

Marija Milosavljević, Omer Kovač, Ilinka Mišić, Pero Dugić

ISSN 0350-350X
GOMABN 54, 3, 271-284
Stručni rad

UTJECAJ VRSTE POBOLJŠIVAČA INDEKSA VISKOZNOSTI NA SMIČNU STABILNOST MOTORNH MAZIVIH ULJA

Sažetak

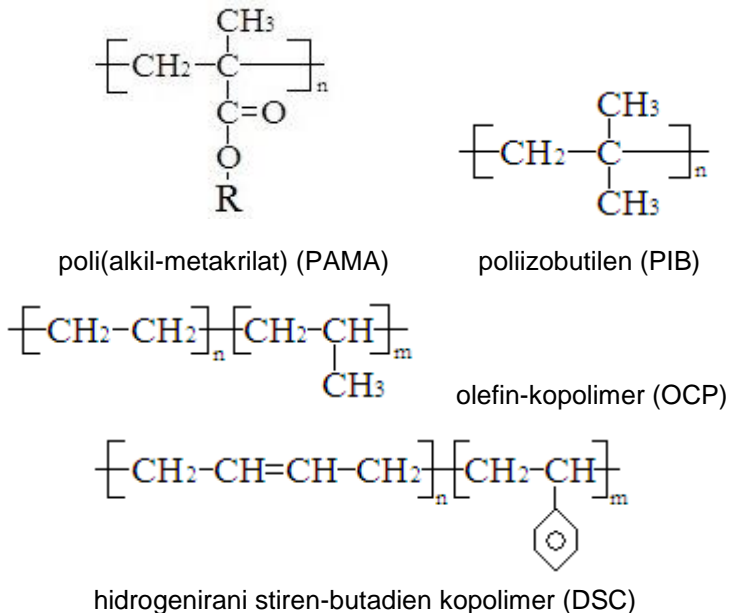
Tijekom eksploatacije motornih ulja dolazi do promjene vrijednosti viskoznosti zbog različitih razloga. Zbog smičnih naprezanja ili razblaženja ulja gorivom dolazi do pada viskoznosti. Proizvodi oksidacije i čađa dovode do povećanja viskoznosti ulja. U ovom radu je ispitivana smična stabilnost različitih poboljšivača indeksa viskoznosti prema ispitnoj metodi DIN 51382, kao i u motornom laboratoriju, po proceduri FIAT 128A-064, uz upotrebu autoplina kao pogonskog goriva. Upotrebom plina isključena je mogućnost stvaranja čađe i mogućnost razblaženja ulja zbog prisutnosti goriva, a zbog dužine testa (25 sati) izbjegnuto je i stvaranje proizvoda oksidacije. Jedina promjena viskoznosti je posljedica smičnog naprezanja. Na osnovi rezultata rada izvršena je ocjena kvalitete korištenih poboljšivača i utvrđena je korelacija između rezultata ispitne metode DIN 51382 i rezultata motornog testa. Poboljšivači tipa olefin-kopolimer pokazuju izraženo manju smičnu stabilnost u odnosu na hidrogenirani zvjezdasti poliizopren i hidrogenirani stiren-butadien kopolimer. Također je pokazano da metoda DIN 51382 predstavlja oštriji test smične stabilnosti za motorna ulja nego motorni test po proceduri FIAT 128A-064 te da je iznimno pouzdana za procjenu kvalitete poboljšivača.

Ključne riječi: *motorna maziva ulja, polimerni poboljšivači indeksa viskoznosti, smična stabilnost, metoda DIN 51382, procedura FIAT 128A-064*

1. Uvod

Da bi se ostvarila osnovna funkcija motornog ulja – podmazivanje, ulje mora posjedovati dobra viskozno-temperaturna svojstva. Na niskim temperaturama ulje mora biti dovoljno tecivo da bi moglo lako doći do svih dijelova motora pri paljenju. Na visokim je temperaturama potrebno da se na metalnim površinama formira mazivi sloj dovoljno velike debljine. Ovakva svojstva motornog ulja osiguravaju se primjenom odgovarajućih baznih ulja i aditiva za poboljšanje indeksa viskoznosti [1]. Poboljšivači indeksa viskoznosti su određeni polimerni spojevi velikih molekularnih masa. Tijekom eksploatacije motornih ulja dolazi do povećanih smičnih naprezanja, koja doprinose ubrzanom kidanju lanaca. Sposobnost poboljšivača viskoznosti da se

odupre smičnom naprezanju naziva se smična stabilnost [2]. Različiti tipovi poboljšivača posjeduju različite ugušćivačke efekte i različite smične stabilnosti. Najčešće korišteni poboljšivači su poliesterskog tipa (polialkil-metakrilati) (PAMA), ili ugljikovodičnog tipa (poliizobutilen, olefinski kopolimer, hidrogenirani stiren-butadien kopolimer...). Na slici 1 su prikazane neke od polimernih struktura poboljšivača.



