

Jolanta DRABIK*

OCENA ODPORNOŚCI NA UTLENIANIE ORAZ WŁAŚCIWOŚCI SMARNYCH KOMPOZYCJI OLEJU ROŚLINNEGO

THE ASSESSMENT OF THE OXIDATION STABILITY AND OF LUBRICATING PROPERTIES OF OIL COMPOSITIONS

Słowa kluczowe:

olej roślinny, naturalne przeciwutleniacze, stabilizowane kompozycje olejowe, odporność na utlenianie, właściwości smarne

Key-words:

vegetable oils, natural additives, stabilize composite oils, oxidation stability, lubricating properties

Streszczenie

Zbadano odporność oksydacyjną oraz właściwości smarne stabilizowanego oleju rzepakowego. Do oceny odporności na utlenianie przygotowanych kompozycji olejowych wykorzystano metodę DSC – skaningową

* Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Pułaskiego 6/10, 260-600 Radom, tel. (048) 364-42-41.

kalorymetrię różnicową oraz test PetroOxy. W wyniku przeprowadzonych testów utleniania stwierdzono poprawę odporności oksydacyjnej oleju rzepakowego stabilizowanego olejem z ostropestu plamistego oraz naturalnymi przeciwutleniaczami. Testy tribologiczne prowadzono na aparacie czterokulowym wg metody standardowej, jak również zmodyfikowanej w warunkach zacierania.

WPROWADZENIE

Ważnym kierunkiem rozwoju proekologicznych środków smarowych jest wykorzystanie do ich opracowania roślinnych baz olejowych jako zamienników surowców ropopochodnych. Zasadniczy problem bezpośredniego stosowania środków smarowych wytworzonych na odnawialnych surowcach roślinnych stanowi ich podatność na proces utleniania. Podczas eksploatacji środki smarowe niejednokrotnie narażone są na działanie podwyższonej temperatury, która przyspiesza zachodzące procesy starzeniowe i powoduje obniżenie właściwości funkcjonalnych, co nieuchronnie prowadzi do ich eliminacji z dalszego użytkowania [L. 1]. W związku z powyższym oleje roślinne przeznaczone do zastosowań technicznych muszą charakteryzować się porównywalną do olejów mineralnych odpornością na proces utleniania i dlatego należy je odpowiednio modyfikować. Jednym ze sposobów ograniczenia podatności na utlenianie tych olejów jest zastosowanie przeciwutleniaczy.

W celu zwiększenia odporności oleju rzepakowego na proces utleniania zastosowano naturalne przeciwutleniacze uzyskane z ostropestu plamistego *Sylibum marianum* (L.) [L. 2–4] oraz handlowe środki przeznaczone do stabilizowania olejów roślinnych, a mianowicie przeciwutleniacz fenolowy ETHANOX[®]4716, jak również wielofunkcyjny BRAD-CHEM 351 zawierający w składzie oprócz przeciwutleniaczy inhibitory korozji oraz dodatki EP/AW.

METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań był olej rzepakowy (A) oraz kompozycje olejowe z dodatkiem oleju z ostropestu plamistego (OC) oraz z przeciwutleniaczem ETHANOX[®]4716 (ETH) oraz wielofunkcyjnym dodatkiem o nazwie BRAD-CHEM 351 (BCH). Do badań przygotowano kompozycje oleju rzepakowego A z olejem z ostropestu plamistego OC w stosunku 1:1 oznaczając próbkę A-OC, jak również kompozycje z niewielką za-

wartością oleju z ostropestu plamistego oznaczając przygotowane kompozycje jako A-OC-05 (0,5% m/m), A-OC-1 (1% m/m), A-OC-2 (2% m/m). Na bazie oleju rzepakowego A przygotowano kompozycje olejowe ze zróżnicowaną zawartością BCH, a mianowicie A-BCH-1,5 (1,5% m/m), A-BCH-2 (2% m/m), A-BCH-2,5 (2,5% m/m), A-BCH-5 (5% m/m), jak również kompozycje ze zróżnicowaną zawartością ETH oznaczając próbki następującymi symbolami A-ETH-01 (0,1% m/m), A-ETH-02 (0,2% m/m), A-ETH-05 (0,5% m/m), A-ETH-1 (1% m/m),

Do oceny odporności na proces utleniania przygotowanych kompozycji olejowych i wyznaczenia aktywności użytych przeciwutleniaczy zastosowano testy przyspieszonego utleniania.

