

УДК 543.429.23; 532.135
PACS 76.60.-k

Исследование намагниченности системы протонов в некоторых синтетических моторных маслах 5W-40 как олигомерах, находящихся в вязкотекучем состоянии

И. В. Изместьев, А. М. Гусманова, О. С. Имайкина

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15
email: izmestiev@psu.ru

В тестовом температурном интервале 40 – 100°C изучены динамическая вязкость и магнитная релаксация системы протонов в четырех чистых и эксплуатационных моторных маслах одной группы вязкости по SAE 5W-40 Mobil Super 3000, Shell Helix Ultra, Castrol Edge и Toyota. Базовое масло рассматривается как олигомер, находящийся в вязко-текучем состоянии. Вязкость чистых масел при 40°C находится в диапазоне 38– 93 мПа·с. Предлагается объяснение, почему вязкость эксплуатационного масла становится больше или меньше вязкости чистого. Энергия активации вязкого течения чистых и эксплуатационных масел в среднем не изменяется и в тестовом температурном интервале равна 30±2 кДж/моль. При измерении времен продольной и поперечной релаксации протонов использовалась биэкспоненциальная аппроксимация релаксационных огибающих. Влияние протонной подсистемы присадок на магнитную релаксацию не учитывалось. T1(1) и T2(1) представляют наиболее короткие, а T1(2) и T2(2) – длинные времена, отражающие влияние крупномасштабных и мелкомасштабных молекулярных релаксаторов соответственно. Определены энергии активации магнитной релаксации системы протонов. В среднем они равны 17 и 12 кДж/моль для чистых и эксплуатационных моторных масел соответственно. На основании того, что отношение T1(1)/T2(1) и T1(2)/T2(2) при эксплуатации масла увеличивается, сделан вывод о смещении молекулярно-массового распределения молекул олигомеров в сторону больших значений.

Ключевые слова: олигомеры; моторное масло; реология; ядерная магнитная релаксация

Поступила в редакцию 22.06.2017; принята к опубликованию 25.07.2017

The study of the magnetization of the system protons in some synthetic motor oil 5W-40 as viscous-flow state oligomers

I. V. Izmestiev, A. M. Gusmanova, O. S. Imajkina

Perm State University, Bukireva St. 15, 614990, Perm
email: izmestiev@psu.ru

Viscosity and magnetic relaxation of a system of protons in four clean and operational engine oil of the same group of viscosity SAE 5W-40 Mobil Super 3000, Shell Helix Ultra, Castrol Edge and Toyota were studied in the test temperature range 40 – 100 ° C. The viscosity of oils is measured on a rotational

rheometer "Physica MCR 501" Anton Paar production (Switzerland). In all experiments we used geometry cone-plate. The base oil is considered as an oligomer, which is in a viscous-fluid state. The viscosity of pure oil at 40 °C is in the range 38–93 mPa·s. Provides an explanation for why the viscosity of the operating oil becomes more or less than the viscosity of a pure. The activation energy of viscous flow pure and operating oils in the average does not change in the test temperature range is 30 ± 2 kJ/mol. For measuring the times of longitudinal and transverse relaxation of proton system NMR Minispec mq relaxometer at a frequency of 10 MHz was used by biexponential approximation of relaxation envelopes. The influence of proton subsystem of additives on the magnetic relaxation was not taken into account. T1(1) T2(1) represent short, and T1(2) T2(2) – long times, reflecting the impact of large-scale and small-scale molecular relaxators respectively. The activation energy of the magnetic relaxation of a system of protons was defined. On average, they equal 17 and 12 kJ/mol for clean and maintenance of motor oils, respectively. Based on the fact that the ratio T1(1)/T2(1) T1(2)/T2(2) at the exploitation of the oil increases, the conclusion about the shift of the molecular weight distribution of molecules of oligomers in the direction of large values.

Keywords: oligomer; engine oil; rheology; nuclear magnetic relaxation

Received 22.06.2017; accepted 25.07.2017

doi: 10.17072/1994-3598-2017-2-40-48

1. Введение

Известно, что для применения в различных транспортных средствах наиболее рационально использовать смазочные материалы на основе синтетических базовых масел [1]. Химический состав и технология производства таких масел постоянно совершенствуются. Для автомобильной промышленности, например, находят применение моторные масла на основе олефиновых углеводородов, представляющих собой карбоцепные молекулы с тремя, четырьмя и более атомами углерода. Олефины (этиленовые углеводороды) содержат в молекуле, представляющей собой открытую линейную цепь, одну двойную связь С=С. Для этиленовых углеводородов характерно стремление к полимеризации, начиная с образования более простого по структуре олигомера, представляющего собой молекулу в виде цепочки из небольшого числа одинаковых составных звеньев. Этим олигомеры отличаются от полимеров, в которых число звеньев теоретически не ограничено.

