

Elżbieta Trzaska, Magdalena Żółty, Agnieszka Skibińska
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Badanie stabilności termooksydacyjnej smarów plastycznych. Część 2: Smary na oleju o charakterze naftenowym

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych odporności na utlenianie smarów litowych i polimocznikowych, wytworzonych na bazie oleju o charakterze naftenowym, z zastosowaniem dodatków przeciwutleniających o różnej strukturze chemicznej. Badanie odporności na utlenianie prowadzono według metody PN-C-04143:1956 przeznaczonej dla smarów oraz przy użyciu zmodyfikowanej metody Petrooxy.

Słowa kluczowe: smary, inhibitory utlenienia, odporność na utlenianie.

Determination of thermal-oxidation stability of lubricating greases. Part 2: Greases based on naftenic base oil

The article presents the results of laboratory tests of the oxidation stability of lithium greases and polyurea greases manufactured on the basis of naftenic oils, with the use of antioxidants characterized by a different chemical structure. Oxidation stability was carried out in accordance with the PN-C-04143:1956 method which is dedicated to lubricating greases and with the modified Petrooxy method.

Key words: greases, antioxidants, oxidation stability.

Wprowadzenie

Artykuł jest kontynuacją rozważań przedstawionych w publikacji pt.: *Badanie stabilności termooksydacyjnej smarów plastycznych. Część 1: Smary na oleju o charakterze para-*

finowym [2], równocześnie nawiązuje on do pracy pt.: *Badanie możliwości modyfikacji stabilności termooksydacyjnej olejów bazowych* [1].

Metodyki badawcze

Badanie odporności smarów na utlenianie prowadzono według następujących metod badawczych:

- PN-C-04143:1956 *Przetwory naftowe – Smary stałe – Badanie odporności na utlenianie*. Oznaczenie polega na utlenianiu badanej próbki smaru w ściśle określonych warunkach ciśnienia, temperatury i czasu:
 - ciśnienie początkowe: 800 kPa (0,8 MPa),
 - temperatura: 100°C,
 - czas: 100 godzin,
 - ilość próbki: 10 g smaru (po 2 g smaru w pięciu szklanych naczynkach).

Wynik podawany jest jako spadek ciśnienia [MPa] po 100 godzinach utleniania w temperaturze 100°C [3];

- PN-EN 16091:2011 *Ciekłe przetwory naftowe – Paliwa i mieszaniny ze średnich destylatów naftowych i estrów metyloowych kwasów tłuszczowych (FAME) – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą szybkiego utleniania w małej skali*. Badanie polega na utlenianiu badanej próbki w ściśle określonych warunkach ciśnienia, temperatury i czasu:
 - ciśnienie: 800 kPa (0,8 MPa),
 - temperatura: 100°C i 140°C,
 - ilość próbki: 4 g smaru w naczynku reakcyjnym.

Wynik podawany jest jako czas [s] upływający od początku oznaczania do punktu załamania [4].

Metoda ta jest dedykowana do badania paliw silnikowych; dla smarów zmodyfikowano warunki testu.

Próbki do badań

Surowce

Surowce zastosowane do wytworzenia próbek smarów:

- olej bazowy o charakterze naftenowym, grupy V według klasyfikacji API,
- zagęszczacze:
 - mydło metaliczne: 12-hydroksystearynian litu,
 - organiczny: polimocznik;
- inhibitory utleniania najnowszej generacji, typu:

- A – fenolowy prosty,
- B – fenolowy rozgałęziony,
- C – aminowy,
- D – mieszany fenolowo-aminowy,
- E – ZnDTP (dialkilditiofosforan cynku),
- F – karbaminian.

Właściwości oleju bazowego przedstawiono w tabelicy 1, natomiast charakterystykę dodatków zaprezentowano w tabelicy 2.

