

Maciej PASZKOWSKI*

**BADANIE ZJAWISKA PSEUDOPLASTYCZNOŚCI
I TIKSOTROPII SMARÓW LITOWYCH
Z WYKORZYSTANIEM SPEKTROSKOPII ATR-FTIR**

**EXPERIMENTAL STUDIES ON PSEUDOPLASTIC
AND THIXOTROPIC PROPERTIES
OF LITHIUM GREASES WITH ATR -FTIR SPECTROSCOPY**

Słowa kluczowe:

smar plastyczny, tiksotropia, spektroskopia ATR-FTIR

Key-words:

grease, thixotropy, ATR-FTIR spectroscopy

Streszczenie

W pracy zbadano za pomocą spektrofotometru ATR-FTIR zjawisko pseudoplastyczności i tiksotropii smarów plastycznych zagęszczanych 12-hydroksystearynianem litu na bazie oleju mineralnego. Autor dokonał jakościowej oceny oddziaływań fizykochemicznych występujących między flokułami mydła litowego, a także zaproponował schemat kierunko-

* Politechnika Wrocławska; Instytut Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn, ul. Ignacego Łukasiewicza 7/9, 50-370 Wrocław; tel. 0 71 320 31 12; 0 662 264 145, e-mail: maciej.paszkowski@pwr.wroc.pl

wania się asocjatom 12-hydroksystearynianu litu podczas ścinania smaru oraz ich agregacji i flokulacji w fazie relaksacji smaru.

WPROWADZENIE

Mikrostrukturę smaru plastycznego z wypełniaczami mydłowymi można porównać do gąbki nasączonej olejem smarowym. Stanowi ona trójwymiarową, spójną sieć powiązanych ze sobą cząstek, określanych w literaturze jako kłaczki, włókna, flokuły, wstążeczki lub nitki. Cząstki te z punktu widzenia chemicznego są asocjami. Trwałość usieciowanej mikrostruktury zależy przede wszystkim od [L. 1]: siły wzajemnego przyciągania między poszczególnymi cząstkami na granicy faz, czasu kontaktu pojedynczych cząstek w jednostce objętości, ich właściwości elektrostatycznych, granicznej wartości natężenia asocjacji oraz wielu innych czynników chemicznych. Kształt cząstek zagęszczacza mydłowego, ich anizotropia, a także dyspersyjność i ich udział procentowy w pełnej objętości smaru mają duży wpływ na właściwości fizyczne ostatecznej kompozycji smarowej (m.in. na lepkość strukturalną, opory przepływu – pompowność, odkształcalność) [L. 1, 2, 3]. Te dwa ostatnie czynniki decydują m.in. o łatwości tworzenia się różnego rodzaju wiązań fizykochemicznych między elementami mikrostruktury smaru.

Smary ze względu na swoją charakterystyczną budowę wykazują cechy cieczy nienewtonowskiej, pseudoplastycznej, gdzie naprężenie styczne w środku smarnym oraz lepkość strukturalna (pozorna) zależą nieliniowo od gradientu prędkości ścinania oraz czasu ścinania. Przy stałym gradiencie prędkości ścinania lepkość strukturalna początkowo gwałtownie wzrasta (jest to związane z odkształceniem sprężystym i plastycznym siatki zagęszczacza), a następnie maleje aż do osiągnięcia plateau (wartości lepkości szczątkowej). Wraz z czasem, wartość lepkości szczątkowej zbliża się do lepkości dynamicznej ośrodka dyspersyjnego, czyli oleju bazowego. Smar plastyczny zachowuje się wówczas podobnie do cieczy newtonowskiej, gdzie lepkość nie zależy od czasu ścinania. Cząstki zagęszczacza ulegają mechanicznej degradacji i plastycznym deformacjom, a usieciowana i jednolita struktura zamienia się zwykle w mniejsze, pojedyncze skupiska krystalitów, luźno zawieszony w oleju bazowym. Istotną rolę w procesie zmiany lepkości strukturalnej odgrywa również ukierunkowanie cząstek fazy zdyspergowanej podczas przepływu. Smary plastyczne wykazują również właściwości tiksotropowe, które

przejawiają się tym, że po poddaniu smaru obciążeniom powodującym degradację mikrostruktury i spadek lepkości, mają one zdolność do częściowej regeneracji. W fazie relaksacji smaru plastycznego, jego lepkość strukturalna wzrasta, a mikrostruktura zagęszczacza ulega częściowemu wzmocnieniu w wyniku flokulacji krystalitów. Zjawisko tiksotropii smarów plastycznych zostało opisane szczegółowo w pracach [L. 4, 5, 6].

