

Elvira Vidović

ISSN 0350-350X
GOMABN 53, 2, 204-219
Pregledni rad / Review

RAZVOJ MAZIVIH ULJA I NJIHOV UTJECAJ NA PONAŠANJE BRTVI

Sažetak

Mazivaška industrija proživljava značajne promjene koje su posljedica različitih utjecaja. Na jednoj strani su zahtjevi proizvođača motora, vozila i plovila za mazivima određenih, poboljšanih svojstava, a na drugoj sve stroža zakonska regulativa koja se odnosi na tu industriju. Promjene koje se događaju odražavaju se neminovno i na druge proizvođače u komplementarnim industrijama, a jedna od vrlo izloženih je i proizvodnja brtvi jer promjene u sastavu i svojstvima maziva, osobito mazivih ulja, utječu na njihovo ponašanje, prvenstveno kompatibilnost u dodiru s brtvama. Detaljnije istraživanje pokazuje da su zabilježena međudjelovanja složena i da se ne može jednoznačno predvidjeti trendove i model ponašanja. Naime, kaučuci iste osnove, primjerice NBR, zbog razlika u sastavu pokazuju znatno drugačije ponašanje u uljima iste skupine, odnosno isti gumeni materijal u različitim vrstama ulja pokazuje bubrenje ili skupljanje. U radu su razvrstane najvažnije vrste kaučuka koje se koriste za izradu brtvi i njihovo ponašanje u dodiru s proizvodima mineralne osnove, alifatskim, aromatskim i kloriranim ugljikovodicima, kao i tekućinama za kočničke sustave glikolne osnove, silikonskim i PAO baznim uljima. Uspoređeno je sedam vrsta elastomera i to prema njihovoj kompatibilnosti s baznim uljima iz grupe I, III, GTL i PAO. Na odabranim primjerima pokazan je utjecaj estera i aditiva za poboljšanje bubrenja na ponašanje materijala za izradu brtvi. Ustanovljeno je da se uz dodatak estera postiže poboljšanje, dok dodatak odgovarajućih aditiva za poboljšanje bubrenja ima značajniji utjecaj te je krajnji učinak na bubrenje/skupljanje u baznim uljima grupe III po iznosu približno jednak onomu kod baznih ulja grupe I.

Ključne riječi: maziva ulja, kaučuk, brtve, indeks kompatibilnosti elastomera, ponašanje pri bubrenju

Uvod

Mazivaška industrija izložena je različitim utjecajima kojima se mora prilagoditi zajedno s cijelim nizom industrija koje su u međuovisnosti s njom. Među najzornijim primjerima je automobilska industrija, industrije različitih uređaja kao što su npr. pumpe i sl., a u svemu se prepliće ekonomska strana priče.

Kad se govori o industriji maziva i izazovima s kojima se ona susreće, tu su prvenstveno: povećana potražnja na tržištu zbog rastućeg azijskog tržišta, naročito kineskog, zatvaranja starih rafinerijskih pogona, preusmjerenja proizvodnih tokova unutar rafinerija na isplativija goriva, lošijih tehničkih uvjeta brojnih starih rafinerija u Europi i s time povezanih čestih neplaniranih zastoja. Tržište maziva uzdrmano je značajno sužavanjem opskrbnih izvora baznim uljima u dosad nezabilježenim razmjerima kao i zbog znatno povećanih cijena sirove nafte, tijekom posljednjih 10-ak godina. Zapravo se situacija glede dostupnosti baznih ulja popravila, ali cijene su ostale visoke. Pored pitanja dostupnosti baznih ulja, industrija maziva suočena je s još jednom promjenom na tržištu: do sada na tržištu dominantna konvencionalna bazna ulja grupe I sve više se zamjenjuju s baznim uljima grupe II, II⁺ i III, a posebno GTL baznim uljem proizvedenim Fischer-Tropschovom sintezom koja se svrstavaju u grupu III⁺. GTL bazna ulja uspješno konkuriraju baznim uljima na osnovi PAO (grupa IV).

Analiza marki i trendova mazivih ulja

Prema studijama koje redovito provodi Kline & Co, ukupna potreba za parafinskim baznim uljima 2004. godine iznosila je približno 30,5 milijuna tona, a prognozirani rast od 21 % do 2020. (oko 37 milijuna tona) [1]. Većina od toga otpada na konvencionalna bazna ulja grupe I, a oko 23 % na bazna ulja grupe II i III, čiji bi se udio trebao podići na 50 %. Međutim, taj rast ostvaren je mnogo prije; točnije Kline & Co izvijestili su da je ukupna svjetska potražnja 2010. bila na razini 37,4 milijuna tona. Bio je to rast od 6,9 % u odnosu na 2009. [2]. Svjetska potrošnja maziva 2012. je bila 38,7 milijuna tona i bila je nepromijenjena u odnosu na prethodnu 2011. Rast potražnje za baznim uljima grupe II i III nastavlja se, premda se još nije desila predviđena promjena ali i dalje vrijede procjene da će budući razvoj tržišta ići u smjeru opskrbe baznim uljima visokih radnih svojstava koja prilično nadilaze trenutne tehničke zahtjeve. Naime, bazna ulja grupe I bila su dominantna s nešto više od polovice od ukupne sume u 2012., a bazna ulja grupe II / II⁺ činila su nešto više od četvrtine, dok su preostalu količinu činila bazna ulja grupe III / III⁺ i naftenska bazna ulja. Povremeno se na tržištu pojavljuje i višak ponude baznih ulja grupe II i III [3].

U tablici 1 dana je poznata klasifikacija mazivih ulja Američkog instituta za naftu (API), koja je uvedena 1995. Nju je prihvatila i ATIEL, strukovna udruga europskih proizvođača maziva (ekvivalent američkom API) u svojoj smjernici Code of Practice, koja je prihvaćena u industriji maziva širom svijeta kao najbolja uputa za razvoj i proizvodnju motornih ulja u skladu s europskim ACEA sekvencama [4].