Do oceny odporności na utlenianie zastosowano różnicową kalorymetrię skaningową DSC, prowadząc pomiary w warunkach dynamicznych przy liniowo narastającej temperaturze. Warunki prowadzenia oznaczeń były jednakowe dla wszystkich próbek, a mianowicie: zakres temperatury pomiaru od 20 do 400°C, szybkość nagrzewania 10°C/min, stały przepływ gazu utleniającego – tlenu O₂. Na podstawie uzyskanych krzywych DSC wyznaczono temperaturę początku utleniania OOT.

Odporność oksydacyjną przygotowanych kompozycji wyznaczono wykorzystując test PetroOXY™. Badania prowadzono zgodnie z procedurą przy następujących warunkach: temperatura 120°C, ciągły przepływ tlenu, masa próbki 5 ml. Wynik oceniany jest jako czas do uzyskania zmiany maksymalnego ciśnienia o 10%.

Na podstawie uzyskanych rezultatów oceniono aktywność przeciwutleniającą zastosowanych inhibitorów porównując wyniki z uzyskanymi dla niestabilizowanego oleju rzepakowego.

Właściwości smarne badanych olejów oceniano za pomocą aparatu czterokulowego zgodnie z normą PN-76/C-04147, wyznaczając wartość granicznego obciążenia zużycia (G_{oz}), która charakteryzuje właściwości przeciwzużyciowe w warunkach smarowania granicznego. Właściwości smarne olejów w warunkach zacierania badano zgodnie z metodyką opracowaną w ITeE – PIB [L. 5], wyznaczając obciążenie zacierające P_t oraz graniczny nacisk zatarcia p_{oz} .

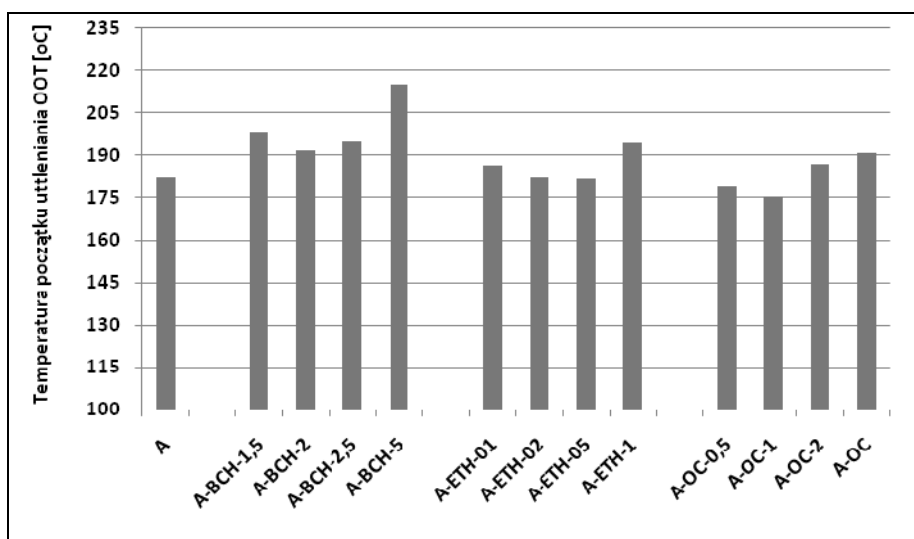
WYNIKI BADAŃ

Przeprowadzone badania odporności na utlenianie metodą DSC oraz testu PetroOXY inhibitowanego oleju rzepakowego wykazały, że wykona-

ne oznaczenia umożliwiają ocenę działania ochronnego zmiennej ilości zastosowanych dodatków, a mianowicie oleju z bielma ostropestu plamistego OC, przeciwutleniacza fenolowego ETHANOX[®] 4716 (ETH) oraz wielofunkcyjnego dodatku o nazwie BRAD-CHEM 351 (BCH).

Na podstawie uzyskanych rezultatów metodą DSC wykazano, że zarówno dodatek środków ETH oraz BCH do oleju rzepakowego w całym zakresie przygotowanych stężeń skutecznie chroni olej przed utlenianiem w warunkach bezpośredniego działania tlenu (rys. 1).

