

Jolanta DRABIK*, Ewa PAWELEC*, Janusz JANECKI*

CHARAKTERYSTYKA BIODEGRADOWALNYCH BAZ OLEJOWYCH EKOLOGICZNYCH SMARÓW PLASTYCZNYCH

CHARACTERISTIC OF THE BIODEGRADABLE BASE OILS OF ECOLOGICAL GREASES

Słowa kluczowa

Nietoksyczne i biodegradowalne bazy olejowe, oleje roślinne, stabilność oksydacyjna, charakterystyka lepkościowo-temperaturowa, odporność na zużycie, współczynnik tarcia.

Key-words

Non-toxic and biodegradable base oil, vegetable oils, stability oxidative, wear resistance, friction coefficient.

Streszczenie

Bazy olejowe stanowią główny komponent różnego rodzaju środków smarowych, w tym również nietoksycznych oraz podatnych na rozkład biologiczny smarów plastycznych. Przedmiotem badań były oleje roślinne (ra-

* Instytut Technologii Eksploatacji w radomiu, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, tel. (048) 36-442-41.

finowany i surowy olej rzepakowy i słonecznikowy) jak również olej biały parafinowy. W artykule zaprezentowano charakterystykę lepkościowo-temperaturową wybranych olejów oraz stabilność oksydacyjną wyznaczoną na podstawie skaningowej analizy różnicowej (metoda DSC). Oceniono podatność olejów na rozkład biologiczny wyznaczając stopień biodegradacji. Ponadto przedstawiono wyniki badań dotyczące właściwości smarowanych badanych olejów wybranych do stosowania jako potencjalne bazy olejowe nietoksycznych smarów plastycznych. W tym celu przeprowadzono badania odporności olejów na przeciwwzużyciowe i przeciwwzatarciowe oddziaływania stosując standardowe testy tribologiczne, które rozszerzone zostały o badania w warunkach narastającego liniowo obciążenia (aparatury czterokulowy, tester T-02).

Na podstawie wyznaczonych parametrów oceniono możliwość użytkowania na nietoksycznych oraz biodegradowalnych bazach olejowych ekologicznego smaru plastycznego.

WPROWADZENIE

Zagadnienie nietoksyczności oraz biodegradacji środków smarowych stało się w ostatnich latach jednym z podstawowych problemów związanych z wymogami ochrony środowiska. Problem ten dotyczy zarówno cieczy bazowych jak również gotowych środków smarowych. Rosnące zanieczyszczenie środowiska naturalnego produktami odpadowymi, do których w znacznym stopniu zaliczyć należy przepracowane środki smarowe, przyczynił się do wzrostu zainteresowania produktami ekologicznie bezpiecznymi. Najważniejsze w tej sytuacji jest opracowanie środka smarowego, który po utracie właściwości eksploatacyjnych nie będzie stanowił dodatkowego obciążenia dla środowiska naturalnego. Istniejąca tendencja do maksymalnego ograniczenia emisji szkodliwych substancji do otoczenia wiąże się z koniecznością opracowywania produktów nietoksycznych i biodegradowalnych, co pociąga za sobą zmianę technologii produkcji środków smarowych [L. 1].

W związku z tym podjęto prace badawcze nad opracowaniem smarów plastycznych, które charakteryzują się odpowiednimi właściwościami smarnymi oraz są nietoksyczne i wykazują wysoki stopień podatności na biodegradację [L. 1, 2].

W pierwszej kolejności dokonano oceny baz olejowych przyjmując jako jedno z głównych kryteriów ich podatność na rozkład biologiczny

(Tab. 1). Uszeregowanie olejów bazowych ze względu zdolności do biodegradacji jest pomocnicze przy doborze fazy dyspergującej ekologicznych smarów plastycznych. Biorąc to pod uwagę oceniono możliwość stosowania jako baza olejowa nietoksycznych smarów plastycznych biodegradowalne oleje z grupy olejów roślinnych oraz potencjalnie biodegradowalne oleje z grupy olejów białych.

