

Rafał KOZDRACH*, **Jolanta DRABIK***, **Ewa PAWELEC***,
Jarosław MOLENDĄ*

**WPLYW DODATKU MODYFIKUJĄCEGO
NA BAZIE POLIMEROWO-KRZEMIONKOWEJ
ORAZ WYMUSZEŃ MECHANICZNYCH
NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE
EKOLOGICZNYCH SMARÓW PLASTYCZNYCH**

**THE INFLUENCE OF MODIFYING ADDITIVE ON THE
BASIS OF POLYMER AND SILICA AND MECHANICAL
FORCE ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES
OF ECOLOGICAL GREASES**

Słowa kluczowe:

smar plastyczny, właściwości fizykochemiczne, penetracja, penetracja po przedłużonym ugniataniu, temperatura kroplenia, wydzielanie oleju, PTFE, amorficzna krzemionka

Key words:

lubricating greases, physicochemical properties, penetration, penetration on extended kneading, dropping point, emission of oil, PTFE, amorphous silica

* Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom, ul. Pułaskiego 6/10, tel. (048)36-442-41, fax (048)63-447-65.

Streszczenie

W publikacji przedstawiono wyniki badania wpływu opracowanego dodatku AR (polimerowo-krzemionkowego) na właściwości fizykochemiczne wybranych kompozycji smarowych, wytworzonych na bazie oleju mineralnego z zagęszczaczem litowym oraz z zagęszczaczem nieorganicznym Aerosil®.

Wykonano badania właściwości fizykochemicznych dla smarów plastycznych pozbawionych modyfikatora i porównano je z wynikami uzyskanymi dla smarów plastycznych zawierających dodatek modyfikujący. Wyznaczono penetrację, penetrację po przedłużonym ugniataniu, temperaturę kroplenia oraz wydzielanie oleju ze smaru.

Na podstawie wyników ww. badań fizykochemicznych stwierdzono, że dodatek modyfikujący AR wpływa na wzrost temperatury kroplenia smarów plastycznych oraz na zmniejszenie wydzielania się oleju ze smaru. Natomiast wartość penetracji badanych kompozycji smarowych obniża się po wprowadzeniu do ich struktury dodatku zarówno przed ugniataniem, jak i po przedłużonym ugniataniu.

Spadek penetracji badanych smarów plastycznych wywołany obecnością dodatku modyfikującego nie dyskwalifikuje ich z zastosowania praktycznego, gdyż przemysł spożywczy wymaga stosowania smarów plastycznych w zakresie penetracji odpowiadającej 2–3 klasie konsystencji.

WPROWADZENIE

Właściwości smarów plastycznych zależą od ich składu oraz technologii wytwarzania i są kształtowane między innymi za pomocą odpowiednio dobranych dodatków uszlachetniających. Typowe pakiety dodatków uszlachetniających smary plastyczne zawierają między innymi antyutleniające (podwyższające odporność smaru na utlenianie), dodatki przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe (poprawiające właściwości tribologiczne produktu) oraz dodatki przeciwkorozyjne (zmniejszające agresywność smaru wobec metali) i adhezyjne (polepszające przyczepność smaru do elementów konstrukcyjnych maszyn). Nie tylko obecność dodatku decyduje o właściwościach użytkowych smaru, ale również sposób wbudowania go w strukturę smaru plastycznego. Wprowadzanie dodatków do smarów plastycznych sprawia wiele trudności technologicznych, ponieważ cząsteczki dodatku adsorbują się na powierzchni zagęszczacza, co w kon-

sekwencji może prowadzić do obniżenia efektywności działania takiego komponentu, a nawet do zmniejszenia stabilności smaru [L. 1, 2, 3].

Do ekologicznych smarów plastycznych należy stosować odpowiednie, specjalnie wyselekcjonowane dodatki uszlachetniające, w ilości determinującej poprawę ich właściwości użytkowych. Smary plastyczne mieszają się ze stałymi dodatkami smarnymi, które zmniejszają siłę tarcia oraz zwiększają odporność węzła tarcia na obciążenia i zatarcie [L. 3, 4].