Natomiast dodatek oleju z bielma z ostropestu plamistego chroni olej rzepakowy przed utlenianiem dopiero, gdy stosujemy go w wyższych stężeniach (2% OC i 50% OC), proces utleniania tych kompozycji rozpoczyna się powyżej 185°C (**Rys. 1**). Odporność na utlenianie kompozycji olejowych zawierających odpowiednio 0,5% i 1% oleju z ostropestu plamistego jest porównywalna do oleju wyjściowego, a proces utleniania tych olejów rozpoczyna się już w temperaturze ok. 175°C.



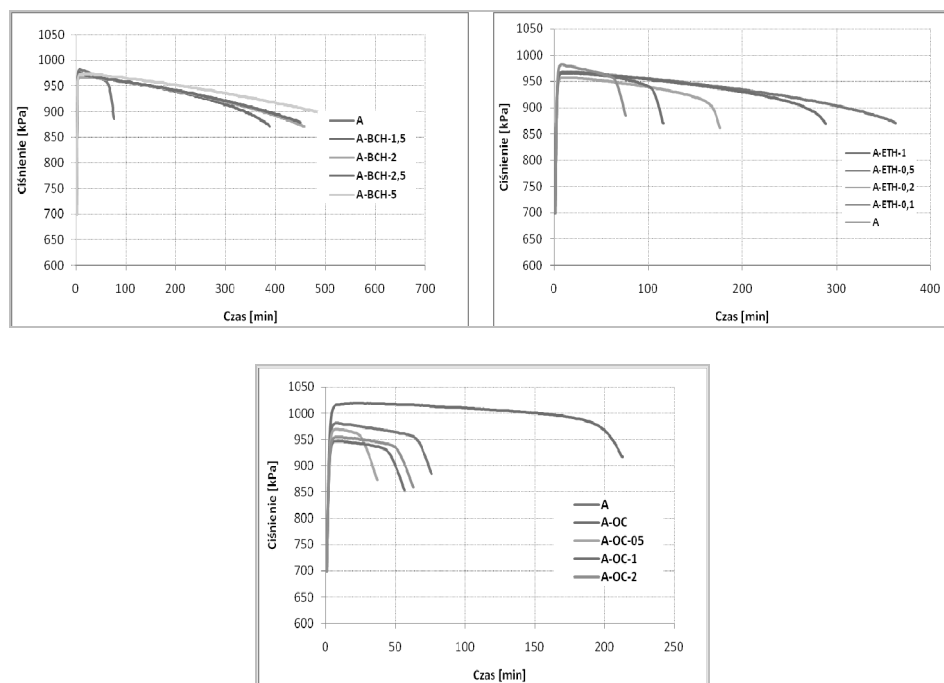
Rys. 1. Wpływ rodzaju zastosowanego oleju na odporność na utlenianie wyznaczoną metodą DSC

Fig. 1. Influence of the used oils type of oxidation stability according to DSC

Analizując zmiany zachodzące w niestabilizowanym i stabilizowanym oleju rzepakowym uzyskane metodą DSC stwierdzono, że prawie wszystkie kompozycje utleniały się w wyższych temperaturach i znacznie wolniej od oleju rzepakowego. Wyjątek stanowiły kompozycje olejowe

zawierające 0,5% (A-OC-0,5) oraz 1% (A-OC-0,5) dodatku oleju z osropestu plamistego. Najbardziej stabilny na proces utleniania w metodzie DSC okazał się olej zawierający 5% dodatku BCH (A-BCH-5), a różnica między temperaturą początku utleniania tej kompozycji a oleju rzepakowego wynosiła aż 40°C.

W dalszej części pracy badano wpływ dodatku preparatów na stabilność oksydacyjną wyznaczoną metodą PetroOXY oceniając na podstawie spadku ciśnienia czas indukcji jako odporność na proces utleniania stabilizowanego i niestabilizowanego oleju rzepakowego (**Rys. 2**). Na podstawie uzyskanych wykresów spadku ciśnienia w funkcji czasu wyznaczono dla każdej przygotowanej kompozycji olejowej początek procesu utleniania (**Rys. 3**).

