

Elżbieta SIWIEC, Marian GRĄDKOWSKI*

WPŁYW UTLENIANIA I HYDROLIZY NA WŁAŚCIWOŚCI SMARNE OLEJU SŁONECZNIKOWEGO

INFLUENCE OF OXIDATION AND HYDROLYSIS ON SUNFLOWER OIL LUBRICITY

Słowa kluczowe:

olej słonecznikowy, utlenianie, hydroliza, zmiany chemiczne, właściwości smarne

Key-words:

sunflower oil, oxidation, hydrolysis, chemical changes, lubricity

Streszczenie

W pracy przedstawiono wpływ równoczesnego utleniania i hydrolizy na właściwości fizykochemiczne i smarne oleju słonecznikowego. Stwierdzono, że właściwości te zależą od temperatury i czasu, w której przeprowadzono proces. Rosną one wraz z czasem trwania procesu w temp. 80⁰C i nie zmieniają się, gdy proces jest prowadzony w temp. ≤60⁰C. Poprawa właściwości smarnych oleju jest wynikiem wzrostu stężenia w

* Instytut Technologii Eksploatacji, e-mail: marian.gradkowski@itee.radom.pl.

nim tlenoorganicznych produktów procesów hydrolizy i oksydacji, przede wszystkim kwasów tłuszczowych.

WPROWADZENIE

Wzrost świadomości ekologicznej skłania do zastępowania mineralnych środków smarowych materiałami mniej szkodliwymi. Łatwo dostępnym i odnawialnym źródłem tych materiałów mogą być oleje roślinne. Środki smarowe wytworzone na ich bazie są nietoksyczne a przy tym łatwo ulegają biodegradacji po przeniknięciu do środowiska. Charakteryzując się bardzo dobrą smarnością, wysokimi wartościami wskaźnika lepkości (powyżej 200) i temperatury zapłonu, brakiem korozyjnego oddziaływania na metale oraz kompatybilnością z materiałami uszczelniającymi [L. 1-2] spełniają także kluczowe wymagania techniczne. Główną ich wadą z technicznego punktu widzenia jest niewystarczająca odporność termooksydacyjna i hydrolityczna [L. 3-5]. Zapobiegać temu można wprowadzając do oleju odpowiednie inhibitory. Pogarszają one jednak biodegradowalność materiału a często zwiększają jego toksyczność. Inną drogą poprawienia stabilności olejów roślinnych jest ich chemiczna modyfikacja [L. 6]. W tym celu może być wykorzystana kontrolowana oksydacja [L. 4] i hydroliza [L. 5]. Powstające w wyniku tych procesów alkohole, kwasy tłuszczowe, estry itp. są znane jako dodatki smarne z tzw. grupy CHO (zawierające wyłącznie węgiel, wodór i tlen) [L. 7, 8]. Ich właściwości smarne wynikają prawdopodobnie z tego, że substancje tlenoorganiczne są zdolne do reakcji tribochemicznych ze zaktywowaną powierzchnią tarcia metalu [L. 9, 10]. Tego rodzaju materiały są już obecnie stosowane w technice smarowania [L. 11, 12].

Celem pracy było zbadanie wpływu równolegle prowadzonego utleniania i hydrolizy na właściwości fizykochemiczne i smarne tak modyfikowanego oleju słonecznikowego oraz określenie zależności właściwości smarnych powstającego produktu od temperatury procesu.