Zjawiska pseudoplastyczności i tiksotropii smarów plastycznych mogą mieć istotny wpływ m.in. na prawidłową pracę układów smarowniczych. Zmiana lepkości strukturalnej smaru wiąże się ze zmianą oporów przepływu w przewodach doprowadzających smar do konkretnych punktów odbioru. Obniżenie oporów tłoczenia przez pompę smarowniczą gwarantuje bezpieczeństwo i większą skuteczność smarowania węzłów tribologicznych, a co za tym idzie zmniejsza prawdopodobieństwo awarii smarowanego urządzenia. Analiza zmian lepkości strukturalnej i naprężenia stycznego w smarach plastycznych pozwala na ocenę sposobu zachowania się smaru poddanego obciążeniom i zmian konsystencji w różnych warunkach jego eksploatacji, ale tylko w skali makroskopowej. Nie wiemy jednak co dzieje się z mikrostrukturą zagęszczacza smaru na poziomie molekularnym. Celem powyższej pracy jest analiza zachowania się siatki zagęszczacza w czasie płynięcia i relaksacji smaru plastycznego oraz ocena jakościowa oddziaływań fizykochemicznych występujących między asocjatami.

MATERIAŁ I METODA

Analizie poddano smar litowy zagęszczany 12-hydroksystearynianem litu, w którym ośrodek dyspersyjny stanowił olej mineralny Orlen SN-400. Smar plastyczny nie zawierał dodatków uszlachetniających, a udział procentowy zagęszczacza w pełnej objętości smaru wynosił 9%. Autor skupił się na badaniu smarów zagęszczanych mydłem litowym ze względu na to, że stanowią one obecnie około 64% światowej produkcji.

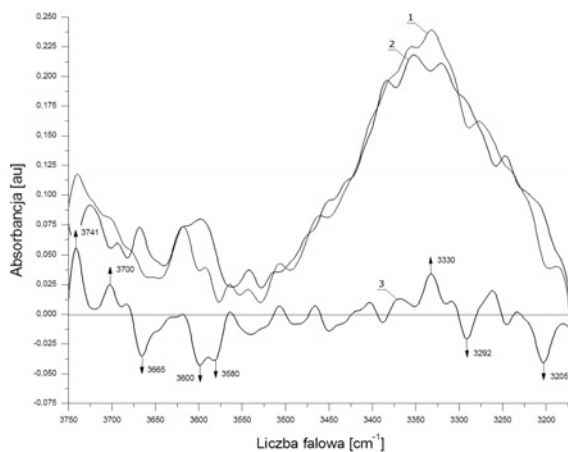
Badania pseudoplastyczności i tiksotropii polegały na analizie zmian absorpcji w próbce smaru przed i bezpośrednio po ścinaniu oraz po 24-godzinnym procesie jego relaksacji. Badania widm spektroskopowych przeprowadzono za pomocą aparatu Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA), wyposażonego w zestaw komputerowy i oprogramowanie do akwizycji danych – Omnic 7.4. Ze względu na specyfikę badanych próbek zdecydowano się na użycie przystawki ATR, wyposa-

zonej w kryształ diamentu. Analizę widm spektroskopowych przeprowadzono za pomocą programu Microcal Origin 6.0.