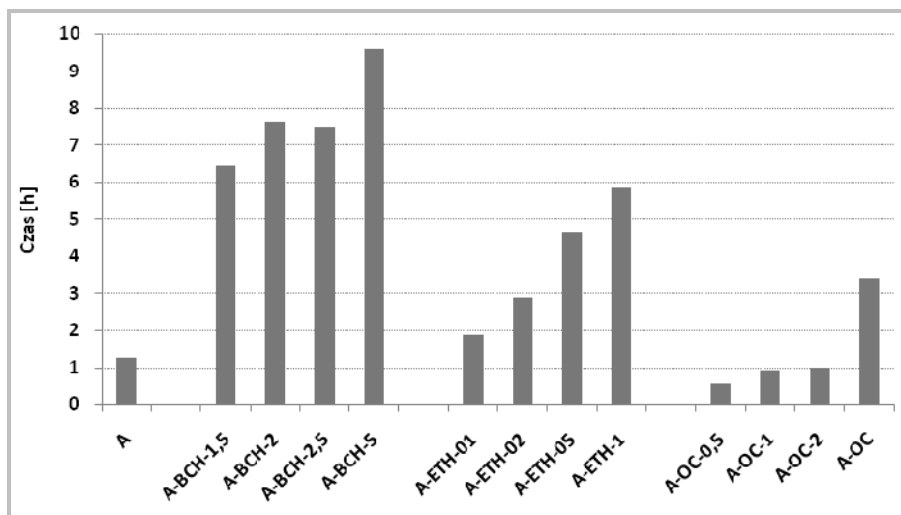


Rys. 2. Wpływ rodzaju kompozycji olejowych na stabilność oksydacyjną wyznaczoną metodą PetroOXY

Fig. 2. Influence of the used oils type of oxidation stability according to PetroOXY

Analiza danych przedstawionych na **Rys. 3** wykazała, że wprowadzenie do oleju rzepakowego dodatków BCH oraz ETH w zakresie ocenianych stężeń przyczynia się do wzrostu odporności na utlenianie kompozycji olejowych w porównaniu z olejem bazowym. Zaobserwowano,

że najkorzystniejszy wpływ na wydłużenie czasu utleniania ma dodatek BCH w ilości 5% (A-BCH-5), który spowodował 8-krotny wzrost w stosunku do niestabilizowanego oleju rzepakowego. Również korzystnie na stabilność oksydacyjną oleju rzepakowego działa dodatek 1% ETH (A-ETH-1) wydłużając czas utleniania oleju rzepakowego 4-krotnie. Natomiast zastosowanie oleju z ostropestu plamistego w ilości 50% (A-OC) powoduje 2,5-krotny wzrost stabilności oksydacyjnej oleju rzepakowego.

