

**Jolanta DRABIK\***

## **BADANIE STABILNOŚCI WŁAŚCIWOŚCI INHIBITOWANYCH KOMPOZYCJI OLEJOWYCH PO TESTACH PRZYSPIESZONEGO UTLENIANIA**

### **STUDY ON STABILITY OF THE PROPERTIES OF STABILISED OIL COMPOSITIONS AFTER TESTS OF THE ACCELERATED OXYGENATION**

#### **Słowa kluczowe:**

stabilizowane kompozycje olejowe, olej rzepakowy, testy przyspieszonego utleniania, właściwości smarne, odporność oksydacyjna

#### **Key words:**

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

#### **Streszczenie**

W opracowaniu przedstawiono ocenę stabilności właściwości smarnych i odporności oksydacyjnej inhibitowanych kompozycji olejowych poddanych procesowi przyspieszonego utleniania. Zbadano wpływ tego proce-

---

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

su na zmianę ocenianych właściwości oraz skuteczność działania zastosowanych inhibitorów utleniania. Stwierdzono korzystny wpływ zastosowanych inhibitorów na stabilność właściwości badanych kompozycji olejowych po testach przyspieszonego utleniania.

## **WPROWADZENIE**

Zasadniczy problem stosowania środków smarowych wytworzonych na odnawialnych surowcach naturalnych stanowi ich trwałość podczas eksploatacji, a w szczególności odporność na działanie czynników utleniających sprzyjających obniżeniu właściwości funkcjonalnych, co w konsekwencji nieuchronnie prowadzi do eliminacji tych środków z dalszego użytkowania [L. 1, 2, 4, 5]. Uzyskanie roślinnych baz olejowych przeznaczonych do zastosowań technicznych w związku z niższą ich odpornością na utlenianie niż oleje mineralne czy syntetyczne wymaga użycia dodatków uszlachetniających korzystnie wpływających na trwałość użytkową. Oleje roślinne wymagają wzmocnienia odporności na proces utleniania i w związku z tym należy odpowiednio je modyfikować, między innymi przez dobór przeciwutleniaczy o wysokiej skuteczności działania.

Realizując prace badawcze nad wykorzystaniem inhibitowanych olejów roślinnych jako faza dyspersyjna smarów plastycznych, dokonano oceny trwałości inhibitowanych kompozycji olejowych poddanych procesowi termooksydacji w warunkach testu przyspieszonego utleniania. Na podstawie wskaźników analitycznych i parametrów analizy termicznej oraz charakterystyk tribologicznych monitorowano zmiany jakościowe zachodzące w badanych kompozycjach olejowych pod wpływem kontrolowanego procesu utleniania [L. 3, 4, 6, 8].

## **METODYKA BADAŃ**

Badania eksperymentalne dotyczyły oceny wpływu kontrolowanego procesu termooksydacji na kinetykę zmian ocenianych parametrów stabilizowanego i niestabilizowanego oleju rzepakowego. Przedmiotem badań były próbki oleju rzepakowego z dodatkiem oleju z bielma ostropestu plamistego (OC) oraz przeciwutleniaczem fenolowym (ETH) i wielofunkcyjnym dodatkiem (BCH) zawierającym w składzie oprócz przeciwutleniaczy, inhibitory korozji oraz dodatki EP/AW. W celu oceny skuteczności działania zastosowanych przeciwutleniaczy badane kompozycje olejowe utleniano w łaźni oksydacyjnej firmy Stanhope-Seta w ściśle

określonych warunkach w temperaturze 70°C przez 96 godzin i przy przepływie powietrza z szybkością 15 l/h. Próbki do badań pobierano co 24 godziny w celu oceny wpływu ilości zastosowanego inhibitora na zmianę analizowanych właściwości oleju. Efektywność działania zastosowanych inhibitorów w środowisku oleju bazowego oceniono na podstawie zmiany liczby kwasowej, liczby nadtlenkowej, jak również odporności oksydacyjnej w zależności od czasu przyspieszonego utleniania. Do oceny odporności oksydacyjnej badanych olejów po procesie przyspieszonego utleniania zastosowano różnicową kalorymetrię skaningową DSC prowadząc pomiary w warunkach dynamicznych przy liniowym wzroście temperatury. Na podstawie uzyskanych termogramów wyznaczono temperaturę początku utleniania oraz oceniono wpływ rodzaju zastosowanych dodatków na odporność oksydacyjną.

