

Agnieszka Skibińska, Magdalena Żóty

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Badanie stabilności termooksydacyjnej smarów plastycznych. Część 3 – Kompleksowe smary litowe

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych odporności na utlenianie kompleksowych smarów litowych, wytworzonych na olejach bazowych, zaklasyfikowanych do trzech różnych grup według API, z zastosowaniem dodatków przeciwutleniających o różnej strukturze chemicznej. Badanie odporności na utlenianie prowadzono według klasycznej metody PN-C-04143, przeznaczonej do smarów plastycznych, oraz przy użyciu zmodyfikowanej metody PetroOXY.

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

Determination of thermal-oxidation stability of lubricating greases.

Part 3 – Lithium-complex greases

The article presents the results of laboratory tests of oxidation stability of lithium-complex greases, manufactured on base oils, classified into three different groups according to API, with the use of antioxidant additives with different chemical structure. The oxidation stability test was carried out according to the classic PN-C-04143 method, intended for lubricating greases, and using the modified PetroOXY method.

Key words: greases, antioxidants, oxidation stability.

Wstęp

Podczas eksploatacji środki smarowe, spełniając w układzie smarowania swoje podstawowe funkcje, narażony jest przede wszystkim na działanie wysokiej temperatury. Jedną z metod zapobiegania procesowi utleniania zarówno olejów bazowych, jak i środków smarowych jest dobór odpowiednich dodatków uszlachetniających. Stabilność termooksydacyjna smarów plastycznych może być modyfikowana poprzez wprowadzenie odpowiednich przeciwutleniaczy, których dobór zależy od rodzaju zagęszczacza smaru plastycznego oraz temperatury pracy smaru [8, 9].

Zadaniem inhibitorów utleniania (antyutleniaczy, przeciwutleniaczy) jest spowolnienie procesu utleniania oleju bazowego poprzez rozkład wodoronadtlenków, utworzonych w reakcji tlenu z węglowodorami, albo dezaktywację wolnych rodników nadtlenkowych. Smar plastyczny w czasie pracy jest w kontakcie z tlenem z powietrza, a wysoka temperatura i katalityczne właściwości metalu powierzchni tarcia stwarzają bardzo dobre warunki do utleniania oleju bazowego. Zachodzą w nim złożone reakcje autokatalitycznego utleniania, w wy-

niku których powstają nowe substancje, takie jak: nadtlenki, alkohole, aldehydy, ketony, woda oraz kwasy. Produkty utleniania zwiększają lepkość oleju, powstają kwaśne zanieczyszczenia o właściwościach korozyjnych oraz osady takie jak żywice, laki i polimery [4].

Przedmiotem badań w niniejszej pracy były smary litowe kompleksowe, wytworzone na bazie dwóch rodzajów kwasów: 12-hydroksystearynowego i sebacynowego. Zagęszczacz powstaje dwuetapowo: w pierwszym etapie wytwarzania zagęszczacza smarów kompleksowych litowych powstaje sól litowa kwasu monokarboksylowego i sól litowa kwasu dikarboksylowego, natomiast w drugim etapie następuje wytworzenie mydła kompleksowego poprzez współkrystalizację obu tych komponentów. Smary kompleksowe litowe stanowią ok. 18% wszystkich wytwarzanych na świecie smarów plastycznych [4]. Pozwalają one na podwyższenie temperatury użytkowania w stosunku do zwykłych smarów litowych o 50÷80°C, przy jednoczesnym zachowaniu innych korzystnych właściwości. Podobnie jak zwykle smary litowe mają

one szerokie zastosowanie do smarowania skojarzeń trących w pojazdach samochodowych, jak też w różnych urządzeniach przemysłowych [1, 5, 7].

C. Edinger w artykule [2] przedstawiła wyniki badań odporności na utlenianie 11 próbek smarów. Badania wykonano za pomocą aparatu RapidOxy (RSSOT – Rapid Small Scale Oxidation Test) w temperaturze 160°C, zgodnie z ASTM D 525,

oraz klasyczną dla smarów metodą ASTM D 942 (w temperaturze 99°C, test 100 i 400 godzin). Porównanie uzyskanych wyników pozwoliło autorce na stwierdzenie, że istnieje dobra korelacja pomiędzy tymi metodami badawczymi. S.J. Nolan, na podstawie wyników badań przedstawionych w artykule [6] potwierdziła istnienie korelacji pomiędzy metodą RSSOT a tradycyjną metodą utleniania smarów ASTM D 942.