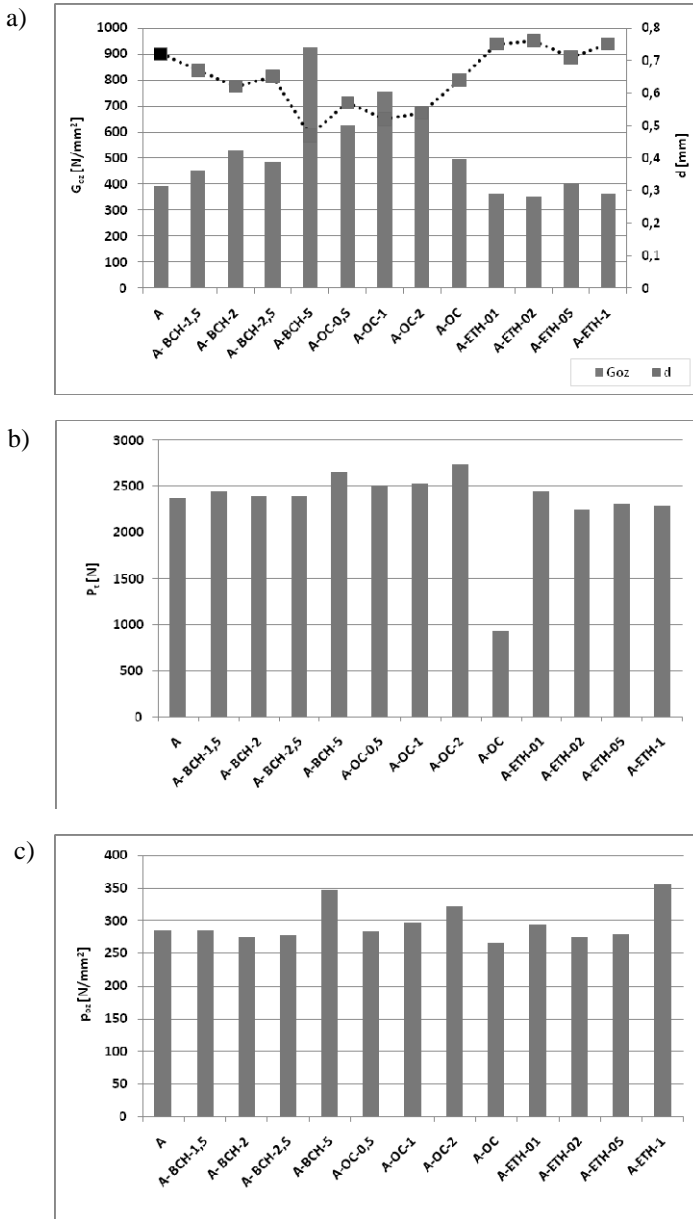


Rys. 3. Stabilność oksydacyjna wyznaczoną metodą PetroOXY

Fig. 3. Oxidation stability according to PetroOXY

Analiza uzyskanych rezultatów przedstawionych na **Rys. 3** wskazuje, że w każdym przypadku dodanie wielofunkcyjnego dodatku BCH oraz przeciwutleniacza fenolowego ETH do oleju rzepakowego wydłuża czas procesu utleniania. Natomiast olej z bielma ostropestu plamistego dodany do oleju rzepakowego w najniższych stężeniach (A-OC-05, A-OC-1, A-OC-2) powoduje działanie odwrotne do zamierzonego.

Właściwości smarne oleju rzepakowego oraz przygotowanych kompozycji olejowych oceniono na podstawie przeprowadzonych testów tribologicznych. Oceniając skuteczność przeciwzużyciowego działania oleju rzepakowego i kompozycji olejowych dokonano pomiaru wielkości średnicy śladu zużycia nieruchomych kulek testowych aparatu badawczego po godzinnym teście i wyznaczono wartość granicznego obciążenia zużycia G_{oz} jako miary właściwości smarnych w warunkach smarowania granicznego (**Rys. 4a**).



Rys. 4. Charakterystyki smarne niestabilizowanego i stabilizowanego oleju rzepakowego A a) graniczne obciążenie zużycia – $G_{oz/40}$ oraz średnia średnica śladu zużycia kulki – d [mm], b) obciążenie zacierające – P_t , c) graniczny nacisk zatarcia – p_{oz}

Fig. 4. Tribological characteristics of the non-modified and modified rapeseed oil a) limiting load of wear G_{oz} , and wear scar diameter of the ball – d , b) scuffing load P_t , c) limiting pressure of seizure p_{oz}

Stwierdzono, że rodzaj i ilość zastosowanych dodatków ma zasadniczy wpływ na wyznaczane parametry charakteryzujące właściwości smarne.

Zaobserwowano, że niewielka ilość oleju z bielma ostropestu plamistego wpływa korzystnie na zmniejszenie zużycia. Natomiast kompozycja zawierająca w swoim składzie 50% oleju z ostropestu (A-OC) wykazuje gorsze właściwości przeciwzużyciowe niż olej wyjściowy.

Dodatek środka przeciwutleniającego ETH w całym zakresie stężeń nie wpływa na zmianę granicznego obciążenia zużycia stabilizowanego oleju, a uzyskane wartości są porównywalne do oleju niestabilizowanego A. Natomiast wielofunkcyjny dodatek BCH działa pozytywnie na właściwości przeciwzużyciowe przy czym najkorzystniejszy wpływ stwierdzono przy zastosowaniu tego dodatku w ilości 5%/m/m/, co skutkuje zmniejszeniem średniej średnicy śladu zużycia kulki i wzrostem granicznego obciążenia zużycia.

Następnie sprawdzono zachowanie kompozycji olejowych w warunkach ekstremalnych wymuszeń przeprowadzając testy tribologiczne w warunkach zacierania. Dla wszystkich baz olejowych wyznaczono przebiegi zmian momentu tarcia w funkcji liniowo narastającego obciążenia węzła tarcia. Parametrami uznanymi za kryterialne przy ocenie właściwości smarnych w tych warunkach było obciążenia zacierającego P_t oraz graniczny nacisk zatarcia p_{oz} . Wyznaczone wartości obciążenia zacierającego oraz granicznego nacisku zatarcia dla badanych kompozycji olejowych przedstawiono na **Rys. 4b i c**.

Najlepsze zdolności do przenoszenia obciążeń stwierdzono dla kompozycji olejowej zawierającej 2% oleju z bielma ostropestu plamistego (A-OC-2) oraz 5% BCH (A-BCH-5). Charakteryzuje się ona najwyższą trwałością filmu smarowego wytworzonego w warunkach zacierania, ponieważ osiąga najwyższą wartość P_t i p_{oz} .

