

Elżbieta SIWIEC*, Ewa PAWELEC*

OCENA ODDZIAŁYWAŃ POMIĘDZY EKOLOGICZNYM DODATKIEM SMARNYM I DODATKAMI PRZECIWUTLENIAJĄCYMI W SYNTETYCZNEJ BAZIE OLEJOWEJ

EVALUATION OF INTERACTIONS BETWEEN ECOLOGICAL LUBRICATING AND ANTIOXIDANT ADDITIVES IN A SYNTHETIC OIL BASE

Słowa kluczowe:

ekologiczny dodatek smarny, dodatki antyoksydacyjne, właściwości przeciwzużyciowe, właściwości przeciwutleniające, synergizm, antagonizm

Key words:

ecological lubricants, antioxidants, antiwear properties, antioxidant properties, synergism, antagonism

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań właściwości smarnych i termooksydacyjnych dwu- i trójskładnikowych kompozycji smarowych na bazie syntetycznego oleju estrowego, uzupełnionych dodatkami o charakterze smarnym (PE) oraz przeciwutleniającym (naturalne tokoferole i komercyjny dodatek RC 9308). Oceny dokonano

* Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, tel. (048)36-442-41, fax (048) 36-447-65.

na podstawie granicznego obciążenia zużycia jako miary właściwości przeciwzużyciowych i czasu oksydacji jako miary stabilności oksydacyjnej. Stwierdzono, że pomiędzy badanymi dodatkami zachodzą oddziaływania zmieniające określone właściwości kompozycji smarowej. Pomędzy dodatkiem smarnym (PE) i dodatkami przeciwutleniającymi występuje antagonizm działania przeciwzużyciowego (spadek wartości G_{oz}) i synergizm niecałkowity działania przeciwutleniającego (wzrost czasu utleniania).

WPROWADZENIE

Wzrost zainteresowania problemami ochrony środowiska naturalnego oraz ciągły postęp technologiczny coraz częściej wymusza na producentach olejów smarowych konieczność poszukiwania produktów o podwyższonych walorach ekologicznych [L. 1, 2]. Uzasadnione jest zatem zintensyfikowanie badań nad zastosowaniem alternatywnych surowców naturalnych, mających na celu zarówno wydłużenie czasu eksploatacji samego oleju, jak i poprawę jego biodegradowalności.

Oleje smarowe są kompozycjami oleju bazowego i dodatków uszlachetniających, które kształtują funkcjonalne właściwości środków smarowych. Wprowadzenie do oleju bazowego dodatków uszlachetniających pociąga za sobą problem oceny współpracy dodatków z bazą i ze sobą – konieczność określenia współdziałania dwóch lub więcej składników (synergizm, antagonizm, neutralizm) [L. 3]. W literaturze rozróżnia się trzy rodzaje synergizmu: całkowity (efekt działania składników większy niż suma ich oddzielnych oddziaływań), addytywny (efekt równy sumie ich oddzielnych oddziaływań) oraz niecałkowity (pozytywne współdziałanie składników dające efekt mniejszy niż suma ich oddzielnych oddziaływań). Gdy składniki nie wpływają na efekt swojego działania mówimy o neutralizmie, gdy składniki zmniejszają efekt swojego działania – o antagonizmie [L. 4].

Badania wykazały, że kompozycje smarowe z udziałem biokomponentów otrzymanych z odpadów porafinacyjnych oleju rzepakowego charakteryzują się właściwościami smarnymi, zapewniającymi realizację podstawowych funkcji środka smarowego (obniżenie współczynnika tarcia, intensywności zużywania). Najprawdopodobniej związane jest to z jednej strony z tribochemicznymi przemianami olejów syntetycznych, z drugiej – z aktywnością tribologiczną zastosowanych biododatków. Jednocześnie z badań wynika, że biododatki nie wykazują działania przeciwutleniającego, dlatego kompozycje z ich udziałem wymagają uzupełnienia ich w dodatki przeciwutleniające [L. 5]. W produkcji olejów smarowych wykorzystuje się różnego typu związki chemiczne jako inhibitory utleniania i są one często stosowane wraz z innego rodzaju dodatkami uszlachetniającymi. Często jednak sprawdzone i skutecznie działające inhibitory mogą nie spełniać wymagań związanych z zastrzonymi przepisami ochrony środowiska. Stwarza to możliwości wykorzystania surowców roślinnych jako

źródła związków o właściwościach przeciwutleniających, które jednocześnie zwiększyłyby ekologiczny charakter środków smarowych. Do związków chemicznych pochodzenia naturalnego, wykazujących działanie antyoksydacyjne, zalicza się m.in. silymarynę, tokoferole, polifenole.