Свойства олигомеров сильно зависят от количества повторяющихся звеньев в молекуле и природы концевых групп. Замечено, что когда химические свойства олигомера с увеличением длины цепочки перестают изменяться, практически он становится высокомолекулярным соединением (полимером) [1]. Олигомеры могут быть линейными или разветвленными. Технологически невозможно остановить процесс синтеза конкретного олигомера, поэтому образуются соолигомеры, которые на практике называют полиальфаолефинами (ПАО). Часть олигомеров, вероятно, остаются «живыми», способными при определенных условиях к росту цепей и образованию в конце концов высокомолекулярных соединений и различных надмолекулярных структур.

Используемые в качестве основы синтетических моторных масел ПАО делят на три группы [1]:

1. Молекулярная масса (ММ) 400–600 с кинематической вязкостью 3–6 мм²/с при 100°C. Эта группа применяется в качестве базовых масел для карбюраторных двигателей.
2. ММ 600–800 с вязкостью 8–20 мм²/с при той же температуре рекомендуется для дизельных двигателей.
3. ПАО с ММ свыше 800, имеющие большую вязкость, применяют для различных смазок.

Олигомеры, как и полимеры, могут находиться в четырех физических состояниях – кристаллическом и трех некристаллических, к которым относятся стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Причем кристаллические полимеры кристаллоаморфны, т.е. никогда полностью не кристаллизуются [2]. Основным интересом при изучении моторных масел представляет вязкотекучее состояние, т.е. практически приходится иметь дело с жидкостью в виде расплава соолигомеров, в которую внедрен пакет присадок. По терминологии коллоидной химии в базовое масло (дисперсионную среду) внедрен ряд дисперсных фаз, образуя таким образом весьма сложную дисперсную систему типа жидкость – жидкость (Ж₁/Ж₂). Массовая концентрация присадок может достигать 10% [3, 4].

В этой достаточно сложной для анализа ситуации существенную помощь химикам и производителям моторных масел может оказать ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Разные олигомеры, благодаря множеству молекулярных структур и конформаций, а, стало быть, разных видов молекулярной подвижности имеют свой «паспортный» состав молекулярных релаксаторов [2]. Особенно полезными химикам и производителям моторных

масел могут быть предложенные в данной работе комплексные исследования вязкости и ЯМР-релаксации [5].

2. Содержащие магнитные ядра молекулярные релаксаторы в среде синтетических моторных масел

Наличие всевозможных конфигураций и конформаций молекул жидкого олигомера в простых физических моделях предполагает независимость движений отдельных атомных групп, звеньев, сегментов, групп сегментов и более крупных структурных единиц [2]. Когда макромолекула под действием внешних условий сама в целом или её фрагменты изменяют характер теплового движения, изменяется характерное время корреляции τ . Разным элементарным видам подвижности соответствуют разные τ_i . Например, для поворота боковой группы вокруг связи, посредством которой она «подвешена» к главной цепи, требуется некое минимальное время τ_1 , а для поворота одного звена сегмента относительно другого – время τ_2 . Для согласованного движения двух звеньев – большее время τ_3 , для изменения конформации сегмента – некоторое время τ_4 , для изменения конформации всей молекулы – еще большее время τ_N и т. д. Все эти времена можно рассматривать как средние времена жизни соответствующих элементов структуры в определенной конформации. Именуя эти элементы молекулярными релаксаторами с соответствующими временами их жизни [2], можно ввести в рассмотрение функцию распределения релаксаторов $q(\tau)$. При выполнении условия нормировки:

$$\int_0^{\infty} q(\tau) d\tau = 1$$

$q(\tau)d\tau$ в квазинепрерывном приближении означает относительное содержание релаксаторов с временами от τ до $\tau+d\tau$.

Для времен жизни индивидуальных релаксаторов при их независимости часто пользуются формулой Аррениуса-Больцмана

$$\tau_i = B_i \exp(W_i / kT), \quad (1)$$

где W_i – энергия активации i -го молекулярного релаксатора, B_i – для разных релаксаторов обычно разные, k – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура. С повышением температуры постепенно «размораживаются» движения сначала малых кинетических единиц (мелкомасштабных молекулярных релаксаторов), а затем более крупных фрагментов молекул (крупномасштабных молекулярных релаксаторов). При каждой выбранной мере температуре получим адекватную ей функцию $q(\tau)$. Фрагмент этой функции в интервале

$(1/\omega_0)^{-1} < \tau_i < (1/\delta\omega)^{-1}$, где ω_0 – резонансная частота определенных ядер, $\delta\omega$ – ширина резонансной линии, успешно исследуется методом ЯМР. В синтетических моторных маслах, основу которых составляют олигомеры, такими ядрами оказываются протоны.