Slika 1: Prikaz različitih struktura polimernih poboljšivača indeksa viskoznosti

Kidanjem lanaca poboljšivača smanjuje se funkcija poboljšanja indeksa viskoznosti. Međutim, i niz drugih faktora utječe na promjene viskoznosti ulja u eksploataciji. Upotrebom ulja dolazi do oksidacije i polimerizacije, što dovodi do povećanja viskoznosti ulja. Tijekom eksploatacije, prije svega kod dizelovih motora, stvara se velika količina čađe, koja doprinosi povećanju viskoznosti ulja. Tijekom rada motora dolazi do određenog stupnja razrjeđenja ulja gorivom, koje dovodi do pada viskoznosti ulja [3-5].

Cilj rada je ispitati i utvrditi utjecaj različitih poboljšivača na smičnu stabilnost motornog ulja. Ispitivano je ponašanje četiri poboljšivača. Da bi se utvrdio utjecaj smične stabilnosti poboljšivača na viskoznost ulja, moraju se eliminirati svi ostali faktori koji utječu na promjene viskoznosti. Upotrebom plinovitih pogonskih goriva ne nastaju značajne količine čađe u motoru, pa se isključuje mogućnost ugušćenja izazvanog velikim količinama čađe. Također, plinovito gorivo ne dovodi do razrjeđenja ulja pa se ne smanjuje viskoznost. Na osnovi ranijih iskustava, provođenjem testova s plinom u motornom laboratoriju, utvrđeno je da u prvih 25 sati ne dolazi do stvaranja značajne količine oksidacijskih proizvoda.

Pri ovakvim uvjetima, promjena viskoznosti zavisi u najvećem stupnju od smične stabilnosti poboljšivača. Smična stabilnost izabranih poboljšivača ispitana je na dva načina. Ispitivanje je provedeno u laboratorijskim uvjetima i na motornom testu, pod realnim uvjetima eksploatacije ulja. Laboratorijsko ispitivanje je obavljeno metodom DIN 51382. Motorni test je rađen po proceduri FIAT 128.A.064.

2. Eksperimentalni dio

2.1 Materijali

Poboljšivač I: Olefin-kopolimer, otopljen u hidrokrekiranom baznom ulju ($v_{100^{\circ}\text{C}} = 4,5 \text{ mm}^2/\text{s}$); otopina od 10 % m/m, prema preporuci proizvođača.

Poboljšivač II: Hidrogenirani zvjezdasti poliizopren, otopljen u hidrokrekiranom baznom ulju ($v_{100^{\circ}\text{C}} = 4,5 \text{ mm}^2/\text{s}$); otopina od 5 % m/m, prema preporuci proizvođača.

Poboljšivač III: Olefin-kopolimer, otopljen u hidrokrekiranom baznom ulju ($v_{100^{\circ}\text{C}} = 4,5 \text{ mm}^2/\text{s}$); otopina od 10 % m/m, prema preporuci proizvođača.

Poboljšivač IV: Hidrogenirani stiren-butadien kopolimer, otopljen u hidrokrekiranom baznom ulju ($v_{100^{\circ}\text{C}} = 4,5 \text{ mm}^2/\text{s}$); otopina od 8,25 % m/m, prema preporuci proizvođača.

Hidrokrekirano bazno ulje ($v_{100^{\circ}\text{C}} = 6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$) (HC-6).

Tablica 1: Formulacije motornog ulja SAE 10W-40 s različitim poboljšivačima

Formulacija	MO1	MO2	MO3	MO4
Poboljšivač	Olefin-kopolimer	Hidrogenirani zvjezdasti poliizopren	Olefin-kopolimer	Hidrogenirani stiren-butadien kopolimer
Udio poboljšivača (otopina u HC-4), %	11,7	27,5	11,5	18,2
Udio baznog ulja (HC-6), %	80,4	64,6	80,6	73,9
Udio paketa aditiva, %	7,4			
Udio PPD, %	0,5			
Udio aktivne supstance (poboljšivač u krutom stanju), %	1,2	1,4	1,2	1,5
Viskoznost na 100 °C, mm ² /s	14,5	14,6	14,4	14,6

Paket aditiva za motorna ulja za putnička vozila (za kvalitetnu razinu ACEA A3, API SL); 7,4 % mas. u konačnoj formulaciji, prema preporuci proizvođača.

Aditiv za snižavanje točke tečenja (Pour Point Depesant – PPD) - akrilni polimer; 0,5 % mas. u konačnoj formulaciji, prema preporuci proizvođača.

Pripremane su otopine poboljšivača u baznom ulju – usitnjeni poboljšivač se otapa u baznom ulju na temperaturi 110 °C – 120 °C, uz stalno miješanje mješalicom. Nakon 6 h i nakon 10 h se uzimaju uzorci otopine poboljšivača i pravi se 10 %-tna otopina u hidrokreiranom ulju viskoznosti 6 mm²/s. Ako su vrijednosti viskoznosti otopine nakon 6 h i nakon 10 h jednake, smatra se da je otapanje čvrstog poboljšivača potpuno.