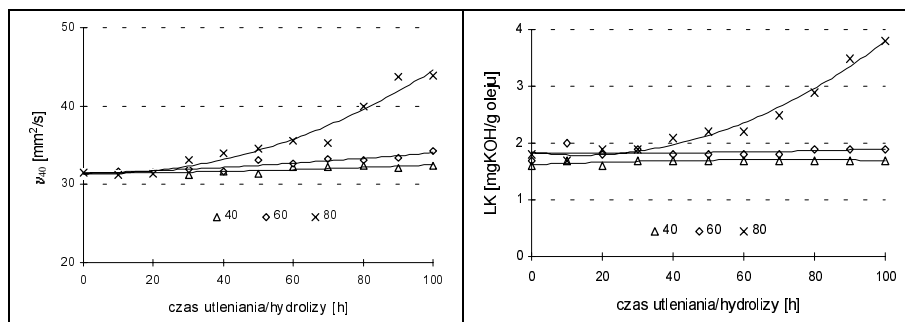
METODYKA BADAŃ

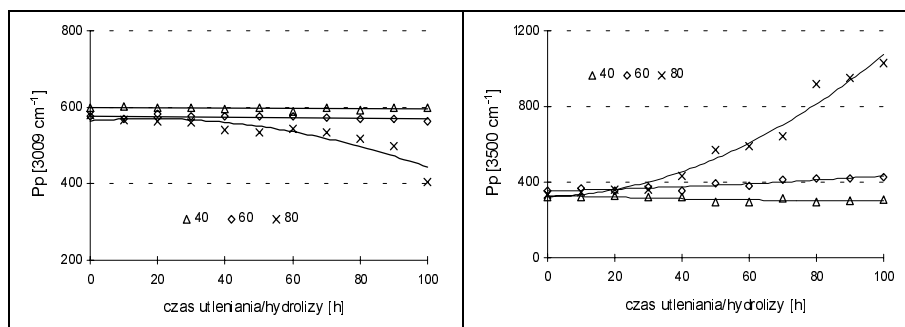
W badaniach stosowano surowy olej słonecznikowy. Próbki oleju mieszano z wodą w stosunku objętościowym 3:1, ogrzewano do zaplanowanej temperatury (40, 60 lub 80°C) i napowietrzano z wydajnością 15 dm³/h. Proces prowadzono przez 100 godzin. W zaplanowanych odstępach czasu (10 h) pobierano próbkę oleju i po oddzieleniu wody bada-

no jego lepkość kinematyczną za pomocą lepkościomierza Ubbelohda oraz liczbę kwasową metodą potencjometryczną. Zmiany chemiczne zachodzące w oleju identyfikowano na podstawie zmian struktury widma IR. Badania właściwości smarnych przeprowadzono w temperaturze pokojowej za pomocą aparatu czterokulowego T-02 (prod. ITeE), wyznaczając obciążenie zacierające – P_t , oraz graniczny nacisk zatarcia – p_{oz} [L. 13], graniczne obciążenie zużycia – $G_{oz\ 40}$. Wartości P_t i $G_{oz\ 40}$ wyznaczono zgodnie z metodyką określoną normą PN-76/C-04147, przy czym graniczne obciążenie zużycia wyznaczono w warunkach określonych w WTWT-94/MPS-025 przy następujących parametrach: obciążenie 392 N, czas biegu 1 h, prędkość obrotowa 500 obr/min. Związek pomiędzy wskaźnikami smarności a cechami fizykochemicznymi i chemicznymi oceniano za pomocą współczynnika korelacji liniowej Pearsona. Obliczenia wykonano wykorzystując funkcje analiz statystycznych programu Excel 7.

WYNIKI BADAŃ

Wpływ równoczesnych procesów utleniania i hydrolizy, prowadzonych w różnych temperaturach (40, 60 i 80°C) na zmianę lepkości, liczby kwasowej oraz parametrów chemicznych oleju słonecznikowego przedstawiono na **Rys. 1**.



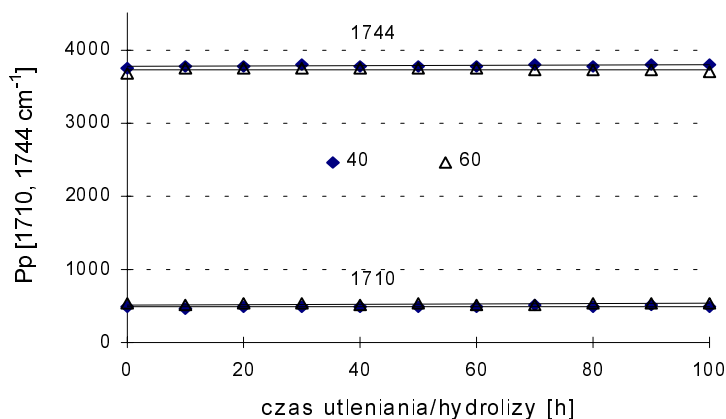


Rys. 1. Zmiany właściwości fizykochemicznych oleju słonecznikowego w wyniku równoczesnego utleniania i hydrolizy w różnych temperaturach