Eksperyment rozpoczęto od rejestracji widma tła (powietrza), które posłużyło jako widmo odniesienia. W celu uzyskania możliwie jak najdokładniejszych wyników, od widm uzyskanych we właściwym eksperymencie odejmowano widmo tła. Badano próbkę smaru litowego świeżego oraz bezpośrednio po ugniataniu za pomocą tłoka (60 podwójnych suwów tłoka), zgodnie z normą PN-88/C-04133. Od widma ilustrującego absorbancję smaru litowego poddanego ścinaniu odjęto widmo smaru świeżego. Umożliwiło to zarejestrowanie zmian, jakie zaszły w mikrostrukturze smaru, bezpośrednio po procesie ścinania (**Rysunki 1, 2, 3**). Za każdym razem przyrost lub spadek absorbancji obliczano w odniesieniu do linii bazowej. W drugim etapie badań porównano widma absorbcyjne smaru litowego bezpośrednio po ścinaniu i po 24-godzinnej relaksacji. Widmo różnicowe uzyskano w tym przypadku poprzez odjęcie widma smaru bezpośrednio po ścinaniu od widma smaru po 24-godzinnej relaksacji. W ten sposób uchwycono zmiany, jakie zachodzą w próbce smaru plastycznego w czasie procesu odbudowy mikrostruktury zagęszczacza (**Rysunki 5, 6, 7**).

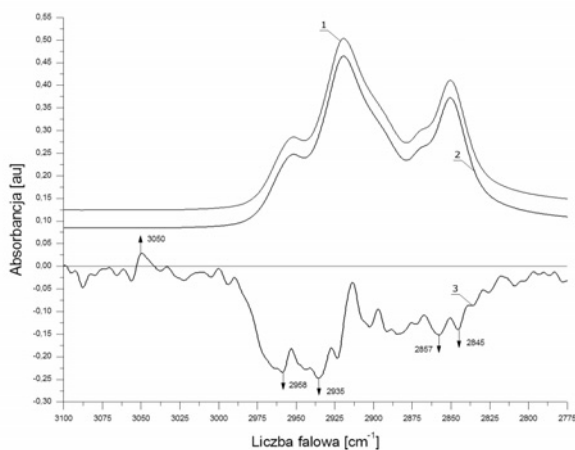
WYNIKI BADAŃ I WNIOSKI

W widmie różnicowym na **Rysunku 1** zaobserwowano wzrost absorbancji przy liczbach falowych 3741 cm^{-1} ($0,56 \cdot 10^{-3}$ au) oraz 3700 cm^{-1} ($0,24 \cdot 10^{-3}$ au), co może sugerować pojawianie się cząsteczek wody w procesie ścinania smaru. Najprawdopodobniej pochodzą one z kondensacji grup OH przy C_{12} w łańcuchach węglowych reszt kwasowych. Zanotowany spadek absorbancji przy liczbach falowych 3665 cm^{-1} ($-0,34 \cdot 10^{-3}$ au), 3600 cm^{-1} ($-0,42 \cdot 10^{-3}$ au) oraz 3580 cm^{-1} ($-0,37 \cdot 10^{-3}$ au) jest zdaniem autora związany ze zniszczeniem mostków wodorowych, łączących wolne grupy OH. Na **Rysunku 3**, przy liczbie falowej 1700 cm^{-1} zaobserwowano wzrost absorbancji o $1,35 \cdot 10^{-3}$ jednostek absorbancji, co świadczy o powstawaniu wiązań wodorowych przy grupie karbonylowej $C = O$. Uzyskane wyniki badań dowodzą tego, że podczas ścinania usieciowana mikrostruktura zagęszczacza ulega rozrywaniu, tworząc mniejsze agregaty i pojedyncze jednostki przepływowo. Flokuly mydła litowego orientują się w kierunku przepływu, tworząc długie łańcuchy. Tworzeniu się nitkowatych struktur sprzyja zmniejszenie liczby