Po zakończeniu testu przyspieszonego utleniania wyznaczono właściwości smarne przygotowanych kompozycji olejowych zgodnie z normą PN-76/C-04147 określając obciążenie zespawania ( $P_z$ ) oraz wielkość granicznego obciążenia zużycia ( $G_{oz}$ ). Właściwości smarne olejów w warunkach zacierania badano zgodnie z metodyką [L. 7], wyznaczając obciążenie zacierające  $P_t$  oraz obliczono graniczny nacisk zatarcia  $p_{oz}$  określający skuteczność działania środka smarowego w warunkach ekstremalnych wymuszeń.

## WYNIKI BADAŃ

Kinetykę procesu utleniania oleju rzepakowego A oraz kompozycji olejowych przedstawiono na wykresach obrazujących zmiany liczby nadtlenkowej LOO (**Rys. 1**) oraz liczby kwasowej  $L_k$  (**Rys. 3**) w czasie utleniania. Ocenę trwałości badanych kompozycji olejowych po testach przyspieszonego utleniania oparto o zmianę liczby nadtlenkowej (**Rys. 2**) oraz przyrost wartości liczby kwasowej w wyniku termooksydacji (**Rys. 4**). Przyjęto jako wartość kryterialną świadczącą o istotnych zmianach w strukturze badanego oleju zmianę liczby nadtlenkowej podczas procesu utleniania do wartości 100  $mqO_2/g$ . Warunki pomiarów dla wszystkich kompozycji olejowych były jednakowe, co umożliwiło porównanie wyznaczonych charakterystycznych wielkości.

Analizując przebieg zmian liczb nadtlenkowych kompozycji olejowych zawierających dodatek oleju z ostropestu plamistego OC (A-OC-1, A-OC-2) stwierdzono, że kompozycja zawierająca 2% dodatku OC w początkowym okresie procesu utleniania przez 72 godziny wykazuje

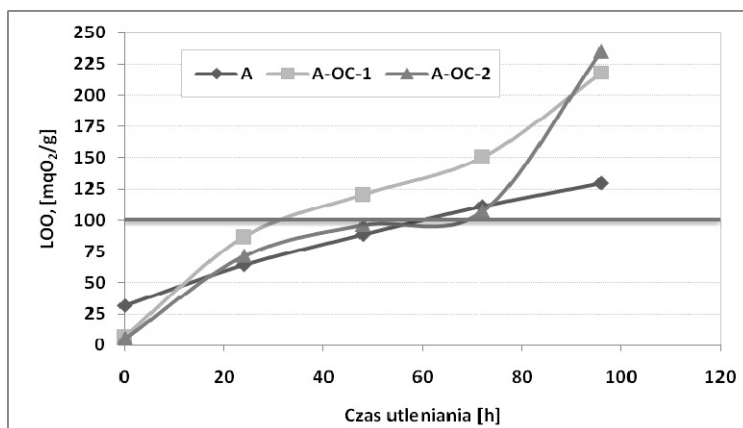
porównywalny z olejem rzepakowym efekt utrzymania stabilności. W tym przypadku zaobserwowano pozytywny efekt działania oleju OC, ponieważ wyjściowy olej z bielma ostropestu plamistego charakteryzuje się znaczną wartością liczby nadtlenkowej ( $LOO = 165 \text{ mqO}_2/\text{g}$ ) i kwasowej ( $L_k = 95 \text{ mgKOH/g}$ ) w porównaniu z olejem rzepakowym ( $LOO = 32 \text{ mqO}_2/\text{g}$ ,  $L_k = 0,2 \text{ mgKOH/g}$ ). Niemniej jednak dodatek oleju z ostropestu do oleju rzepakowego wpływa pozytywnie na obniżenie liczby nadtlenkowej kompozycji zawierającej nawet niewielką ilość OC [L. 5]. Tempo zmian liczby nadtlenkowej kompozycji zawierającej olej z bielma ostropestu plamistego OC w początkowym okresie utleniania jest porównywalne do zmian zachodzących w niestabilizowanym oleju rzepakowym. Dopiero po 72 godzinach trwania testu przyspieszonego utleniania zaobserwowano, że proces zmian jakościowych zachodzi intensywnie w kompozycjach olejowych z dodatkiem OC, co odzwierciedla zmiana liczby nadtlenkowej w czasie utleniania (**Rys. 1a**).