Priredene su četiri formulacije motornog ulja gradacije SAE 10W-40, prema recepturi za komercijalno motorno ulje za putnička vozila kvalitetne razine ACEA A3, API SL. Udio poboljšivača je podešen tako da početne vrijednosti viskoznosti formulacija na 100 °C budu u granicama 14,4 mm²/s – 14,6 mm²/s. Recepture su prikazane u tablici 1. Za svaku formulaciju je prikazana i viskoznost na 100 °C, kao i udio krutog poboljšivača izražen u postocima. Viskoznost je određivana prema laboratorijskoj test metodi BAS ISO 3104, upotrebom staklenog kapilarnog viskozimetra.

2.1 Metode

Visokotemperaturni motorni test je proveden na motoru FIAT 128.A.064, po proceduri FIAT 128A-064. Kao pogonsko gorivo za ovaj test korištena je plinska smjesa propan - butan. Test je proveden u četiri ciklusa po 25 radnih sati. U svakom ciklusu je upotrijebljeno po jedno motorno ulje, kako je predstavljeno u tablici 2. Svakih pet sati su uzimani uzorci, pri čemu su praćene najvažnije fizikalno-kemijske karakteristike ulja i sadržaj metala trošenja. Na kraju svakog ciklusa od 25 sati ispitivane su kemijske promjene u ulju pomoću infracrvenog spektroskopa, FT-IR metodom.

Tablica 2: Prikaz ciklusa motornog testa

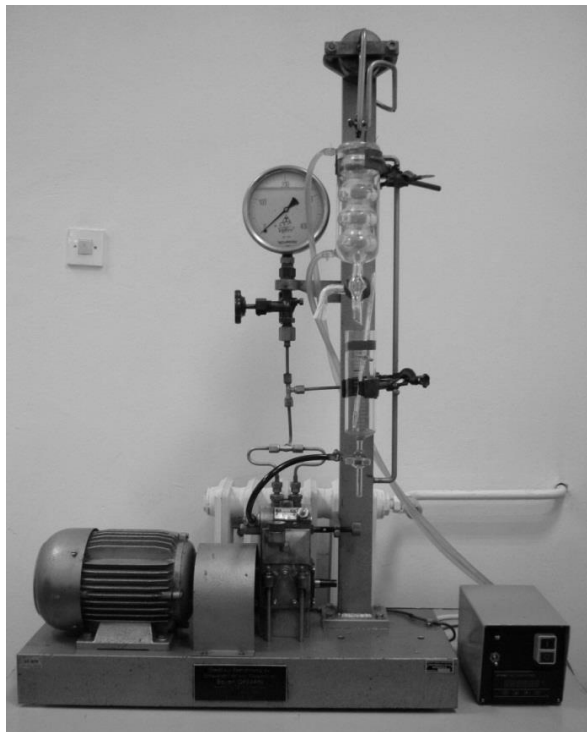
Formulacija	MO1	MO2	MO3	MO4
Ciklus	1	2	3	4
Trajanje, m.h.	25			

Za ispitivanje smične stabilnosti u laboratoriju koristi se ispitna metoda DIN 51382. Aparatura za ovu metodu je prikazana na slici 2. Metoda DIN 51382 propisuje uvjete pod kojima se svježe motorno ulje izlaže smičnom naprezanju tijekom određenog broja ciklusa. Smično naprezanje dovodi do kidanja lanaca polimera, tako da je viskoznost ulja poslije analize manja u odnosu na svjež uzorak.

Ispitivanje smične stabilnosti je rađeno na 30, 60 i 90 ciklusa. Pad viskoznosti je izražen u postocima, prema jednadžbi (1):

$$\text{Pad viskoznosti, \%} = [(v_0 - v) / v_0] * 100 \quad (1)$$

v_0 i v - vrijednosti viskoznosti prije i nakon analize smične stabilnosti.



