XIII МЕЂУНАРОДНА НАУЧНА КОНФЕРЕНЦИЈА „САВРЕМЕНИ МАТЕРИЈАЛИ“, Бања Лука 2020.

ПРИМЈЕНА СИНТЕТСКИХ ЕСТАРА У ФОРМУЛАЦИЈАМА ИНДУСТРИЈСКИХ МАЗИВА

APPLICATION OF SYNTHETIC ESTERS IN FORMULATIONS OF INDUSTRIAL LUBRICANTS

Марица Дугић[1], Бранко Деспотовић[2], Татјана Ботић[3], Перо Дугић[4]
[1]Рафинерија уља Модрича, Степе Степановића 49, 74480 Модрича, majad@modricaoil.com
[2]Рафинерија уља Модрича, bane@modricaoil.com
[3]Универзитет у Бањој Луци, Технолошки факултет, tatjana.botic@tf.unibl.org
[4]Универзитет у Бањој Луци, Технолошки факултет, pero.dugic@tf.unibl.org

Сажетак: Синтетски естри представљају веома важну класу базних флуида за мазива са широким спектром физичко-хемијских карактеристика, које зависе од полазних карбоксилних киселина и алкохола. Поларни карактер синтетских естара у односу на друга базна уља, дају им велику способност растварања адитива поларне структуре. Међутим, превисока способност растварања може смањити адсорпцију функционалних адитива у подручју контактних површина и погоршати триболошке карактеристике. Зато се у формулацијама савремених мазива комбинују предности наведених базних флуида у циљу постизања стабилне формулације и добрих триболошких карактеристика. Добре реолошке карактеристике појединих синтетских естара у формулацијама мазива доприносе мањем учешћу полимерних адитива. Биоразградивост и виша термичка и оксидациона стабилност, омогућавају њихову употребу у разноврсним биоразградивим хидрауличним флуидима и мазивим мастима. Ватроотпорност појединих полиол-естара је најважнија карактеристика за формулисање ватроотпорних хидрауличних флуида. Нова генерација полиол-естара у формулацијама водоразтворних средстава за обраду метала побољшава особине подмазивања, а ниска испарљивост смањује појаву аерозола у радној средини. У раду су описани резултати испитивања формулација индустријских мазива на бази синтетских естара.

Кључне ријечи: синтетски естри, индустријска мазива, поларност, трибологија

Abstract: Synthetic esters represent a very important class of base fluids for lubricants with a wide range of physicochemical characteristics, which depend on the starting carboxylic acids and alcohols. The polar character of synthetic esters in relation to other base oils, gives them a great ability to dissolve additives of polar structure. However, too high a solubility can reduce the adsorption of functional additives in the area of the contact surfaces and worsen the tribological characteristics. Therefore, the formulations of modern lubricants combine the advantages of these base fluids in order to achieve a stable formulation and good tribological characteristics. Good rheological characteristics of certain synthetic esters in lubricant formulations contribute to lower participation of polymer additives. Biodegradability and higher thermal and oxidative stability, enable their use in various biodegradable hydraulic fluids and lubricating greases. The fire resistance of individual polyol esters is the most important characteristic for the formulation of fire-resistant hydraulic fluids. The new generation of polyol esters in the formulations of water-soluble metalworking agents improves the lubricating properties, and the lower volatility reduces the appearance of aerosols in the working environment. The paper describes the results of testing the formulations of industrial lubricants based on synthetic esters.

Keywords: synthetic esters, industrial lubricants, polarity, tribology

1. УВОД

Мазива су сложене смјесе различитих хемијских једињења, чији састав је пројектован да испуни специфичне задатке примјене. Једноставније речено, течна мазива се састоје од базних уља и адитива, а мазиве масти садрже и згушњивач. Као адитиви користе се различите комбинације антихабајућих и адитива за подношење високих притисака, антиоксиданси, побољшивачи вискозности и индекса вискозности, адитиви за заштиту од корозије, детерџенти, дисперзанти, емулгатори, антипјенушавци и др. Врста, хемијски тип и садржај појединачних адитивних компонената и базних уља која учествују у формулацији финалног мазива зависе од намјене производа, односно захтјева примјене. Индустријска мазива чине посебну, али веома велику, групу течних средстава за одређене примјене као што су: хидраулични системи, турбине, редуктори, трансформатори, системи хлађења и гријања, термична и механичка обрада метала и др.