Przebieg krzywych utleniania kompozycji olejowych inhibitowanych BCH i ETH był zbliżony w przypadku wszystkich analizowanych próbek (**Rys. 1b**). Jednak tempo zmian oksydacyjnych było zróżnicowane, najwolniejsze w inhibitowanym oleju zawierającym 5% dodatku BCH. Porównując tempo zmian liczby nadtlenkowej inhibitowanego preparatem BCH i ETH oleju rzepakowego stwierdzono wysoką skuteczność hamowania szybkości procesu utleniania oleju w całym zakresie stosowanych stężeń. Kinetyka zmian liczby nadtlenkowej stabilizowanego i niestabilizowanego oleju rzepakowego wykazała, że proces utleniania najszybciej zachodził w oleju rzepakowym A oraz w kompozycjach z dodatkiem oleju z bielma ostropestu plamistego.

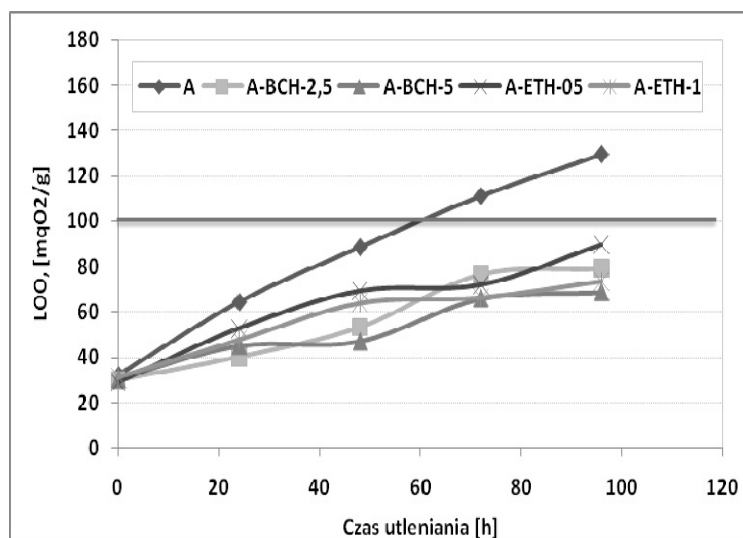
Uzyskane wartości liczby nadtlenkowej LOO po procesie utleniania oleju rzepakowego inhibitowanego zarówno dodatkiem ETH, jak i BCH w zakresie przebadanych stężeń świadczyły o ich wysokiej skuteczności w warunkach prowadzonego testu termooksydacji. Proces zmiany jakości oleju stabilizowanego tymi dodatkami przebiega w sposób zdecydowanie wolniejszy niż oleju niestabilizowanego A (**Rys. 2**), co skutkowało poprawą ich stabilności wyrażoną wartością liczby nadtlenkowej.

Wpływ rodzaju inhibitorów przy różnych ich stężeniach na zmianę liczb kwasowych przedstawiają krzywe kinetyczne procesu utleniania (**Rys. 3**). Istotną poprawę stabilności oksydacyjnej uzyskuje się przy wprowadzeniu dodatku BCH w ilości 5% oraz dodatku ETH w ilości 1% wagowych do oleju rzepakowego.

a)



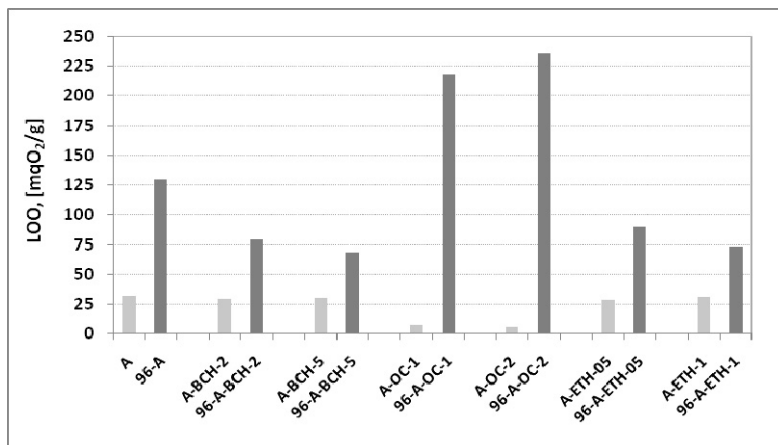
b)



**Rys. 1. Kinetyka utleniania oleju rzepakowego A i kompozycji olejowych inhibowanych a) dodatkiem OC b) BCH, ETH na podstawie zmiany liczby nad-tlenkowej LOO**