Tablica 1. Właściwości fizykochemiczne oleju bazowego

Właściwości	Olej bazowy	Metody badań
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C [mm ² /s]	100,2	PN-EN ISO 3104:2004
Lepkość kinematyczna w temperaturze 100°C [mm ² /s]	8,823	PN-EN ISO 3104:2004
Wskaźnik lepkości	38	PN-ISO 2909:2009+Ap1:2010
Barwa	1,5	PN-ISO 2049:2010
Temperatura płynięcia [°C]	-28	PN-ISO 3016:2005
Zawartość siarki [% (m/m)]	0,061	PN-EN 8745:2007+Ap1:2014
Liczba kwasowa [mg KOH/g]	0,01	PN-C-04049:1988
Temperatura zapłonu [°C]	221	PN-EN ISO 2592:2008
Skład grupowy węglowodorów [% (m/m)]		Spektroskopia w podczerwieni
– Ca	16	
– Cn	36	
– Cp	48	

Tablica 2. Charakterystyka inhibitorów utleniania

Nazwa handlowa	A	B	C	D	E	F
Typ związku chemicznego	fenolowy	fenolowy	aminowy	mieszany fenolowo-aminowy	ZnDTP	karbaminian
Związek chemiczny	2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT)	2,2',6,6'-tetra-tert-butyl-4,4'-methylene di-phenol	benzenamine, N-phenyl-, styrenated, diphenylamine	bis(4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenyl) amine, di-octylated di-phenylamine	zinc dialkyl-dithio-phosphate with primary alkyl groups	4,4'-methylene-bis-di-butyl-dithio carbamate
Właściwości:						
Wygląd w temperaturze 20 ±5°C	proszek barwy białej	proszek barwy żółtej	ciecz barwy żółtej	granulki jasnobrązowe	ciecz barwy żółtej	ciecz barwy żółtej
Temperatura zapłonu [°C]	127	>170	>230	257	>150	ok. 220
Temperatura topnienia [°C]	ok. 69	154	–	85	–	–
Gęstość w temperaturze 20°C [g/ml]	1,030	–	1,090	0,99	1,100	1,060
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C [mm ² /s]	–	–	ok. 700	–	ok. 150	ok. 360

Sposób wytworzenia próbek do badań

Smary bazowe (N – bez inhibitorów utleniania) oraz smary zawierające dodatki antyutleniające (od A do F) wytwarzano w reaktorze o pojemności 1 kg i poddawano homogenizacji na młynie korundowym typu Fryma, przy szczelinie 0,2 mm.

Wytworzone smary zawierały jako zagęszczacz jedną z podanych poniżej substancji:

- 12-hydroksystearynian litu, w ilości około 7%,
- polimocznik, w ilości około 15%.

Właściwości smarów przedstawiono w tablicach 3 i 4.

Tablica 3. Właściwości smarów litowych

Numer próbki	TOLi0	TOLi1	TOLi2	TOLi3	TOLi4	TOLi5	TOLi6
Rodzaj inhibitora	N (brak)	A	B	C	D	E	F
Właściwości:							
Penetracja w temperaturze 25°C po ugniataniu 60 razy [mm/10]	255	257	259	255	258	255	257
Temperatura kroplenia [°C]	194	198	198	197	199	195	193

Tablica 4. Właściwości smarów polimocznikowych

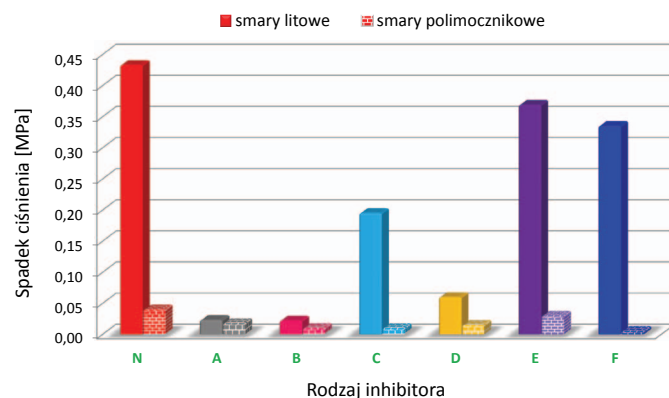
Numer próbki	TOPu0	TOPu1	TOPu2	TOPu3	TOPu4	TOPu5	TOPu6
Rodzaj inhibitora	N (brak)	A	B	C	D	E	F
Właściwości:							
Penetracja w temperaturze 25°C po ugniataniu 60 razy [mm/10]	275	291	294	298	283	272	279
Temperatura kroplenia [°C]	242	242	244	246	247	243	244