Celem pracy była identyfikacja oddziaływań pomiędzy ekologicznymi dodatkami smarnymi i przeciwutleniającymi i bazą olejową oraz określenie charakteru oddziaływań, w szczególności identyfikacji efektów synergii, antagonizmu czy działania neutralnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obiekty badań

Ekologiczne kompozycje smarowe otrzymywano poprzez wprowadzenie do oleju bazowego odpowiedniej naważki dodatku o działaniu przeciwzużyciowym (PE) oraz dodatków o działaniu przeciwutleniającym (tokoferol i RC 9308). Badaniom poddawano dwu- i trójskładnikowe kompozycje smarowe, w których stężenie dodatku PE wynosiło 5% m/m, dodatków przeciwutleniających – 0,5 i 2% m/m. Po dokładnym wymieszaniu dodatków z olejem bazowym, w celu sprawdzenia stabilności kompozycji przechowywano je przez 48 godz. w temperaturze pokojowej.

Do sporządzenia kompozycji smarowych zastosowano syntetyczny olej estrowy PRIOLUBE 3970 o wysokiej biodegradowalności (biodegradowalność $\geq 70\%$). Jako dodatek o charakterze smarnym (PE) zastosowano produkt otrzymany w wyniku oczyszczania szlamów pohydratacyjnych, będących ubocznym produktem z rafinacji oleju rzepakowego. Jako dodatki przeciwutleniające zastosowano mieszaninę tokoferoli (produkt naturalny) i komercyjny dodatek RC 9308, posiadający znak Niebieskiego Anioła, rekomendowany przez producenta jako dodatek do syntetycznych olejów estrowych o działaniu przeciwkorozyjnym i przeciwutleniającym. W **Tabeli 1** przedstawiono skład kompozycji smarowych i sposób ich oznaczenia, którymi posługiwano się przy przedstawianiu wyników badań.

Tabela 1. Skład kompozycji smarowych i ich oznaczenia

Table 1. Lubricating composition content and its identification

Skład kompozycji smarowych	Sposób oznaczania
PRIOLUBE+5% PE	5PE
PRIOLUBE+0,5% T	0,5T
PRIOLUBE+2% T	2T
PRIOLUBE+5% PE+0,5% T	5PE+0,5T
PRIOLUBE+5% PE+2% T	5PE+2T
PRIOLUBE+0,5% RC	0,5RC
PRIOLUBE+2% RC	2RC
PRIOLUBE+5% PE+0,5% RC	5PE+0,5RC
PRIOLUBE+5% PE+2% RC	5PE+2RC

Aparatura i sposób prowadzenia badań

Badania przeciwzużyciowych właściwości kompozycji smarowych przeprowadzono na aparacie T-02 zgodnie z metodyką zawartą w normach: PN-76/C-04147 oraz WTWT-04/MPS-025 przy następujących parametrach: obciążenie – 40 kG (392 N), czas biegu – 3600 s, prędkość obrotowa – 500 obr/min. Wartość $G_{oz\ 40}$ (miara właściwości przeciwzużyciowych) jest funkcją zadanego obciążenia i średniej średnicy śladu tarcia (d) i jest obliczona z zależności:

$$G_{oz40} = 0,52 \frac{392}{d^2} [N/mm^2]$$

Dla każdego środka smarowego wykonano co najmniej trzy biegi badawcze. Wielkość zużycia mierzono równoległe i prostopadle do śladów tarcia. Za średnicę śladu przyjmowano średnią arytmetyczną wyników z trzech kulek z każdego biegu. Pomiarów średnicy śladów dokonywano za pomocą mikroskopu optycznego Nikon MM-40 (prod. Japonia).