Базна уља и адитиви имају различиту величину молекула и поларност. Поларност базних уља зависи од њихове хемијске структуре, односно технолошког поступка производње и повећана се овим редом: полиалфаолефини, хидроизомеризована, хидрокрекована, минерална, синтетички естри, полиилколи. Индустријска мазива садрже не само једно базно уље, него мјешавину базних уља различитог хемијског састава и физичких карактеристика, а адитиви за мазива су углавном поларне природе. У неким формулацијама индустријских мазива јавља се проблем растворљивости адитива у угљоводоничним смјешама базних уља и неопходна је помоћ естара у одржавању растворљивости, односно стабилности формулације. Финална формулација мазива поред испуњавања основне функције, мора бити компатибилна и са заптивачима, који су мјешавине полимера, пластификатора, пунила, умреживача, антиоксиданаса и процесних уља. Чисти полиалфаолефини, тј. изоалкани показују тенденцију отицњавања и скупљања већине типова еластомера, а естри изазивају бубрење еластомера. Комбинацијом ова два типа базних уља у одговарајућем односу може се постићи потпуно неутралан утицај на одређени еластомер [1]. Коначна композиција неког мазива се постиже пажљивим уравнотежењем свих позитивних и негативних фактора.

Антихабајући и адитиви за подношење високих притисака контролишу перформансе подмазивања мазивима у условима мјешовитог и граничног подмазивања. Својства побољшавања перформанси подмазивања, која обезбјеђују ови адитиви су веома важна и ако дође до слабљења њиховог дјеловања, јавља се прекомјерно трење и хабање [2]. Растворљивост адитива је један од главних проблема у технологији адитива, што што формулација мазива са свим компонентама које улазе у њен састав мора бити стабилна, да би активне супстанце адитива из раствора биле транспортоване до мјеста контакта двију површина које се подмазују. Структура антихабајућих и адитива за високе притиске може се описати као функционално језгро или поларни дио молекула који садржи главне елементе (сумпор и/или фосфор) и неполарни алкилни ланац као реп који обезбјеђује растворљивост адитива у базном уљу. Функционално језгро адитива најчешће је састављено од елемената различитих електронегативности. То доводи до неједнаке расподјеле наелектрисања молекула, односно поларности. Поларност адитива је одговорна за способност сорпције на металне површине. Способност везања и градње слојева на контактним површинама зависи, дакле, од поларности хемијске структуре адитива, али такође и од потребног простора за угљоводонične алкилне ланце. Ако су алкилни ланци широко разгранати близу контактне површине, концентрација и уређеност молекула могу бити много нижи него када су присутни неразгранати алкилни ланци [3].

Савремени флуиди за обраду метала у великој мјери смањују трошкове машинске обраде смањењем трења, бољим одвођењем топлоте и продужавањем животног вијека алата за резање. Такође, ови флуиди транспортују опиљке и струготине и штите од корозије обрађиване дијелове и алат. Формулације флуида за механичке операције обраде метала садрже емулгаторе, антихабајуће и адитиве за подношење високих притисака, инхибиторе корозије и др., а као базни флуиди најчешће се користе базна уља ниске вискозности и синтетички естри. У раду су представљени резултати испитивања основних функционалних карактеристика флуида за обраду метала који су формулисани са базним уљем нафтенске основе и антихабајуће и адитиве за подношење високих притисака, инхибиторе корозије и др., а као базни флуиди најчешће се користе базна уља ниске вискозности и синтетички естри. У раду су представљени резултати испитивања основних функционалних карактеристика флуида за обраду метала који су формулисани са базним уљем нафтенске основе и антихабајуће и адитиве за подношење високих притисака, који су најчешће хлорирани парафини са угљоводоничним ланцима средње дужине (C_{14}-C_{17}) и различита једињења која садрже сумпор и/или фосфор.