Współcześnie dąży się jednak do tego, aby substancje smarne były coraz bardziej przyjazne dla środowiska i jednocześnie nie pogarszały właściwości smarnych i fizykochemicznych. W związku ze wzrastającą rolą ochrony środowiska naturalnego należy stosować środki, które nie zawierają w swym składzie metali ciężkich, chlorowców, siarki czy fosforu [L. 5]. Dlatego postanowiono zastosować dodatek uszlachetniający, którego zadaniem jest poprawa właściwości smarnych i fizykochemicznych smarów plastycznych. Modyfikator zastosowany w badanych kompozycjach smarowych jest mieszaniną polimerowo-krzemionkową (AR), którego skład opracowano na drodze eksperymentalnej [L. 6].

Zastosowano dodatek AR do kompozycji smarowych w celu podwyższenia właściwości smarowych, które determinują obszary potencjalnej aplikacji środków smarowych w przemyśle spożywczym [L. 7].

Celem pracy było zbadanie wpływu dodatku smarnego AR na zmianę podstawowych parametrów fizykochemicznych smarów plastycznych, opracowanych w Instytucie Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu.

PRZEDMIOT I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto smarów plastycznych wytworzonych na bazie oleju parafinowego z zagęszczaczem litowym (smar A) oraz oleju parafinowego z zagęszczaczem nieorganicznym – Aerosil® (smar B) przy znacznym udziale dodatku AR.

We wszystkich kompozycjach smarowych wprowadzono 20% [m/m] dodatku AR w stosunku do smarów wyjściowych. Taka ilość dodatku najskuteczniej modyfikowała ich właściwości użytkowe [L. 6]. Zmodyfikowane w ten sposób smary wyjściowe o symbolach A, B oznaczono odpowiednio jako A1, B1. Tak otrzymane smary poddano badaniom właściwości fizykochemicznych, a uzyskane wyniki porównywano następnie z wynikami dla produktów wyjściowych. Na podstawie znormalizowanych oznaczeń wyznaczono temperaturę kroplenia, penetrację, penetrację

po przedłużonym ugniataniu oraz wydzielenie oleju ze smaru dla przygotowanych kompozycji smarowych.

Pomiar temperatury kroplenia wykonano wg normy PN-84/C-04139. Zasada oznaczenia polegała na określeniu temperatury, w której z naczynia badawczego wypływa pierwsza kropla smaru podczas jego równomiernego ogrzewania. Za wynik oznaczenia przyjmowano średnią arytmetyczną wskazań dwóch termometrów: z próbki z badanym smarem oraz łaźni olejowej.

Wykonano badanie penetracji smarów wg normy PN-88/C-04133. Metoda oznaczenia polegała na pomiarze głębokości grawitacyjnego zanurzenia znormalizowanego stożka w badanym smarze, w temp. 25°C, opadającego w ciągu 5 s. Penetrację wyraża się w tzw. jednostkach penetracji (liczba niemianowana odpowiadająca 0,1 mm zagłębienia stożka w badanym smarze). Za wynik przyjmowano średnią arytmetyczną z trzech pomiarów nieróżniących się więcej niż o jedną jednostkę penetracji. W celu określenia penetracji po przedłużonym ugniataniu poddano smar ugniataniu mechanicznemu, stosując 10 000 cykli. Pomiar penetracji wykonywano niezwłocznie po procesie ugniatania. Różnica między tą penetracją a wyjściową (po 60 cyklach) jest określana jako odporność mechaniczna smaru i jest podawana w procentach [L. 8–11].

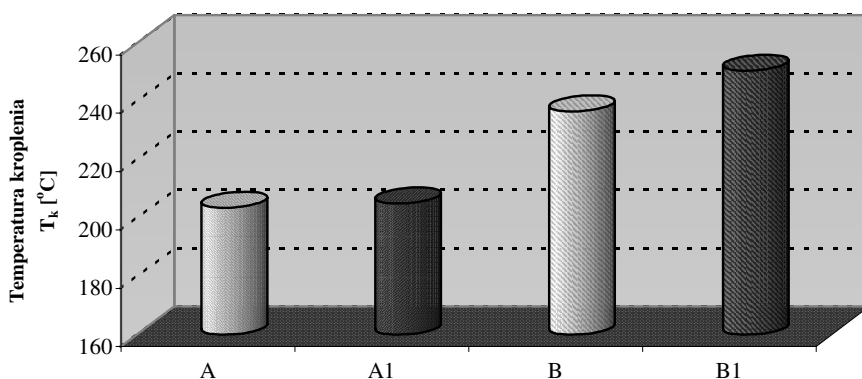
Badanie wydzielenia oleju ze smaru wykonano wg normy PN-V-04047:2002. Metoda oznaczenia polegała na określeniu w warunkach statycznych ilości oleju, który wydzielił się ze smaru, znajdującego się w stożku z siatki niklowej w temperaturze 100°C, w ciągu 30 h. Ilość wydzielonego oleju została podana jako ułamek masowy wyrażony w procentach.