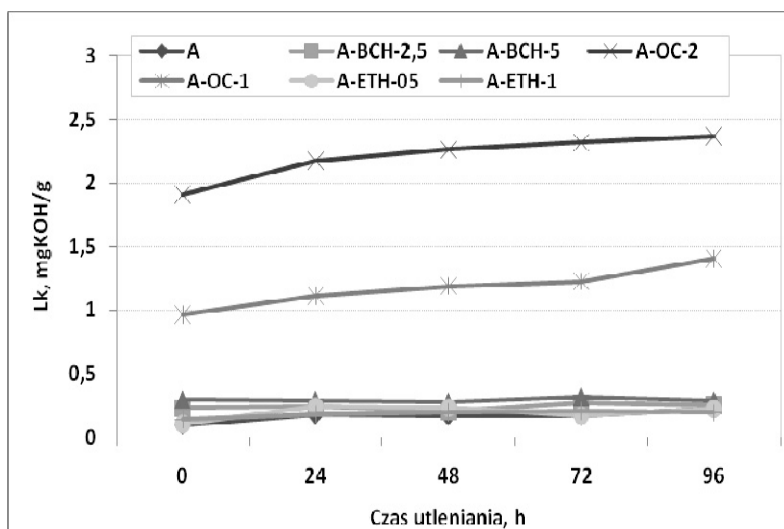
Fig. 1. Kinetics of oxidation rape oil A and composite oils with additive a) OC b) BCH, ETH in the presence of peroxide value PV

Preparat z oleju OC wprowadzony do oleju rzepakowego znacznie podwyższa liczbę kwasową oleju rzepakowego, stąd próbki A-OC charakteryzują się w zależności od stężenia OC wyższymi wartościami wyjściowymi liczby kwasowej nawet o rząd wielkości od oleju rzepakowego.



Rys. 2. Zmiana liczby nadtlenkowej w wyniku utleniania oleju rzepakowego A i kompozycji olejowych

Fig. 2. Changes of peroxide value (PV) rape oil A and composite oils with additive a) OC b) BCH, ETH in oxidizing test

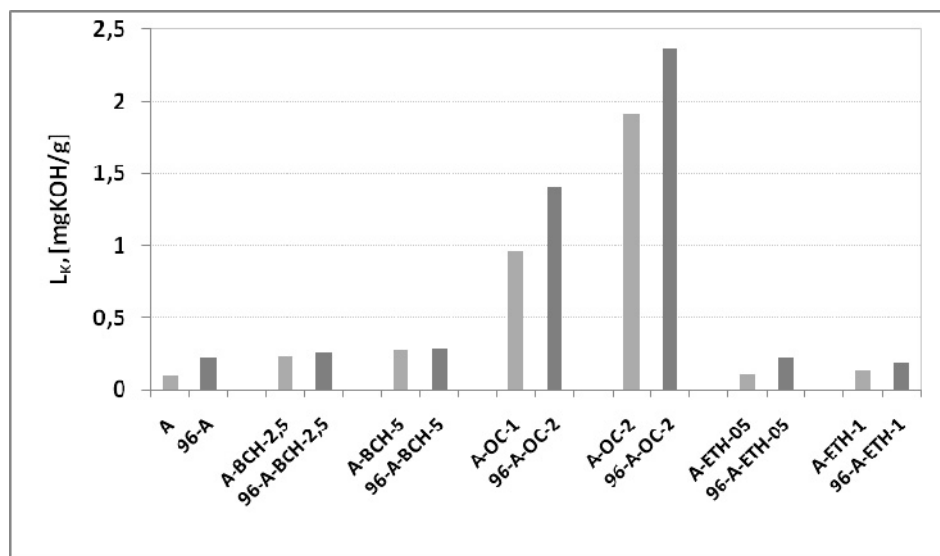


Rys. 3. Kinetyka procesu utleniania oleju rzepakowego A i kompozycji olejowych inhibitowanych dodatkiem OC, BCH, ETH na podstawie zmiany liczby kwasowej ( $L_k$ )

Fig. 3. Changes of acid value (AV) rape oil A and composite oils with additive a) OC b) BCH, ETH in oxidizing test

Porównując przebieg krzywych utleniania kompozycji olejowych inhibitowanych olejem CO zaobserwowano jednakowe tempo zmian liczby kwasowej jednak na poziomie wyższym. Ostatecznie kinetyka zmian liczby kwasowej podczas testu przyspieszonego utleniania wykazała, że istotna zmiana ocenianego parametru w kompozycjach oleju rzepakowego z olejem z ostropestu plamistego nastąpiła dopiero po 72 godzinach trwania testu. Zaobserwowano, że przyrost liczby kwasowej po teście przyspieszonego utleniania jest niższy niż dla oleju rzepakowego A (**Rys. 4**).