Grupe I-III općenito obuhvaćaju bazna ulja mineralne osnove dobivene postupcima solventne rafinacije i/ili postupcima dorade/obrade vodikom. Za klasifikaciju i u svrhu razlikovanja važni su sadržaj sumpora, udio zasićenih kemijskih veza i indeks viskoznosti. U grupi I su konvencionalna mineralna ulja (solvent neutralna). Bazna ulja nakon procesa obrade vodikom (hydrotreating i blago hidrokrekiranje) s indeksom viskoznosti IV < 120 uvrštena su u grupu II, a oštro hidrokrekirana bazna ulja indeksa viskoznosti IV ≥ 120 u grupu III.

GTL bazna ulja, nakon dugotrajne rasprave, svrstana su također u grupu III. Tijekom posljednjih 10 godina bazna ulja grupe II zamijenila su bazna ulja grupe I u brojnim formulacijama maziva za vozila. Veći dio ovih promjena uvjetovan je novim strožim zahtjevima za smanjenje emisije i poboljšanje ekonomičnosti potrošnje goriva. Bazna ulja grupe II također se više koriste u nekim formulacijama industrijskih maziva. Zbog velike ponude na tržištu, cijena baznih ulja grupe II smanjivala se te je postala konkurentnija u odnosu na trenutne cijene baznih ulja grupe I. Štoviše, logističke prednosti kod korištenja samo jednog tipa baznog ulja uzrok su da bazna ulja grupe II postaju ključna bazna ulja za proizvođače maziva. Bazna ulja grupe III postala su važan element u formulaciji maziva za vozila. Ona su jedan od ključnih tipova baznih ulja bez kojih formulacije maziva ne mogu zadovoljiti zahtjeve najnovijih specifikacija europskih originalnih proizvođača opreme (European OEMs). Međutim, ATIEL smjernice za dopuštenu zamjenu baznih ulja, u formulaciji unutar grupe III, razlikuju se od API verzije, jer se traže dodatni kvalifikacijski testovi, ako je udjel zamijenjenoga baznog ulja veći od 10 %. S druge strane, u dodatku E API smjernica ne zahtijevaju se dodatna testiranja ako je udjel zamijenjenog ulja manji od 30 % i ako su viskometrijska svojstva prikladna [2]. Većina proizvođača baznih ulja u svojim promotivnim materijalima deklarira bazna ulja grupe IV-VI kao potpuno sintetička bazna ulja, dok se ostala bazna ulja (npr. esterska i poliinternalolefini), uvedena 2003. kao grupa V ili VI (ATIEL klasifikacija samo za Europu), manje koriste u formulacijama maziva i to uglavnom za neke specifične uvjeta primjene.

Tablica 1: Podjela mazivih ulja prema API i ATIEL klasifikaciji*

	Sadržaj sumpora (%)	Udio zasićenih kem. veza (%)	IV
Grupa I	> 0,03	< 90	80-119
Grupa II	≤ 0,03	≥ 90	80-119
Grupa III	≤ 0,03	≥ 90	≥ 120
Grupa IV	PAO (polialfaolefini)		
Grupa V	Esteri		
Grupa VI	PIO (poliinternalolefini)*		

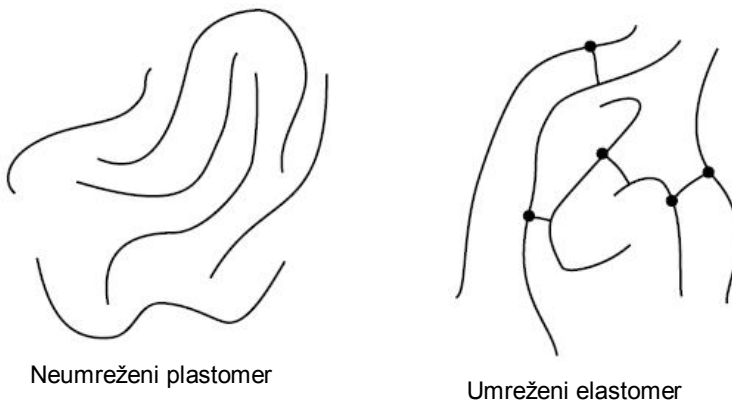
Tablica 2: Usporedba svojstava baznih ulja (grupe I-IV)

	Grupa I	Grupa II	Grupa III	GTL	Grupa IV (PAO)
Kin. visk. (100 °C), mm ² /s	4,0	4,1	4,2	4,1	3,8
IV	98	102	123	> 135	124
NOACK, mas. % (D-5800)	-18	-14	-15	< -21	-70
CCS (-35°C), cP	28	26	15	< 12	13,5
Sadržaj sumpora, ppm	5200	4500	2900	1400	1450
Sadržaj aromata, mas. %	> 1000	< 40	< 5	< 2	< 2

Poznato je da se rafinacijom sirove nafte dobivena konvencionalna bazna ulja uglavnom sastoje iz tri skupine ugljikovodika: parafina, naftena i aromata. Usporedba određenih, važnih radnih svojstava baznih ulja grupa I, II, III, GTL i PAO iste gradacije viskoznosti, dana je u tablici 2. Tu se jasno vide prednosti baznih ulja iz grupa III, GTL i PAO u odnosu na konvencionalna bazna ulja grupe I: viši IV, bolje tećište, izrazito niže viskoznosti pri niskim temperaturama, manja sklonost isparavanju (volatilitet). Osim toga, ova bazna ulja s visokim sadržajem parafina ističu se izrazito većom oksidacijskom stabilnošću, tako da se uz dodatak antioksidansa može postići znatno produženi vijek trajanja maziva.