Metodyki badawcze

Badanie stabilności termooksydacyjnej kompleksowych smarów litowych prowadzono według dwóch metod badawczych: PN-C-04143:1956 *Przetwory naftowe – Smary stałe – Badanie odporności na utlenianie* [10] oraz PN-EN 16091:2011 *Ciekłe przetwory naftowe – Paliwa i mieszaniny ze średnich destylatów naftowych i estrów metylowych kwasów tłuszczo-*

wych (FAME) – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą szybkiego utleniania w małej skali [11]. Oznaczenia te polegają na utlenianiu badanej próbki smaru w ściśle określonych warunkach ciśnienia, temperatury i czasu, które przedstawiono w tablicy 1.

Surowce

Surowce zastosowane do wytworzenia próbek kompleksowych smarów litowych:

- oleje bazowe grup I, IV i V według API – o właściwościach przedstawionych w tablicy 2,
- kompleksowy zagęszczacz litowy, na bazie kwasu 12-hydroksystearynowego i kwasu sebacynowego, inhibitory utleniania różnego typu – przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 1. Określone parametry metod badania stabilności termooksydacyjnej

	Jednostka	PN-C-04143	PN-EN 16091
Ciśnienie początkowe	MPa	0,8	0,8
Temperatura	°C	100	100
Ilość próbki w naczynku	g	4	4
Liczba naczynek	szt.	5	1
Czas	h	100	–
Wynik badania	–	spadek ciśnienia [MPa]	czas [s] spadku ciśnienia o 10%

Tablica 2. Oznaczone właściwości fizykochemiczne olejów bazowych

Właściwości olejów	Jednostka	S	H	P
Charakter oleju bazowego	–	parafinowy	naftenowy	polialfaolefinowy
Grupa według API	–	I	V	IV
Lepkość kinematyczna – w temperaturze 40°C – w temperaturze 100°C	mm ² /s	86,59 10,24	100,2 8,823	46,93 7,891
Wskaźnik lepkości	–	99	38	138
Barwa	–	1,5	1	0,5
Temperatura płynięcia	°C	–12	–28	–57
Zawartość siarki	% (m/m)	0,551	0,061	–
Liczba kwasowa	mg KOH/g	0,015	0,010	< 0,010
Temperatura zapłonu	°C	220	214	260

Sposób wytworzenia próbek smarów plastycznych

Smary bazowe wytwarzano w reaktorze o pojemności 5 kg wyposażonym w mieszadło przeciwbieżne, następnie poddawano je homogenizacji w młynie korundowym typu Fryma, przy szczelinie 0,2 mm. Skład i podstawowe właściwości próbek smarów bazowych KL-S0, KL-H0 i KL-P0 przedstawiono w tablicy 4.

Próbki kompleksowych smarów litowych zawierających inhibitory utleniania wytwarzano w reaktorze o pojemności 0,5 kg. Odpowiednią ilość smaru bazowego podgrzewano, przy intensywnym mieszaniu, do temperatury 90÷100°C i w tej temperaturze wprowadzano inhibitory utleniania w ilościach

Tablica 3. Charakterystyka inhibitorów utleniania

Nazwa handlowa	1	2	3	4	5	6
Typ związku chemicznego	fenolowy	aminowy	fenolowy	mieszany fenolowo-aminowy	ZnDDTP	karbaminian
Związek chemiczny	2,6-di-tert-butyl-p-cresol (BHT)	benzenamine, N-phenyl-, styrenated, diphenylamine	2,2',6,6'-tetra-tert-butyl-4,4'-methylene-diphenol	bis(4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl) amine, di-octylated diphenylamine	phosphorodi-thioic acid, mixed O, O-bis(2-ethylhexyl i iso-Bu) esters, zinc salts zinc dialkyl-dithio-phosphate with primary alkyl groups	4,4'-methylene bis(dibutyl-dithio-carbamate)
Właściwości:						
Wygląd w temperaturze 20°C ±5°C	proszek barwy białej	ciecz barwy żółtej	proszek barwy żółtej	granulki jasnobrązowe	ciecz barwy żółtej	ciecz barwy żółtej
Temperatura zapłonu [°C]	127	> 230	> 170	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