3. Импульсная ЯМР-спектроскопия жидких олигомеров

Уже отмечалось, что молекулярная подвижность в олигомерах имеет весьма сложный характер, что определяет практически непрерывную функцию концентрации молекулярных релаксаторов от их времени жизни между переориентациями, начиная от боковых групп и кончая молекулами как целого. Напомним кратко о том, как влияют молекулярно-массовое распределение в олигомерах и времена τ_i различных молекулярных релаксаторов на времена продольной (T_1) и поперечной релаксации (T_2) ядерной намагниченности спин-системы протонов того или иного углеводорода. В работе используется принятый в научной литературе термин «релаксация» на молекулярном уровне и для описания ядерной намагниченности, что иногда вызывает неудобство при чтении текстов.

При анализе времен T_1 и T_2 вводят в рассмотрение характеризующую флуктуации магнитного поля на резонирующем ядре экспоненциально спадающую со временем функцию корреляции $K(\tau)$ и её спектральную плотность

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K(\tau) \exp(-j\omega\tau) d\tau. \quad (2)$$

Тогда для протонов, имеющих спин $1/2$, влияние определенного молекулярного релаксатора учитывается с помощью следующих соотношений [5]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \left[\frac{\tau}{1 + (\omega_0\tau)^2} + \frac{4\tau}{1 + 4(\omega_0\tau)^2} \right], \quad (3)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{20} \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \left[3\tau + \frac{5\tau}{1 + (\omega_0\tau)^2} + \frac{2\tau}{1 + 4(\omega_0\tau)^2} \right], \quad (4)$$

где γ – гиромагнитное отношение ядра, \hbar – постоянная Планка, r – расстояние до соседнего ядра, вызывающего флуктуации магнитного поля на резонирующем ядре. Видно, что в случае быстрых флуктуаций (полное сужение спектра ЯМР), для которых $(\omega_0\tau)^2 \ll 1$,

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \tau. \quad (5)$$

В общем случае надо учесть влияние всех ближайших принадлежащих молекулярным релаксаторам магнитных ядер с помощью пространственной корреляции. Такая задача оказывается весьма

сложной и теоретически, насколько нам известно, до сих пор не решена. Обсуждая результаты ЯМР, обычно учитывают корреляцию лишь угловых сферических координат. Среди них выделяют движения атомов относительно сегмента, к которому они «привязаны» (групповые молекулярные релаксаторы), а также относительное движение сегментов [7]. Причем из всего разнообразия внутримолекулярных взаимодействий спинов учитывают только магнитные диполь-дипольные, для которых и справедливы формулы (3)–(5). Число учтенных таким образом в ЯМР релаксаторов оказывается меньше « i » в общей формуле (1). Ввиду сложности молекулярной подвижности в жидких олигомерах функция $q(\tau)$ оказывается практически непрерывной и в формуле (1) приходится иметь дело с большим количеством времен корреляции индивидуальных молекулярных релаксаторов.

Для того, чтобы учесть крупномасштабные молекулярные релаксаторы (большие времена корреляции), оказывающие наибольшее влияние на поперечную магнитную релаксацию, карбоцепные молекулы олигомера или полимера разбивают на сегменты, соединяющие «бусинки», к которым приложены силы трения, причем длины сегментов распределены по Гауссу. Автор [7] отмечает, что такая модель неточно передает динамику малых участков цепи, но если в магнитной релаксации наиболее эффективны времена, связанные с движением больших участков молекул, то она не приводит к существенным ошибкам. Движение таких групп, как CH_3 , вращающейся относительно оси симметрии третьего порядка, дает значительно меньший вклад в поперечную магнитную релаксацию по сравнению с вкладом движений сегментов как целого.

Если учесть влияние нескольких ближайших ядер водорода, находящихся на расстоянии r_{ik} , и число молекулярных релаксаторов N в движущейся молекуле, то, введя обозначение

$$\Omega = \frac{3\hbar^2\gamma^4}{10N} \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}^6} \quad (6)$$

при $\omega_0 \ll \nu$ и постоянном r_{ik} , автор [7] получил

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6\Omega}{\nu} \ln \frac{\nu}{\omega_0}, \quad (7)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{0.7}{T_1} + \frac{3.6\Omega}{\nu} \ln n. \quad (8)$$

В последних формулах n – число сегментов в цепи при $n+1$ «бусинок», ν – верхняя граница в спектре колебаний сегментов. Видно, что в случае протонов скорость поперечной релаксации на основании формулы (8) не столь быстро, но увеличивается при увеличении числа сегментов в молекуле по сравнению со скоростью продольной релаксации из формулы (7). При увеличении числа сегментов

соответственно увеличивается и молекулярная масса олигомера.