WYNIKI BADAŃ FIZYKOCHEMICZNYCH SMARÓW PLASTYCZNYCH

Zestawienie wyników badania wpływu zastosowanego dodatku polimero-krzemionkowego na temperaturę kroplenia kompozycji smarowych przedstawiono na **Rys. 1**, natomiast wpływu wymuszeń mechanicznych na temperaturę kroplenia na **Rys. 2**.

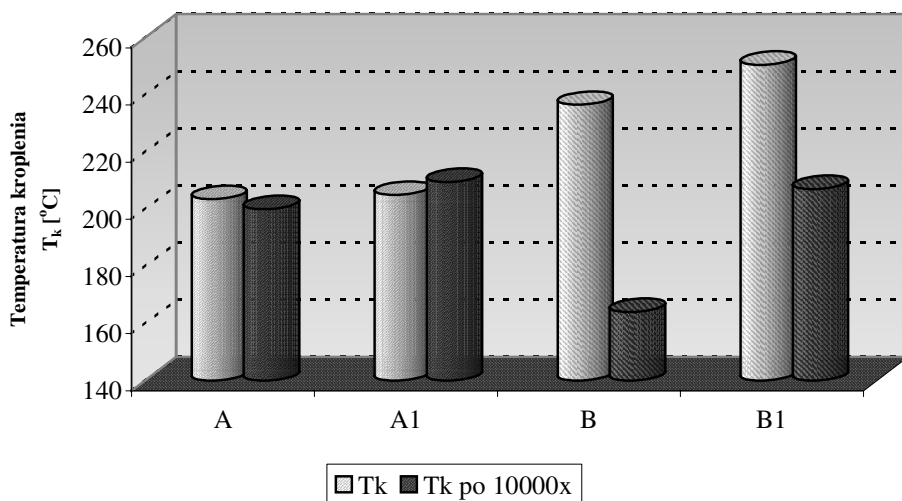
Na podstawie analizy wykonanych badań stwierdzono, że dodatek modyfikatora AR spowodował wzrost temperatury kroplenia smarów poddanych eksperymentowi w porównaniu z kompozycjami wyjściowymi, co świadczy o poprawie stabilności strukturalnej badanych środków

smarowych (**Rys. 1**). Wprowadzenie do struktury smaru plastycznego dodatku polimerowo-krzemionkowego spowodowało wzrost temperatury kroplenia o 7% dla smaru B w odniesieniu do temperatury kroplenia smarów bez dodatku AR. Natomiast dla smaru A zaobserwowano wzrost temperatury kroplenia o 2% po wprowadzeniu dodatku modyfikującego.



Rys. 1. Wpływ dodatku AR na zmianę temperatury kroplenia badanych smarów plastycznych

Fig.1. The influence of lubricating additive AR for a change dropping point of the tested greases



Rys. 2. Wpływ wymuszeń mechanicznych na zmianę temperatury kroplenia badanych smarów plastycznych