Badanie odporności na utlenianie przeprowadzono w automatycznym aparacie QuantumTM Oxidation Tester firmy Tannas w następujących warunkach:

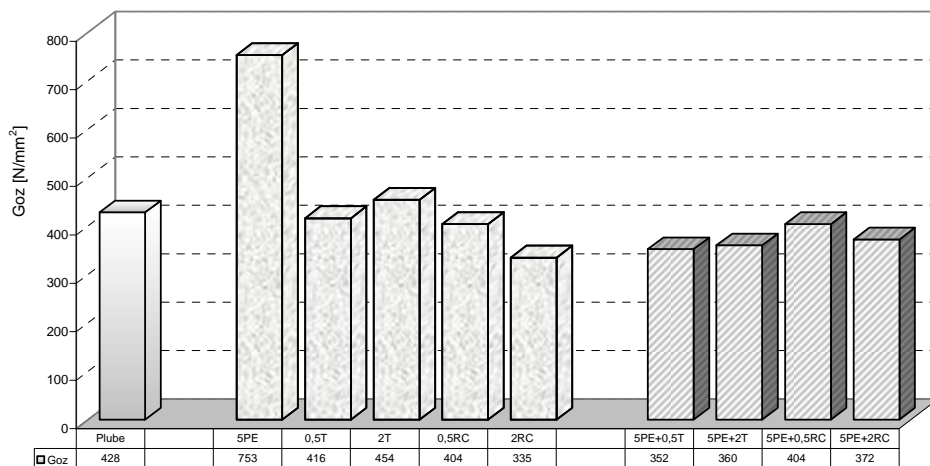
- temperatura – 140°C,
- ciśnienie początkowe – 90 psi
- czynnik utleniający – tlen,
- objętość próbki – 50 cm³.

Wielkością mierzoną był czas, po którym maksymalne ciśnienie spadło o 25 psi. Im dłuższy czas utleniania, tym większa odporność na utlenianie środka smarowego.

Omówienie wyników

Wpływ dodatków na właściwości przeciwzużyciowe dwu- i trójskładnikowych kompozycji smarowych w odniesieniu do oleju bazowego przedstawiono na **Rys. 1**.

Z danych przedstawionych na **Rys. 1** wynika, że w przypadku dwuskładnikowych kompozycji smarowych, wartość G_{oz} oleju bazowego wzrasta jedynie po wprowadzeniu 5% m/m dodatku PE. W tym przypadku można mówić o synergetycznym oddziaływaniu oleju bazowego i dodatku o działaniu przeciwzużyciowym (PE), przejawiającym się blisko 80% wzrostem wartości granicznego obciążenia zużycia w odniesieniu do oleju bazowego. Wprowadzenie do oleju bazowego dodatków o działaniu przeciwutleniającym – tokoferolu (T) (niezależnie od jego stężenia) oraz RC 9308 (w stężeniu 0,5% m/m) – nie wpływa na właściwości przeciwzużyciowe oleju estrowego – zmiany wartości G_{oz} nie przekraczały $\pm 10\%$, a więc granicy błędu metody pomiarowej.



Rys. 1. Wpływ zastosowanych dodatków uszlachetniających w syntetycznym oleju bazowym PRIOLUsBE na wartość granicznego obciążenia zużycia