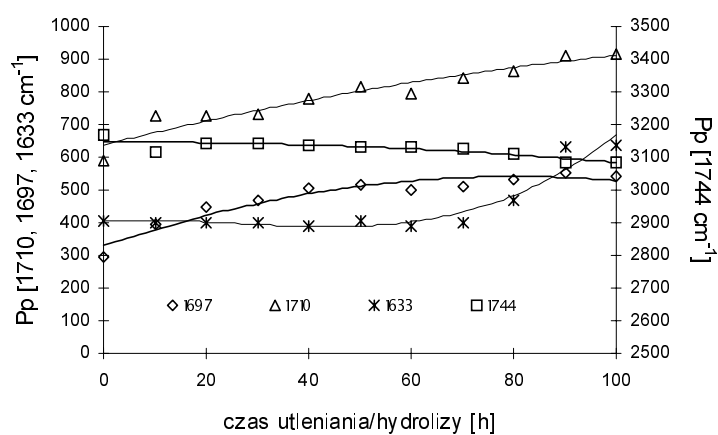
Fig. 1. Changes of sunflower oil physico-chemical properties as a result of hydro-oxidation at different temperatures

Z analizy danych przedstawionych na **Rys. 1** wynika, że równoczesne utlenianie i hydroliza w temp. 40 i 60°C powoduje nieznaczne zmiany lepkości i liczby kwasowej oleju słonecznikowego. Wyraźny wzrost lepkości i liczby kwasowej następuje wtedy, gdy procesy te są prowadzone w temp. 80°C. Świadczy to, że w tej temperaturze następują znaczące zmiany struktury chemicznej oleju. Potwierdzają to dane wynikające z analizy spektralnej oleju w zakresie podczerwieni. W miarę czasu trwania oksydacji i hydrolizy w temp. 80°C następuje zmniejszenie ilości wiązań nienasyconych $C = C$ (drgania rozciągające przy 3009 cm^{-1}) w oleju. Równocześnie następuje wzrost absorpcji przy ok. 3500 cm^{-1} , co świadczy o przyroście liczby wiązań wodorowych, w których tworzeniu uczestniczą powstające podczas utleniania i hydrolizy wodoronadtlenki, alkohole i kwasy karboksylowe.

Zmiany spektralne następujące w pasmach „karbonylowych” podczas oksydacji i hydrolizy oleju słonecznikowego zobrazowano na **Rys. 2**. Dane **Rys. 2a** potwierdzają brak zmian chemicznych oleju podczas prowadzenia tych procesów w temp. 40 i 60°C. W przypadku prowadzenia procesu w temp 80°C (**Rys. 2b**) wraz ze wzrostem czasu obserwuje się spadek intensywności pasma 1744 cm^{-1} , związanego z absorpcją grupy karbonylowej estru triacyloglicerowego oraz wzrost absorpcji w pasmach 1710, 1697 i 1633 cm^{-1} , świadczący o powstawaniu produktów oksydacji (m.in. nasycone i nienasycone aldehydy 1697 i 1633 cm^{-1}) oraz hydrolizy (kwasy tłuszczowe – 1710 cm^{-1}) [**L. 14-15**].