Wybrane oleje roślinne należą do różnych grup olejowych zawierających w przewodzie określone kwasy tłuszczowe. Do grupy kwasu erukowego zaliczany jest olej rzepakowy – Rz natomiast olej słonecznikowy – SŁ do grupy oleinowo-linolowej. Przynależność olejów roślinnych do poszczególnych grup olejowych związana jest ze zróżnicowaniem właściwości fizykochemicznych jak również z możliwością różnorodnych zastosowań [L. 1]. Zaletą wybranych olejów roślinnych są bardzo dobre właściwości smarne oraz lepkościowo-temperaturowe. Niekorzystnymi cechami jest niska odporność na proces utleniania oraz zdolność do hydrolizy [L. 3]. Obecność wielokrotnych wiązań nienasyconych powoduje brak stabilności oksydacyjnej olejów roślinnych zaś zawartość grupy estrowej i wolnych kwasów tłuszczowych sprzyja procesowi hydrolizy. Jednak wysoki stopień biodegradacji oraz nietoksyczność a także korzystne właściwości smarne zdecydowały o możliwości zastosowania tych właśnie olejów jako faza dyspergująca smaru plastycznego.

Tabela 1. Podatność niektórych cieczy bazowych na rozkład biologiczny wg [L. 2] testu CEC

Table 1. Comparison of biodegradability dispersion phase - test CEC

Rodzaj fazy dyspersyjnej	Stopień biodegradacji [%]	Kategoria podatności na rozkład biologiczny
Oleje roślinne	90–100	szybko biodegradowalne
Oleje mineralne	20–35	potencjalnie biodegradowalne
Oleje białe	25–45	potencjalnie biodegradowalne
Poliiole i diestry	55–100	w zależności od rodzaju związku – szybko bądź potencjalnie biodegradowalne
Polietera	0–25	nie biodegradowalne

W zależności od stopnia czystości wyróżniamy trzy rodzaje olejów białych a mianowicie oleje farmaceutyczne, oleje białe do kontaktu z żywnością oraz oleje białe techniczne dopuszczone do incydentalnego kontak-

tu z żywnością. W rezultacie głębokiej rafinacji ropy naftowej i procesów oczyszczających powstają oleje nie zawierające węglowodorów aromatycznych a w ich skład wchodzi jedynie węglowodory parafinowe i naftenowe. Wszystkie one spełniają wymagania farmakopei polskiej. Z grupy mineralnych olejów białych do badań wybrano olej parafinowy o czystości farmaceutycznej.

Wybór oleju bazowego stanowiącego znaczący udział w strukturze smaru jest bardzo ważny i umożliwia już w pierwszej fazie doboru składników sterowanie właściwościami eksploatacyjnymi smarów plastycznych. Z tego względu przeanalizowano również właściwości fizykochemiczne potencjalnych faz dyspergujących (**Tab. 2**).

Tabela 2. Podstawowe właściwości olejów roślinnych oraz białych olejów mineralnych [L. 1]
Table 2. Properties vegetable oil and white mineral oil

Właściwości	Oleje białe	Oleje roślinne
Gęstość, w temp. 20°C [g/cm ³]	0,827±0,890	ok. 0,911±0,934
Wskaźnik lepkości	100÷170	100÷250
Temperatura krzepnięcia [°C]	-12÷ -20	0÷ -18
Rozpuszczalność w wodzie	nierozpuszczalne	nierozpuszczalne
Podatność na rozkład biologiczny [%]	do 45	70÷100
Odporność na utlenianie	dobra	słaba
Właściwości smarne	dobre	dobre

Właściwościami różnicującymi wybrane grupy olejów jest inna odporność na oksydację i zachowanie w niskich temperaturach. W tym względzie oleje białe wykazują przewagę nad olejami roślinnymi. Natomiast podatność na rozkład biologiczny jest cechą wyróżniającą oleje roślinne. Ponadto niewątpliwą zaletą wybranych olejów bazowych jest możliwość stosowania typowych zagęszczaczy używanych podczas otrzymywania smarów plastycznych.

METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań był następujące oleje: parafinowy (P), rzepakowy rafinowany (Rz-R), rzepakowy surowy (Rz-S), słonecznikowy rafinowany (Sł-R) i surowy (Sł-S). Wytypowane oleje poddano serii badań przewi-

dzianych normami przedmiotowymi dla składników stanowiących fazę dyspergującą smarów plastycznych. Z zakresu badań fizykochemicznych oceniono właściwości reologiczne, temperaturę krzepnięcia oraz temperaturę zapłonu, a także podstawowe właściwości smarne dotyczące standardowych parametrów przeciwarzarciovych i przeciwzużyciovych.

Właściwości smarne oceniono z zastosowaniem czterokulowego skojarzenia trącego, według znormalizowanej procedury badawczej określonej w normie PN-76/C-04147, wyznaczając wartość obciążenia zespawania (P_z) i graniczne obciążenie zużycia ($G_{oz/40}$).