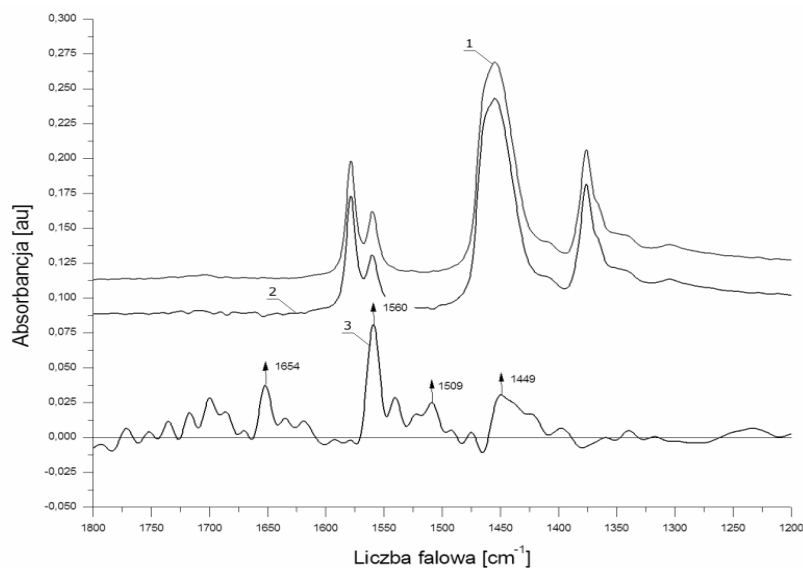
Rys. 1. Widma ATR-FTIR smaru litowego bezpośrednio po ścinaniu (w skali 100:1), przed ścinaniem (w skali 100:1) oraz widmo różnicowe (w skali 100:1) w zakresie liczb falowych od 3750 cm^{-1} do 3170 cm^{-1} . 1 – smar po ścinaniu, 2 – smar przed ścinaniem, 3 – widmo różnicowe

Fig. 1. ATR-FTIR spectra of lithium grease after shearing process (100:1 scale), before shearing process (100:1 scale) and differential spectrum (100:1 scale) with wave number from 3750 cm^{-1} up to 3170 cm^{-1} . 1 – grease after shearing process, 2 – grease before shearing process, 3 – differential spectrum



Rys. 2. Widma ATR-FTIR smaru litowego bezpośrednio po ścinaniu (w skali 1:1), przed ścinaniem (w skali 1:1) oraz widmo różnicowe (w skali 100:1) w zakresie liczb falowych od 3100 cm^{-1} do 2775 cm^{-1} . 1 – smar po ścinaniu, 2 – smar przed ścinaniem, 3 – widmo różnicowe

Fig. 2. ATR-FTIR spectra of lithium grease after shearing process (1:1 scale), before shearing process (1:1 scale) and differential spectrum (1:1 scale) with wave number from 3100 cm^{-1} up to 2775 cm^{-1} . 1 – grease after shearing process, 2 – grease before shearing process, 3 – differential spectrum



Rys. 3. Widma ATR-FTIR smaru litowego bezpośrednio po ścinaniu (w skali 1:1), przed ścinaniem (w skali 1:1) oraz widmo różnicowe (w skali 20:1) w zakresie liczb falowych od 1800 cm^{-1} do 1200 cm^{-1} . 1 – smar po ścinaniu, 2 – smar przed ścinaniem, 3 – widmo różnicowe

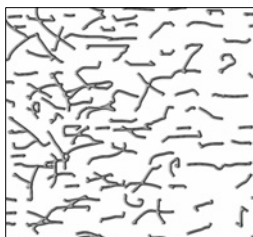
Fig. 3. ATR-FTIR spectra of lithium grease after shearing process (1:1 scale), before shearing process (1:1 scale) and differential spectrum (20:1 scale) with wave number from 1800 cm^{-1} up to 1200 cm^{-1} . 1 – grease after shearing process, 2 – grease before shearing process, 3 – differential spectrum

wiązań wodorowych międzycząsteczkowych przy grupach OH oraz wzrost liczby wiązań wodorowych pomiędzy grupami karbonyłowymi i grupami OH przy C_{12} . Zdaniem autora mechanizm tworzenia się długich łańcuchów złożonych z cząstek zagęszczacza podczas przepływu smaru litowego w układzie centralnego smarowania maszyn przedstawia **Rysunek 4**.