Каждому молекулярному релаксатору соответствует свое время τ_i , а, стало быть, своя парциальная скорость продольной и поперечной релаксации и своя огибающая релаксационного процесса в импульсной ЯМР-спектроскопии. Если линии в спектре ЯМР не разрешены, то релаксационная функция имеет сложный характер. В некоторых случаях релаксационную функцию достаточно представить суммой двух экспонент [8], например

$$F(t) = \sum_{i=1}^2 F_i(0) \exp(-t/T_{2i}). \quad (9)$$

Для более сложных ситуаций и большего числа экспоненциальных слагаемых в формуле (9) их разделение для определения T_{2i} обычно оказывается проблематичным.

4. Результаты эксперимента

Для изучения был выбран ряд чистых и эксплуатационных синтетических моторных масел с вязкостью по SAE 5W-40 разных производителей. Предполагалось, что в молекулах некоторых присадок также могут содержаться атомы водорода, но вклад от их ядер в амплитуду сигнала ЯМР в силу малой концентрации присадок несущественен. Среда рассматривалась как олигомер в вязкотекучем состоянии. В табл. 1 для удобства обсуждения результатов дана нумерация масел, а в табл. 2 приведены их основные характеристические параметры по данным изготовителей.

Таблица 1. Принятая в работе нумерация масел 5W-40

Тип масла	Mobil Super 3000	Shell Helix ULTRA	Castrol Edge	Toyota
Номер	1	2	3	4

Таблица 2. Некоторые характеристические параметры чистых моторных масел 5W-40 по данным производителей

№ масла	Индекс вязкости	Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	Плотность при 15°C, кг/м ³	Щелочное число, мг КОН/г
1	166	91.0	855	10.01
2	168	79.1	840	10.89
3	164	80.0	852	7.00
4	175	83.7	850	–

В качестве базового масла применялся полиальфаолефин (ПАО) первой группы [1], представляющий собой олигомер, в который внедрен пакет присадок порядка десяти весовых процентов.

Реологические испытания масел в интервале 40–100°C выполнены на ротационном реометре «Physica MCR 501» производства Anton Paar (Швейцария). Во всех опытах использовалась геометрия конус–плита. Для поддержания постоянного температурного режима применялся встроенный Пельтье термостат Н-РТD200.

В качестве примера на рис. 1 приведены температурные зависимости вязкости чистого и эксплуатационного масла №4, а её значения при температурах 40 и 100°C для всех масел – в табл. 3. Видно, что при эксплуатации вязкость масла Тойота уменьшилась. В других трех маслах, за исключением образца 3 так же наблюдается её уменьшение. Предполагаем, что такая картина объясняется срабатыванием вязкостной (загущающей) присадки, которая используется для увеличения индекса вязкости. Из табл. 4 видно, что индекс вязкости масла № 4 при эксплуатации действительно уменьшился.

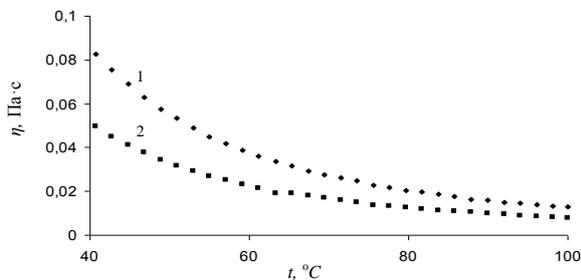


Рис. 1. Температурная зависимость динамической вязкости для чистого 1 и эксплуатационного 2 масла Toyota

Таблица 3. Динамическая вязкость масел при 40 и 100°C, мПа·с

№ масла	t, °C	Чистое масло	Эксплуатационное масло
1	40	93.0	49.1
	100	13.0	8.38
2	40	60.1	58.0
	100	10.0	10.0
3	40	38.1	50.8
	100	7.31	9.54
4	40	85.8	51.1
	100	12.8	7.78

Таблица 4. Рассчитанные с помощью калькулятора [9] индексы вязкости чистого (ч. м.) и эксплуатационного (э. м.) масла

Номер масла	Данные производителя	Расчет для ч. м.	Расчет для э. м.
1	166	160	167
2	168	173	189
3	164	188	206
4	175	168	150

Используя измеренные значения и данные, приведенные в табл. 2, определены кинематические вязкости и с помощью калькулятора [9] рассчитаны индексы вязкости, которые представлены в табл. 4. Видно, что калькулятор, созданный на основании ГОСТ 25371-97, с учетом наших измерений вязкости для чистых масел дает результаты, близко совпадающие с данными производителей. Видимо, нет смысла применять калькулятор [9] для определения индекса вязкости эксплуатационных масел, который оказывается больше индекса чистого масла, за исключением моторного масла Toyota.