Polimerni materijali za izradu brtvi

Promjene u proizvodnji i kvaliteti pojedinih maziva otvaraju cijeli niz pitanja te ukazuju na probleme koji se javljaju u njihovoj primjeni gdje se naročito ističe ponašanje u dodiru s elastomernim materijalom korištenim za izradu brtvi. Temeljni polimerni dio nekog elastomernog materijala je kaučuk: prirodni ili sintetski. Danas je poznato više od 30 vrsta sintetskih kaučuka, a najvažniji predstavnici navedeni su u tablici 3 [4]. Današnji elastomerni materijali sadrže 50 do 60 % osnovnog polimera. Masu elastomera dalje čine razna punila, vulkanizacijski agensi, ubrzavala, usporavala starenje i ostali kemijski dodaci koji utječu na temeljna fizikalna svojstva osnovnog polimera i poboljšavaju ih kako bi se zadovoljili specifični zahtjevi za određenu primjenu. Elastomeri koji se koriste u proizvodnji brtvi, a posebno oni za proizvodnju O-prstena, obično osiguravaju pouzdan rad i izostanak curenja, ako se poštuju temeljni zahtjevi izrade. Umrežavanje polimernih lanaca događa se u procesu vulkanizacije (slika 1). To umrežavanje makromolekula mijenja kaučuk iz plastičnog u elastični materijal. Nakon vulkanizacije, uključujući i naknadno zagrijavanje ako je potrebno, elastomerni materijal postiže fizikalna svojstva koja se traže od materijala od kojega se izrađuju brtve.



Slika 1: Shematski prikaz polimernih lanaca prije i nakon umrežavanja

Tablica 3: Najvažnije vrste sintetičkih kaučuka, podjela i oznake

Kemijski naziv	Oznaka	
	DIN/ISO 1629	ASTM D1418
M-Grupa		
Poliakrilatni kaučuk	ACM	ACM
Etilen-metilen/akrilatni kaučuk	/	AEM
Klorosulfonil polietilenski kaučuk	CSM ^{*)}	CSM ^{*)}
Etilen/propilen/dienski kaučuk	EPDM	EPDM
Etilen/propilenski kaučuk	EPDM	EPM
Florouglični kaučuk	FPM	FKM
Polipropilen/tetrafluor-etilenski kaučuk	FEPM	FEPM
Perfluorirani elastomer	/	FFPM
O-Grupa		
Epiklorhidrinski kaučuk	CO	CO
Epiklorhidrinski kaučuk	ECO	ECO
R-Grupa		
Butadienski kaučuk	BR	BR
Polikloroprenski kaučuk	CR	CR
Kloroizobuten-izoprenski kaučuk	CIIR	CIIR
Poliizoprenski kaučuk	IR	IR
Poli(izobuten/izoprenski) kaučuk, butilni kaučuk	IIR ^{**)}	IIR ^{**)}
Akilonitril/butadienski kaučuk, nitrilni kaučuk	NBR	NBR
Stiren/butadienski kaučuk	SBR ^{***)}	SBR ^{***)}
Hydrogenirani nitril	/	HNBR
Karboksilirani nitril	XNBR	XNBR
Q-Grupa		
Fluorosilikonski kaučuk	FMQ ^{****)}	FVMQ ^{****)}
Metil-silikonski kaučuk	MQ	MQ
Metil-fenil-silikonski kaučuk	PMQ	PMQ
Metil-fenil-vinil-silikonski kaučuk	PMVQ	PVMQ
Metil-vinil-silikonski kaučuk	VMQ	VMQ
U-Grupa		
Poli(ester-uretanski) kaučuk	AU	AU
Polieter/uretanski kaučuk	EU	EU

^{*)}PE-CSM umjesto CSM, ^{**)}PIBI umjesto IIR, ^{**)}PBS umjesto SBR, ^{****)}MVFQ umjesto FMQ / FVMQ [5]

Odabir polimera

Prilikom izbora polimernog materijala koji se koristi za izradu brtvi glavni kriteriji su radne temperature uređaja u koji se brtve ugrađuju i ponašanje u dodiru s radnim medijem (kompatibilnost). Prilikom izrade pojedine vrste brtvi često se mora učiniti kompromis između materijala deklarirane visoke kvalitete i sposobnosti brtvljenja i jeftinijih komercijalnih proizvoda, koji obično sadrže manje temeljnog polimera i više jeftinih punila. Zbog izloženosti visokim radnim temperaturama može doći do naknadnog umrežavanja između polimernih lanaca što rezultira smanjenom elastičnošću (savitljivošću) brtvi. Povećana čvrstoća polimernog materijala sprječava povratak prstena brtve u prvobitni oblik nakon prestanka djelovanja sile. Zbog izloženosti pritisku u određenom vremenu dolazi do promjene oblika brtve. U slučaju istovremene visoke radne temperature, javlja se gubitak elastičnosti što uzrokuje curenje iz sustava. Radne temperature više od maksimalne predviđene, uvijek za posljedicu imaju kraći radni vijek. Svi elastomerni materijali podložni su fizikalnim i kemijskim promjenama u slučaju izloženosti radnom mediju. Stupanj promjene ovisi o kemijskim karakteristikama tog medija kao i o temperaturi jer agresivni medij postaje još opasniji s povišenjem temperature. Fizikalne promjene posljedica su dvaju mehanizama koji se odvijaju istovremeno:

- a) Elastomer bubri u fluidu s kojim je u dodiru
- b) Plastifikatori i drugi dodaci otapaju se u mediju i na taj način uklanjaju iz sustava.