Na podstawie granicznego obciążenia zużycia oceniono przeciwzużyciowe właściwości olejów, zaś poprzez pomiar obciążenia zespawania wyznaczono odporność baz olejowych na przeciwarzarciove oddziaływania.

W celu dokonania kompleksowej oceny właściwości przeciwzużyciovych i przeciwarzarciovych wybrane oleje bazowe poddano również testowi w warunkach liniowego wzrostu obciążenia węzła tarcia [L. 1]. Badania wykonano przy zachowaniu następujących warunków pomiaru: obciążenie początkowe 0 N, prędkość narastania obciążenia 409 N/s, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr/min. Na podstawie przeprowadzonych testów wyznaczono wartość obciążenia zacierającego (P_t) i obciążenia powodującego zatarcie węzła tarcia (P_{oz}). Po zakończeniu testu zdemontowano węzeł tarcia i z wykorzystaniem mikroskopu optycznego oceniono wielkość średnicy śladu zużycia powstałą na trzech nieruchomych kulach testowego skojarzenia tribologicznego. Na podstawie uzyskanych wartości, granicznego obciążenia zatarcia i średnicy śladu zużycia, obliczono graniczny nacisk zatarcia (p_{oz}) określający skuteczność działania środka smarowego w warunkach ekstremalnych wymuszeń [L. 5].

Do oceny odporności oleju na rozkład termoutleniający zastosowano metodę skaningowej analizy różnicowej DSC. Pomiaru termoanalityczne prowadzono metodą dynamiczną przy liniowym wzroście temperatury. Eksperymenty prowadzone w atmosferze powietrza wykazały, że egzotermiczny efekt cieplny rozkładu termoutleniającego jest wyraźny i umożliwia wyznaczenie charakterystycznych parametrów. Na podstawie uzyskanych termogramów wyznaczono między innymi temperaturę początku utleniania (T_{ON}) oraz ekstrapolowany czas początku utleniania (t_{ON}) każdej próbki.

Warunki pomiarów dla wszystkich kompozycji olejowych były jednakowe co umożliwiło porównanie wyznaczonych charakterystycznych wielkości. Przeprowadzone badania pozwoliły ocenić odporność oksydacyjną badanych faz dyspergujących.

WYNIKI BADAŃ

Przyjmując jako cechy charakterystyczne faz dyspersyjnych smarów plastycznych odporność na oksydację oraz stopień biodegradacji wybrano spośród dostępnych olejów roślinnych olej rzepakowy i słonecznikowy oraz olej biały parafinowy. W ocenie przydatności wybranych olejów jako środki smarowe wymagane są ich dobre właściwości lepkościowo-temperaturowe oraz smarne. Wybrane oleje poddano badaniom oceniającym podstawowe właściwości fizykochemiczne (**Tab. 3**).

Tabela 3. Właściwości wybranych olejów bazowych

Table 3. Properties some of the base oil

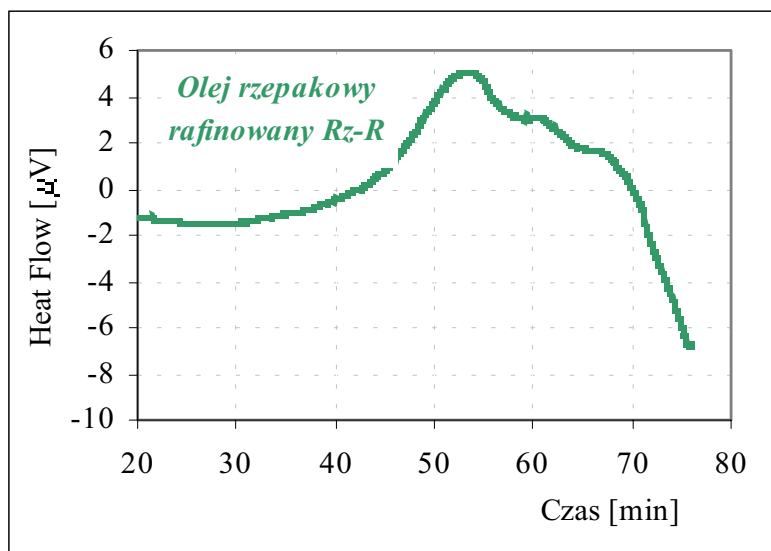
Wskaźnik	Metoda oceny	Olej mineralny	Olej roślinny			
		Parafinowy	Rzepakowy		Słonecznikowy	
			Rz-S	Rz-R	Sl-S	Sl-R
Gęstość [g/cm ³]	PN-90/C-04004	0,860	0,911	0,914	0,920	0,929
Temp. zapłonu [°C]	PN-92/C-04197	242	208	278	240	280
Lepkość kinematyczna [mm ² /s] w temp. 40°C w temp. 100°C	PN-81/C-04011	67,6 8,5	41,7 7,9	36,5 7,9	31,1 7,5	30,3 7,4
Wskaźnik lepkości	PN-79/C-04013	96	164	197	223	226
Temp. krzepnięcia [°C]	PN-55/C-04016	-11	-	-18	-	-11
Współczynnik załamania światła	PN-81/C-04952	1,4730	1,4712	1,4723	1,4736	1,4742
Obciążenie zespawania [N]	PN-76/C-04147	1236	1569	1569	1569	1569
Graniczne obciążenie zużycia [N/mm ²]	PN-76/C-04147	1113	1489	886	1283	1051