Badanie odporności smarów na utlenianie

Metoda PN-C-04143:1956

Wytworzone bazowe smary: litowy i polimocznikowy, a także smary zawierające inhibitory utleniania przebadano w zakresie odporności na utlenianie według PN-C-04143:1956. Wyniki badań przedstawiono w tablicach 5 i 6 oraz na rysunku 4.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że smary wytworzone z zastosowaniem zagęszczacza polimocznikowego charakteryzują się lepszą odpornością na utlenianie niż smary litowe. Dla smarów litowych najskuteczniejszym inhibitorem utleniania okazały się dodatki typu fenolowego (A, B), a najmniej skutecznymi – dodatki typu: dialkilditiofosforan cynku (D) i karbaminianu (F). Dla smarów



Rys. 1. Wpływ rodzaju zagęszczacza na odporność smarów na utlenianie według metody PN-C-04143:1956

Tablica 5. Odporność na utlenianie według metody PN-C-04143:1956 smarów litowych: bazowego oraz zawierających 0,5% (m/m) inhibitora utleniania

Numer próbki	TOLi0	TOLi1	TOLi2	TOLi3	TOLi4	TOLi5	TOLi6
Rodzaj inhibitora	N (brak)	A	B	C	D	E	F
Utlenianie 100°C/100 h, spadek ciśnienia [MPa]	0,433	0,023	0,022	0,195	0,060	0,369	0,335

Tablica 6. Odporność na utlenianie według metody PN-C-04143:1956 smarów polimocznikowych: bazowego oraz zawierających 0,5% (m/m) inhibitora utleniania

Numer próbki	TOPu0	TOPu1	TOPu2	TOPu3	TOPu4	TOPu5	TOPu6
Rodzaj inhibitora	N (brak)	A	B	C	D	E	F
Utlenianie 100°C/100 h, spadek ciśnienia [MPa]	0,040	0,018	0,010	0,010	0,015	0,030	0,005

polimocznikowych najskuteczniejszym inhibitorem utlenienia był dodatek typu karbaminianu (F).

Zmodyfikowana metoda Petrooxy

Wytworzone bazowe smary: litowy i polimocznikowy oraz smary zawierające inhibitory utleniania przebadano w zakresie odporności na utlenianie przy użyciu zmodyfikowanej metody Petrooxy, według PN-EN 16091:2011.

Wyniki badań przedstawiono w tablicach 7 i 8 oraz na rysunkach 5–8.

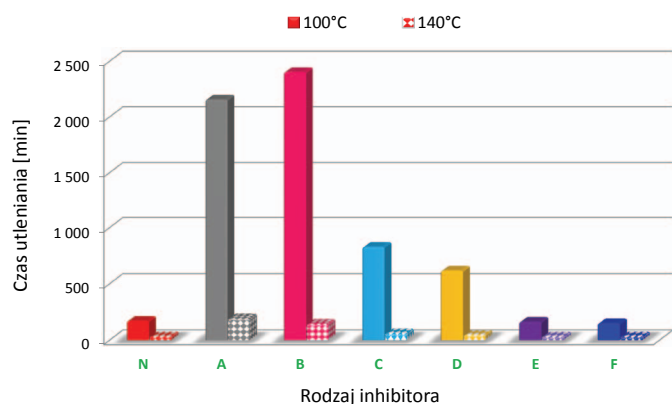
Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że smary wytworzone z zastosowaniem zagęszczacza polimocznikowego charakteryzują się lepszą odpornością na utlenianie niż smary litowe. W badaniu przeprowadzonym metodą Petrooxy zaobserwowano, że dla smarów litowych najskuteczniejszymi inhibitorami utlenienia okazały się dodatki typu feno-

Tablica 7. Odporność na utlenianie metodą Petrooxy smarów litowych: bazowego oraz zawierających 0,5% (m/m) inhibitora utleniania w temperaturach 100 i 140°C