Kao rezultat mijenja se volumen, dolazi do pojave bubrenja ili skupljanja elastičnih brtvi. Stupanj promjene obujma ovisi o vrsti fluida, molekularnoj strukturi kaučuka, temperaturi, geometrijskom obliku brtve (debljina izratka) i naprezanjima (tlačna ili vlačna). Izložena vanjskom opterećenju i fluidu gumena brtva u ležištu bubri mnogo manje (do 50 %) nego kad nije u ležištu, zbog više razloga uključujući manju dodirnu površinu. Ograničenje promjene volumena brtvi mijenja se s promjenom njihove primjene. U slučaju statičnih brtvi dopuštena je promjena od 25 % do 30 %. Bubrenje uzrokuje pogoršanje mehaničkih svojstava. Kod pokretnih brtvi bubrenje uzrokuje povećano trenje. Stoga se dopušta samo 10 %-tno bubrenje. Također, mora se onemogućiti skupljanje jer se tako povećava rizik od curenja. Ponekad je uklanjanje plastifikatora kompenzirano upijanjem radnog fluida, odnosno bubrenjem brtve. Međutim, i u tom slučaju može se javiti curenje zbog skupljanja brtve nakon sušenja elastomera zbog isparavanja apsorbiranog fluida.

Kemijska reakcija između fluida i elastomera može uzrokovati strukturne promjene na način da dođe do umrežavanja ili depolimerizacije. Najmanja kemijska promjena elastomera može dovesti do značajnih promjena fizikalnih svojstava, kao što je npr. krstost. Prikladnost pojedinog elastomera za određene namjene može se ustanoviti samo ako se poznaju svojstva radnog fluida i elastomera i to pri karakterističnim radnim uvjetima. U tablici 4 dani su najčešće korišteni elastomerni materijali i njihovo ponašanje, kemijska otpornost, kompatibilnost i nekompatibilnost, prema najčešće korištenim fluidima (goriva, maziva, tekućine za kočnice i sl.).

Elastomerne brtve u kontaktu s mazivim uljima

Bez namjere da se ulazi u složeno područje standardnih metoda ispitivanja koje obuhvaćaju postupke procjene i usporedbe sposobnosti pojedinih kaučuka i elastičnih materijala da podnesu djelovanje različitih fluida, ovdje će biti istaknute samo neke od značajki tih ispitivanja. Ona se mogu provoditi na ispitnim tijelima:

1. priređenim izrezivanjem iz standardiziranog komada vulkanizirane gume (Metoda D3182),
2. priređenim izrezivanjem tkanine prekrivene slojem vulkanizirane gume (Metoda D751) ili
3. gotovog komercijalnog proizvoda (Metoda D3183) [6].

Tablica 4: Najčešće korišteni elastomerni materijali i njihovo ponašanje prema najzastupljenijim fluidima [4, 7]

	Kemijski otporni	Nekompatibilni	(Ograničena) kompatibilnost
NBR, akrilonitril/butadienski kaučuk, nitrilni kaučuk	alifatski ugljikovodici	aromatski i klorirani ugljikovodici, goriva s visokim sadržajem aromata, tekućine za kočnice glikolne osnove	
XNBR, akrilonitril /butadienski kaučuk s karboksilnim skupinama	alifatski ugljikovodici	aromatski i klorirani ugljikovodici, goriva s visokim sadržajem aromata, tekućine za kočnice glikolne osnove	
AEM, etilen-metilen/akrilatni kaučuk	mineralna ulja (umjereno)	goriva, tekućine za kočnice	
EPM, EPDM, etilen/propilenski kaučuk	tekućine za kočnice glikolne osnove, silikonska ulja i mazive masti	proizvodi mineralne osnove (maziva ulja, mazive masti i goriva)	
IIR, PIBI butilni kaučuk, poli(izobuten/izopren)	tekućine za kočnice glikolne osnove, silikonska ulja i mazive masti	proizvodi mineralne osnove (maziva ulja, mazive masti i goriva)	
BR, butadienski kaučuk	samostalno, nije prikladan materijal za izradu brtvi.		
CIIR, kloroizobuten-izoprenski kaučuk	samostalno, nije prikladan materijal za izradu brtvi.		

CR, polikloroprenski kaučuk	bazna ulja parafinske osnove (ASTM ulje No. 1), maziva ulja i masti na osnovi silikona	aromatski i klorirani ugljikovodici	bazna ulja naftenske osnove (ulja IRM 902 i IRM 903), tekućine za kočnice glikolne osnove, niskomolekulski ugljikovodici (propan, butan, goriva)
CSM, PE-CSM klorosulfonil polietilenski kaučuk	maziva ulja i masti na osnovi silikona	aromatski i klorirani ugljikovodici	niskomolekulski ugljikovodici (propan, butan, goriva), maziva ulja i masti mineralne osnove, ograničeno bubrenje u mazivom ulju parafinske osnove (ASTM ulje No. 1), snažno bubrenje u naftenskim i aromatskim baznim uljima (IRM 902 i IRM 903)
CO, ECO, epiklorhidrinski kaučuk	maziva ulja i masti mineralne osnove, alifatski ugljikovodici, maziva ulja i masti na osnovi silikona	aromatski i klorirani ugljikovodici, tekućine za kočnice glikolne osnove	
FKM, fluorni kaučuk	mineralna maziva ulja i masti (slabo bubrenje u ASTM ulje No. 1, IRM 902 i IRM903), maziva ulja i masti na osnovi silikona, aromatski, alifatski i klorirani ugljikovodici, goriva i goriva s metanolom, maziva ulja i masti na osnovi biljnih ulja	tekućine za kočnice glikolne osnove	
FVMQ, MVFQ fluor/silikonski kaučuk	aromatska bazna ulja, niskomolekularni aromatski ugljikovodici, goriva		