Естри који се примјењују у формулацијама мазива спадају у једну од двије категорије: природни триглицериди из биљних или животињских извора, или синтетизовани естри произведени реакцијама естерификације из киселина и алкохола. Природни естри имају ограничену примјену углавном у формулацијама биоразградивих масти за подмазивање и хидрауличних флуида за блаже услове рада.

Коришћење синтетичких естара у формулацијама моторних и индустријских мазивима повећана се током последњих година, због њихових добрих својстава подмазивања, термичке и оксидационе стабилности, растварачке способности за поларне адитиве, биоразградивости, ниске испарљивости и др.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РАД, РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Формулације водоразтворних средстава за операције обраде метала садрже емулгаторе, инхибиторе корозије и оксидације, биоцидне, антипјенушавце, антихабајуће и адитиве за подношење високих притисака у базном флуиду. Добијени производ је концентрован, а за примјену се, у зависности од услова рада, припрема одређена концентрација средстава растварањем у води. Добијена емулзија типа „уље у води“ треба да обезбиједи добро скидање струготине, хлађење и подмазивање алата и обрађиваних предмета у операцијама као што су стругање, брушење, урезивање и нарезивање навоја, операције резања и провлачења, а да се за вријеме обраде очува оштрица алата. Зато су поред емулгатора основни функционални адитиви антихабајући и адитиви за подношење високих притисака који су најчешће хлорирани парафини са угљоводоничним ланцима средње дужине (C_{14}-C_{17}) и различита једињења која садрже сумпор и/или фосфор.

У последње вријеме, захваљујући развоју технологије естерификације, неколико свјетских произвођача производи велики број типова естара различите структуре, који су намијењени производњи мазива и флуида и за обраду метала. Ови естри налазе све већу примјену у формулацијама моторних и индустријских мазива и функционалних течности. За испитивања утицаја естра у формулацији флуида за обраду метала изабрана је типична формулација универзалног производа за различите операције механичке обраде метала. Састав испитиваног концентрованог средства за обраду метала:

- базно уље нафтенске основе, ниске вискозности обрађено водоником, карактеристике наведене у табели 1.
- пакет емулгатора на бази естра борне киселине и 2-амино-2-етил-1,3-пропандиол и 2-аминоетанол
- инхибитор оксидације и корозије (смјеша етоксилованих масних алкохола, етаноламин масних киселина, етоксиловани 2-(2-бутоксиетокси)етанол)
- антипјенушавац (органо-силоксан)
- биоцид (N,N метилен-бисморфолин)
- адитив за подношење високих притисака (хлорпарафин, средње дужине ланца (C14-C17), 40% хлора

Табела 1. Карактеристике базног уља коришћеног у формулацији водоразтворног средства за обраду метала

Карактеристика нафтенског базног уља, обрађено водоником	Метода испитивања	Вриједност
Густина на 20 °C, g/mL	BAS ISO 3675	0,889
Вискозност на 40 °C, mm²/s	BAS EN ISO 3104	8,9
Вискозност на 100 °C, mm²/s	BAS EN ISO 3104	2,2
Неутрализациони број, mg KOH/g	BAS ISO 6619	0,01
Константа вискозност/густина	ASTM D2501:2019	0,863
Тачка паљења, °C	BAS ISO 2592	146
Тачка течења, °C	BAS ISO 3016	-57
Анилинска тачка, °C	ISO 2977	70