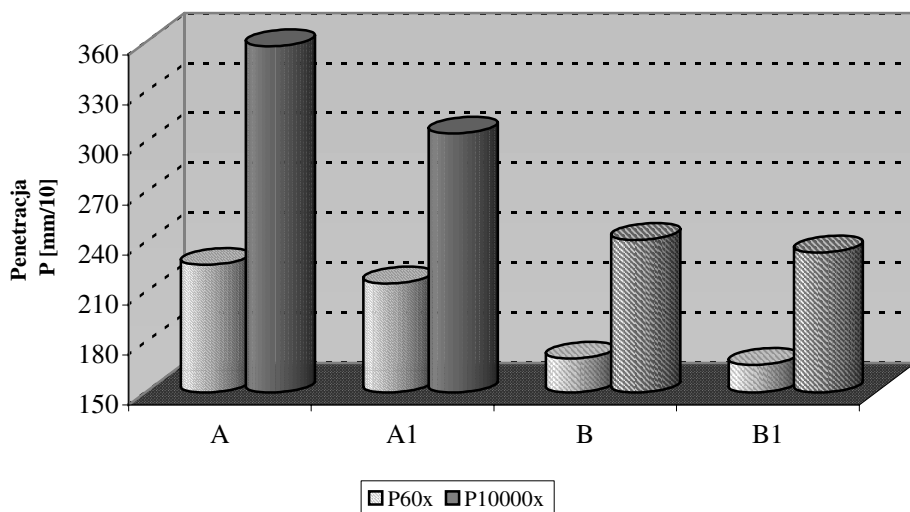
Fig. 2. The influence of mechanical force for a change dropping point of the tested greases

Badane smary plastyczne poddane oddziaływaniom mechanicznym podczas przedłużonego ugniatania zmieniają temperaturę kroplenia (**Rys. 2**). Zauważono, że temperatura kroplenia smaru sporządzonego na bazie oleju mineralnego i zagęszczacza litowego (smar A) oraz smaru B, w którym zastosowano ten sam olej bazowy, jak w przypadku smaru A, lecz inny zagęszczacz (Aerosol[®]) obniża się po procesie przedłużonego ugniatania. W przypadku smaru B mechaniczne wymuszenia spowodowały znaczne obniżenie temperatury kroplenia, co może świadczyć o niestabilnej strukturze chemicznej smaru opracowanego na bazie zagęszczacza nieorganicznego.

Kompozycje smarowe zmodyfikowane dodatkiem polimerowo-krzemionkowym i poddane procesowi przedłużonego ugniatania także zmieniają temperaturę kroplenia. Zauważono wzrost temperatury kroplenia dla kompozycji B1 w porównaniu z kompozycją wyjściową B, jak również wzrost temperatury kroplenia dla smaru A1 w porównaniu ze smarem A po przedłużonym ugniataniu. Obie kompozycje sporządzono na tym samym oleju bazowym, używając różnych zagęszczaczy (litowego – smar A i krzemionkowego – smar B). Nie zauważono poprawy omawianego parametru dla kompozycji wyjściowych po procesie ugniatania, natomiast wprowadzenie dodatku modyfikującego do struktury badanych kompozycji smarowych wykazało synergistyczne oddziaływanie z zastosowanymi zagęszczaczami. W wyniku interakcji dodatku z zagęszczaczami temperatura kroplenia w obydwu przypadkach wzrosła.

Można zatem stwierdzić, że zmiany temperatury kroplenia smarów plastycznych po procesie przedłużonego ugniataniu są uzależnione od rodzaju bazy olejowej oraz zastosowanego zagęszczacza. Zarówno zagęszczacz litowy, jak i nieorganiczny Aerosil[®] powodują podniesienie temperatury kroplenia po wymuszeniach mechanicznych. Wpływ dodatku AR na zmianę temperatury kroplenia po wymuszeniach mechanicznych daje pozytywne wyniki dla badanych kompozycji smarowych. Zarówno w przypadku smaru A, jak i B zastosowanie dodatku AR spowodowało znaczny wzrost temperatury kroplenia w porównaniu ze smarami wyjściowymi oraz po długotrwałym ugniataniu. W tym przypadku dodatk AR wpłynął na stabilność chemiczną ocenianego smaru plastycznego.

Obszar aplikacji smarów plastycznych zależy między innymi od klasy konsystencji, którą wyznaczono na podstawie pomiaru penetracji. Stanowi ona podstawę oceny właściwości reologicznych smarów plastycznych. Uzyskane rezultaty badań tego parametru zestawiono na **Rys. 3**.