Lepkość olejów roślinnych zależy od długości łańcucha cząsteczki kwasu; dla wybranych olejów w temperaturze 40°C zmienia się ona w zakresie od 30 do 42 mm²/s. Natomiast wartość wskaźnika lepkości zawarta w zakresie od 160 do 230 świadczy o możliwości stosowania olejów roślinnych jako ciecze bazowe. Uzyskane wartości temperatury krzepnięcia zawarte są między -18°C a -11°C co zapewnia możliwość stosowania opracowanego smaru plastycznego na bazie oleju roślinnego, w zakresie niskich temperatur przy zachowaniu niezmiennych właściwości reologicz-

nych. Wszystkie te parametry zdecydowały o przydatności wybranych olejów roślinnych jako baza olejowa smaru plastycznego. Ponadto zaletą wybranych grup olejowych jest łatwość mieszania z olejami mineralnymi co powoduje, że oleje te mogą z powodzeniem stanowić ciecze bazowe smarów plastycznych zawierających ten sam rodzaj zagęszczacza [L. 1].

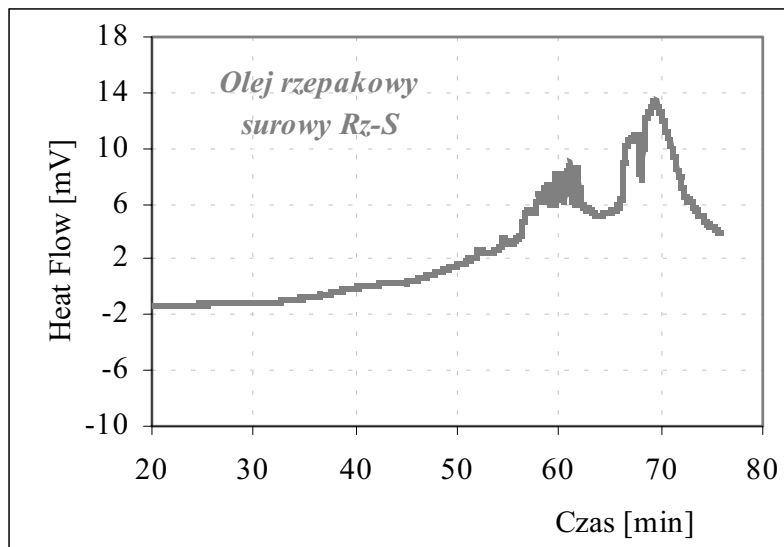
W przypadku wykorzystania oleju roślinnego jako baza olejowa ekologicznych smarów plastycznych proces autooksydacji stanowi istotny problem. Fakt ten zdecydował o podjęciu badań dotyczących zastosowania metod termooptycznych do oceny rozkładu termoutleniającego oleju. W zależności od rodzaju oleju oraz warunków ich użytkowania dobiera się odpowiednie normy, które w dość precyzyjny sposób pozwalają oznaczyć odporność na utlenianie przy uwzględnieniu jak największej liczby czynników, które mogą oddziaływać na olej podczas eksploatacji. Zapewnienie odpowiedniej do warunków użytkowania odporności na utlenianie to najważniejszy warunek przy wyborze metody oceny. Metody znormalizowane uwzględniają takie parametry jak temperatura, rodzaj czynnika utleniającego (tlen, powietrze), czas jego działania oraz obecność i rodzaj katalizatora [L. 6].

W badaniach stabilności oksydacyjnej olejów bazowych zastosowano metodę skaningowej analizy różnicowej [L. 7]. Na podstawie metody DSC oceniono odporność na rozkład termoutleniający olejów wyznaczając czas początku utleniania (Rys. 1–6).