Slika 2. Aparatura za ispitivanje smične stabilnosti prema metodi DIN 51382

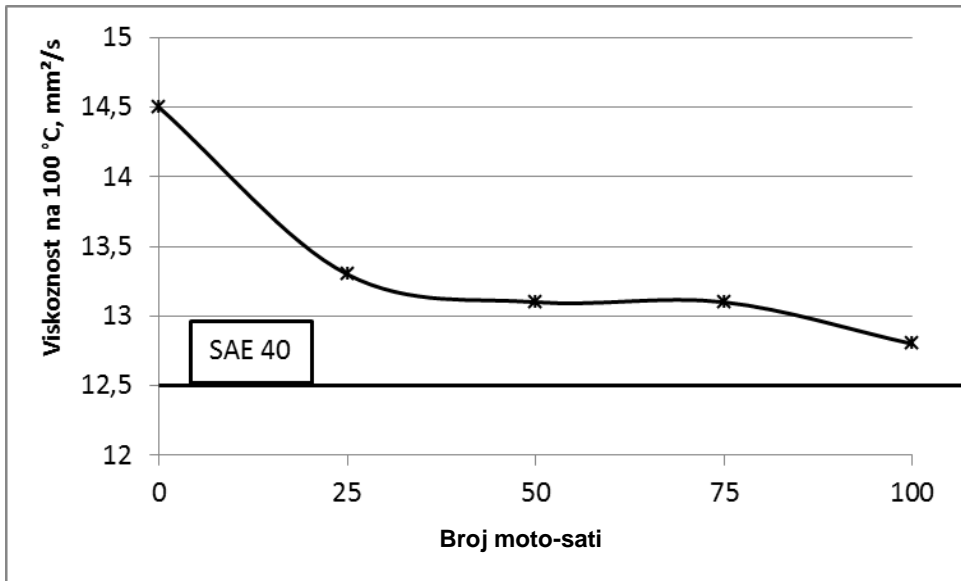
3. Rezultati i rasprava

3.1 Motorni test

Provođenjem testa kod kojeg se kao pogonsko gorivo koristi plin, utvrđeno je da do najvećih promjena u viskoznosti ulja dolazi u prvih 25 sati testiranja. U tablici 3 i na slici 3 prikazani su rezultati motornog testa od 100 moto-sati u kojem je korišteno plinovito gorivo.

Tablica 3: Viskoznost ulja (komercijalni uzorak gradacije SAE 10W-40) na motornom testu od 100 moto-sati, s plinovitim gorivom

Radni sati	0	25	50	75	100
Viskoznost na 100 °C, mm ² /s	14,5	13,3	13,1	13,1	12,8
Pad viskoznosti, %	0	8,3	9,7	9,7	11,7



Slika 3. Promjena viskoznosti ulja (komercijalni uzorak gradacije SAE 10W-40) na motornom testu od 100 moto-sati

Najveći pad viskoznosti, od čak 70 %, događa se u prvih 25 sati testiranja. Zbog tog razloga, za ispitivanje smične stabilnosti poboljšivača rađen je motorni test u trajanju od po 25 moto-sati. Tijekom motornog testa, praćene su promjene karakteristika motornog ulja u intervalu od 5 radnih sati. U tablici 4 prikazane su vrijednosti viskoznosti na 100 °C.

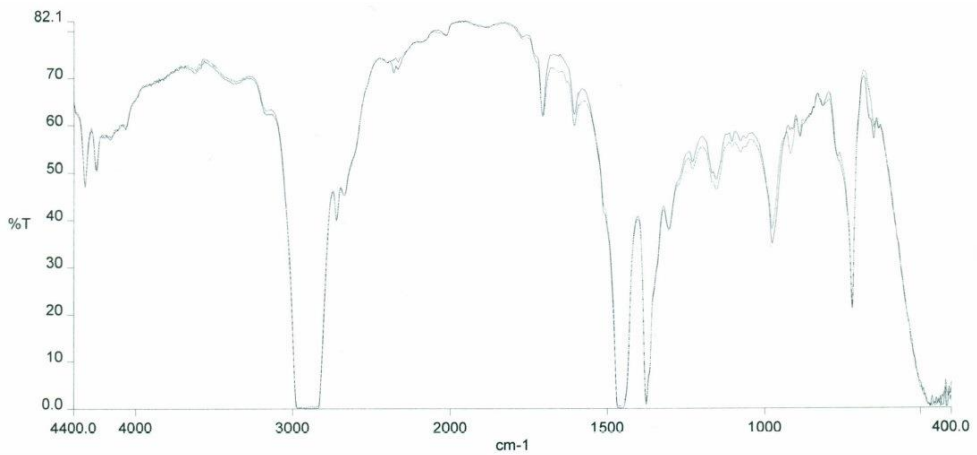
Tablica 4: Rezultati analize viskoznosti na motornom testu

Radni sati		0	5	10	15	20	25
Viskoznost, mm ² /s	MO1	14,5	13,9	13,8	13,9	13,7	13,6
	MO2	14,6	14,3	14,2	14,4	14,2	14,1
	MO3	14,4	14,1	13,9	13,9	13,7	13,7
	MO4	14,6	15,1	15,2	15,2	15,0	14,7

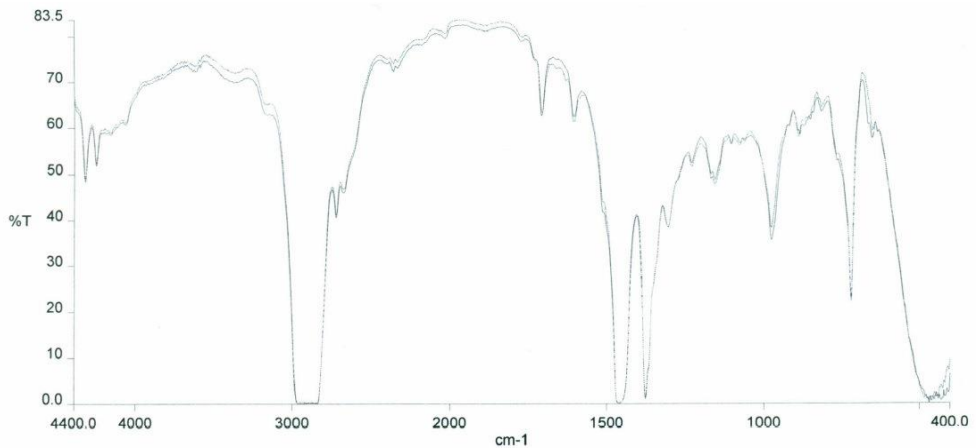
Da bi se eliminirali ostali faktori koji mogu utjecati na promjenu viskoznosti, praćena je promjena točke paljenja (koja ukazuje na razblaženje gorivom), kao i sadržaj proizvoda oksidacije i sadržaj čađe. U tablici 5 su prikazani rezultati ovih analiza. Na slikama 4, 5, 6 i 7 prikazani su rezultati FTIR analize na kraju svakog ciklusa od 25 moto-sati.