Najkorzystniejszymi właściwościami smarnymi w warunkach smarowania granicznego charakteryzuje się kompozycja zawierająca 5% BCH – dodatku wielofunkcyjnego BRAD-CHEM 351 (A-BCH-5) oraz 1% oleju z bielma ostropestu plamistego (A-OC-1), natomiast w warunkach zacierania również kompozycja olejowa zawierająca 5% BCH oraz 2% oleju z bielma ostropestu plamistego (A-OC-2).

Na podstawie przeprowadzonych badań odporności na proces utleniania wyznaczonych w testach przyspieszonego utleniania oraz testach tribologicznych stwierdzono, że w zależności od zawartości olej z bielma

ostropestu plamistego oprócz działania przeciwutleniającego wykazuje działanie przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe.

PODSUMOWANIE

Wprowadzenie do oleju roślinnego zarówno dodatku BRAD-CHEM 351 jak i przeciwutleniacza fenolowego ETHANOX[®] 4716 oraz oleju z bielma ostropestu plamistego *Sylibum marianum* (L.) powoduje poprawę odporności na proces utleniania oleju rzepakowego, jednak istotny wpływ ma zawartość tych dodatków w oleju bazowym. Olej z bielma ostropestu plamistego poprawia odporność oleju rzepakowego na proces utleniania jednak dopiero przy wyższych stężeniach. Stwierdzono, że zawartość zastosowanego dodatku w zakresie niskich stężeń do 2% działa prooksydatywnie i nie wpływa na poprawę stabilności oksydacyjnej i odporności na utlenianie w testach przyspieszonego utleniania. Natomiast w zakresie wyższych stężeń zaobserwowano już istotny wzrost odporności oleju inhibitowanego w porównaniu z olejem wyjściowym.

Testy tribologiczne wykazały, że najlepszymi właściwościami smarnymi w warunkach smarowania granicznego charakteryzuje się stabilizowany olej rzepakowy dodatkiem wielofunkcyjnym BRAD-CHEM 351 zawierającym w składzie oprócz przeciwutleniaczy, inhibitory korozji oraz dodatki EP/AW oraz dodatkiem oleju z bielma ostropestu plamistego (A-OC-1). Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że kompozycje olejowe tworzą warstwy smarowe o wyższej odporności na zużycie niż olej rzepakowy. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że olej z bielma ostropestu plamistego może spełniać rolę dodatku przeciwutleniającego oraz smarnego w zależności od ilościowej zawartości w badanym oleju rzepakowym.

Zaprezentowane wyniki testów utleniania oraz badań właściwości smarnych upoważniają do stwierdzenia, że stabilizowany olej rzepakowy z powodzeniem może stanowić potencjalną bazę olejową nietoksycznych, biodegradowalnych środków smarowych.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr N205 011 32/0443 finansowanego przez MNiSW.

LITERATURA

1. Fiszer St., Szałajko U., Szeja W., Niemiec P.: Przemysł Chemiczny, 2003, 82, 1016.
2. Szczucińska A., Lipkowski A.W., Baranowska B., Walisiewicz-Niedbalska W., Różycki K., Maciuszczak-Kotlarek H.: Utylizacja odpadu nasion ostropestu plamistego. I. Olej z ostropestu plamistego jako antyutleniacz. Rośliny oleiste nr 2, 2002, s. 717–724.
3. Drabik J., Pawelec E., Szczucińska A.: Ocena zmian właściwości użytkowych stabilizowanego oleju roślinnego. Tribologia nr 2/2008, s. 153–165.
4. Drabik J., Pawelec E.: Wykorzystanie metod spektroskopowych do oceny efektywności działania inhibitorów użytych do stabilizowania oleju roślinnego. Wydawnictwo UMCS, Lublin 2008, s. 268–273.
5. Szczerek M., Tuszyński W.: Badania tribologiczne. Zacieranie. Instytut Technologii Eksploatacji, Radom, 2000.

Recenzent:
Janusz JANECKI

Summary

The objective of the study was to stabilise rapeseed oil of the following natural antioxidants. Stability of rapeseed oil without and with addition of antioxidants was measured with the differential scanning calorimetry – DSC and PetroOXY. The antiwear and anti-seizure properties of oils were determined in the sliding steel-steel tribological couple utilising a four-ball machine.

A group of oil compositions with natural antioxidants were subjected to a series of tests confirming their usefulness as of base oils of greases.