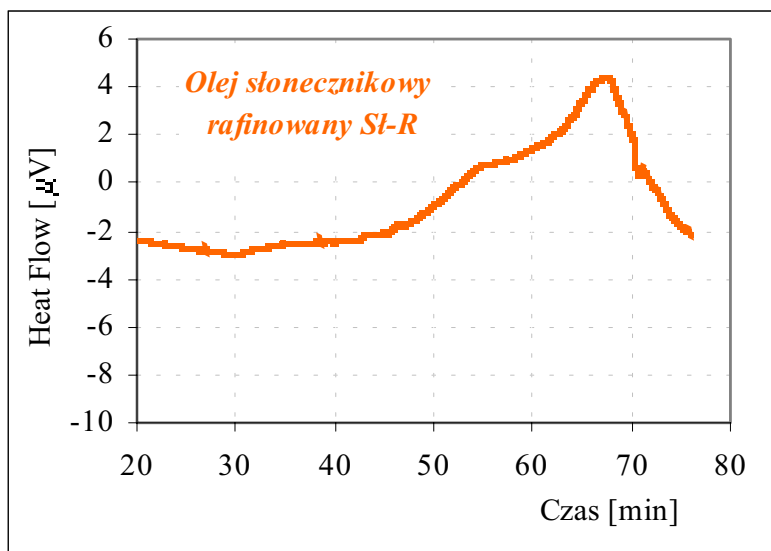
Rys. 1. Termogram DSC oleju rzepakowego rafinowanego

Fig. 1. DSC thermal of rapeseed oil



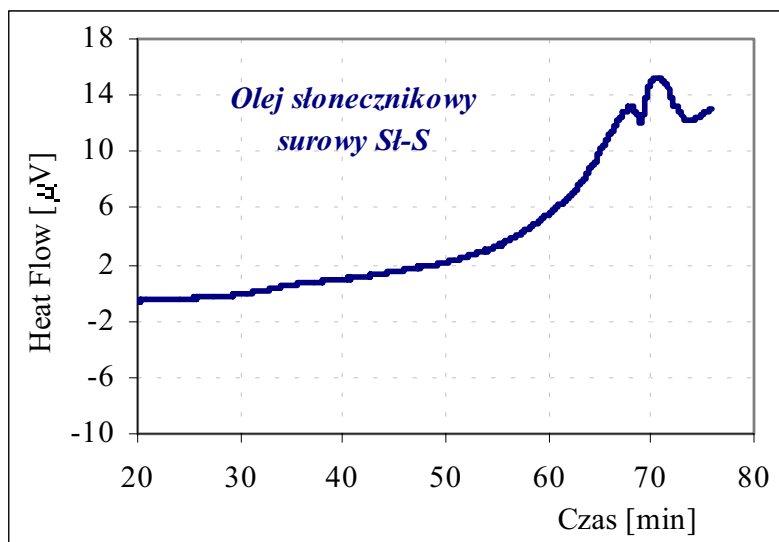
Rys. 2. Termogram DSC oleju rzepakowego surowego

Fig. 2. DSC thermal of rapeseed oil



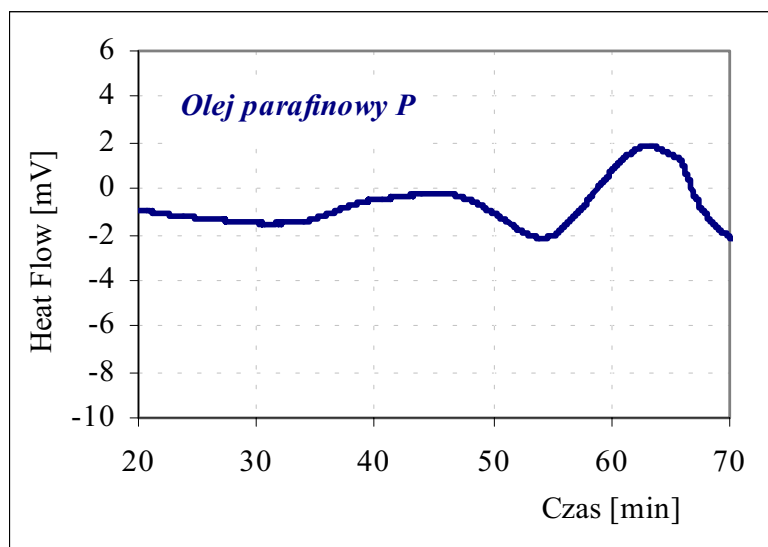
Rys. 3. Termogram DSC oleju słonecznikowego rafinowanego