Tablica 5: Sadržaj čađe i oksidacija na kraju motornog testa

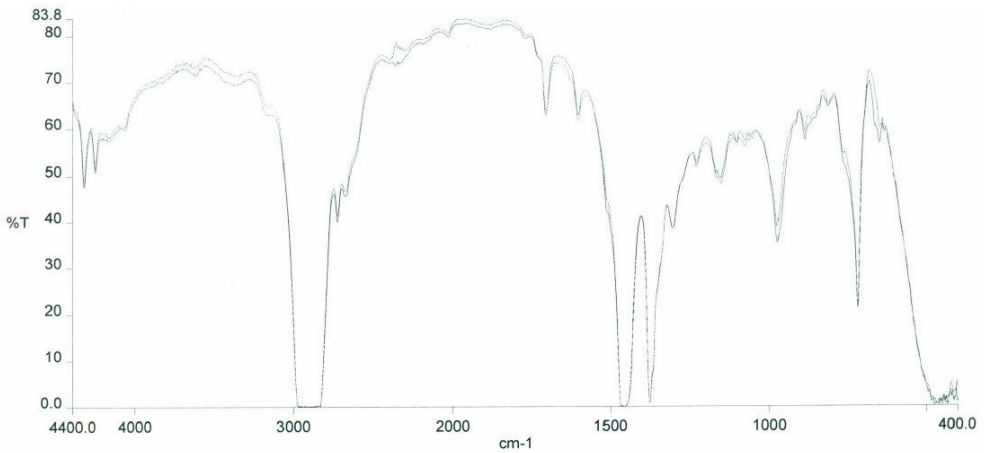
Karakteristike	Jedinica	MO1	MO2	MO3	MO4
Čađa (1970 cm ⁻¹)	%	0,001	0,000	0,000	0,001
Oksidacija (1710 cm ⁻¹)	Aps./cm	0,0	0,0	0,0	0,5
Promjena točke paljenja	°C	4	3	1	3



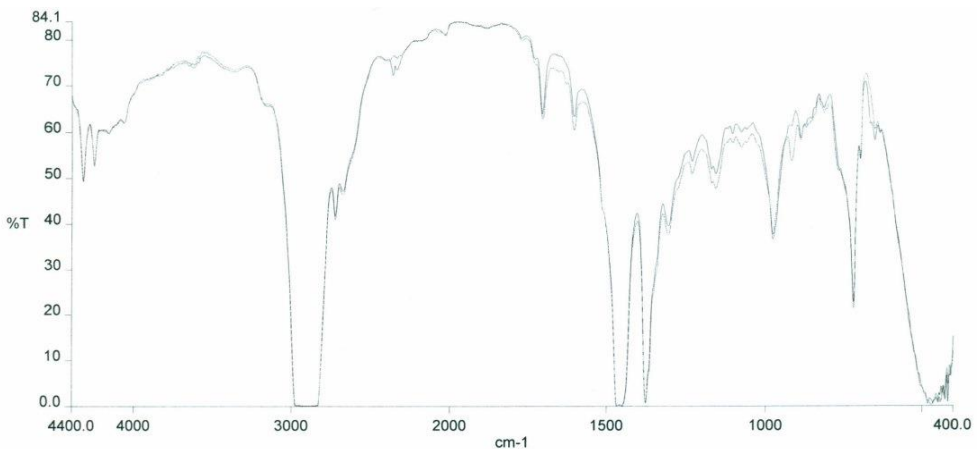
Slika 4: FT-IR karakteristični spektar za formulaciju MO1