За испитивање утицаја концентрације синтетичких естара у стандардној формулацији концентрата за обраду метала, поред основне формулације која не садржи естар (узорак СФ0), припремљена су по три узорка са различим естрима којим је дјелимично замијењено базно уље.
Након тога припремљена су три узорка са синтетичким естром на бази триметилолпропана (ЕС1) чије карактеристике су дате у табели 2., а односе тих узорака су: СФ1, СФ2 и СФ3. Ови узорци су припремљени тако што је дио базног уља из табеле 1. замијењен са естром ЕС1 и то 5%, 10, 20% респективно. На основу исте полазне формулације (СФ0) припремљена су три узорка означена са СФ4, СФ5, СФ6 тако што је ноново дио базног уља (5%, 10% и 20% респективно) чије карактеристике су наведене у табели 1 замијењен са засићеним полиолним естром ознаке ЕС2 чије карактеристике су наведене у табели 3.

Коришћени естри поред добре способности растварања функционалних адитива, одликују се одличним нискотемпературним карактеристикама, високим степеном биоразградивости, ниском испарљивошћу, а при томе су добијени из обновљивих извора и имају степен обновљивости око 80%.
За истраживање триболошких карактеристика наведених формулација концентрата који испуњавају захтјеве стандарда ISO 6743/7- L-MAB, припремљени су са водом раствори различитих концентрација које се најчешће користе у различитим операцијама обраде метала.

Табела 2. Карактеристике естра ознаке ЕС1 (дериват триметилолпропана и масних киселина C8/C10 естар)

Карактеристика естра ЕС1	Метода испитивања	Вриједност
Густина на 20 °C, g/mL	BAS ISO 3675	0,944
Вискозност на 40 °C, mm²/s	BAS EN ISO 3104	19,0
Вискозност на 100 °C, mm²/s	BAS EN ISO 3104	4,3
Индекс вискозности	BAS ISO 2909	143
Сапонификациони број, mg KOH/g	BAS ISO 6293–1,2	309
Неутрализациони број, mg KOH/g	BAS ISO 6619	0,2
Јодни број, g/100 g	ISO 3961	1,0
Тачка паљења, °C	BAS ISO 2592	240
Тачка течења, °C	BAS ISO 3016	-55
Биоразградивост, %	OECD 301 B	60
Обновљивост, %	Рачунски	80
Испарљивост, % губитка тежине	DIN 51581	3,6
Индекс неполарности (НПИ)	Рачунски	185

Табела 3. Карактеристике естра ознаке ЕС2 (засићени полиол- естар (НПГ и масне киселине)

Карактеристика естра ЕС2	Метода испитивања	Вриједност
Густина на 20 °C, g/mL	BAS ISO 3675	0,940
Вискозност на 40 °C, mm²/s	BAS EN ISO 3104	20,0
Вискозност на 100 °C, mm²/s	BAS EN ISO 3104	4,4
Индекс вискозности	BAS ISO 2909	140
Сапонификациони број, mg KOH/g	BAS ISO 6293–1,2	200
Неутрализациони број, mg KOH/g	BAS ISO 6619	0,05
Јодни број, g/100 g	ISO 3961	0,5
Тачка паљења, °C	BAS ISO 2592	250
Тачка течења, °C	BAS ISO 3016	-45
Биоразградивост, %	OECD 301 B	75
Обновљивост, %	Рачунски	78
Испарљивост, % губитка тежине	DIN 51581	4,5
Индекс неполарности (НПИ)*	Рачунски	72

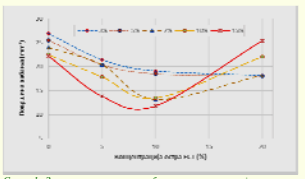
*- **Индекс неполарности израчунава се по формули:**

$$\text{NPI} = \frac{\text{Укупни број C атома x Молекулска маса}}{\text{Број карбоксилних група x 100}}$$