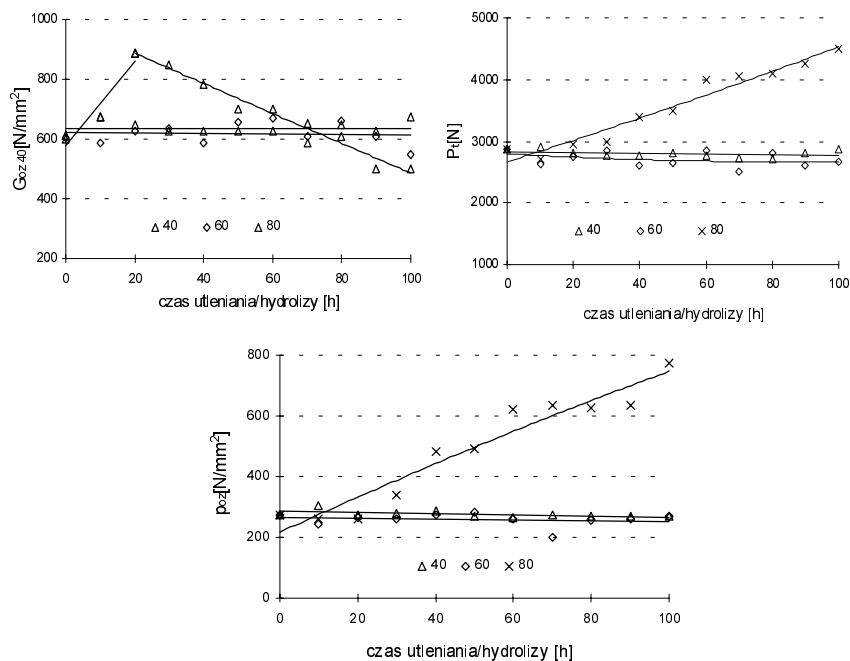
b)



Rys. 2. Zmiany stężenia w oleju słonecznikowym substancji absorbujących w pasmach grup karbonylowych po obróbce hydrolytyczno-oksydacyjnej w temp. a) 40 i 60°C, b) 80°C

Fig. 2. Changes of carbonyl products content in sunflower oil after hydrooxidation at: a) 40 and 60°C, b) 80°C

Na **Rys. 3** przedstawiono wyniki badań właściwości smarnych oleju słonecznikowego poddanego jednoczesnemu procesowi utleniania i hydrolizy w różnych temperaturach.



Rys. 3. Zmiany właściwości smarnych oleju słonecznikowego w wyniku utleniania połączonego z hydrolizą przeprowadzonych w różnych temperaturach.

Fig. 3. Changes of sunflower oil lubricity as a result of hydrooxidation at different temperatures

Dane przedstawione na **Rys. 3**, w korelacji z danymi **Rys. 1** i **2** dowodzą, że zmiany chemiczne następujące w wyniku oksydacji i hydrolizy, wpływają na właściwości smarne oleju słonecznikowego. Dopóki brak jest w oleju zmian chemicznych, co ma miejsce w temp. 40 i 60°C, właściwości przeciwzużyciowe i przeciwtarciowe oleju pozostają na stałym poziomie niezależnie od czasu procesu. Wyraźne zmiany właściwości smarnych następują w miarę trwania procesu w temp. 80°C – zmianie ulegają wszystkie parametry charakteryzujące smarność. W ciągu początkowych 20 godz. procesu utleniania i hydrolizy następuje znaczny, ok. 50% wzrost wartości granicznego obciążenia zużycia G_{oz} . Dalsze utlenianie i hydroliza powodują stopniowy spadek wartości tego wskaźnika. Natomiast w trakcie tych procesów następuje monotoniczny, praktycznie liniowy, wzrost wartości obciążenia zacierającego P_t i granicznego nacisku zatarcia p_{oz} . Świadczy to o tym, że podczas utleniania połączonego z hydrolizą powstają w oleju związki zdolne do reakcji z powierzchnią

metal w warunkach tarcia. Wpływ poszczególnych związków powstających podczas w/w procesów, oraz wybranych parametrów fizykochemicznych na wskaźniki opisujące smarność, oceniano za pomocą współczynnika korelacji liniowej Pearsona, R_{xy} oraz współczynnika determinacji liniowej R^2 (Tab. 1).