Slika 5: FT-IR karakteristični spektar za formulaciju MO2



Slika 6: FT-IR karakteristični spektar za formulaciju MO3

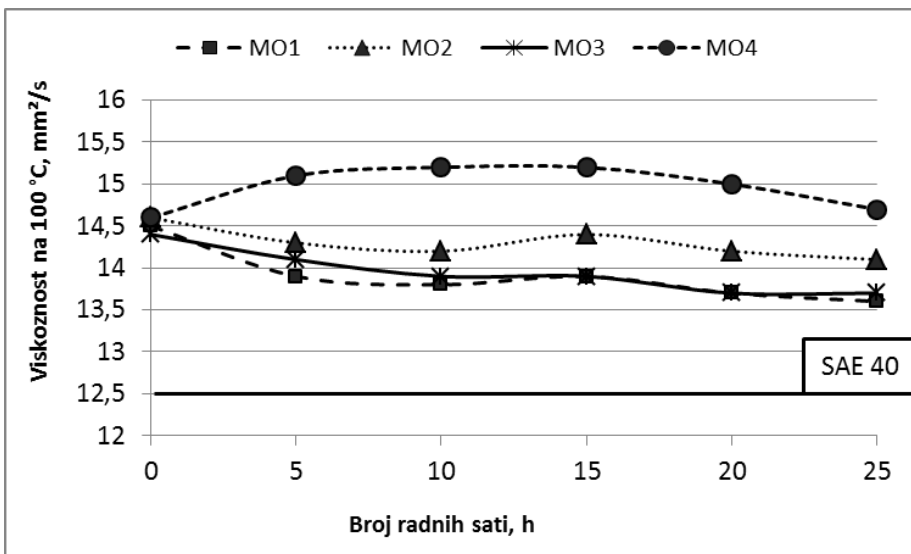


Slika 7: FT-IR karakteristični spektar za formulaciju MO4

Na osnovi podataka danih u tablici 5, potvrđeno je da u ulju nije prisutna čađa i da je vrijednost oksidacije jako niska, što znači da čađa i proizvodi oksidacije nemaju utjecaj na viskoznost ulja. Na osnovi vrijednosti točke paljenja potvrđeno je da ne dolazi do razrjeđenja ulja kada se upotrebljava plinovito gorivo. Jedini utjecaj na promjenu viskoznosti ulja ima smična stabilnost poboljšivača.

Na slici 8 prikazane su promjene viskoznosti ulja tijekom testa.

U navedenom intervalu ispitivanja (25 h), motorna ulja MO1, MO2 i MO3 su pokazala pad viskoznosti, dok motorno ulje MO4 nije. Značajniji pad viskoznosti pokazala su ulja formulirana poboljšivačem tipa olefin-kopolimer (MO1 i MO3). Kod ulja MO4 nije došlo do pada viskoznosti, nego u prvoj fazi čak dolazi do porasta viskoznosti. Tek nakon 10 radnih sati viskoznost počinje padati. Do ove pojave ne dolazi ispitivanjem po metodi DIN 51382. Fenomen koji je utvrđen pokušat ćemo detaljnije ispitati i objasniti. Budući da jedini utjecaj na promjenu viskoznosti ulja ima smična stabilnost poboljšivača, iz rezultata viskoznosti zaključuje se da su ulja MO1 i MO3, u kojima se koristi poboljšivač tipa olefin-kopolimer, smično najmanje stabilna, tj. imaju najveći pad viskoznosti.



Slika 8: Promjena viskoznosti ulja tijekom motornog testa

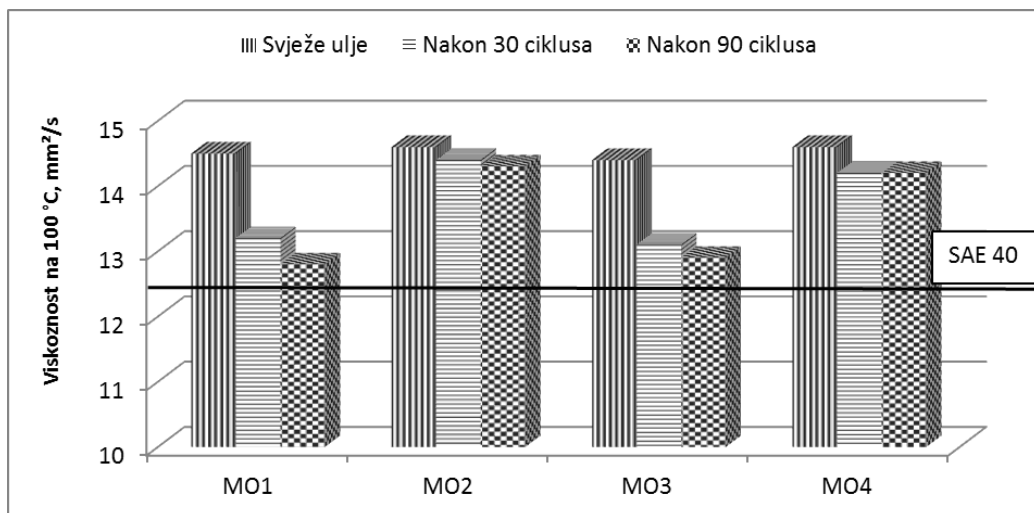
3.2 Laboratorijsko ispitivanje smične stabilnosti

U tablici 6 su navedeni rezultati ispitivanja smične stabilnosti za sva četiri uzorka, nakon 30, 60 i 90 ciklusa. Na slici 9 predstavljene su viskoznosti svježih ulja i viskoznosti ulja nakon 30 i 90 ciklusa analize. Slika 10 predstavlja pad viskoznosti u postocima nakon 90 ciklusa.

Kao što se vidi sa slike 9, početne vrijednosti viskoznosti su približno jednake za sva četiri ulja. Bitno je naglasiti da sva ulja, čak i nakon 90 ciklusa, zadržavaju vrijednost viskoznosti u granicama gradacije SAE 40. Na osnovi navedenih ispitivanja, sva četiri poboljšivača mogu koristiti u formulacijama za koje se zahtijeva navedeni uvjet. Međutim, slika 10 pokazuje da je pad viskoznosti ulja MO1 i MO3 mnogo veći nego kod ulja MO2 i MO4.