HNBR, hidrogenirani nitril	alifatski ugljikovodici maziva ulja i masti na osnovi biljnih ulja i tehničkog loja	klorirani ugljikovodici	
FFKM, perfluorni kaučuk	alifatski, aromatski i klorirani ugljikovodici	fluorirani rashladni fluidi	
ACM, akrilatni kaučuk	bazna ulja mineralne osnove	aromatski i klorirani ugljikovodici, tekućine za kočnice glikolne osnove	
AU, EU, poliuretanski kaučuci	alifatski ugljikovodici (propan, butan, goriva), maziva ulja i masti mineralne i silikonske osnove		
Q, MQ, VMQ, PVMQ, silikonski kaučuk	motorna i transmisijska ulja, biljne i životinjske masti i ulja, tekućine za kočnice (ne-fosilne osnove)	aromatska bazna ulja, aromati, goriva	
SBR, PBS stiren/butadienski kaučuk		mineralna maziva ulja, mazive masti i goriva	tekućine za kočnice (ne-fosilne osnove), silikonska ulja i masti
AFLAS [®] (FEPM), tetrafluoroetilen-propilenski kaučuk		aromati	motorna ulja

Na strani ulja korištenih za ispitivanje gumastih svojstava pod utjecajem tekućina, provedena je neka vrsta reforme 2005. godine kad su uvedene nove vrste i nazivlje ispitnih ulja. Tako su umjesto ulja označenih No. 1, No. 2, No. 3 i No. 5 prema ASTM normama, uvedena ispitna ulja oznaka IRM 901 (prije No. 1), IRM 902 (prije No. 2), IRM 903 (prije No. 3) i IRM 905 (prije No. 5) [8]. Treba naglasiti da su zamjenska ulja slična ali nisu u potpunosti ekvivalentna s prethodno korištenima. Općenito, ulja koja imaju sličnu vrijednost anilinske točke, obično pokazuju sličan učinak na kaučuke: što je niža anilinska točka, izraženije je bubrenje. ASTM referentna ulja pokrivaju raspon anilinskih točaka koji se pojavljuju u mazivim uljima [4]. Tako ASTM ulje No. 1, koje ima visoku vrijednost anilinske točke (124 °C), uzrokuje nezatno bubrenje ili skupljanje. Ulje IRM 902 ima srednju vrijednost anilinske točke (93 °C) i uzrokuje srednje bubrenje. Ulje IRM 903 ima nisku vrijednost anilinske točke (70 °C) i uzrokuje veliko ili jako veliko bubrenje brtvi. Kao što je prethodno već bilo spomenuto prilikom dodira s radnim medijem tako i u dodiru s mineralnim uljem promjene fizikalnih svojstava rezultat su dvaju različitih procesa:

- a) Difuzija ulja u kaučuk uzrokuje bubrenje, čiji se razmjeri razlikuju od jednog do drugog elastomera.
- b) Kemijske tvari u elastomeru mogu se otapati ili ekstrahirati što za posljedicu ima skupljanje izratka.

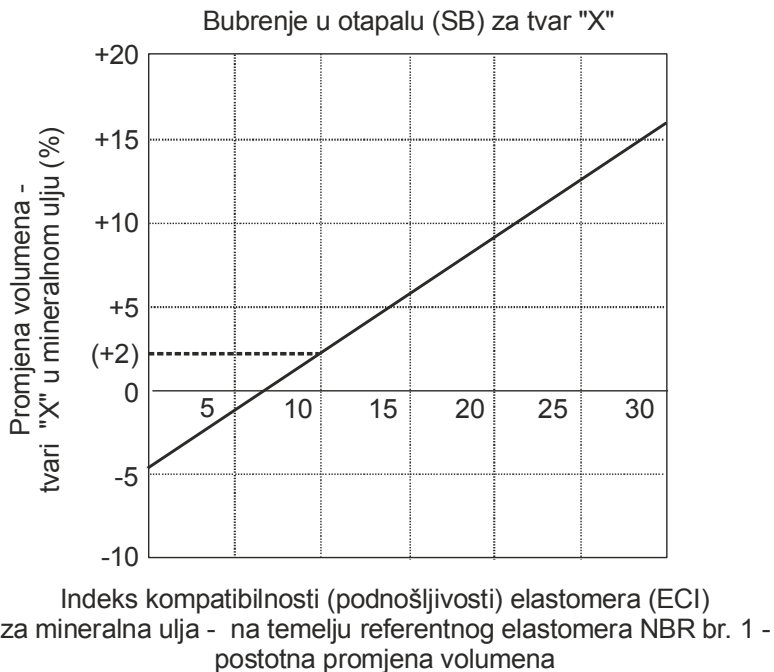
Može se dogoditi da su prisutna obadva procesa tako da ne dolazi do promjene volumena. Učinak ovisi ne samo o vrsti i karakteristikama elastomera već također o korištenom fluidu. Temeljni elastomer sadrži između 15 i 50 % akrilonitrila (ACN). Veći sadržaj ACN-a uvjetuje bolju kompatibilnost s uljem. Analogno, veći sadržaj alifatskih sastavnica, npr. u ulju parafinske osnove, uzrokuje slabije bubrenje (također uz mali sadržaj ACN). Suprotno, ulja aromatske osnove uzrokuju bubrenje, pri čemu se kod nekih elastomera ne uspostavlja ravnotežno stanje, npr. NBR. Visok sadržaj ACN nužan je za izostanak bubrenja do kojega dolazi u uljima naftenske osnove. Za očekivati je da će bilo koje komercijalno ulje iste ili slične vrijednosti anilinske točke kao odgovarajuće ispitno ulje imati sličan učinak na materijal iz kojega su izrađene brtve. Utvrđeno je, međutim, da metoda na temelju anilinske točke nije uvijek pouzdana. Neka komercijalna ulja s istom vrijednošću anilinske točke mogu se značajno razlikovati po intenzitetu bubrenja jer sadrže različite vrste i količine aditiva. Brza i učinkovita metoda predviđanja kompatibilnosti komercijalnih kaučuka s mineralnim baznim uljima uključuje primjenu reprezentativne, karakteristične referentne tvari koja se označava sa NBR 1. Djelovanje mineralnih ulja naspram ove standardne gume može se procijeniti pomoću indeksa kompatibilnosti elastomera (Elastomer Compatibility Index, ECI). Vrijednosti ECI-a za različite vrste ulja kreću se u rasponu 2,2 -24,0 (tablica 5).