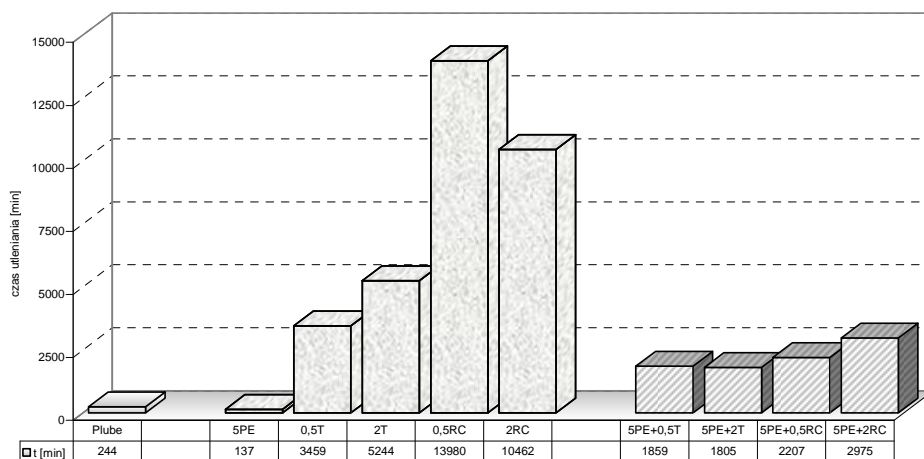
Fig. 1. Influence of additives used in a synthetic base oil (PRIOLUBE) on the limiting load of wear

Dodatki te nie wpływają więc na zmianę wartości granicznego obciążenia zużycia – oddziaływanie pomiędzy bazą olejową i dodatkami ma charakter neutralny. Antagonizm zachodzący pomiędzy bazą olejową a dodatkiem obserwuje się w kompozycji smarowej zawierającej 2% m/m dodatku RC. Wprowadzenie dodatku do oleju bazowego powoduje 20% spadek wartości granicznego obciążenia zużycia (G_{oz}).

W przypadku kompozycji trójskładnikowych stwierdzono, że wprowadzenie dodatków przeciwutleniających (tokoferolu i RC 9308) do dwuskładnikowej kompozycji smarowej PRIOLUBE+5%PE spowodowało wyraźny spadek wartości G_{oz} kompozycji z 753 N/mm² do wartości o blisko 20% mniejszej od wartości G_{oz} oleju bazowego (oprócz kompozycji zawierającej 0,5% m/m RC 9308 – wartość G_{oz} porównywalna z wartością G_{oz} oleju bazowego). Z punktu widzenia właściwości przeciwzużyciowych, wprowadzenie do kompozycji smarowej dodatków przeciwutleniających było niekorzystne, ponieważ spowodowało spadek wartości granicznego obciążenia (G_{oz}) nawet do wartości niższych niż dla czystej bazy olejowej. W przypadku, gdy dodatki zmniejszają efekt swojego oddziaływania, można mówić o zachodzącym pomiędzy nimi antagonizmie.

Wpływ zastosowanych dodatków na właściwości przeciwutleniające dwu- i trójskładnikowych kompozycji smarowych przedstawiono na **Rys. 2**. Stwierdzono, że w kompozycjach dwuskładnikowych zastosowane dodatki wykazują zróżnicowaną aktywność przeciwutleniającą, zależną od ich stężenia w oleju bazowym. Stwierdzono, że wprowadzenie do oleju bazowego PRIOLUBE do-

datku smarnego PE spowodowało obniżenie czasu utleniania bazy olejowej ze 244 min. do 137 min., tj. o ponad 40%. Dodatek PE w syntetycznym oleju bazowym wykazuje działanie prooksydacyjne – pomiędzy bazą olejową a dodatkiem zachodzi antagonizm.



Rys. 2. Wpływ zastosowanych dodatków na czas utleniania syntetycznego oleju estrowego PRIOLUBE

Fig. 2. Influence of additives used on the time of oxidation of synthetic ester oil (PRIOLUBE)

Wprowadzenie do oleju bazowego antyoksydantów powoduje znaczny wzrost jego właściwości przeciwutleniających. Stwierdzono, że dodatek 0,5% m/m tokoferolu do oleju syntetycznego spowodował ponad 14-krotne wydłużenie czasu utleniania bazy olejowej (z 244 do 3459 min). Zwiększenie stężenia tego produktu do 2% spowodowało większe, ponad 21-krotne, wydłużenie czasu utleniania. W przypadku dodatku RC 9308 już 0,5% jego zawartość w oleju powoduje ponad 50-krotne wydłużenie czasu utleniania oleju bazowego. Zwiększenie stężenia tego produktu do 2% spowodowało mniejsze, choć bardzo istotne wydłużenie czasu utleniania – ze 244 min dla oleju bazowego do 10462 min dla kompozycji (ok. 40-krotne).