0,5% (*m/m*). Smar schładzano dynamicznie (mieszając). Po ochłodzeniu próbki smarów poddawano homogenizacji w młynie korundowym typu Fryma, przy szczelinie 0,2 mm.

Tablica 4. Skład i właściwości smarów bazowych (nieinhibitowanych)

Skład [% (<i>m/m</i>)]	Numer próbki		
	KL-S0	KL-H0	KL-P0
Olej bazowy	S	H	P
Sumaryczna ilość kwasów	18,2	15,4	23,2
Właściwości:			
Penetracja w temperaturze 25°C po 60-krotnym ugniata-niu [mm/10]	271	273	275
Temperatura kroplenia [°C]	270	273	268

Badanie odporności na utlenianie

Wytworzone smary kompleksowe litowe: bazowe i inhibitowane – przebadano w zakresie odporności na utlenianie według PN-C-04143 i zmodyfikowanej PN-EN 16091. Wyniki badań przedstawiono w tablicach 5 i 6 oraz na rysunkach 1 i 2.

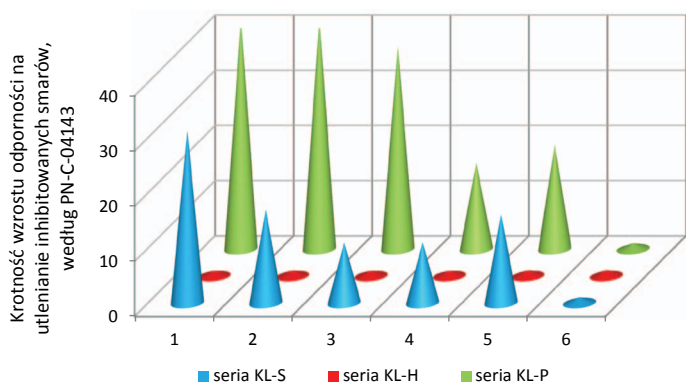
Na podstawie uzyskanych wyników badań odporności na utlenianie standardową metodą PN-C-04143 stwierdzono, że kompleksowy smar litowy wytworzony na bazie oleju polialfaolefinowego charakteryzował się najgorszą stabilnością termooksydacyjną spośród badanych nieinhibitowanych próbek smarów. W badaniu odporności na utlenianie tą metodą stwierdzono również, że:

- najwyższym wzrostem odporności na utlenianie w stosunku do smaru na bazie oleju parafinowego charakteryzowała się próbka KL-S1, zawierająca przeciwutleniacz typu fenolowego (1),
- żaden z zastosowanych w niniejszej pracy inhibitorów utleniania wprowadzony do smaru wytworzonego na bazie oleju naftenowego nie poprawia stabilności termooksydacyjnej tego smaru,
- najwyższym wzrostem odporności na utlenianie w stosunku do smaru na bazie oleju polialfaolefinowego charakteryzowały się próbki KL-P1 i KL-P2, zawierające przeciwutleniacz typu fenolowego (1) i aminowego (2),
- dodatek antyutleniacza typu karbaminian (6), zastosowany w próbkach kompleksowych smarów litowych, nie wykażał działania poprawiającego stabilność termooksydacyjną.