Tablica 5: Vrijednosti indeksa kompatibilnosti elastomera (ECI) za različite vrste ulja [4]

Vrsta ulja	Raspon ECI vrijednosti
IRM 901 (ASTM ulje 1)	2,2-3,2
IRM 902 (ASTM ulje 2)	9,4-10,4
IRM 903 (ASTM ulje 3)	23,0-24,0

Kako bi se odredila promjena volumena tvari X u mineralnom ulju čiji ECI je npr. 10, potrebno je u sjecištu okomice u ECI 10 s kosim pravcem povući vodoravnu liniju i očitati na ordinati vrijednost promjene volumena (%) za tvar X u mineralnom ulju. Pomoću ECI vrijednosti može se predvidjeti promjena volumena ispitivanog materijala u mineralnom ulju, što štedi laboratorijsko vrijeme. Vrijednosti ECI ulja određene su prethodno u laboratoriju (tablica 5). Također, ECI vrijednosti za pojedinu vrstu materijala mogu se prikazati i grafički, pa se na temelju dobivenih grafova ovisnosti ECI - promjena volumena (%) mogu izravno očitavati promjene volumena za poznate ECI, što pomaže u procjeni kompatibilnosti nekog elastomera i ulja. Postupak koji su razvili tehnolozi u tvrtki Parker uobličen je u standard koji je registriran kao ISO 6072.

Kako bi se odredio ECI pojedinog ulja u skladu s ISO 6072 standardom, potrebno je slijediti sljedeću proceduru: promjena mase ispitivanog elastomera, npr. NBR 1 određuje se nakon što je uzorak bio uronjen u određenom ulju 168 sati na 100 °C. Nakon toga se ECI jednostavno očita s grafa na slici 3. Pravac na grafu (slika 2) koji se odnosi na određenu tvar X naziva se ponašanje pri bubrenju (PB). U tablicama 6 i 7 dane su mogućnosti primjene pojedinih najzastupljenijih elastomernih i polimernih materijala u radu s PAO uljima, kao pomoć kod odabira pojedinog materijala [9].



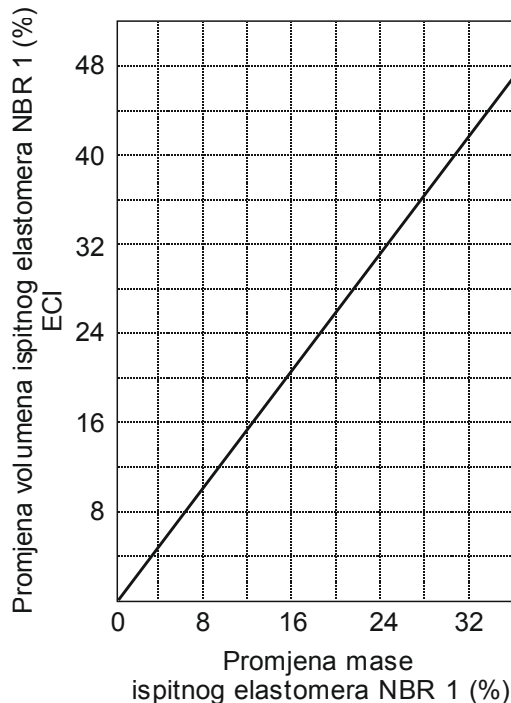
Slika 2: Ponašanje pri bubrenju (PB) (SB – Swelling Behaviour) tvari X [4]

Usporedba kompatibilnosti elastomera s baznim uljima grupe I, III, GTL i PAO

Kao primjer koliko je teško dati neki općeniti prikaz ponašanja međudjelovanja pojedinih elastomera i ulja može poslužiti istraživanje J. Brauna [10]. Konkretno, na primjeru tipične formulacije hidrauličnog ulja koje sadržava Zn ispitivana je kompatibilnost elastomernih materijala na temelju NBR s uljima grupe I i III, GTL i PAO. Pri tome svi uzorci ulja: četiri predstavnika grupe III (iz Europe, Koreje i Kanade) kao i dva uzorka GTL baznog ulja iz pilot postrojenja, PAO i konvencionalno bazno ulje iz grupe I, u dodiru s elastomernim materijalom 72NBR 902 uzrokuju njegovo skupljanje, pri čemu je promjena volumena slična (4,4 - 5,5 %) osim u ulju grupe I gdje iznosi 1,4 %.

S druge strane, sve vrste ulja u dodiru s referentnim elastomerom SRE NBR 1, referentnim u većini specifikacija, uzrokuju njegovo bubrenje, osim PAO, koji uzrokuje blago skupljanje (0,5 %). Ostvareno bubrenje u baznim uljima grupe III bilo je 0,4 % - 1,1 %, u GTL baznim uljima 0,1 % i 0,9 %, dok je najintenzivnije bubrenje od 5,2 % zabilježeno u baznim uljima grupe I. Osim ove dvije vrste elastomernih materijala, ispitano je još pet različitih uzoraka kako bi se ustanovilo njihovo ponašanje u dodiru s baznim uljima grupe I, III i PAO. Svi uzorci pokazali su skupljanje različitog intenziteta (0,7 % - 9,4 %) u PAO i baznim uljima grupe III.