Porównawczą ocenę efektywności działania badanych inhibitorów na odporność na utlenianie oleju rzepakowego ułatwia zestawienie przyrostu liczb kwasowych w wyniku utleniania po zakończeniu testu przyspieszonego utleniania trwającego przez 96 godzin (**Rys. 4**). Największą zmianę liczby kwasowej zaobserwowano w oleju rzepakowym A, w którym wartość liczby kwasowej została podwojona. Najniższy przyrost liczby kwasowej po procesie przyspieszonego utleniania zaobserwowano w kompozycjach olejowych zawierających wielofunkcyjny dodatek BCH (A-BCH-5) oraz przeciwutleniacz ETH w największym zastosowanym stężeniu w oleju rzepakowym (A-ETH-1).

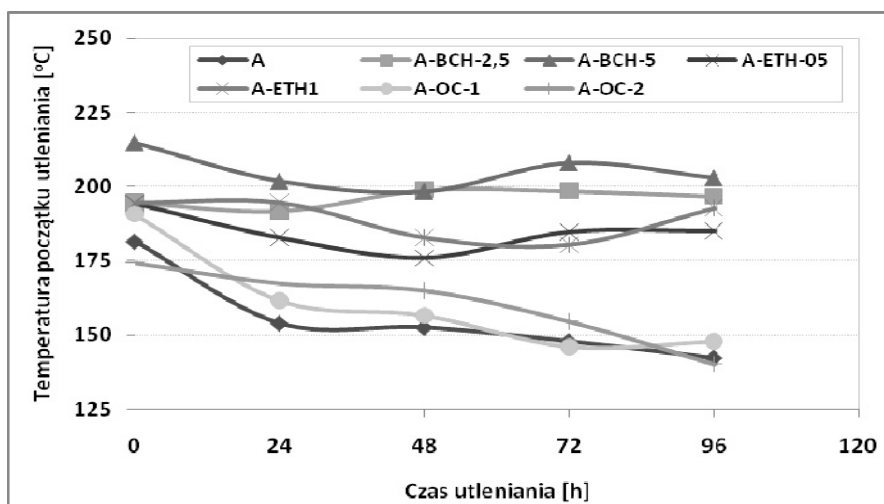


**Rys. 4. Zmiana liczby kwasowej  $L_k$  w wyniku utleniania oleju rzepakowego A i kompozycji olejowych przez 96 godzin**

Fig. 4. Changes in the acid value (AV) rape oil A and composite oils according to the oxidizing test

Następnie wyznaczono zmianę odporności oksydacyjnej badanych kompozycji olejowych z wykorzystaniem różnicowej analizy skaningowej DSC. Na podstawie otrzymanych krzywych DSC wszystkich przygotowanych kompozycji olejowych ze zróżnicowaną ilością dodatku wyznaczono temperaturę i odpowiadający jej czas początku utleniania po testach przyspieszonego utleniania. W warunkach przeprowadzonych eksperymentów metodą DSC wyznaczone parametry są charakterystyczne dla badanych kompozycji olejowych, co umożliwia na ich podstawie wyznaczenie odporności oleju na utlenianie.

Zmianę odporności oksydacyjnej wyznaczono jako zależność temperatury początku utleniania od czasu utleniania, wyznaczając krzywe utleniania oleju rzepakowego stabilizowanego BCH, ETH oraz olejem z ostropestu plamistego OC (**Rys. 5**). Otrzymane krzywe utleniania przedstawiają dynamikę zmian odporności na utlenianie kompozycji oleju rzepakowego i świadczą o efektywności działania zastosowanych inhibitorów na stabilizację zbadanej odporności oksydacyjnej.