Rys. 3. Wpływ dodatku smarnego oraz wymuszeń mechanicznych na penetrację badanych smarów plastycznych

Fig. 3. The influence of lubricating additive of mechanical force for penetration tested greases

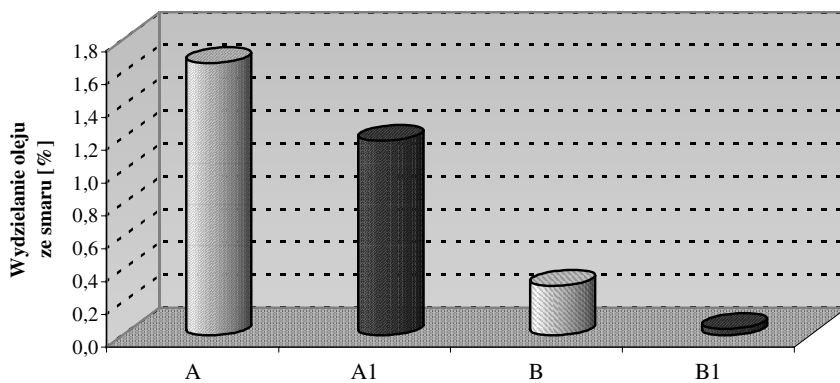
Stwierdzono, że dodatek modyfikujący AR wpływa na zmiany penetracji badanych kompozycji smarowych, gdyż w każdym przypadku nie następuje obniżenie tego parametru do wartości odpowiadającej klasie konsystencji, a tym samym nie następuje zmiana klasy konsystencji. Największą zmianę penetracji zaobserwowano dla smaru A1 (spadek penetracji o 5%) w stosunku do kompozycji A niezawierającej mieszanki modyfikującej, natomiast najmniejszą zmianę stwierdzono dla smaru B1 (spadek penetracji o 2,3%) w porównaniu ze smarem B pozbawionym dodatku AR (**Rys. 3**).

Oceniono także zmiany penetracji po przedłużonym ugniataniu. W tym przypadku największą zmianę zaobserwowano dla smaru A1 (spadek penetracji o 14,7% w porównaniu z kompozycją niezawierającą dodatku polimerowo-krzemionkowego), co jednoznacznie skutkuje zmianą klasy konsystencji. W tym przypadku dodatek AR nie wpływał pozytywnie na stabilność mechaniczną smaru plastycznego A. Natomiast najmniejszą zmianę stwierdzono dla smaru B1 (spadek penetracji o 3% w stosunku do smaru pozbawionego modyfikatora). Zmiany penetracji wskazywały na zmianę stabilności mechanicznej badanych kompozycji

smarowych. Analizując badane kompozycje smarowe, stwierdzono, że na penetrację znaczny wpływ ma rodzaj zastosowanego zagęszczacza. Korzystniejszy wpływ na penetrację po przedłużonym ugniataniu zaobserwowano w kompozycji, gdzie zastosowano zagęszczacz nieorganiczny Aerosil®.

Niewielki spadek penetracji badanych kompozycji smarowych wywołany obecnością dodatku modyfikującego oraz wymuszeniami mechanicznymi nie powoduje pogorszenia ich właściwości użytkowych. W przemyśle spożywczym znajdują zastosowanie produkty smarne o różnej konsystencji (w szerokim zakresie wartości penetracji), więc zastosowanie otrzymanych smarów plastycznych jest jak najbardziej zasadne, szczególnie że nie następuje pogorszenie ich właściwości smarnych [L. 7]. Według normy ISO 2137:2007 o pomiarze penetracji smarów plastycznych dopuszcza się zmianę penetracji po przedłużonym ugniataniu ($10^5 \times$) do 40 jednostek penetracji.

Dla wybranych kompozycji smarowych wykonano badanie wydzielania oleju ze smaru. Wpływ dodatku modyfikującego na wydzielanie oleju ze smaru przedstawiono na **Rys. 4**, a wpływ wymuszeń mechanicznych na wydzielanie oleju ze smaru na **Rys. 5**.