Analiza danych, zestawionych w Tab. 1, prowadzi do następujących wniosków:

- za zmiany granicznego obciążenia zużycia w małym stopniu odpowiadają związki absorbujące przy 3009, 1744 i 1633 cm^{-1} , istnieje natomiast stosunkowo wysoki związek korelacyjny (ok. 50%) pomiędzy tym wskaźnikiem a powstającymi w czasie utleniania i hydrolizy kwasami (3500 i 1710 cm^{-1}) i nienasyconymi aldehydami (1697 cm^{-1}). Na tym samym, ok. 50% poziomie objaśniana jest zmienność G_{oz} zmianą liczby kwasowej. Może to świadczyć o stosunkowo wysokim wpływie kwaśnych produktów utleniania i hydrolizy na właściwości przeciwzużyciowe oleju. Spowodowane w/w procesami zamiany granicznego obciążenia zużycia niewiele zależą od lepkości.

Tabela 1. Ocena zależności pomiędzy wskaźnikami smarności a cechami fizykochemicznymi i chemicznymi utlenianego i hydrolizowanego oleju słonecznikowego

Table 1. Lubricating, physical-chemical and chemical parameters of oxidized and hydrolized sunflower oil

Rodzaj związku	$G_{oz\ 40}$ [N/mm^2]		P_t [N]		p_{oz} [N/mm^2]	
	R_{xy}	r^2	R_{xy}	r^2	R_{xy}	r^2
3009 cm^{-1}	0,6344	0,4024	-0,802	0,6432	-0,8111	0,6579
3500 cm^{-1}	-0,7572	0,5733	0,9288	0,8627	0,8941	0,7994
1744 cm^{-1}	0,6263	0,3922	-0,7087	0,5022	-0,6889	0,4746
1710 cm^{-1}	-0,7259	0,5269	0,8840	0,7814	0,8783	0,7714
1697 cm^{-1}	-0,7479	0,5593	0,6719	0,4514	0,6158	0,3792
1633 cm^{-1}	-0,2035	0,0414	0,7965	0,6344	0,8060	0,6496
v_{40}	-0,5076	0,2577	0,9094	0,827	0,877	0,7691
LK	-0,7499	0,5623	0,8899	0,7901	0,8526	0,7269

- na nośność warstwy smarnej (P_t) wpływają lepkość i liczba kwasowa oleju – zmiana tych parametrów w ok. 80% wyjaśnia zmienność P_t . Potwierdzeniem wysokiego związku zawartości kwasów z wielkością obciążenia zacierającego jest 80% wyjaśnienie zmian jego wartości zmianami absorbancji w pasmach 3500 i 1710 cm^{-1} , charakterystycznych dla kwasów tłuszczowych.

- zmienność p_{oz} w znacznym stopniu – w 70% – wyjaśniają zmiany liczby kwasowej i lepkości. Ponieważ wzrost wartości granicznego nacisku zatarcia związany jest ze wzrostem stężenia w oleju związków tlenoorganicznych, to wskazuje, że związki te są zdolne nie tylko do kształtowania warstwy granicznej (wzrost wartości P_f), ale także do reagowania z powierzchnią tarcia i modyfikowania jej warstwy wierzchniej.

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcia następujących wniosków:

- temperatura, w której przeprowadzony jest proces równoczesnego utlenienia i hydrolizy ma istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne i smarne oleju słonecznikowego,
- utlenianie i hydroliza w odpowiedniej temperaturze powodują zmiany wszystkich właściwości fizykochemicznych i chemicznych oleju,
- analiza przebiegu tych zmian wskazuje, że procesy utleniania i hydrolizy zachodzą równolegle i niezależnie od siebie,
- utlenianie i hydroliza powodują wzrost właściwości przeciwzatarciowych oraz wzrost, a następnie spadek, właściwości przeciwzużyciowych oleju słonecznikowego,

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że na właściwości fizykochemiczne i smarne oleju słonecznikowego znaczący wpływ wykazuje temperatura, w której przeprowadzone są procesy hydrolizy i utleniania. Prowadzenie tych procesów w temp. 60°C i niższej nie powoduje zmian właściwości fizykochemicznych i smarnych oleju słonecznikowego. Podwyższenie temp. procesu do 80°C pociągnęło za sobą zmiany wszystkich właściwości oleju, w tym także smarnych. Zmiany tych właściwości w 80% mogą być wyjaśnione zmianą składu chemicznego oleju, przede wszystkim przyrostem zawartości związków tlenoorganicznych przede wszystkim kwasów tłuszczowych.