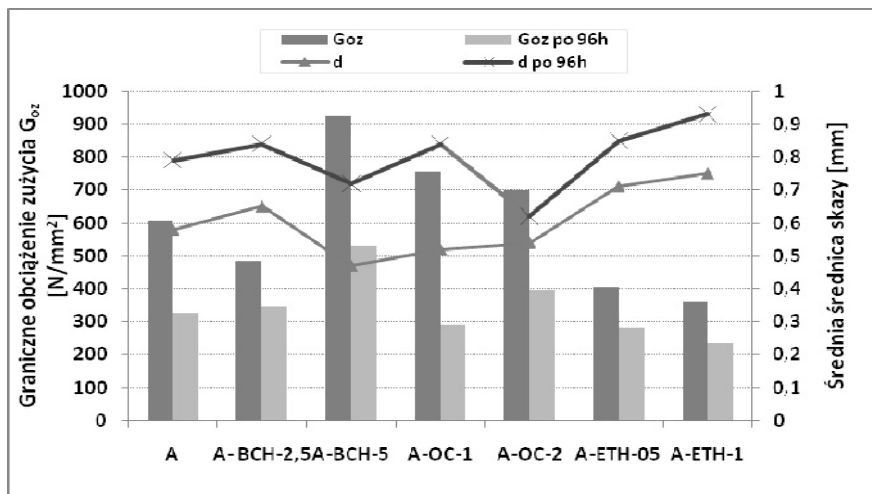
Rys. 5. Wpływ testu przyspieszonego utleniania na odporność na utlenianie kompozycji olejowych wyznaczoną metodą DSC

Fig. 5. Influence of the used oils type of oxidation stability composite oils according to DSC



Stwierdzono, że odporność na proces utleniania oleju wyjściowego jest niższa niż wyznaczona dla oleju z dodatkami. Zarówno dodatek OC uzyskany z naturalnych składników odpadowych bielma ostropestu plamistego, jak i dodatki handlowe mają korzystny wpływ na hamowanie procesu utleniania oleju rzepakowego, co potwierdzono wyznaczając zmianę temperatury początku utleniania obserwowanej po procesie przyspieszonego utleniania.

Po zakończeniu testu przyspieszonego utleniania w celu zbadania jego wpływu na zmianę właściwości smarnych badanych olejów przeprowadzono testy tribologiczne, których wyniki przedstawiono na wykresach (Rys. 6, 7).



Rys. 6. Charakterystyki smarnej kompozycji oleju rzepakowego A przed i po testach przyspieszonego utleniania – graniczne obciążenie zużycia  $G_{oz/40}$  oraz średnia średnica ślady zużycia kulki –  $d$  [mm],

Fig. 6. Tribological characteristics of the modified rapeseed oil before and after oxidation test a) limiting load of wear  $G_{oz}$ , and wear scar diameter of the ball –  $d$

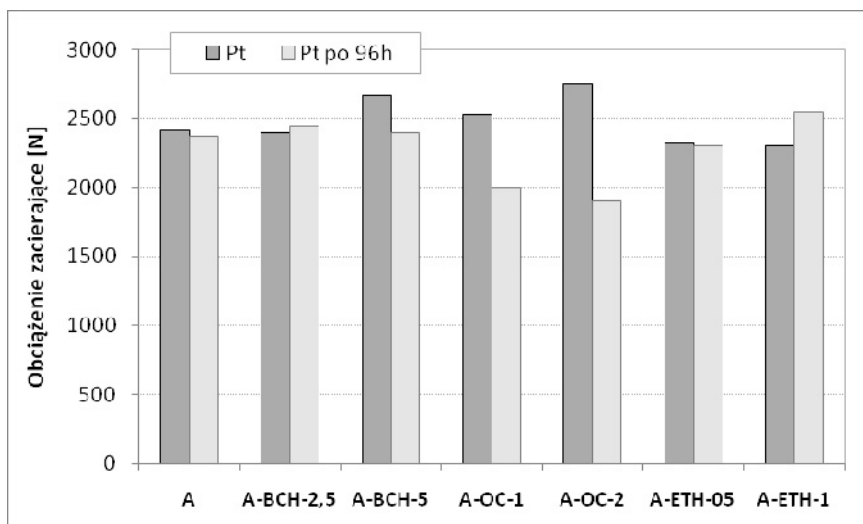
Po testach przyspieszonego utleniania kompozycji olejowych zaobserwowano wzrost średnicy zużycia śladów zużycia, co bezpośrednio wpłynęło na zmianę obciążenia zużycia  $G_{oz}$ . W przypadku niestabilizowanego oleju rzepakowego A po procesie kontrolowanego utleniania

nastąpiło obniżenie o 46% wartości granicznego obciążenia zużycia. Natomiast największą odpornością przeciwzużyciową charakteryzuje się kompozycja olejowa zawierająca w swoim składzie 5% dodatku BCH (A-BCH-5) oraz 1% oleju z ostropestu plamistego OC (A-OC-1). Ponadto kompozycja olejowa A-BCH-5 wykazuje najwyższy wzrost redukcji śladu zużycia węzła tarcia. Stwierdzono istotny wpływ kontrolowanego procesu utleniania na zmianę odporności przeciwzużyciowej ocenianych kompozycji olejowych wyznaczonej na podstawie godzinowego testu zużyciowego. Uzyskane wyniki granicznego obciążenia zużycia wykazały, że skuteczność smarowania wszystkich ocenianych kompozycji została obniżona po testach przyspieszonego utleniania.