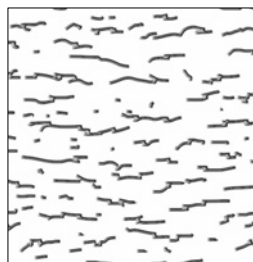
W widmach różnicowych uzyskanych w drugim etapie badań zaobserwowano wzrost absorbancji przy liczbach falowych 3665 cm^{-1} , 3600 cm^{-1} oraz 3580 cm^{-1} (odpowiednio $2,2 \cdot 10^{-3}$ au, $2,5 \cdot 10^{-3}$ au oraz $2,5 \cdot 10^{-3}$ au), który może sugerować wzrost ilości wiązań wodorowych międzycząsteczkowych w czasie relaksacji smaru oraz wzrost liczby wolnych grup OH przy C_{12} w łańcuchu reszty kwasu. Wyraźnie jest tutaj widoczny wpływ wiązań wodorowych na tworzenie się nowych struktur przestrzen-



Kształt mikrostruktury świeżego smaru plastycznego litowego, nieściśnianego. Nienaruszona mikrostruktura zagęszczacza tworzy przestrzenną sieć, w której flokuły mydła są długie i silnie ze sobą powiązane.



Pierwsze minuty płynięcia smaru w przewodzie układu smarowania maszyn. Usieciowana mikrostruktura w znacznej mierze ulega zniszczeniu, a silniej powiązane agregaty odkształceniom sprężystym i plastycznym. Pojedyncze, zawieszane swobodnie w oleju flokuły ulegają ukierunkowaniu podczas płynięcia.

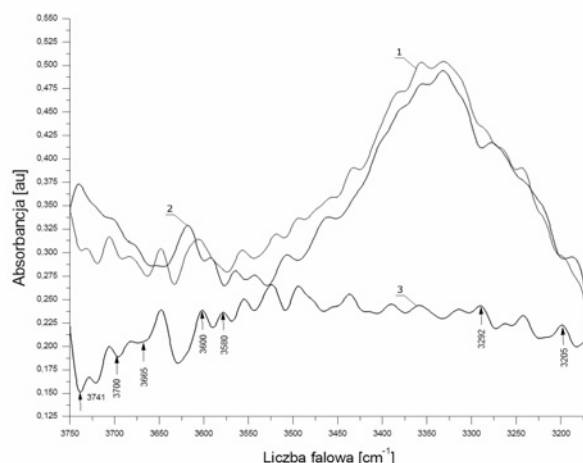


Mikrostruktura zagęszczacza po kilkudziesięciu minutach płynięcia. Widoczne jest kierunkowanie się włókien zagęszczacza i formowanie długich łańcuchów w wyniku tworzenia się dodatkowych wiązań wodorowych między grupami karbonylowymi oraz hydroksylowymi. Następuje wyraźny spadek wiązań wodorowych między grupami hydroksylowymi przy C₁₂, co przejawia się tym, że tworzy się mniej cząstek mydła połączonych swoimi bokami.

Rys. 4. Schemat kierunkowania się włókien mydła litowego podczas pierwszych kilkunastu minut przepływu smaru plastycznego, wg autora pracy

Fig 4. Diagram of change of the soap fibres positions during the flow of lubricating grease

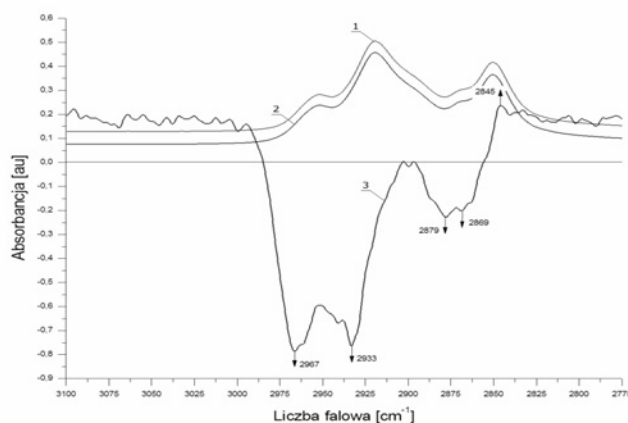
ných zagęszczacza i odbudowę mikrostruktury. W zakresie liczb falowych od 3000 cm^{-1} do 2800 cm^{-1} zaobserwowano zdecydowany spadek intensywności absorbancji, w którym to występują drgania grup hydrofobowych (CH_2 i CH_3) pochodzących od cząsteczek 12-hydroksystearynianu litu. Jest to wynik łączenia się łańcuchów węglowodorowych. Spadek intensywności absorbancji w tym przypadku jest prawie trzy razy większy w porównaniu z widmem różnicowym przedstawionym na **Rysunku 2**. Przy liczbie falowej 1700 cm^{-1} zaobserwowano



Rys. 5. Widma ATR-FTIR smaru litowego po 24-godzinnej relaksacji (w skali 100:1), bezpośrednio po ścinaniu (w skali 100:1) oraz widmo różnicowe (w skali 100:1) w zakresie liczb falowych od 3750 cm^{-1} do 3170 cm^{-1} .