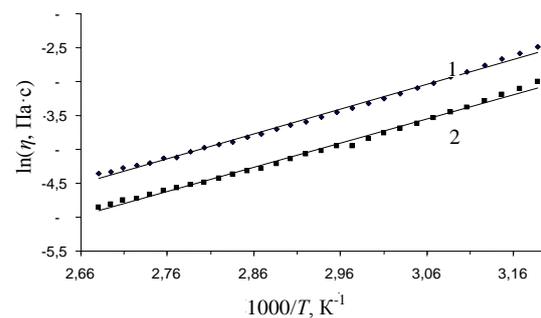


Рис. 2. Зависимость логарифма динамической вязкости от обратной температуры моторного масла Toyota

Таблица 5. Энергии активации W_η масел, определенные по результатам измерения динамической вязкости в интервале 40 – 100°C, кДж/моль

№ масла	Тип масла	Чистое масло	Эксплуатационное масло
1	Mobil	33(1)*	29(2)
2	Shell	30(1)	29(1)
3	Castrol	23(1)	28(2)
4	Toyota	32(2)	31(2)
Среднее значение		30±2	29±1

* В скобках приведены стандартные ошибки определения энергии активации.

Для масла № 4 (рис. 2) и всех других образцов были построены графики зависимости логарифма динамической вязкости η от обратной температуры и в предположении

$$\eta(T) = A \cdot \exp(W_\eta / kT) \quad (10)$$

в температурном интервале от 40 до 100°C определена энергия активации вязкого течения W_η (табл. 5). Здесь k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Именно этот интервал является тестовым при изучении моторных масел.

Из табл. 5 видно, что при эксплуатации W_η заметно увеличилось только в масле № 3, тогда как

для остальных случаев с учетом приведенных в скобках погрешностей энергия активации практически не изменилась. В среднем же для исследованных масел 5W-40 при эксплуатации энергия активации вязкого течения не изменилось.

Зависимость $\ln(\eta)$ от $1/T$ не является в полной мере линейной (рис. 2), как ожидается, исходя из формулы (10), даже для достаточно узкого тестового диапазона температур. То же самое наблюдается для других чистых и эксплуатационных масел, что определяется их сложным составом, включая вязкостные присадки.

Таблица 6. Результаты измерения времен релаксации протонов в чистых маслах при 40°C, мс

№ масла	$T_1(1)$	$T_1(2)$	$T_2(1)$	$T_2(2)$	$T_1(1)/T_2(1)$	$T_1(2)/T_2(2)$
1	32	127	39	132	0.82	0.96
2	52	174	40	118	1.3	1.47
3	42	157	48	139	0.88	1.13
4	39	142	45	137	0.87	1.04
Среднее значение	41	150	43	132	0.96	1.15

Таблица 7. Результаты измерения времен релаксации протонов в эксплуатационных маслах при 40 °С, мс

№ масла	$T_1(1)$	$T_1(2)$	$T_2(1)$	$T_2(2)$	$T_1(1)/T_2(1)$	$T_1(2)/T_2(2)$
1	43	148	26	76	1.65	1.95
2	48	158	27	75	1.78	2.11
3	32	114	24	22	1.33	5.18
4	40	142	30	77	1.33	1.84
Среднее значение	41	140	27	62	1.52	2.77

Для регистрации релаксационных функций с помощью ЯМР-релаксометра Minispec mq на частоте 10 МГц (протоны) при определении T_1 применена программа с обращением фазы импульса накачки, а T_2 измерялось с помощью программы Кара-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ). Погрешности измерения времен релаксации не превышали 5%. Оказалось, что для описания релаксационных кривых более подходит не моно-, а биэкспоненциальная функция (9) с временами $T_1(1)$, $T_1(2)$, $T_2(1)$ и $T_2(2)$. Диапазон изменения времен продольной и поперечной релаксации про-

тонов, принадлежащих различным молекулярным релаксаторам, оказывается довольно большим, о чем свидетельствуют данные приведенных табл. 6 и 7.

Интересно, что при биэкспоненциальном подходе к измерению времен релаксации парциальная величина T_2 для чистых масел иногда оказывается несколько больше T_1 . Менее всего в процентном отношении при эксплуатации изменяется время $T_1(1)$, характеризующее крупномасштабные молекулярные релаксаторы (табл. 6, 7 и рис. 3).

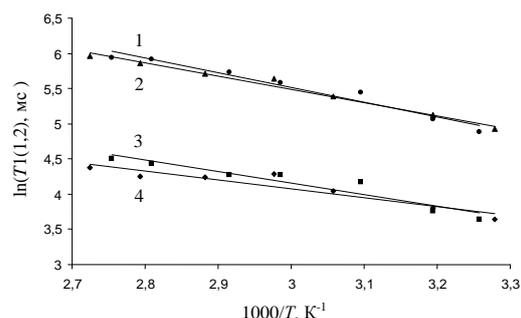


Рис. 3. Зависимость логарифма времени продольной релаксации от обратной температуры: $T_1(1)$ – графики 3 и 4; $T_1(2)$ – графики 1 и 2 чистого и эксплуатационного масел Toyota соответственно

В то же время времена поперечной релаксации при эксплуатации, как видно из следующего рис. 4 уменьшаются заметно, что связано с влиянием первого слагаемого в квадратных скобках соотношения (4) второго слагаемого в (8).