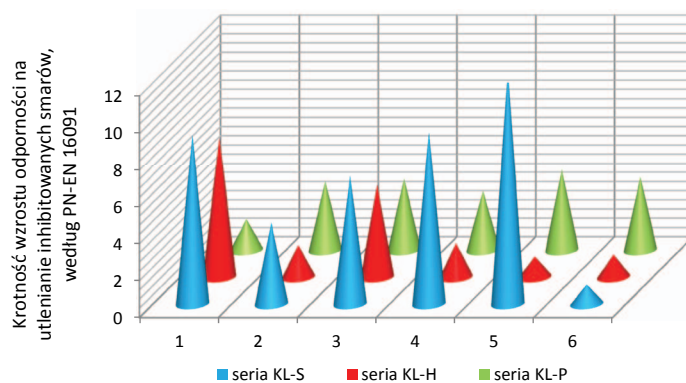
Na podstawie uzyskanych wyników badań odporności na utlenianie zmodyfikowaną metodą PetroOXY stwierdzono, że kompleksowy smar litowy wytworzony na bazie oleju polialfaolefinowego charakteryzował się najlepszą stabilnością termooksydacyjną spośród badanych nieinhibitowanych próbek smarów.

Tablica 5. Odporność na utlenianie według PN-C-04143 próbek kompleksowych smarów litowych

	Smary bazowe	Smary inhibitowane antyutleniaczami					
		fenolowy	aminowy	fenolowy	fenolowo-aminowy	ZnDDTP	karbaminian
Nr próbki	KL-S0	KL-S1	KL-S2	KL-S3	KL-S4	KL-S5	KL-S6
Spadek ciśnienia [MPa]	0,594	0,019	0,035	0,054	0,054	0,037	0,577
Nr próbki	KL-H0	KL-H1	KL-H2	KL-H3	KL-H4	KL-H5	KL-H6
Spadek ciśnienia [MPa]	0,560	0,558	0,539	0,560	0,555	0,523	0,506
Nr próbki	KL-P0	KL-P1	KL-P2	KL-P3	KL-P4	KL-P5	KL-P6
Spadek ciśnienia [MPa]	0,625	0,015	0,015	0,017	0,040	0,033	0,570



Rys. 1. Porównanie odporności na utlenianie według PN-C-04143 dla kompleksowych smarów litowych



Rys. 2. Porównanie odporności na utlenianie według PN-EN 16091 dla kompleksowych smarów litowych

Tablica 6. Odporność na utlenianie według PN-EN 16091 próbek kompleksowych smarów litowych

	Smary bazowe	Smary inhibitowane antyutleniaczami					
		fenolowy	aminowy	fenolowy	fenolowo-aminowy	ZnDDTP	karbaminian
Nr próbki	KL-S0	KL-S1	KL-S2	KL-S3	KL-S4	KL-S5	KL-S6
Utlenianie [min]	212,5	1954	940	1479	1984	2691	226
Nr próbki	KL-H0	KL-H1	KL-H2	KL-H3	KL-H4	KL-H5	KL-H6
Utlenianie [min]	91,5	693,5	158	458	169	102	111
Nr próbki	KL-P0	KL-P1	KL-P2	KL-P3	KL-P4	KL-P5	KL-P6
Utlenianie [min]	601	1016	2241	2334	1935	2642	2393

Kompleksowy smar litowy wytworzony na bazie oleju o charakterze parafinowym wykazał przeszło dwukrotnie wyższą odporność na utlenianie niż kompleksowy smar litowy wytworzony na bazie oleju o charakterze naftenowym. W badaniu odporności na utlenianie tą metodą stwierdzono również, że:

- najwyższym wzrostem odporności na utlenianie w stosunku do smaru na bazie oleju parafinowego charakteryzowała się próbka KL-S5, zawierająca przeciwutleniacz typu ZnDTP (5),
- najwyższym wzrostem odporności na utlenianie w stosunku do smaru na bazie oleju naftenowego charakteryzowała się próbka KL-H1, zawierająca przeciwutleniacz typu fenolowego (1),
- najwyższym wzrostem odporności na utlenianie w stosunku do smaru na bazie oleju polialfaolefinowego charakteryzowała się próbka KL-P5, zawierająca przeciwutleniacz typu ditiofosforan cynku (5).

