПВХ-О ниже энергии активации электрически активных дефектов, рассчитанных для поливинилхлорида. Ответственными за релаксацию заряда электрически активными дефектами в ПВХ является сегментальная подвижность цепей полимера ( $\alpha$ -релаксационный переход). Отличие параметров  $W_{\text{акт}}$  свидетельствует, что компоненты моторного масла оказывают влияние на релаксацию заряда в ПВХ и, следовательно, являются, также как и сегменты цепей ПВХ, электрически активными дефектами.

При использованном блокирующих электродов в ПВХ как полярном полимере в электрическом поле происходит ориентация диполей по направлению поля. После охлаждения образцов (не снимая электрического поля) указанная ориентация «замораживается» и формируется состояние аналогичное электретному [6; 7]. На одной стороне полимерного образца (на поверхности) могут находиться преимущественно положительно заряженные фрагменты цепей полимера, на другой — отрицательно заряженные участки полимерной цепи. Плотность заряда в ПВХ составила  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Кл·см<sup>-2</sup>, что ниже в 15 раз параметра  $q$ , полученного для ПВХ-И и ПВХ-ОВ (см. табл. 1). Аналогичная закономерность наблюдается и для образцов ПВХ-О (параметр  $q$  в ПВХ ниже параметра  $q$  в ПВХ-О в ~6 раз). Такой рост плотности заряда в ПВХ-И, ПВХ-ОВ и ПВХ-О связан, также как и в случае с диполями ПВХ, скорее всего, с ориентацией по направлению электрического поля полярных компонентов полусинтетического моторного масла.

На поляризацию образцов (параметры  $q$  и  $W_{\text{акт}}$ ) при использовании неблокирующих электродов существенное влияние могут оказывать инжектируемые извне заряды (электроны из графитовых контактов). Эти заряды в полимерах могут захватываться, например, электроноакцепторными примесями [8; 9]. При этом (в зависимости от природы примеси) возможно и протекание химических реакций с образованием различных соединений. В таблице 2 представлены параметры  $W_{\text{акт}}$  и  $q$ , полученные при использовании неблокирующих электродов.

Таблица 2

**Энергия активации электрически активных дефектов ( $W_{\text{акт}}$ ) и плотность заряда образцов ( $q$ ) (неблокирующие электроды)**

Образцы	$W_{\text{акт}}$ , эВ	$q$ , Кл · см <sup>-2</sup>
ПВХ-ОВ <sub>бл</sub>	0,8	$2,0 \cdot 10^{-7}$
ПВХ-ОВ <sub>небл</sub>	1,6	$3,0 \cdot 10^{-8}$
ПВХ-И <sub>бл</sub>	0,8	$2,0 \cdot 10^{-7}$
ПВХ-И <sub>небл</sub>	1,6	$3,0 \cdot 10^{-8}$

Из сопоставления данных табл. 2 следует, что энергия активации электрически активных дефектов в образцах, поляризованных с помощью неблокирующих электродов выше, чем в образцах, заряженных с использованием блокирующих электродов (ПВХ-ОВ<sub>бл</sub>, ПВХ-И<sub>бл</sub>). При более высоких значениях параметра  $W_{\text{акт}}$  в ПВХ-ОВ<sub>небл</sub>, ПВХ-И<sub>небл</sub> значения  $q$  в указанных образцах ниже в  $\sim 7$  раз плотности заряда ПВХ-ОВ<sub>бл</sub> и ПВХ-И<sub>бл</sub>. Такие изменения энергии активации электрически активных дефектов и плотности заряда свидетельствуют, что инжектируемые извне заряды оказывают существенное влияние на поляризацию поливинилхлорида, содержащего исходное и отработанное масло. Сопоставляя эти изменения с изменениями параметров  $W_{\text{акт}}$  и  $q$  в полистироле, полиэтилене и поливинилхлориде, в которые вводился молекулярный бром [4; 8], следует сделать вывод о протекании в условиях инъекции зарядов извне в ПВХ-ОВ<sub>небл</sub>, ПВХ-И<sub>небл</sub> химических реакций. По-видимому, указанные заряды инициируют химическое взаимодействие между компонентами моторного масла. Это вполне возможно, так как органические соединения подвержены при различных воздействиях (например, света и тепла) распаду с образованием радикалов, которые могут взаимодействовать как между собой, так с и молекулами органических веществ.