Fig. 3. DSC thermal of sunflower oil



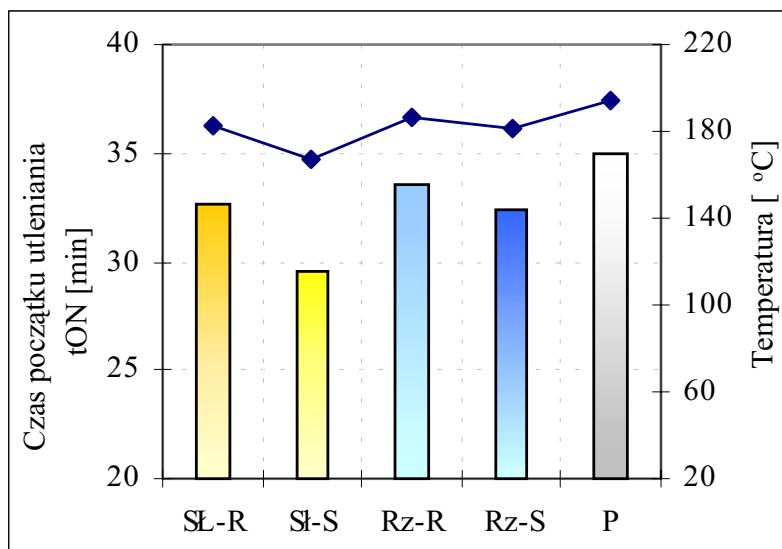
Rys. 4. Termogram DSC oleju słonecznikowego surowego

Fig. 4. DSC thermal of sunflower oil



Rys. 5. Termogram DSC oleju parafinowego

Fig. 5. DSC thermal of white oil



Rys. 6. Odporność oksydacyjna baz olejowych

Fig. 6. Oxidation stability of base oils

Przeprowadzone pomiary termoanalityczne wykazały, że metoda DSC jest szczególnie przydatna do oceny odporności na rozkład termoutleniającego danego oleju. Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że dla ustalonych warunków eksperymentu wyznaczone wartości czasów są charakterystyczne dla badanego oleju i mogą być wykorzystane do oznaczeń o charakterze przyspieszonego testu termooksydacyjnego zgodnie z zasadą; im dłuższy czas początku utleniania tym większa odporność oleju na utlenianie.

Olej parafinowy oraz oleje rafinowane wykazują wyższą odporność na utlenianie niż oleje roślinne surowe. W przypadku olejów roślinnych stwierdzono, że odporność na utlenianie zależy od struktury chemicznej a w szczególności od zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych – oleinowego, linolowego i linolenowego.

Ze względu na przeznaczenie opracowywanych środków smarowych do stosowania w wielu gałęziach przemysłu spożywczego i możliwość bezpośredniego kontaktu z żywnością stosowane bazy olejowe poddano ocenie toksykologicznej [L. 1, 5] oraz oceniono podatność na rozkład biologiczny (Tab. 4).

Tabela 4. Podatność na rozkład biologiczny baz olejowych wyznaczona na podstawie testu CEC-L-33T-82

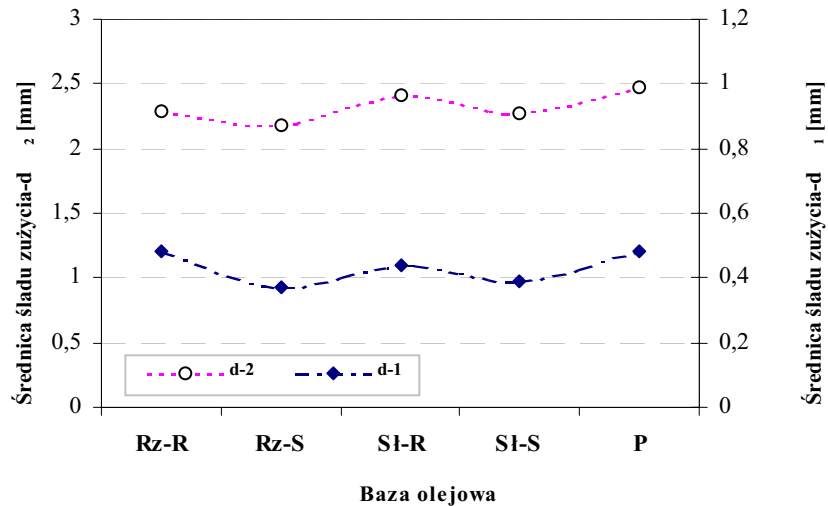
Table 4. Comparison of biodegradability dispersion phase - test CEC-L-33T-82