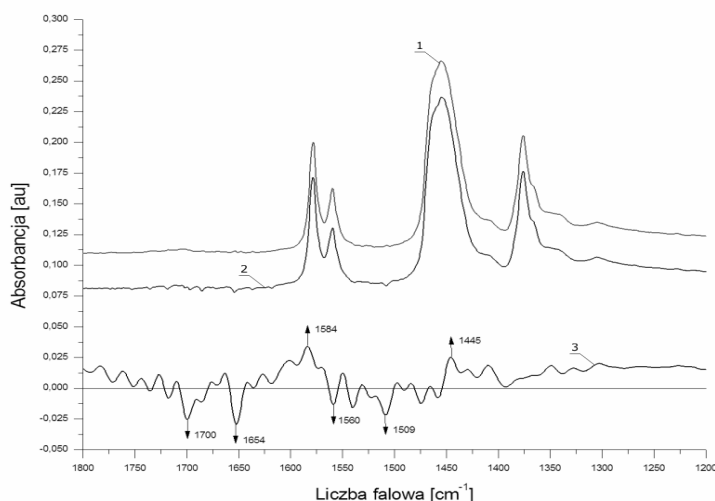
1 – smar po procesie relaksacji, 2 – smar po ścinaniu, 3 – widmo różnicowe

Fig. 5. ATR-FTIR spectra of lithium grease after 24 hours of relaxation (scale 100:1), after shearing process (scale 100:1) and differential spectrum (scale 100:1) with wave number from 3750 cm^{-1} up to 3170 cm^{-1} . 1 – grease after relaxation process, 2 – grease after shearing process, 3 – differential spectrum



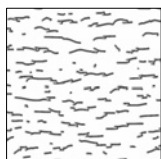
Rys. 6. Widma ATR-FTIR smaru litowego po 24-godzinnej relaksacji (w skali 1:1), bezpośrednio po ścinaniu (w skali 1:1) oraz widmo różnicowe (w skali 100:1) w zakresie liczb falowych od 3100 cm^{-1} do 2775 cm^{-1} . 1 – smar po procesie relaksacji, 2 – smar po ścinaniu, 3 – widmo różnicowe

Fig. 6. ATR-FTIR spectra of lithium grease after 24 hours of relaxation (scale 1:1), after shearing process (scale 1:1) and differential spectrum (scale 100:1) with wave number from 3100 cm^{-1} up to 2775 cm^{-1} . 1 – grease after relaxation process, 2 – grease after shearing process, 3 – differential spectrum

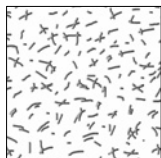


Rys. 7. Widma ATR-FTIR smaru litowego po 24-godzinnej relaksacji (w skali 1:1), bezpośrednio po ścinaniu (w skali 1:1) oraz widmo różnicowe (w skali 20:1) w zakresie liczb falowych od 1800 cm^{-1} do 1200 cm^{-1} . 1 – smar po procesie relaksacji, 2 – smar po ścinaniu, 3 – widmo różnicowe

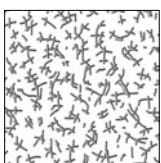
Fig. 7. ATR-FTIR spectra of lithium grease after 24 hours of relaxation (scale 1:1), after shearing process (scale 1:1) and differential spectrum (scale 20:1) with wave number from 1800 cm^{-1} up to 1200 cm^{-1} . 1 – grease after relaxation process, 2 – grease after shearing process, 3 – differential spectrum



Kształt mikrostruktury zagęszczacza bezpośrednio po ścinaniu smaru litowego z ukierunkowanymi jeszcze włóknami. Długie łańcuchy zagęszczacza są nie-trwałe i ulegają szybko zniszczeniu.