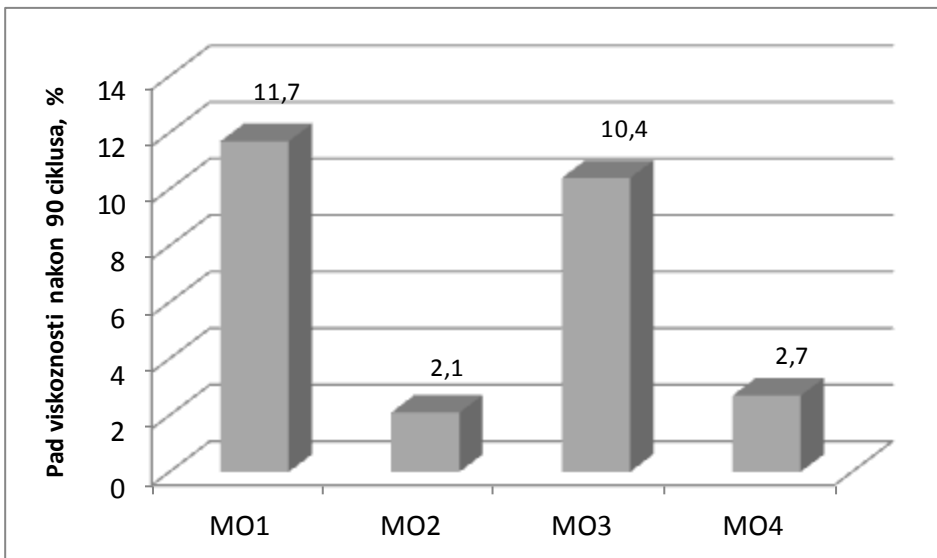
Tablica 6: Rezultati ispitivanja smične stabilnosti prema metodi DIN 51382

Uzorak	MO1	MO2	MO3	MO4
Viskoznost na 100 °C, mm ² /s	14,5	14,6	14,4	14,6
Viskoznost na 100 °C, mm ² /s nakon 30 ciklusa Pad viskoznosti, %	13,2 9,0	14,4 1,4	13,1 9,0	14,2 2,7
Viskoznost na 100 °C, mm ² /s nakon 60 ciklusa Pad viskoznosti, %	13,1 9,7	14,3 2,1	12,7 11,8	14,2 2,7
Viskoznost na 100 °C, mm ² /s nakon 90 ciklusa Pad viskoznosti, %	12,8 11,7	14,3 2,1	12,9 10,4	14,2 2,7



Slika 9: Viskoznost nakon 30 i 90 ciklusa

Na osnovi ovih ispitivanja najslabije rezultate su pokazale formulacije MO1 i MO3, tj. formulacije u kojima se koristi poboljšivač tipa olefin-kopolimer. Rezultati ispitivanja također pokazuju da se najveći pad viskoznosti događa u prvih 30 ciklusa. Nakon toga, viskoznost i dalje pada, ali znatno smanjenom brzinom.



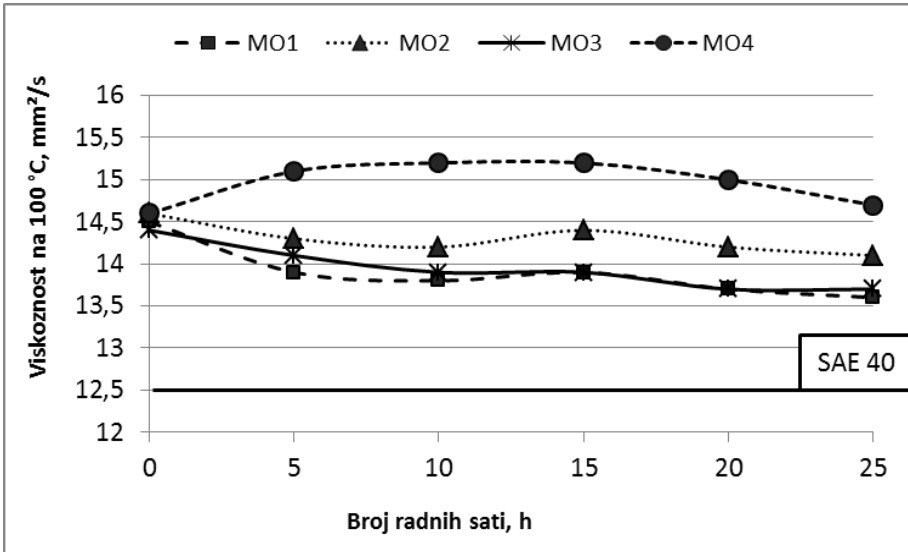
Slika 10: Promjena viskoznosti nakon 90 ciklusa, izražena u postocima