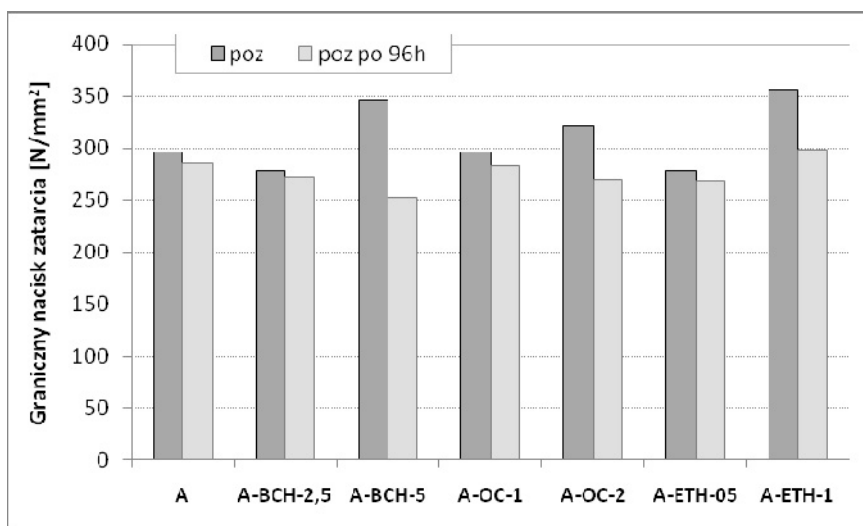
Porównania stabilności właściwości przeciwzatarciowych kompozycji olejowych poddanych procesowi przyspieszonego utleniania dokonano na podstawie zmiany wartości obciążenia zacierającego  $P_t$  (**Rys. 7a**). Natomiast stabilność odporności warstwy wierzchniej na zacieranie wyznaczono na podstawie zmiany wartości granicznego nacisku zatarcia  $p_{oz}$  (**Rys. 7b**). Analizując właściwości smarne kompozycji olejowych w warunkach zacierania zarówno przed, jak i po testach przyspieszonego utleniania, stwierdzono najlepszą stabilność właściwości przeciwzatarciowych kompozycji inhibitowanej dodatkiem ETH (A-ETH-1) jak również olejem z ostropestu plamistego OC (A-OC-1). Porównując właściwości smarne w warunkach zacierania badanych kompozycji olejowych stwierdzono, że oleje o zbliżonych wartościach obciążenia zacierającego  $P_t$  charakteryzują się zróżnicowaną odpornością warstwy wierzchniej na zacieranie  $p_{oz}$  (**Rys. 7**).

Po testach przyspieszonego utleniania najkorzystniejszymi właściwościami smarnymi w warunkach smarowania granicznego charakteryzuje się kompozycja zawierająca 5% BCH dodatku (A-BCH-5) oraz 2% oleju z bielma ostropestu plamistego (A-OC-1), natomiast w warunkach zacierania kompozycje te nie zapewniają najwyższej odporności warstwy wierzchniej na zacieranie. W tych warunkach kompozycja olejowa zawierająca 1% ETH wykazuje najkorzystniejszą nośność filmu smarowego jak również odporność warstwy wierzchniej na zacieranie.

a)



b)



Rys. 7. Charakterystyki smarne kompozycji oleju rzepakowego A przed i po testach przyspieszonego utleniania: a) obciążenie zacierające –  $P_t$ , b) graniczny nacisk zatarcia –  $p_{oz}$

Fig. 7. Tribological characteristics of the modified rapeseed oil before and after oxidation test a) scuffing load  $P_t$ , b) limiting pressure of seizure  $p_{oz}$