Све припремљене формулације са водом дају млијечне емулзије типа уље у води, величине честица <10 [μm]. Концентрација основног флуида за обраду у води је од 3%v/v за блаже операције до 15%v/v код тежих врста обраде, као што је провлачење или урезивање навоја. Зато је припремљена серија узорака у подручју концентрација од 3% до 15% (табеле 4 и 5). Тврдоћа водоводне воде за припрему емулзија износила је 420 mg/L CaCO3, а концентрација хлорида у води је испод 250 mg/L.
Триболошке карактеристике емулзија одређиване су помоћу теста хабања на апаратури типа ваљак/прстен названој Reichert-ова вага. Одређивана је површина хабања на испитиним ваљчићима која су уроњени у емулзију која се тестира.
У табели 4. приказани су резултати вриједности површина хабања различитих узорака емулзија које су припремљене од концентрата три формулације са ЕС1 (СФ1, СФ2, СФ3) и основне формулације без додатног естра (СФ0).
У табели 5 приказани су резултати мјерења површина хабања узорака емулзије припремљених са водом и основном формулацијом концентрата без додатка естра (СФ0), као и узороци у којима је нафтенско базно уље дјелимично замијењено са естром ЕС2 (СФ4,СФ5,СФ6). У табелама 4 и 5 дати су и резултати одређивања пређеног пута до постизања реакционог филма за све узорке емулзија. Ова испитивања су извршена на апаратури за триболошка испитивања која се назива Reichert-ова вага, а услови испитивања описани су у претходном поглављу. Овом методом се може утврдити која формулација и која концентрација емулзије даје најмање хабање. Поред тога добија се информацију о потребном времену и дужини пређеног пута испитног склопа до тренутака стварања подмазујућег филма наталог реакцијом адитива са металном површином.

Табела 4. Резултати испитивања хабања емулзија које садрже естар ЕС1 на апаратури Reichert-ова вага

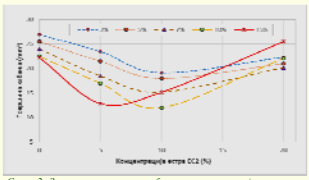
	Концентрација емулзије припремљене са концентрованим флуидом и водоводном водом									
	3 %		5 %		7 %		10 %		15 %	
Концентрација естра ЕС1	а) Површина хабања [mm²]; б) Пређени пут до стварања реакционог филма [m]									
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
Стандардна формулација (СФ0), без естра	26,92	61	25,5	50	24,0	50	22,5	45	22,2	40
Формулације са естром ЕС1										
СФ1 (СФ0+5 % естра ЕС1)	21,48	45	20,41	32	20,41	30	17,9	30	13,8	28
СФ2 (СФ0+10 % естра ЕС1)	19,10	38	18,5	34	13,2	20	13,47	17	11,77	20
СФ3 (СФ0+20 % естра ЕС1)	18,2	45	18,0	45	18,2	50	22,1	50	25,41	52



Слика 1. Зависност површине хабања узорака емулзије на тесту Reichert-ова вага *у зависности од концентрације естра ЕС1 у концентрату*

Табела 5. Резултати испитивања хабања емулзија које садрже естар ЕС2 на апаратури Reichert-ова вага

	Концентрација емулзије припремљене са концентрованим флуидом и водоводном водом									
	3 %		5 %		7 %		10 %		15 %	
Концентрација естра ЕС2	а) Површина хабања [mm²]; б) Пређени пут до стварања реакционог филма [m]									
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
Стандардна формулација (СФ0), без естра	26,92	61	25,5	50	24,0	50	22,5	45	22,2	40
Формулације са естром ЕС2										
СФ4 (СФ0+5 % ЕС2)	23,48	45	21,5	32	18,5	30	17,0	30	12,8	28
СФ5 (СФ0+10 % ЕС2)	19,10	38	18,0	35	15,2	30	12,0	30	15,13	45
СФ6 (СФ0+20 %ЕС2)	22,3	50	21,0	75	20,2	70	22,1	80	25,5	85



Слика 2. Зависност површине хабања узорака емулзије на тесту Reichert-ова вага *у зависности од концентрације естра ЕС2 у концентрату*