Pierwsze minuty relaksacji smaru litowego w przewodzie układu smarowania maszyn. Następuje widoczna zmiana orientacji włókien wskutek ustania siły ścinającej. Ruchliwość cząstek mydła w tym przypadku zależy przede wszystkim od lepkości ośrodka dyspersyjnego.



Flokuły zagęszczacza po kilkadziesiąt minutach relaksacji. Następuje częściowa odbudowa mikrostruktury i sklejanie się cząstek mydła swoimi dłuższymi bokami. Tworzące się agregaty mają dużą liczbę „wolnych końców”, wskutek wzrostu liczby wiązań wodorowych między grupami hydroksylowymi i spadku między grupami karbonyłowymi i hydroksylowymi.

Rys. 8. Schemat częściowej odbudowy mikrostruktury zagęszczacza litowego w fazie jego relaksacji, wg autora pracy

Fig. 8. Diagram of partial reconstruction of the thickener microstructure of lithium grease during

spadek absorbancji ($-1,1 \cdot 10^{-3}$ au), co może się wiązać ze zmianą struktury łańcuchowej flokuł i zmniejszeniem ilości wiązań wodorowych międzycząsteczkowych pomiędzy grupą karbonylową C=O i grupami OH. Wartości absorbancji przy liczbach falowych 1449 cm^{-1} oraz 1445 cm^{-1} odnoszą się do zjonizowanej grupy karboksylowej COO^- i świadczą o braku zmian w strukturze grupy karboksylowej. Z badań wynika, że w czasie relaksacji smaru litowego następuje częściowa odbudowa mikrostruktury zagęszczacza na skutek zaniku siły ścinającej. Dochodzi do przypadkowego, wzajemnego usytuowania się cząstek mydła w oleju bazowym, zmniejszenia się oddziaływań między grupami karbonylowymi i atomami wodoru oraz wzrostu liczby oddziaływań między grupami OH przy C_{12} , co przejawia się we wzroście lepkości strukturalnej smaru litowego. Schemat procesu odbudowy mikrostruktury, stworzony w oparciu o badania spektroskopowe przedstawiono na **Rysunku 8**.

LITERATURA

1. Frojšteter G.B., Triliskij K.K., Išćuk J.L., Stupak P.M.: Reologičeskije i tepłofizičiskije svojstwa płaścicznych smazok, Izdatelstwo Chimija, Moskwa 1980.
2. Delgado M.A., Palencia C., Sanchez M.C., Franco J.M., Gallegos C.: Influence of Soap Concentration and Oil Viscosity on the Rheology and Microstructure of Lubricating Greases, *Ind. Eng. Chem. Res.*; 2006; 45 (6); 1902–1910.
3. Yeong S.K., Luckham P.F., Tadros Th.F.: Steady Flow and Viscoelastic Properties of Lubricating Grease Containing Various Thickeners Concentrations; *Journal of Colloid and Interface Science*; 2004; 274; 285–293.
4. Paszkowski M.: Wpływ zawartości zagęszczacza na zjawisko tiksotropii smarów plastycznych, *Tribologia – Teoria i Praktyka*; 2007; 3 (213); 85–96.
5. Paszkowski M.: Identification of the Thixotropy of Lithium Greases, 16th International Colloquium Tribology 2008 – Lubricants, Materials and Lubrication Engineering, Stuttgart/Ostfildern, Niemcy, 2008 (wersja elektroniczna na płycie CD-ROM).
6. Czarny R.: Badanie zjawisk związanych z przepływem smarów plastycznych w układach smarowniczych, *Prace Naukowe Instytutu Konstrukcji i Eksploatacji Maszyn Politechniki Wrocławskiej*, Seria: Monografie, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1992.

Recenzent:
Ryszard CZARNY

Summary

The paper deals with experimental studies on pseudoplastic and thixotropic properties of lubricating greases with ATR-FTIR spectroscopy. The research was done on lithium greases thickened by lithium 12-hydroxystearate with mineral base oil. The molecular bonds between dispersed particles of lithium soap during the shearing process and the relaxation of grease were identified.