Inaczej dodatki zachowują się w kompozycjach trójskładnikowych. Wprowadzenie do kompozycji smarowej PRIOLUBE+5%PE różnych stężeń dodatków przeciwutleniających (0,5 i 2% m/m) spowodowało wzrost wartości czasu utleniania – największy, ponad 12-krotny dla kompozycji PRIOLUBE+PE+2%RC, najmniejszy, blisko 7-krotny – dla kompozycji PRIOLUBE+PE+2% tokoferolu, w stosunku do oleju bazowego. W tym przypadku możemy mówić, że pomiędzy dodatkami a bazą olejową zachodzi synergizm niecałkowity, z którym mamy do czynienia wówczas, gdy pozytywne współdziałanie dodatków daje efekt mniejszy niż suma ich oddzielnych oddziaływań.

Podsumowując:

- jedynie ekologiczny dodatek o działaniu przeciwzużyciowym (PE) powoduje wzrost granicznego obciążenia zużycia estrowej bazy olejowej. Wprowadzenie do oleju bazowego dodatków utleniających nie wpływa na właściwości przeciwzużyciowe oleju bazowego;
- dodatki antyutleniające wprowadzone do kompozycji estrowego oleju PRIOLUBE z dodatkiem ekologicznym PE, powodują znaczne obniżenie zdolności przeciwdziałania zużyciu, co świadczy o antagonizmie pomiędzy dodatkami;
- kompozycje smarowe z udziałem dodatku ekologicznego PE, wykazujące efektywność przeciwzużyciową, wymagają uzupełnienia o dodatki przeciwutleniające. Stwierdzono, że pomiędzy PE a zastosowanymi antyutleniaczami zachodzi synergizm niecałkowity działania przeciwutleniającego.

PODSUMOWANIE

Poprawę jakości olejów bazowych uzyskuje się poprzez wprowadzenie dodatków uszlachetniających oraz sprawdzenie ich współdziałania pomiędzy sobą i bazą olejową. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wprowadzając do dwuskładnikowej kompozycji smarowej na bazie oleju estrowego i ekologicznego dodatku przeciwzużyciowego, dodatków przeciwutleniających skutkuje poprawą odporności na utlenianie środka smarowego kosztem obniżenia zdolności przeciwdziałania zużyciu. Pomędzy dodatkami, w zależności od ocenianego parametru, występują oddziaływania mające charakter antagoniczny (właściwości smarne) i synergistyczne (działanie przeciwutleniające).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010–2012 jako projekt badawczy Nr N N204 087438.

LITERATURA

1. Płaza S., Celichowski G., Margielewski L., Korczak E., Środki smarowe a środowisko, Mat. Konferencji Naukowej „Problemy ochrony środowiska związane z użytkowaniem produktów naftowych”, Kraków 1999.
2. Beran E., Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właściwości eksploatacyjne, Prace Naukowe Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Monografie, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2008.
3. Burakowski T., Napadłek W., Możliwości kwantyfikacji synergizmu w tribologii, Zagadnienia Eksploatacji Maszyn, 3, 2007, s. 17–29.
4. Burakowski T., „Synergizm w eksploatacji”, Problemy Eksploatacji, 2001, 89–94.
5. Patil A.S., Pattanshetti V.A., Dwivedi M.C., Functional Fluids and Additives based on Vegetable Oils and Natural Products: A Review of the Potential. Journal of Synthetic Lubrication 1998, 15, pp. 193–212.

Summary

The paper presents the results of the research concerning the lubricant properties and thermooxidation stability of synthetic polyester lubricant containing additive lubricant (PE) and antioxidants (tocopherols and commercial additive RC 9308). The evaluation was based on the limiting load of wear as a measure of antiwear properties and oxidation time as a measure of oxidative stability. It was concluded that additives occur between the two effects, changing specific properties of the lubricant composition. Between PE and the antioxidant additive set, antiwear action antagonism (decrease G_{oz}) and antioxidant incomplete synergism (increase oxidation time) occurred.