U dodiru s baznim uljima grupe I njihovo ponašanje međusobno se razlikuje; dva uzorka (80 NBR 873 i N 3571-71) pokazuju skupljanje dok tri uzorka (N 3578-75, N 3580-80 i 82 NBR 1329199) pokazuju bubrenje. Zanimljivo je da pojedini specijalni materijali za koje se čak smatra da dobro bubre, u dodiru s nekonvencionalnim baznim uljima pokazuju skupljanje. Međutim, ustanovljene razlike u promjeni volumena postojećih elastomera pokazuju da proizvođači već imaju među postojećim elastomerima recepture prikladne i za nova bazna ulja, odnosno da je moguć razvoj novih odgovarajućih elastomernih receptura.



Slika 3: Promjena mase ispitivanog elastomera NBR 1 (%)

Tablica 6. Materijali za brtve koji se (ne)preporučuju za upotrebu u radu s PAO uljima

Preporučeni	Ne preporučuju se
Fluorni kaučuk (FKM, FFKM, Viton®)	Prirodni kaučuk
Fluor/silikonski kaučuk (FVMQ, MVFQ, FSI)	Poliizoprenski kaučuk (IR, sintetička guma)
Politetrafluoretilen (PTFE, Teflon®)	Poli(izobuten/izopren), butilni kaučuk (PIBI, IIR)
Akilonitril/butadienski kaučuk (H-NBE, L-NBR, Buna N®)	Etilen/propilenski kaučuk (EPDM, EPM)
Epiklorhidrinski kaučuk (CO, ECO)	Etilen/propilen/diensi kaučuk (EPDM, Nordel®)
Polisulfid (T, PPS, odabrane vrste)	Stiren/butadienski kaučuk (PBS, SBR, Buna S®)
Poliuretanski (AU, EU, odabrane vrste)	Silikonski kaučuk (MQ, VMQ, PMQ, SI)
Poliesterski (odabrane vrste)	Propilen-oksidi (PO)
Poliakrilatni kaučuk (ACM)	Butadienski kaučuk (BR)
Etilen-akrilatni kaučuk (Vamac®)	
Samo za rad na niskim temperaturama	
Polikloroprenski kaučuk (CR, Neoprene®)	
Klorsulfonil polietilenski kaučuk (PE-CSM, CSM, Hypalon®)	
Klorirani polietilenski kaučuk (CM, Alcryn®)	

Tablica 7: Plastični materijali koji se (ne)preporučuju za upotrebu u radu s PAO uljima

Preporučeni	Ne preporučuju se
Fluorouglijk	Polistiren
Poliamid (Nylon®)	Poli(vinil-klorid) (PVC, CPVC, Tygon®)
Poliacetal (Delrin®, Celcon®)	Akilonitril/butadien/stiren (ABS)
Politetrafluoretilen (PTFE, Teflon®)	Polikarbonat (Lexan®)
Polietilen HD	Polietilen LD
Poliuretan (odabrane vrste)	Polipropilen
Fenoli (odabrane vrste)	Polibutilen
	Polimetakrilat (Acrylic, Lucite, Plexiglass®)
	Poliakilen Tereftalat (PET, PBT)
	Polisulfon (PSO, PES)

Utjecaj estera i aditiva za poboljšanje bubrenja na ponašanje brtvi

Osim proizvođača elastomera i proizvođači maziva mogu eliminirati odnosno kompenzirati utjecaj nekonvencionalnih baznih ulja na skupljanje brtvi. Esterska ulja uzrokuju bubrenja, a proizvođači aditiva nude specijalne aditive za poboljšanje bubrenja brtvi. Na primjeru baznih ulja grupe III koja pokazuju znatno slabije bubrenje u odnosu na bazna ulja grupe I istražene su kombinacije uz dodatak pet različitih zasićenih estera (5 %) i dodatak aditiva za poboljšanje bubrenja (1 %) u SRE NBR 1. Samo kod primjene aditiva za poboljšanje bubrenja ostvarena je promjena volumena slična onoj u konvencionalnom baznom ulju grupe I (povećanje 5 – 6 %). Produljenje vremena ispitivanja sa 7 na 42 dana (1000 h) nije uzrokovalo značajnije razlike u promjeni volumena. Međutim, elastomer 72 NBR 902 ponaša se suprotno od SRE NBR 1, promjene volumena su negativne, odnosno dolazi do skupljanja i u baznom ulju grupe I, a još više u baznom ulju grupe III. U formulacijama mazivih ulja na osnovi estera (dvije vrste) i aditiva za poboljšanje bubrenja, prisutan je kompenzirajući efekt koji je i ovdje bolje izražen uz aditiv za poboljšanje bubrenja. Povećanjem koncentracije estera, s najjače izraženom sposobnošću bubrenja, na 10 % u SRE NBR 1 i 72 NBR 902 (uz zadržavanje koncentracije aditiva za poboljšanje bubrenja na 1 %) dolazi do promjene volumena kao u konvencionalnim baznim uljima. Međutim, na taj način mazivo ulja poskupljuje za približno 15 – 25 %, što za kupce hidrauličnih ulja znači značajno povećanje troškova. Naročito s obzirom da se ovdje radi o jednom od najjeftinijih zasićenih estera na tržištu. S drugim, skupljim esterima mogu se očekivati još više cijene.

Kako bi se ispitao dugoročni utjecaj estera i aditiva za poboljšanje bubrenja na svojstva elastomernih materijala, naročito na elastična svojstva, vlačnu i prekidnu čvrstoću, različiti NBR materijali ispitivani su nakon 42 dana (1000 h) pri 100 °C u dodiru s modificiranim formulacijama baznih ulja grupe III. Pri tome, ispitivani materijali SRE NBR 1, 72 NBR 902, 80 NBR 878, N 3580-80 i 82 NBR 132919 nisu pokazali nikakvo pogoršanje elastičnih svojstava u usporedbi s formulacijama na temelju konvencionalnih baznih ulja odnosno baznih ulja grupe III bez aditiva za poboljšanje bubrenja. Uočljivo je, međutim, značajno smanjenje prekidne čvrstoće, koje je u ispitivanim elastomerima iznosilo između 40 % i 76 %, neovisno o baznom ulju (tablica 8) [10].