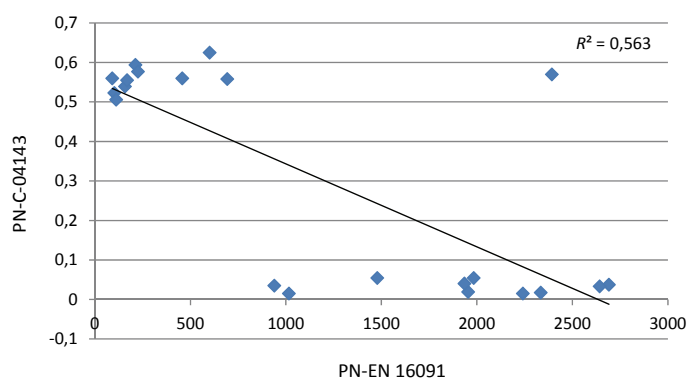
Próba ustalenia korelacji pomiędzy metodami

Na podstawie wyników badań odporności na utlenianie kompleksowych smarów litowych dokonano próby wyznaczenia korelacji pomiędzy rezultatami otrzymanymi metodami PN-C-04143 i zmodyfikowaną PN-EN 16091, a tym samym pomiędzy samymi metodami. W tym celu sporządzono korelogram – wykres punktowy par $\{(x_i, y_i)\}$, gdzie: x_i i y_i to wyniki badania próbki „i” dwiema metodami (rysunek 3). W przypadku otrzymania rozproszonego zbioru punktów, który nie przypomina kształtem wykresu znanego związku funkcyjnego, uznaje się, że pomiędzy cechami X i Y nie ma zależności. Odwrotnie, jeśli zdaje się, że obserwowany zbiór punktów układa się w charakterystyczny sposób, przyjmuje się istnienie zależności pomiędzy zmiennymi. Właściwość ta jest następnie potwierdzana obliczeniami przedstawionych poniżej wielkości statystycznych:

- współczynnik korelacji liniowej Pearsona r – współczynnik określający poziom zależności liniowej między zmiennymi losowymi,
- współczynnik determinacji R^2 , który jest miernikiem siły związku pomiędzy zmiennymi (podaje on, w jakiej części zmienność jednej cechy jest wyjaśniona przez drugą cechę).

Otrzymany zbiór punktów nie przypomina kształtem wykresu znanego związku funkcyjnego, uznano zatem, że pomiędzy wynikami badań odporności na utlenianie 21 próbek smarów wykonanych w temperaturze 100°C według PN-C-04143 i PN-EN 16091 nie ma zależności.

Jednakże aby uzyskać liczbowe oszacowanie zależności, przy przyjęciu założenia korelacji liniowej, obliczono:



Rys. 3. Korelogram pomiędzy wynikami odporności na utlenianie smarów

- współczynnik determinacji na poziomie 0,56 – stopień dopasowania jest słaby,
- współczynnik korelacji r na poziomie $-0,75$ – dopasowanie jest zadowalające, jednak taki stopień korelacji w przypadku badań z zakresu nauk ścisłych jest uznawany za słaby.

Do wyniku tego należy podejść z dużą ostrożnością ze względu na niepewność wyznaczonego współczynnika korelacji. Obliczony standardowymi metodami statystycznymi przedział ufności dla współczynnika korelacji na poziomie ufności 0,95 wynosi od $-1,0$ do $-0,51$. Tak duży zakres możliwych wartości współczynnika korelacji wynika z małej liczebności próby i dużego założonego poziomu ufności.

Podsumowując powyższe wyniki, stwierdzono, że korelacja pomiędzy metodami PN-C-04143 i PN-EN 16091 jest na tyle słaba, że uniemożliwia stosowanie tych metod wymiennie.

Podsumowanie

Stabilność termooksydacyjna kompleksowych smarów litowych może być modyfikowana poprzez wprowadzenie odpowiednich inhibitorów utleniania, których dobór będzie zależał od rodzaju zastosowanej bazy olejowej.

Korelacja pomiędzy metodami oznaczania stabilności termooksydacyjnej według norm PN-C-04143 i zmodyfikowanej PN-EN 16091 jest na tyle słaba, że uniemożliwia stosowanie tych metod wymiennie.