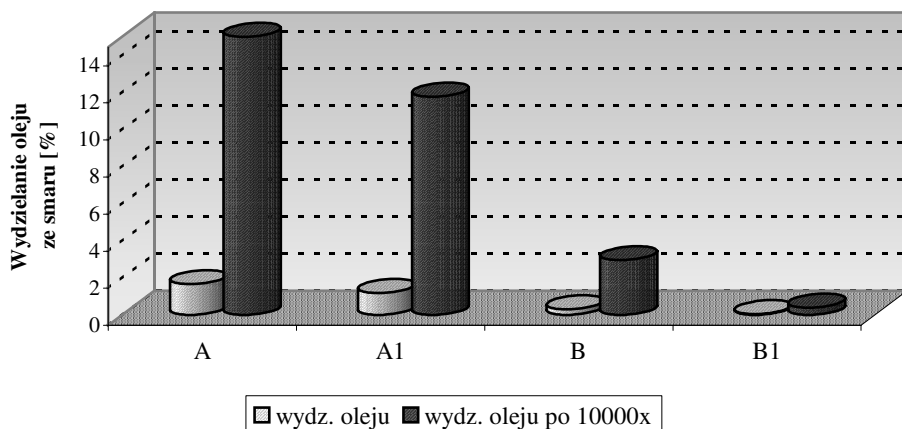


Rys. 4. Wpływ dodatku modyfikującego na zmianę parametru wydzielania oleju ze smaru dla badanych smarów plastycznych

Fig. 4. The influence of modified additive for a change of parameter emission of oil from grease for tested greases

Test wydzielania oleju ze smaru stanowi miarę trwałości układu olej bazowy–zagęszczacz i skłonności smaru do wydzielania oleju. Zaobserwowano, że najbardziej stabilną strukturę posiada smar B, zaś najmniej

stabilną smar A. Dodatek modyfikujący wprowadzony do smarów wyjściowych powoduje zwiększenie stabilności strukturalnej smarów plastycznych w każdym przypadku, co jest widoczne poprzez zmniejszenie ilości wydzielonego oleju.



Rys. 5. Wpływ wymuszeń mechanicznych na zmianę parametru wydzielania oleju ze smaru dla badanych smarów plastycznych

Fig. 5. The influence of mechanical force for a change of parameter emission of oil from grease for tested greases

Badane smary poddano mechanicznej obróbce poprzez długotrwałe ugniatanie, a następnie określono ilość wydzielonego z nich oleju. Należy zaznaczyć, że norma PN-72/C-96134 na wydzielanie oleju ze smarów łożyskowych ŁT precyzuje ilość wydzielonego oleju ze smarów plastycznych bez utraty przez nie zdolności smarnych. Ilość oleju, jaka może się wydzielić ze smaru nie powinna przekraczać 10%. Najkorzystniejsze właściwości ma smar B, w którym ilość wydzielonego w tych warunkach oleju jest dużo mniejsza niż zakładane w normie 10%. Zauważono, że zastosowanie zagęszczacza nieorganicznego wpływa bardzo korzystnie na ilość wydzielonego oleju ze smaru. Zarówno przed ugniataniem, jak i po przedłużonym ugniataniu ilość wydzielonego oleju jest stosunkowo niewielka (nie przekracza 3%), natomiast wprowadzenie dodatku modyfikującego AR zdecydowanie obniża wartość omawianego parametru. Kompozycja wytworzona na oleju mineralnym i zagęszczona mydłem litowym wydziela niewielką ilość oleju przed wymuszeniami mechanicznymi, a dodatek AR jeszcze obniża wartość tego parametru. Smar A (za-

równy wyjściowy, jak i zmodyfikowany dodatkiem AR) po wymuszeniach mechanicznych wydziela zbyt dużo oleju, co może niekorzystnie wpłynąć na efektywność smarowania, a nawet prowadzić do przedwczesnej utraty zdolności smarnych. Wprowadzenie do struktury badanych smarów dodatku polimerowo-krzemionkowego zmniejsza dość znacznie ilość wydzielonego ze smaru oleju w każdym przypadku.

Aby nie pogarszać swoich właściwości smarnych, każdy smar powinien wydzielać niewielką ilość oleju, która zapewnia między smarowanymi powierzchniami istnienie filmu o odpowiedniej grubości.

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że właściwości fizykochemiczne badanych kompozycji smarowych po wprowadzeniu do nich dodatku AR oraz w wyniku wymuszeń mechanicznych uległy istotnej zmianie.