LITERATURA

1. Fiszer S., Szałajko S.: Oleje roślinne jako substytuty środków smarowych pochodzenia naftowego. *Nafta-gaz*, 2000, 3, 181-187.

2. Wiślicki B., Zdrojowska B., Krzyżanowski R.: Produkty smarowe z olejów roślinnych, XI Sympozjum: Paliwa Płynne: Produkty Smarowe w gospodarce Morskiej., Jachranka 1995.
3. Lal K., Carrick V.: Performance Testing of Lubricants based on High Oleic Vegetable Oils. *J. Synth. Lubr.* 1994, 11, 189-206.
4. Siwiec E., Grądkowski M.: Właściwości fizykochemiczne utlenianych olejów roślinnych, *Problemy Eksploatacji*, 2002, 2, 189-200.
5. Siwiec E., Urbański A., Grądkowski M.: Wpływ hydrolizy na właściwości oleju rzepakowego. *Problemy Eksploatacji*, 2001, 3, 279-286.
6. Birova A., Pavlovičova A., Cvengroš J.: Lubricating oils based on chemically modified vegetable oils. *J. Synth. Lub.*, 2002, 1, 4.
7. Kardasz K., Kędzierska E., Konopka M., Kajdas Cz.: Estry metylowe kwasów tłuszczowych jako dodatki smarnościowe do olejów napędowych. *Problemy Eksploatacji*, 2003, 2, s. 191-201.
8. Kołodziejczyk K., Kajdas Cz., Frydrych J.: Próba korelacji charakteru chemicznego dodatków CHO z właściwościami tribologicznymi. *Problemy Eksploatacji*, 2003, 2, s. 203-214.
9. Kajdas Cz.: Tribologiczne problemy smarowania. *Tribologia*, 2000, 3, 981-999.
10. Kajdas Cz., Shuga A_K., Przedlacki M.: Modyfikacja właściwości smarnych niskosiarkowego oleju napędowego wybranymi estrami i substratami estrów. *Problemy Eksploatacji*, 2001, 2, 143-155.
11. Patil A.S., Pattanshetii V.A., Dwivedi M.C.: Functional Fluids and Additives Based on Vegetable Oils and Natural Products: a Review of the Potential. *J. Synt. Lub.*, 1998, 15, 193-212.
12. Busch C., Backe W.: Biologisch schnell abbaubare Hydraulikflüssigkeiten. *Tribologie und Schmierungstechnik*, 1994, 1, 17-23.
13. Szczerek M., Tuszyński W.: Badania tribologiczne. Zacieranie. *ITeE Radom*, 2000, 142 s.
14. van der Voort F.R., Ismail A.A., Sedman J., Emo G.: Monitoring the Oxidation of Edible Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *JAOCS*, 1994, 71, 243-253.
15. Frega N., Mozzon M., and Lercker G.: Effects of Free Fatty Acids on Oxidative Stability of Vegetable Oil. *JAOCS*, 1999, 76, 325-329.

Recenzent:
Jan BURCAN

Summary

The paper concerns the simultaneous influence of oxidation and hydrolysis of sunflower oil on its physico-chemical and lubricating properties. It has been concluded that the last ones depend on temperature and duration of the process. The properties at 80°C increased with time and at $\leq 60^\circ\text{C}$ they showed no changes. Improvement of the sunflower oil lubricity results from formation of oxygen containing organic products, especially carboxylic acids.