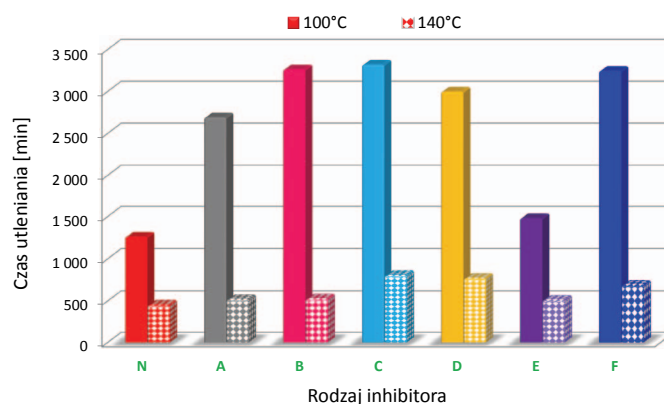
Numer próbki	TOLi0	TOLi1	TOLi2	TOLi3	TOLi4	TOLi5	TOLi6
Rodzaj inhibitora	N (brak)	A	B	C	D	E	F
Ciśnienie 800 kPa, temperatura 100°C [min]	170	2156	2402	827	616	163	150
Ciśnienie 800 kPa, temperatura 140°C [min]	32	193	145	61	48	31	31

Tablica 8. Odporność na utlenianie metodą Petrooxy smarów polimocznikowych: bazowego oraz zawierających 0,5% (m/m) inhibitora utleniania w temperaturach 100 i 140°C

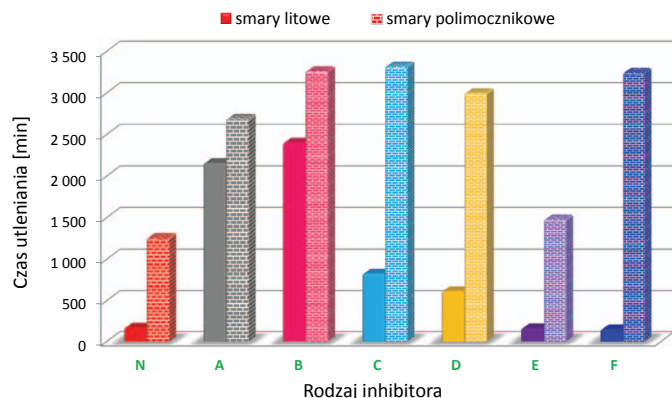
Numer próbki	TOPu0	TOPu1	TOPu2	TOPu3	TOPu4	TOPu5	TOPu6
Rodzaj inhibitora	N (brak)	A	B	C	D	E	F
Ciśnienie 800 kPa, temperatura 100°C [min]	1259	2689	3261	3318	2997	1480	3244
Ciśnienie 800 kPa, temperatura 140°C [min]	454	520	528	807	773	512	692



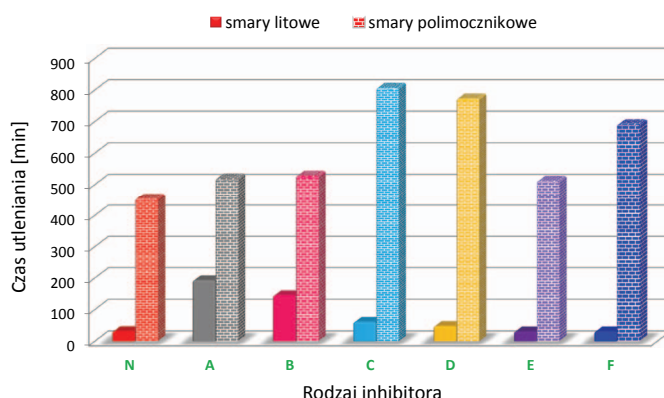
Rys. 2. Odporność na utlenianie metodą Petrooxy smarów litowych w temperaturach 100 i 140°C



Rys. 3. Odporność na utlenianie metodą Petrooxy smarów polimocznikowych w temperaturach 100 i 140°C



Rys. 4. Wpływ rodzaju zagęszczacza na odporność smarów na utlenianie metodą Petrooxy w temperaturze 100°C



Rys. 5. Wpływ rodzaju zagęszczacza na odporność smarów na utlenianie metodą Petrooxy w temperaturze 140°C

lowego (A, B), a najmniej skutecznym – dodatek typu karbaminianu (F). Dla smarów polimocznikowych najlepszym inhibitorem utlenienia był dodatek (C) typu aminowego, a naj-

mniej skutecznym – dodatek (E) typu ZnDTP. Równocześnie stwierdzono, że podwyższenie temperatury badania ze 100°C do 140°C powoduje 3–4-krotny spadek odporności na utlenianie.