Rodzaj fazy dyspersyjnej	Podatność na rozkład biologiczny [%]	Kategoria podatności na rozkład biologiczny według trójstopniowej skali
Olej bazowy – naturalny		
Rzepakowy – RZ	94	łatwo biodegradowalny
Słonecznikowy – SŁ	97	łatwo biodegradowalny
Sojowy – SO	98	łatwo biodegradowalny
Olej bazowy – mineralny		
Parafinowy – P	40	umiarkowanie biodegradowalny

Według testu CEC przyjmuje się, że związek łatwo rozkładalny ulega biodegradacji powyżej 80%, a umiarkowanie podatny na rozkład 20-40% w ciągu 21 dni. Wyniki tych badań potwierdzają słuszność wyboru właśnie takich faz dyspersyjnych przy opracowywaniu ekologicznych smarów plastycznych.

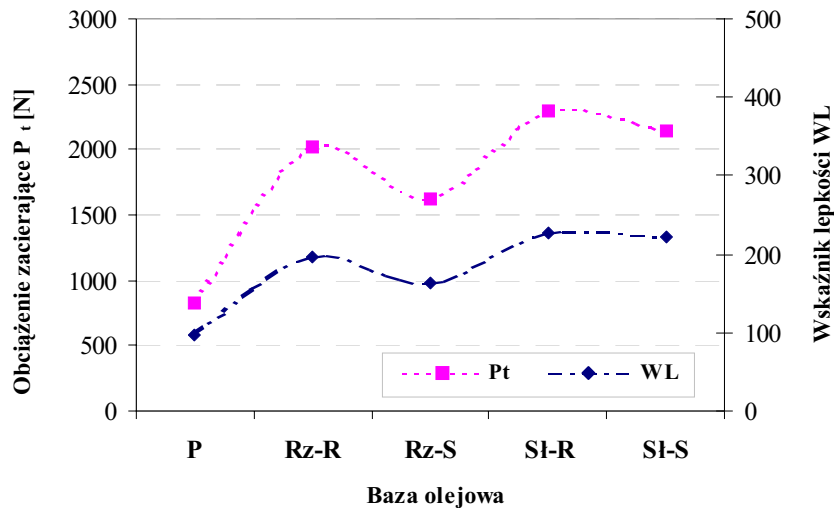
Wybraną grupę olejów poddano serii badań oceniających skuteczność wytworzonych z ich udziałem warstw smarowych do przeciwzużyciowej ochrony wężła tarcia. Badanie przeprowadzono zarówno w warunkach liniowego wzrostu obciążenia wężła tarcia, jak również po godzinnym teście pod obciążeniem 40kG. Na **Rys. 7** w formie graficznej przedstawiono zależność średnicy śladu zużycia w funkcji rodzaju bazy olejowej. Średnica oznaczona d_1 dotyczy zużycia wężła tarcia testowanego pod obciążeniem 40kG, zaś d_2 oznacza średnicę zużycia wyznaczoną dla wężła tarcia po teście pod liniowo narastającym obciążeniem.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono wyższą skuteczność przeciwzużyciową nierafinowanych olejów roślinnych w porównaniu z olejami rafinowanymi. Zaobserwowana prawidłowość dotyczy zarówno wielkości średnic zużycia wężła tarcia po testach pod stałym obciążeniem (40 kG), jak również w warunkach intensywnych wymuszeń tribologicznych. Na podstawie uzyskanych wyników możemy uszeregować oleje pod względem skuteczności ochrony antyzużyciowej w następujący sposób: Rz-S>Sł-S>Sł-R>Rz-R>P.



Rys. 7. Zależność średnicy śladu zużycia węzła tarcia w funkcji rodzaju bazy olejowej
 Fig. 7. Anti-wear properties of the base oils after an hour's wear test executed according to the standard four-ball method and at the modified four-ball tester T-02

Po przeprowadzeniu badań w warunkach liniowego wzrostu obciążenia oceniono zdolność badanych olejów do tworzenia warstw granicznych (Rys. 8).



Rys. 8. Zależność obciążenia zacieraającego P_t i wskaźnika lepkości w funkcji rodzaju bazy olejowej

Fig. 8. Anti-seizure properties and viscosity index of the oil bases

Stwierdzono, że rafinowane oleje roślinne zapewniają trwalszy film smarowy w warunkach wysokich jednostkowych mocy tarcia niż oleje surowe. Warstwę graniczną o najniższej trwałości w warunkach zacierania tworzy olej parafinowy.