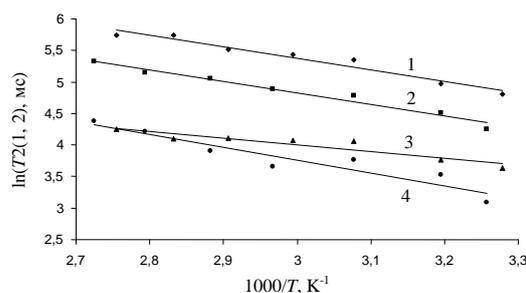


Рис. 4. Зависимость логарифма времени поперечной релаксации от обратной температуры: $T_2(1)$ – графики 3 и 4; $T_2(2)$ – графики 1 и 2 чистого и эксплуатационного масел Toyota соответственно

Исследование температурных зависимостей времен $T_1(1,2)$ и $T_2(1,2)$ позволило определить энергии активации продольной и поперечной релаксации в интервале от 40 до 100°C. Результаты измерений в среднем по всем временам приведены в табл. 8 вместе с данными табл. 5.

Таблица 8. Энергии активации масел 1 – 4 в среднем, определенные по результатам измерения динамической вязкости и времен $T1(1, 2)$ и $T2(1, 2)$ в интервале 40–100°С, кДж/моль

Чистое масло		Эксплуатационное масло	
W_η	$W_{T1,2}$	W_η	$W_{T1,2}$
30±2	17±1	29±1	12±2

Видно, что энергия активации вязкого течения W_η при эксплуатации практически не изменилась. Она определяется межмолекулярными взаимодействиями, т.е. динамической вязкостью, которая при эксплуатации в процентном отношении практически также изменилась мало (табл. 3). Энергия активации релаксационного процесса намагниченности спиновой системы, которая определяется внутримолекулярными процессами и взаимодействиями, при эксплуатации уменьшилась.

Подчеркнем, что длинные времена магнитной релаксации на основании (3, 4) относятся к описанию мелкомасштабных внутримолекулярных движений, а короткие связаны с крупномасштабными молекулярными релаксаторами. Понятно, что внутри обеих групп релаксаторов в (9) существует некоторое распределение времен корреляции. Для простоты описания движений будем считать, что для нас существенны средние величины этих времен, хотя в некоторых теоретических работах по ЯМР предлагались разные варианты распределений времен корреляции. Итак, начальным участкам релаксационных функций $F(t)$ соответствуют длинномасштабные движения, а «хвосты отвечают» за мелкомасштабные (быстрые) внутримолекулярные переориентации боковых групп и звеньев.

К мелкомасштабным движениям обычно относятся переориентацию боковых групп цепных молекул с энергией активации 10–20 кДж/моль [10]. К среднемасштабным можно отнести связанные с изменением конформации звеньев цепи (20–70), а к длинномасштабным – движения сегментов (50–60 кДж/моль).

5. Обсуждение результатов

Согласно технологическим процессам [1], происходящим при получении синтетических базовых масел, получают короткие, состоящие из небольшого количества сегментов, цепи углеводородов, называемых олигомерами или полиальфаолефинами (ПАО). Процесс роста таких цепей обрывается, но конечные группы способны при определенных обстоятельствах и дальше участвовать в процессе роста молекул. В ряде случаев такие молекулы называют живыми, или живущими, в данном случае олигомерами. В двигателе внутреннего сгорания под действием температуры и давления в присутствии некоторых катализаторов

эти карбоцепные молекулы продолжают расти, с нашей точки зрения, вплоть до образования высокомолекулярных соединений (полимеров). Крупные молекулы, образовавшие различные надмолекулярные структуры, задерживаются масляным фильтром или седиментируют в накопителе масла в двигателе.

В нашей работе исследовались чистые моторные масла или при изучении роста молекул олигомеров отбиралась жидкая фракция эксплуатационных масел вязкости 5W-40 по SAE (Society of automobile engineers) и IV группы по API (American petroleum institute). Образцы эксплуатационных масел выдерживались при комнатной температуре не менее месяца, а затем проводились исследования методом импульсного ЯМР, измерялась его вязкость и пр. Различные присадки к базовому маслу, весовая концентрация которых обычно не превышает 10%, рассматриваются как дисперсная фаза дисперсной системы типа жидкость-жидкость (J_1/J_2). Возможный вклад в интенсивность сигнала ЯМР от них в работе не учитывался.