Према томе иако се са естром ЕС2 у формулацијама флуида за хлађење и подмазивање у операцијама механичке обраде метала постиже најмање хабање са нижом концентрацијом естра у основној формулацији, а нарочито и у емулзији, ипак је пређени пут до стварања реакционог филма антихабајућих адитива знатно дужи. Ово је у директној вези са индексом неполарности који је код овог естра мањи, односно естар ЕС2 има много већу поларност, која смањује брзину дифузије молекула антихабајућих адитива ка металним површинама.
Развој оптималне формулације концентрата за различите операције обраде метала захтијева испитивања стабилности концентрата и постизање баланса између растворљивости и сорптивности на контактним површинама функционалних адитива, као и испитивање емулзија у циљеном радном подручју концентрација. Један од параметара квалитета синтетичких естара и угљоводоничних уља, који се користи у развоју оптималне формулације средстава за хлађење и подмазивање код механичке обраде метала јесте и индекс неполарности.

3. ЗАКЉУЧАК

Примјеном синтетичких естара у формулацијама флуида за подмазивање и хлађење код операција механичке обраде метала, може се побољшати стабилност формулације и смањити хабање. Један од важних параметара квалитета приликом избора естара јесте и поларност која се исказује преко индекса неполарности. Резултати испитивања показују да се са концентрацијом испитиваних естара до 10% у основној формулацији концентрата и око 1% у радној емулзији постиже оптималан баланс између растворљивости антихабајућих адитива и њихове сорптивности на металних контактним површинама. Поларност базног флуида утиче на транспорт антихабајућих адитива ка металној површини и контролише брзину стварања реакционог слоја. Формулације флуида за обраду метала са естрима средње поларности имају боља антихабајућа својства.

4. ЛИТЕРАТУРА

[1] Kusuhara, Shintaro; Yoshimura, Kenichi; Kunieda, Kenichi; Suzuki, Nozomu; Matsuki, Shingo; Shitara,. *"Experimental Investigation on the Influence of Engine Oil Additives on Silicone Rubber." The Free Library* 01 June 2017. 13 August 2020 <https://www.thefreelibrary.com/Experimental Investigation on the Influence of Engine Oil Additives...-a0532022734
[2] ASM. ASM handbook. Vol. 18: *Friction, lubrication and wear technology*, 1992, pp. 152–208 (ASM International, Materials Park).
[3] Naveira-Suarez, A., Tomala, A., Grahn, M., Zacchedu, M., Pasaribu, R., & Larsson, R. (2011). *The influence of base oil polarity and slide–roll ratio on additive-derived reaction layer formation*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 225(7), 565–576. https://doi.org/10.1177/1350650111405115
[4] Adhvaryu A., Erhan S.Z., Perez J.M., *"Tribological studies of thermally and chemically modified vegetable oils for use as environmentally friendly lubricants"*, vol.257, 2004, pp. 359-367
[5] Jones, R.B. and R.C. Coy, *Chemistry of the thermal degradation of zinc-dialkyldithiophosphate additives*. ASLE transactions, 1981. 24(1): p. 91-97.
[6] Piras, F.M. and A.A. Rossi, *Combined in situ (ATR FT-IR) and ex situ (XPS) study of the ZnDTP-iron surface interaction*. Tribology Letters, 2003. 15(3): p. 181-191.
[7] Fujita, H. and H.A. Spikes, *The formation of zinc dithiophosphate antiwear films*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part J, Journal of engineering tribology, 2004. 218(4): p. 265-277.
[8] Kajdas, C.K., *Importance of the triboemission process for tribochemical reaction*. Tribology International, 2005. 38(3): p. 337-353.
[9] Rossi, A., et al., *Surface analytical studies of surface-additive interactions, by means of in situ and combinatorial approaches*. Wear, 2004. 256(6): p. 578-584.
[10] Aldara N.Suarez, *The Behaviour of Antiwear Additives in Lubricated Rolling-Sliding Contacts*, Doctoral Thesis, Luleå University of Technology, Sweden, 2011.