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2018, nr 1, s. 61–66, DOI: 10.18668/NG.2018.01.07

Artykuł nadesłano do Redakcji 15.11.2017 r. Zatwierdzono do druku 14.12.2017 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Badanie możliwości modyfikacji stabilności termooksydacyjnej smarów plastycznych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0094/TO/17, nr archiwalny: DK-4100-81/17.

Literatura

- [1] Czarny R.: *Smary plastyczne*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.
- [2] Edinger C.: *New Test Method for Measuring the Oxidation Stability of Lubricating Greases – Rapid, Simple, Precise*. Petro-Online.com (dostęp: 05.10.2017).
- [3] Grease Production Survey Report 2008–2011, NLGI.
- [4] Khamidullina L., Gussak A., Ivanova E., Trofimova O., Prokhorova P., Morzherin Yu.: *Effect of Calix[n]Arene Derivatives on Oxidation Resistance of Plastic Lubricants*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils 2016, vol. 52, nr 5, s. 495–498.
- [5] Mortier R.M., Fox M.F., Orszulik S.T.: *Chemistry and Technology of Lubricants*. Springer 2010, s. 411–432.
- [6] Nolan S.J., Savin R.: *The Evaluation of Oxidation Resistance of Lubricating Greases using the Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)*. ELGI Paper, Venice 2016.
- [7] TOTAL: *Poradnik*. Rozdział XIX: *Smary plastyczne*; <http://>

www.total.com.pl/pro/B2B-produkty-dla-przemyslu/li-materialy-informacyjne/li-poradnik.html (dostęp: 05.10.2017).

- [8] 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. 31–38, DOI: 10.18668/NG.2016.11.13.
- [9] Trzaska E., Żółty M., Skibińska A.: *Badanie stabilności termooksydacyjnej smarów plastycznych. Część 2 – Smary na oleju o charakterze naftenowym*. Nafta-Gaz 2017, nr 1, s. 49–53, DOI: 10.18668/NG.2017.01.06.

Akty prawne i normatywne

- [10] PN-C-04143:1956 *Przetwory naftowe – Smary stałe – Badanie odporności na utlenianie*.
- [11] PN-EN 16091:2011 *Ciekle przetwory naftowe – Paliwa i mieszaniny ze średnich destylatów naftowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) – Oznaczanie stabilności oksydacyjnej metodą szybkiego utleniania w małej skali*.



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



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

OFERTA

ZAKŁAD OLEJÓW, ŚRODKÓW SMAROWYCH I ASFALTÓW

Zakres działania:

- opracowanie i modyfikacja technologii wytwarzania:
 - » olejów podstawowych (bazowych),
 - » środków smarowych: olejów przemysłowych i smarów plastycznych,
 - » wosków naftowych (parafin i mikrowosków), wosków i kompozycji specjalnych oraz emulsji woskowych,
 - » dodatków stosowanych podczas wydobycia i transportu ropy naftowej i gazu ziemnego: inhibitorów korozji, inhibitorów parafin, inhibitorów hydratów, inhibitorów hydratów i korozji, deemulgatorów oraz inhibitorów oporów przepływu ropy naftowej,
 - » asfaltów drogowych i przemysłowych,
 - » olejów technologicznych do obróbki metali: emulgujących i nieemulgujących,
 - » niskokrzepnących płynów do chłodnic samochodowych i spryskiwaczy samochodowych;
- specjalistyczne badania oraz ocena właściwości fizykochemicznych i użytkowych:
 - » środków smarowych, smarów plastycznych i olejów przemysłowych, silnikowych,
 - » wosków naftowych, wosków specjalnych oraz kompozycji i emulsji woskowych,
 - » asfaltów drogowych przemysłowych oraz emulsji asfaltowych, roztworów i mas asfaltowych oraz innych specyfików asfaltowych;
- opracowywanie zagadnień związanych z gospodarką olejami odpadowymi i odpadami rafineryjnymi;
- sporządzanie ekobilanсів procesów technologicznych metodą Oceny Cyklu Życia (LCA).



Kierownik: mgr inż. Stefan Ptak
Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617 75 74
Faks: 12 617 74 30, 12 617 75 22
E-mail: stefan.ptak@inig.pl