Podsumowanie

Przeprowadzono badania stabilności termooksydacyjnej smarów wytworzonych na bazie oleju o charakterze naftenowym, grupy V według API, zawierających jako zagęszczacze 12-hydroksystearynianu litu lub polimocznik oraz wzbogaconych inhibitorami utleniania o różnym charakterze chemicznym w ilości 0,5% (*m/m*).

Badanie odporności na utlenianie smarów prowadzono według metody PN-C-04143:1956 przeznaczonej dla sma-

rów oraz przy użyciu zmodyfikowanej metody Petrooxy według PN-EN 16091:2011.

Stabilność smarów plastycznych może być modyfikowana poprzez wprowadzenie odpowiednich przeciwutleniaczy, których dobór zależy od rodzaju zagęszczacza smaru plastycznego oraz temperatury pracy smaru. Zmodyfikowana metoda Petrooxy jest skutecznym narzędziem pozwalającym na badanie stabilności oksydacyjnej smarów plastycznych.

Podsumowanie dla obu części

Wyniki badań uzyskanych w obu metodach badawczych pozwoliły na stwierdzenie, że dla smarów litowych (wytworzonych na olejach bazowych zarówno o charakterze parafinowym, jak i naftenowym) najskuteczniejsze inhibitory utlenienia (z przebadanych) to dodatki fenolowe, natomiast najslabszy jest inhibitor typu karbaminianu. Dodatek typu ZnDTP bardzo słabo poprawia odporność na utlenianie smarów litowych wytworzonych na bazie oleju o charakterze naftenowym.

Analizując wyników badań otrzymanych w obu metodach badawczych, można stwierdzić, że dla smarów polimoczni-

kowych wytworzonych z użyciem oleju bazowego o charakterze parafinowym najskuteczniejszym (z przebadanych) inhibitorem utlenienia dla niższych temperatur pracy jest dodatek fenolowy (A), a dla wyższych temperatur – dodatek aminowy (C). Dla smarów polimocznikowych stosowanych w wyższych temperaturach najlepszym inhibitorem utlenienia (z przebadanych) jest dodatek aminowy (C). Najgorszym inhibitorem utlenienia dla smarów polimocznikowych (wytworzonych na olejach bazowych, zarówno o charakterze parafinowym, jak i naftenowym) okazał się dodatek typu ZnDTP.

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2017, nr 1, s. 49–53, DOI: 10.18668/NG.2017.01.06

Artykuł nadesłano do Redakcji 19.08.2016 r. Zatwierdzono do druku 11.10.2016 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badanie możliwości modyfikacji stabilności termooksydacyjnej smarów plastycznych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0007/TE/TO/15, nr archiwalny: DK-4100-7/15.

Literatura

- [1] Skibińska A., Żółty M.: *Badanie możliwości modyfikacji stabilności termooksydacyjnej olejów bazowych*. *Nafta-Gaz* 2015, nr 5, s. 327–336.
- [2] Trzaska E., Żółty M., Skibińska A.: *Badanie stabilności termooksydacyjnej smarów plastycznych. Część 1: Smary na oleju o charakterze parafinowym*. *Nafta-Gaz* 2016, nr 11, s. 984–991.

Akty prawne i normatywne

- [3] PN-C-04143:1956 *Przetwory naftowe – Smary stałe – Badanie odporności na utlenianie*.
- [4] PN-EN 16091:2011 *Ciekle przetwory naftowe – Paliwa i mie-*

szaniny ze średnich destylatów naftowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą szybkiego utleniania w małej skali.



Mgr inż. Elżbieta TRZASKA
Kierownik Laboratorium Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
E-mail: elzbieta.trzaska@inig.pl



Mgr inż. Magdalena ŻÓŁTY
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Oceny Właściwości Eksploatacyjnych; kierownik Laboratorium Badań Właściwości Użytkowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
E-mail: magdalena.zolty@inig.pl



Mgr inż. Agnieszka SKIBIŃSKA
Asystent w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: agnieszka.skibinska@inig.pl