Существенное влияние на процессы поляризации оказывает содержащаяся в отработанном моторном масле вода (табл. 3). Так, плотность заряда поляризованных с помощью блокирующих электродов образцов, содержащих отработанное масло без воды, ниже параметра  $q$ , полученного для поливинилхлорида, содержащего отработанное масло с водой. Обратная закономерность наблюдается в образцах поляризованных с использованием неблокирующих электродов. При равенстве параметра  $q$  энергия активации электрически активных дефектов в ПВХ, содержащем отработанное масло с водой выше  $W_{\text{акт}}$ , полученной в образцах, содержащих отработанное масло без воды.

**Энергия активации электрически активных дефектов ( $W_{акт}$ )  
и плотность заряда образцов ( $q$ )**

Параметр	Образцы			
	ПВХ-ОВ <sub>бл</sub>	ПВХ-О <sub>бл</sub>	ПВХ-ОВ <sub>небл</sub>	ПВХ-О <sub>небл</sub>
$W_{акт}$ , эВ	0,8	8,0	1,6	0,8
$q$ , Кл · см <sup>-2</sup>	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$

В результате проведенных исследований установлено, что компоненты моторного масла оказывают влияние на поляризацию поливинилхлорида. Рост плотности заряда в образцах, содержащих масло, связан не только с ориентацией по направлению электрического поля диполей ПВХ, но и с аналогичной ориентацией полярных компонентов полусинтетического моторного масла. Показано, что инжектируемые извне заряды инициируют химическое взаимодействие между компонентами моторного масла. Одинаковость параметров плотности заряда и энергий активации электрически активных дефектов в пробах исходного и содержащего воду отработанного моторного масла должна свидетельствовать, что работавшее масло не потеряло свои эксплуатационные качества. Однако резкое отличие параметров  $q$  и  $W_{акт}$  в образцах, содержащих масло с водой и без воды, характеризует сильное влияние воды на химический состав моторного масла.

Существует метод, основанный на измерении диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  моторных масел и характеризующий изменение качества моторных масел в процессе их эксплуатации [1; 9]. Диэлектрическая проницаемость как интегральный показатель ( $r$ ) имеет корреляционную связь с коксуемостью  $r = 0,8—0,9$ , кислотным числом  $r = 0,82—0,86$ , содержанием воды  $r = 0,29—0,35$ , продуктами изнашивания  $r = 0,83—0,94$  (за единицу принята диэлектрическая проницаемость работавшего моторного масла). Аналогичная корреляция, например, для образцов ПВХ с исходным и отработанным моторным маслом без воды прослеживается в параметрах плотности заряда. Соотношение параметра  $q$  в ПВХ с отработанным моторным маслом без воды к  $q$  в ПВХ с исходным моторным маслом составляет 0,37.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григоров А.Б., Карножицкий П.В., Наглюк И.С. Изменение диэлектрической проницаемости дизельных моторных масел в эксплуатации // *Автомобильный транспорт*. — 2007. — № 20. — С. 84—87.
- [2] Луцкейкин А.В. Методы исследования электрических свойств полимеров. — М.: Химия, 1998.
- [3] Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. — Л.: Химия, 1990.
- [4] Ходяков А.А., Громов В.В. Влияние молекулярного брома на поляризацию поливинилхлорида // *Материаловедение*. — 2001. — № 12. — С. 5—8.
- [5] Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. — М.: Наука, 1991.

- [6] Громов В.В. Влияние электрического поля на физико-химические процессы // Журнал физической химии. — 1999. — Т. 73. — № 10. — С. 1789.
- [7] Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. — Л.: Химия, 1990. — С. 242.
- [8] Ходяков А.А., Громов В.В. Поляризация полиэтилена и полистирола, легированных бромом // Материаловедение. — 2003. — № 4. — С. 18—22.
- [9] Григоров А.Б., Карножицкий П.В., Слободской С.А. // Вестник НТУ «ХПИ». — 2006. — № 25. — С. 169—175.

## **INFLUENCE ON POLARIZATION OF SAMPLES POLIVINYLCHLORIDE ENGINE OIL COMPONENTS**

**М.М. Bendik**, A.A. Khodyakov, D.E. Soloviov,  
**Abu-Nidjm Ramsi Khasan Jusef**

Peoples' Friendship University of Russia  
*Ordshonikidze str., 3, Moscow, Russia, 115419*

It has been studied how semi-synthetic motor oil affects the polarization of polyvinyl chloride samples. It has been defined that the oil components influence the process of polyvinyl chloride polarization. We have showed that the input and exhaust motor oil contains polar components which bring to the density growth of the polyvinyl chloride charge being guided by the electric field direction. The injected charges initiate a chemical interaction of oil components. The water higher rate containing in the exhaust oil is reflected in the parameters of charge density of the samples, as well as of the activation energy of the electrically active defects.

**Key words:** polarization, motor oil.