Tablica 8: Srednje vrijednosti promjene prekidne čvrstoće za različite elastomere NBR osnove

Materijal	Promjena prekidne čvrstoće, %
SRE NBR 1	- 40
72 NBR 902	- 58
80 NBR 878	- 74
N 3580-80	- 76
82 NBR 132919	- 54

Ograničena toplinska postojanost NBR materijala

Brojna ispitivanja toplinske postojanosti elastomera pokazala su da dolazi do značajnog smanjenja prekidne čvrstoće NBR materijala. U starim specifikacijama za maziva dane su samo promjene volumena i tvrdoće nakon skladištenja tijekom 7 dana pri 100 °C. Po novom su, u važećim i postroženim normama koje se odnose na maziva (npr. DIN 51517-3 [11]) i u specifikacijama proizvođača (npr. Flenderova specifikacija za zupčanička ulja [12]), a vezano za elastična svojstva, utvrđene granice vlačne i prekidne čvrstoće. Vrijeme ispitivanja povećano je u pravilu na 42 dana (1000 h). Pri tome, vrijednosti najviše dozvoljene promjene, prema proizvođačima, često su ispod vrijednosti koje su eksperimentalno utvrđene. Kako većina proizvođača gotovo da i ne podastire rezultate vlastitih istraživanja, prihvaćene su dane preporuke.

Rezultati pokusa skladištenja (1000 h / 100 °C) elastomera na zraku (bez maziva), predstavljeni 2005., pokazali su pogoršanje prekidne čvrstoće za cca 60 %, red veličine koji se susreće kod jako aditiviranih ulja za mjenjače (prijenosnike) vozila [13]. Kako bi se isključilo da su loše vrijednosti posljedica smanjene otpornosti baznih ulja na oksidaciju tijekom skladištenja ili u kontaktu sa zrakom, elastomeri ispitivani u okviru ove studije držani su uronjeni ne samo u ispitivanim standardnim hidrauličkim uljima, već su ispitana svojstva elastomera nakon uranjanja u baznom ulju grupe I iste gradacije viskoznosti (ISO VG 46). Rezultati su pokazali da nema nikakve značajnije razlike nakon uranjanja u čistom baznom ulju ili hidrauličkom ulju koje sadrži aditive. Pad prekidne čvrstoće u oba slučaja gotovo je jednak. Za 72 NBR 902 određene su još i vrijednosti na zraku i nakon uranjanja u čistom PAO. Imajući u vidu točnost metode, promjene na materijalu mogu se smatrati jednakima.

Na temelju iznesenoga, može se zaključiti da su lošija radna svojstva većine elastomera na temelju NBR nakon 42 dana ispitivanja pri 100 °C, povezana s njihovom poznatom lošom toplinskom postojanošću i nisu nužno posljedica dodavanja nepogodnih aditiva mazivima. Naravno, NBR formulacije s visokim sadržajem aditiva i sumporovih spojeva podložnije su bržoj degradaciji radnih svojstava. U većini slučajeva pretežito je to rezultat toplinske nepostojanosti NBR. To bi se trebalo imati u vidu prilikom određivanja graničnih vrijednosti u specifikacijama koje se odnose na maziva.

Zaključak

Na temelju svega iznesenog jasno je koliki je značaj razvoja materijala u današnjoj industriji. Riječ je o stalnoj utrci s vremenom i konkurencijom, koja se može dobiti samo kvalitetom. Nužna su ulaganja u razvoj novih materijala i tehnologija kako bi se napravio iskorak do novih proizvoda poboljšanih svojstava, a koji bi ujedno manje ugrožavali okoliš. Na ovakvim primjerima vidljiva je nužnost poznavanja strukture i svojstava materijala, ponašanja u primjeni i načina modificiranja pojedinih svojstava. Osim toga, sve se veća pažnja poklanja načinu ispitivanja materijala i unapređenju ispitnih metoda. Zato je osim znanja i iskustva nužno stalno usavršavanje i praćenje zbivanja u području, kako bi se pravodobno i na odgovarajući način reagiralo.

Literatura

1. Kline & Company, ISIS Convergence, London, 2006
2. Tehničke vijesti: *Goriva i maziva*, 50(4), 361-366, 2011
3. Tehničke vijesti: *Goriva i maziva*, 52(4), 329-333, 2013
4. <http://allsealsinc.com/parker/basicoring.pdf> (pristupljeno 19-05-2014)
5. Igor Čatić, Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006
6. <http://www.document-center.com/standards/show/ASTM-D471> (pristupljeno 21-05-2014)
7. <http://www.robinsonrubber.com/pdfs/NitrileRubber.pdf>
8. <http://www.techstreet.com/products/1166444> (pristupljeno 21-05-2014)
9. http://www.radcoind.com/wp-content/uploads/2012/10/PAO_Chart.pdf (pristupljeno 19-05-2014)
10. Jürgen Braun, Unkonventionelle Grunöle und ihre Auswirkungeng auf die Elastomerverträglichkeit von Schmierstoffen, Tribologie + Schmierungstechnik, 54, 19-25, 2007
11. DIN 51517-3, Schmierstoffe, Schmieröle, Teil 3: Schmieröle CLP; Mindestanforderungen, Ausgabe Januar 2004
12. Flender, QMC. BO-Ölmanagment, Eignungsnachweise für Öle, die in FLENDER-Getrieben eingesetztwerden, Stand 6.12.2005
13. Jürgen Braun, Elastomerverträglichkeitsanforderungen in Hydraulik- und Industrieööl-Spezifikationen, GfT Tagung, Göttingen, 2005

Autor

Elvira Vidović

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, HrvatskaE-adresa: evidov@fkit.hr**Primljeno**

10.7.2014.

Prihvaćeno

8.9.2014.