На основании выполненных измерений совместно с анализом капельной пробы сделан вывод, что термин «отработанное масло» можно применить лишь к моторному маслу № 3 Castrol Edge, работавшему в двигателе с пробегом 15 тыс. км. Подтверждением этому служат увеличение вязкости эксплуатационного масла по сравнению с чистым (табл. 5) и значительное сокращение времени $T2(1)$ и особенно $T2(2)$ (табл. 6, 7). В других маслах 1, 2 и 4 при эксплуатации вязкость уменьшилась (табл. 5), полагаем, за счет срабатывания вязкостной (загущающей) присадки на начальном этапе их использования. Установлено, что времена релаксации $T2(1)$ и $T2(2)$ в них уменьшились, но в меньшей степени по сравнению с маслом № 3. Считаем, что эти три масла еще можно было бы эксплуатировать в дальнейшем.

Результаты расчета индекса вязкости в чистых моторных маслах с помощью калькулятора [9] (табл. 4) отличаются от данных производителей не более чем на 12%. В эксплуатационных маслах №№ 1, 2 и 3 рассчитанные таким образом индексы вязкости увеличились, и только в масле № 4 этот показатель уменьшился. Видимо, определять индекс вязкости для эксплуатационных масел не имеет практического значения.

В предположении применимости формулы Арениуса-Больцмана (10) в тестовом температурном интервале 40–100°С определены энергии активации вязкого течения моторных масел, а результаты приведены в табл. 5. Для исследованных масел 5W-40 W_η изменяется в пределах 30±2 кДж/моль. Причем с учетом погрешности величина W_η не зависит от того, чистое это масло или эксплуатационное.

При исследовании продольной и поперечной релаксации намагниченности системы протонов

оказалось, что для аппроксимации релаксационных кривых недостаточно их представление одной экспонентой. Приходится учитывать молекулярные релаксаторы различных боковых групп, звеньев, сегментов и молекул как целого. При этом релаксационные кривые содержат информацию о некотором множестве молекулярных релаксаторов, число и спектр которых не известен. Как и ранее [11], в работе применено биэкспоненциальное представление огибающих релаксационного процесса в ЯМР. Все молекулярные релаксаторы разбиты на две группы – мелкомасштабные (например, групповые и некоторые звеньевые) и крупномасштабные (оставшиеся звеньевые, сегментальные и движения молекул как целого). Предполагая, что времена корреляции сегментальных движений имеют нормальное распределение [7], мы пришли к выводу, что при эксплуатации моторного масла скорость поперечной релаксации системы протонов увеличивается опережающими темпами по сравнению со скоростью изменения продольной релаксации (см. табл. 6 и 7). Число сегментов в молекулах олигомера при эксплуатации растет, что приводит к увеличению некоторого эффективного времени корреляции в каждой из двух подгрупп молекулярных релаксаторов.

В чистых маслах реализуется случай «полного сужения», когда $T_1 \approx T_2$ в обеих подгруппах, а в эксплуатационных маслах на основании (8) T_2 становится меньше, а иногда и значительно меньше T_1 , как в «отработанном» третьем масле Castrol Edge. Из табл. 6 и 7 видно, что отношение $T_1(1)/T_2(1)$ в среднем в отработанных маслах увеличилось в 1,6 раза, а $T_1(2)/T_2(2)$ в 2,4 раза. Времена $T_1(1)$ и $T_2(1)$ (наиболее короткие) определяются крупномасштабными молекулярными релаксаторами, а $T_1(2)$ и $T_2(2)$ (наиболее длинные) – мелкомасштабными.

В координатах $\ln T_1$ или $\ln T_2$ от $1/T$, где T – абсолютная температура, исходя из формулы (10) определены энергии активации ядерной магнитной релаксации. В табл. 5 представлены средние значения $W_{T1,2}$. Оказалось, что в тестовом температурном интервале 40–100°C они равны 17 ± 1 и 12 ± 2 кДж/моль для чистых и эксплуатационных масел соответственно. Видно, что, определяясь вращательными движениями молекул или их фрагментов, $W_{T1,2}$ оказывается меньше энергий корреляции вязкого течения W_η , равной 30 ± 2 и 17 ± 1 кДж/моль для чистых и эксплуатационных масел соответственно. Молекулы как целое при поступательном вязком течении встречают гораздо большее сопротивление среды, чем молекулы и атомные группы при переориентациях, которые определяют корреляции межъядерных магнитных взаимодействий протонов в моторных маслах как олигомерах.

В целом по результатам работы можно сделать вывод о том, что при эксплуатации базовых масел

IV группы по API как живущих олигомеров, карбоцепные молекулы удлиняются за счет увеличения в них числа сегментов, и при этом центр молекулярно-массового распределения молекул масел 5W-40 смещается в сторону больших значений.