Wyższa odporność warstw smarowych na przeciwzużyciowe oddziaływanie, wyznaczona zarówno w warunkach stałego obciążenia węzła tarcia, jak i narastających obciążeń, jest realizowana z udziałem nierafinowanych olejów roślinnych. Należy przypuszczać, że osiągnięcie tego rezultatu jest związane z tworzeniem trwałych warstw protektorowych powstających z udziałem między innymi wolnych kwasów tłuszczowych, fosfatydów, steroli. Substancje te zostają w większości usunięte w wyniku rafinacji olejów roślinnych.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania fizykochemiczne i tribologiczne pozwalają na stwierdzenie, że trwałość wytworzonych warstw granicznych, w warunkach zacierania, jest zależna od właściwości lepkościowo-temperaturowych olejów.

Zastosowana do oceny stabilności oksydacyjnej olejów różnicowa kalorymetria skaningowa DSC umożliwia rejestrację efektów cieplnych towarzyszących procesom zachodzącym pod wpływem temperatury. Na podstawie wartości wyznaczonych parametrów stwierdzono, że odporność oksydacyjna rafinowanych olejów roślinnych jest porównywalna z odpornością oleju parafinowego.

Wyniki prac badawczych pozwalają na uznanie metody DSC jako szybkiej metody oceny stabilności oksydacyjnej oleju w porównaniu do standardowych metod analitycznych.

LITERATURA

1. Drabik J., Pawelec E., Janecki J., Bajer J.: Sprawozdanie z prac badawczych: Badanie wpływu biodegradowalnych baz olejowych na właściwości smaru plastycznego. Instytut Technologii Eksploatacji Radom, 1998.
2. Drabik J., Pawelec E.: Effect of non-toxic components on tribological and ecological characteristics of the greases. COST - 516 Tribology Symposium, Antwerp - Belgium, 1999, s. 257-262.
3. Lal K. Carrick V.: Performance testing of lubricants on high oleic vegetable oils. *J. Synth. Lubr.* 1994, 11, 3, 189-206.

4. Kańska Z.: *Application of biodegradation tests methods in environmental biotechnology*. Department of Chemistry Warsaw University of Technology. Warsaw 1998.
5. Piekoszewski W., Szczerek M., Tuszyński W.: Method for scuffing propagation assessment. *Tribotest*. 2001, 7, s. 219–228.
6. Becker R., Knorr A.: Antioxidantien für pflanzliche Öle. *Tribologie + Schmierungstechnik*. 42 Jahrgang 5, 1995, 272–277.
7. Kowalski B.: Oxidative Stabilities of Engine Oils Contaminated by Vegetable oil. *Thermochimica Acta* 250, 1995, 55–63.

Recenzent:
Ryszard MARCZAK

Summary

The elaboration of new a generation lubricants with elimination or considerable reduction of contents of toxic chemical compounds has been the first stage of undertaken work. The achievement of this aim was possible thanks to use of the non-toxic oil basis, ecologically safe thickeners as well as modifiers improving useful properties.

The composition of non-toxic biodegradable greases is the same as of greases made on the base of mineral oils, namely the main components are as follows: base oils, safe thickeners and improvers. In the course of selecting these elements during elaboration of new generation greases their non-toxic, degree of purity and the biodegradation level are of the biggest importance.

Several oils have been tested using the Four –Ball Testing Machine and its modified version. Vegetable oils were oxidized in the cell of a differential scanning calorimeter (DSC). The characteristic parameters were read from DSC exotherm and then used to assessment of the oils oxidative stabilities.

in order to choose the proper procedures to the estimation of the non-toxicity grade and biodegradability of lubricants the analysis of the most important methods has been performed. According to chosen method the compliance to the biological decomposition of the dispersion phases have been estimated. These results confirmed the environment friendly character of the base oils that in employed obtained greases.

For this purpose an analysis of physicochemical and tribological properties of selected vegetable oils was carried out. From a point-view of the resistance to oxidation and a high biodegradability the refined and unrefined vegetable oils (rapeseed and sunflower) and white mineral oil from all the available natural oils we have chosen.

Good lubricating properties of vegetable oils and a high degree of their biodegradation were decisive for using them as the dispersion phase of lubricating greases.

Since vegetable oils are vulnerable to oxidation, in the future further work aiming at its improvement is necessary. This will be realised through a selection of the appropriate (non-toxic, white colour) antioxidants.