## PODSUMOWANIE

Stężenie i rodzaj inhibitora warunkuje uzyskanie odpowiedniej odporności na utlenianie oleju bazowego. W przypadku BTH i ETH w zakresie najwyższych stężeń inhibitora w oleju rzepakowym obserwowano najlepsze efekty poprawy stabilności. Natomiast olej OC uzyskany z bielma ostropestu plamistego wykazywał niższą skuteczność w kompozycjach olejowych zawierających dodatek OC w warunkach testu przyspieszonego utleniania niż kompozycje zawierające handlowe dodatki BCH i ETH. Intensywność zmian zachodzących w kompozycjach zawierających OC analizowane na podstawie wyznaczonych wskaźników analitycznych można wyjaśniać zawartością nienasyconych kwasów (74%–82%) i niewielką zawartością aktywnego inhibitora utleniania – syliaryny (0,6%–1,4%) w preparacie OC uzyskanym z bielma ostropestu plamistego. Prawdopodobnie zawartość kwasów nienasyconych spowodowała, że kompozycje olejowe zawierające OC narażone były bardziej na proces utleniania. W związku z tym wyznaczono kierunek dalszych eksperymentów dotyczący sprawdzenia skuteczności działania syliaryny wyekstrahowanej z oleju z bielma ostropestu plamistego [L. 9].

Testy tribologiczne wykazały, że najlepszymi właściwościami smarnymi w warunkach smarowania granicznego po procesie przyspieszonego utleniania charakteryzuje się stabilizowany olej rzepakowy dodatkiem wielofunkcyjnym BCH zawierającym w składzie oprócz przeciwutleniaczy inhibitory korozji oraz dodatki EP/AW oraz kompozycje z dodatkiem oleju z bielma ostropestu plamistego (A-OC-2). Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że zastosowane dodatki korzystnie wpływają na stabilizowanie właściwości smarnych oleju rzepakowego poddanego procesowi przyspieszonego utleniania. Jednak ich skuteczność działania zależy od rodzaju i ilości dodatku w kompozycjach olejowych i ma bezpośredni związek ze stabilnością właściwości fizykochemicznych i smarnych.

## LITERATURA

1. Szałajko U., Fiszer S.: Stabilność oksydacyjna mineralnych, syntetycznych i roślinnych olejów smarowych. *Nafta-Gaz*, nr 9/1998.
2. Wroniak M., Łukasik D., Maszewska M.: Porównanie stabilności oksydacyjnej wybranych olejów tłoczonych na zimno z olejami rafinowanymi. *Zywność. Nauka, Technologia, Jakość*, 2006, 1 (46), s. 214–221.

3. Drabik J., Pawelec E., Szczucińska A.: Ocena zmian właściwości użytkowych stabilizowanego oleju roślinnego. Tribologia nr 2/2008, s. 153–165.
4. Jiusheng L., Yanyan Z., Tianhui R., Weimin L., Xingguo F.: Tribological evaluation of S-(1H-benzotriazole-1-yl) methyl N,N-dialkildithiocarbamates as additives in rapeseed oil. WEAR 253 (2002) pp. 720–724.
5. Drabik J.: Ocena skuteczności działania inhibitorów utleniania na podstawie analizy spektrofotometrycznej. Rozdział w monografii pt.: Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości. Wydawnictwo UMCS Lublin, 2010, s. 366–371.
6. Kieke M., Klein R.: Earth friendly vegetable oil based greases thickened with organophilic clay. NLGI Spokesman, Vol. 67, no. 9, 2003.
7. Szczerek M., Tuszyński W.: Badania tribologiczne. Zacieranie. Monografia. Biblioteka Problemów Eksploatacji, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2000.
8. Drabik J. i zespół: Zwiększenie trwałości oksydacyjnej kompozycji olejowych i smarnych inhibitowanych naturalnymi antyoksydantami. Sprawozdanie z projektu badawczego grantu nr N205 011 32/0443, Radom 2009.

**Recenzent:**  
**Andrzej KULCZYCKI**

## Summary

**The opinion of the stability of properties of oil compositions after the process of accelerated oxygenation was introduced in the study. The object of investigations was rapeseed oil and oil compositions with the addition of oil from *Sylibum marianum* (L.) OC and with the addition ETH and BCH. The comparison of properties of studied additions was executed before and after the test of accelerated oxygenation. The influence of this process was examined concerning the change of estimated proprieties and the effectiveness of the working of the applied inhibitors of the oxygenation.**

**A differential scanning calorimeter (DSC) was applied to the opinion of the stability of the estimated properties of the oil compositions. The characteristic parameters were read from DSC exotherm and then used to assess the oils oxidative stabilities. Several oils have been tested using the Four-Ball Testing Machine and its modified version. The properties of the studied oil compositions were**

**estimated to the standard PN-76 /C-04147 and were estimated on the value of scuffing load ( $P_t$ ) and limiting pressure of seizure ( $p_{oz}$ ).**

**The profitable influence of applied inhibitors was affirmed on the stability of properties of the studied oil compositions after the tests of accelerated oxygenation.**