Авторы благодарят доцента кафедры физики фазовых переходов ПГНИУ В. Г. Гилева за предоставленную возможность измерить температурные зависимости вязкости моторных масел и полезные замечания при оформлении текста статьи.

Список литературы

1. Мамедьяров М. А. Химия синтетических масел. Л.: Химия, 1989. 240 с.
2. Бартнев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
3. Балтенас Р., Сафонов А. С., Ушаков А. И., Шергалис В. Моторные масла. М.; СПб.: Альфа Лаб, 2000. 272 с.
4. Гнатченко И. И., Бородин В. А., Репников В. Р. Автомобильные масла, смазки, присадки. М.: АСТ. СПб.: Полигон, 2000. 360 с.
5. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия. М.: Мир, 1973. 164 с.
6. Шевелев В. А. Молекулярные механизмы магнитной релаксации в полимерах / в кн. Бартнев Г. М., Зеленов Ю. В. (ред.) Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972. С. 44–63.
7. Хазанович Т. Н. К теории ядерной магнитной релаксации в жидкофазных полимерах // Высокомолекулярные соединения. 1963. Т. 5. № 1. С. 112–119.
8. Чижик В. И. Ядерная магнитная релаксация. СПб.: Изд-во СПб ун-та, 2004. 386 с.
9. Калькулятор индекса вязкости по ГОСТ 25371-97 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gsminfo.in.ua> (дата обращения: 22.06.2017).
10. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 240 с.
11. Изместьев И. В., Новиков В. В. Кинетика образования карбоцепных молекул в среде моторного масла при его эксплуатации по данным магнитной релаксации протонов // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2014. Вып. 1(26). С. 13–16.

References

1. Mamediyarov M. F. *Khimiia sinteticheskikh masel* (Chemistry of synthetic oils). Leningrad: Khimiya, 1989. 240 p. (In Russian).
2. Bartnev G. M., Frenkel C. Ya. *Fizika polimerov* (Polymer physics). Leningrad: Khimiya, 1990. 432 p. (In Russian).

3. Baltenas R., Safonov A. S., Ushakov A. I., Shergalis V. *Motornye masla* (Engine oils). Moscow: AlfaLab, 2000. 272 p. (In Russian).
4. Gnatchenko I. I., Borodin V. A., Repnikov V. R. *Avtomobilnye masla, smazki, prisadki* (Automotive oils, lubricants, additives). Moscow: ACT, 2000. 360 p. (In Russian).
5. Farrar T. C., Becker E. D. *Pulse and fourier transform NMR introduction to theory and methods*. New York and London: Academic Press, 1971. 160 p.
6. Shevelev V. A. Molekulyarnye mehanizmy magnetnoj relaksacii v polimerah (Molecular mechanisms of magnetic relaxation in polymers). In: *Relaksacionnye yavleniya v polimerah*. Leningrad: Himiya, 1972, pp. 44–63 (In Russian).
7. Hazanovich T. N. K teorii yadernoj magnetnoj relaksacii v zhidkofaznyh polimerah (On theory of NMR-relaxation in liquid polymers). *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 1963, vol. 5, no. 1, pp. 112–119 (In Russian).
8. Chizhik V. I. *Yadernaya magnitnaya relaksaciya* (Nuclear magnetic relaxation). Sankt-Peterburg: Izdatelstvo SPbGU, 2004. 386 p. (In Russian).
9. Kalkulyator indeksa vyazkosti po GOST 25371-97 (Viscosity index calculator). URL: www.gsminfo.in.ua (In Russian).
10. Askadskij A. A., Matveev Yu. I. *Himicheskoe stroenie i fizicheskie svoystva polimerov* (Chemical structure and physical properties of polymers). Moscow: Khimiya, 1983. 240 p. (In Russian).
11. Izmetiev I. V., Novikov V. V. Kinetics of formation carbon backbone chains in a medium of engine oil at its operation according to magnetic relaxation of protons. *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2014, no. 1 (26), pp. 13–16 (In Russian).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Изместьев И. В., Гусманова А. М., Имайкина О. С. Исследование намагниченности системы протонов в некоторых синтетических моторных маслах 5W-40 как олигомерах, находящихся в вязкотекучем состоянии // Вестник Пермского университета. Физика. 2017. № 2 (36). С. 40–48. doi: 10.17072/1994-3598-2017-2-40-48

Please cite this article in English as:

Izmetiev I. V., Gusmanova A. M., Imajkina O. S. The study of the magnetization of the system protons in some synthetic motor oil 5W-40 as viscous-flow state oligomers. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2017, no. 2 (36), pp. 40–48. doi: 10.17072/1994-3598-2017-2-40-48