Zastosowany modyfikator jest w większości przypadków skutecznym dodatkiem poprawiającym właściwości fizykochemiczne badanych smarów plastycznych. Jego udział w strukturze smaru zapewnia wzrost temperatury kroplenia, która decyduje o granicy stosowalności wytworzonego produktu oraz spadek wydzielania oleju ze smaru, który odpowiada za skuteczność smarowania badanych środków smarowych. Wprowadzenie dodatku polimerowo-krzemionkowego do badanych kompozycji smarowych spowodowało obniżenie penetracji w każdym przypadku, co jest zjawiskiem niekorzystnym, jeśli powoduje zmianę klasy konsystencji. W znacznej większości przypadków smary plastyczne zarówno przed, jak i po wymuszeniach mechanicznych nie zmieniały klasy konsystencji.

Przeprowadzone badania wykazały decydujący wpływ rodzaju zastosowanego zagęszczacza na oddziaływanie z dodatkiem modyfikującym. Zagęszczacz mydlany powoduje niewielki wzrost temperatury kroplenia oraz niewielki spadek penetracji i wydzielania oleju ze smaru przed i po wymuszeniach mechanicznych w porównaniu z zagęszczaczem nieorganicznym. Natomiast zastosowanie krzemionki amorficznej w postaci Aerosilu[®], jako zagęszczacza smarów plastycznych, poprawia w sposób znaczący temperaturę kroplenia smarów plastycznych przed i po procesie ugniatania. Również ilość wydzielonego oleju obniża się (blisko 10-krotnie) po zastosowaniu zagęszczacza krzemionkowego zarówno przed

ugniataniem, jak i po ugniataaniu. Natomiast wartość penetracji nie rośnie tak szybko, jak przy zastosowaniu zagęszczacza mydlanego.

Praca finansowana ze środków Ministra Nauki, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego PW-004 pn. Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008.

LITERATURA

1. Czarny L., Smary plastyczne, WNT, Warszawa 2004, s. 32–52.
2. HACCP, a środki smarne dla przemysłu spożywczego, Przemysł Spożywczy 1/2004, s. 14–19.
3. Dolata W., Domański G., Środki smarne dla przemysłu spożywczego, Gospodarka Mięsna, 10/2008, s. 23–29.
4. Sarnecki A., Obrywalina A., Oleje i smary. Otrzymywanie i zastosowanie, KaBe, Krosno 2006, s. 11–41.
5. Janecki J., Drabik J., Pawelec E., Bajer J., Badanie wpływu nietoksycznych dodatków na charakterystyki tribologiczne smarów plastycznych, Problemy Eksploatacji 4/1998, s. 159–171.
6. Program Wieloletni PW-004 pn. Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008.
7. Kozdrach R., Drabik J., Pawelec E., Molenda J., Wpływ dodatku modyfikującego AR na właściwości tribologiczne ekologicznych smarów plastycznych, Tribologia 1/2010.
8. Bajer J., Janecki J., Syntetyczne smary plastyczne do różnych zastosowań, Problemy Eksploatacji, 2/2004, s. 199–206.
9. Bajer J., Wpływ wymuszeń mechanicznych i wody na charakterystyki tribologiczne smaru plastycznego, Tribologia 6/2007, s. 63–73.
10. Molenda J., Grądkowski M., Urbański A., Urządzenie do oceny konsystencji plastycznych środków smarowych, Problemy Eksploatacji 2/2001, s. 155–165.
11. Molenda J., Samborski T., Wojutyński J., Penetrometry do badania właściwości reologicznych smarów plastycznych, Problemy Eksploatacji 3/2003, s. 111–125.

Recenzent:
Stanisław LABER

Summary

This article presents the investigation results of the influence of developed additive AR (silica and polymer) on the physicochemical properties of selected lubricated compositions made on mineral basis with lithium thickener and non-organic thickener Aerosil®.

The investigation physicochemical properties were carried out for lubricants not containing the modified additive and compared them with the results obtained for lubricating greases modified with the additive mentioned above. It has been appointed penetration, penetration on extended kneading, dropping point and emission of oil from grease.

Based on the results of the investigation of physicochemical properties, we concluded that modified additive of silica and polymer influences on increase of dropping point lubricating greases and on reduction emission of oil from grease. However, the value of penetration of research lubricating greases to reduce on introduces to theirs structure above mentioned additive both before kneading and on extended kneading.

The decrease of penetration of investigation plastic greases induced of presence modified additive non disqualified there on practical application, because grocer industry expect used to lubricating greases on range of penetration for correspond to 2-3 class of consistency.