3.3 Ispitivanje smične stabilnosti u laboratoriju i na motornom testu - korelacija

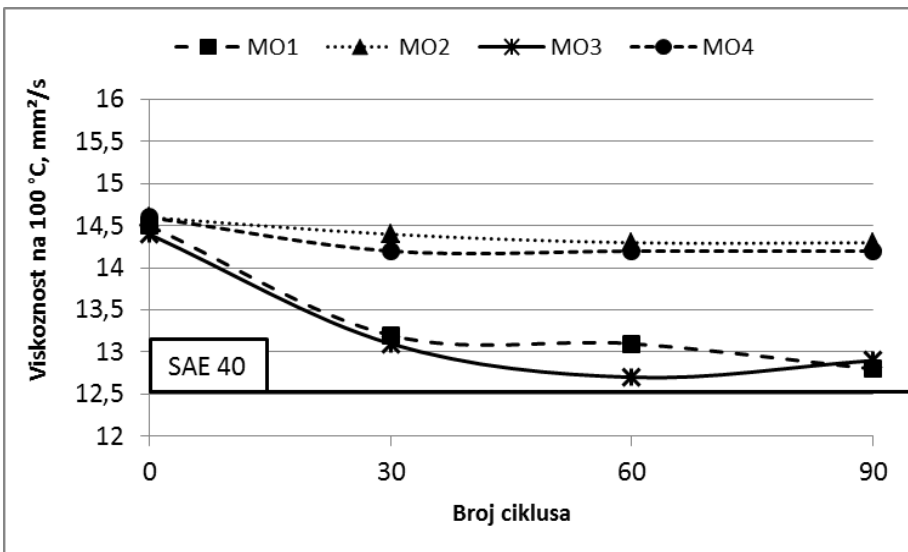
Rezultati smične stabilnosti dobiveni u laboratorijskim uvjetima uspoređeni su s rezultatima dobivenim na motornom testu. Promjene viskoznosti ulja tijekom motornog testa i prema laboratorijskoj metodi predstavljene su u tablici 7, kao i na slici 11 (za motorni test) i slici 12 (prema laboratorijskoj metodi).

Tablica 7: Promjena viskoznosti ispitivanih formulacija ulja tijekom motornog testa i prema metodi DIN 51382

Promjena viskoznosti		Radni sati						Broj ciklusa		
		0	5	10	15	20	25	30	60	90
Viskoznost mm ² /s	MO1	14,5	13,9	13,8	13,9	13,7	13,6	13,2	13,1	12,8
	MO2	14,6	14,3	14,2	14,4	14,2	14,1	14,4	14,3	14,3
	MO3	14,4	14,1	13,9	13,9	13,7	13,7	13,1	12,7	12,9
	MO4	14,6	15,1	15,2	15,2	15,0	14,7	14,2	14,2	14,2



Slika 11: Promjena viskoznosti ispitivanih formulacija ulja tijekom motornog testa



Slika 12: Promjena viskoznosti ispitivanih formulacija ulja prema metodi DIN 51382

Kod ulja MO2 i MO4 promjene viskoznosti nisu jako izražene i zapravo se događaju u okviru jednog mm²/s. Rezultati laboratorijske analize su u skladu s rezultatima motornog testa, tj. promjene viskoznosti su jako male čak i nakon 90 ciklusa. Motorna ulja MO1 i MO3 pokazuju značajniji pad viskoznosti i na motornom testu i pri laboratorijskom ispitivanju.

U laboratorijskim uvjetima dolazi do nešto većeg pada viskoznosti nego na motornom testu, pa se može zaključiti da metoda DIN 51382 predstavlja oštrije test smične stabilnosti za motorna ulja nego motorni test po proceduri FIAT 128A-064.

Smično stabilniji poboljšivači pokazuju manji pad viskoznosti od manje stabilnih - i na motornom testu i pri laboratorijskom ispitivanju; korelacija između laboratorijskih i motornih ispitivanja je relativno dobra za stabilnije poboljšivače (hidrogenirani zvjezdasti poliizopren (poboljšivač II) i hidrogenirani stiren-butadien kopolimer (poboljšivač IV)). Smično manje stabilni poboljšivači pokazuju veći pad viskoznosti na laboratorijskom ispitivanju nego na motornom testu - za poboljšivač tipa olefin-kopolimer (poboljšivači I i III), već poslije 30 ciklusa ispitivanja smične stabilnosti u laboratoriju, postiže se znatno veći pad viskoznosti nego na motornom testu.

4. Zaključak

- Sva ispitivana motorna ulja ostaju u gradaciji viskoznosti nakon motornog testa, kao i nakon laboratorijske analize.
- Postoji korelacija između rezultata motornog testa i ispitivanja u laboratoriju.
- Značajan pad viskoznosti na motornom testu pokazuju ulja formulirana s poboljšivačem tipa olefin-kopolimer.
Pri laboratorijskom ispitivanju, značajan pad viskoznosti također pokazuju ulja formulirana poboljšivačem tipa olefin-kopolimer.
- Korelacija između laboratorijskih i motornih ispitivanja je relativno dobra za hidrogenirani zvjezdasti poliizopren (poboljšivač II) i hidrogenirani stiren-butadien kopolimer (poboljšivač IV), koji pokazuju odlična svojstva smične stabilnosti.
- Za poboljšivač tipa olefin-kopolimer (poboljšivač I i poboljšivač III), već poslije 30 ciklusa ispitivanja smične stabilnosti u laboratoriju, postiže se znatno veći pad viskoznosti nego na motornom testu.
- Općenito gledajući, veće promjene viskoznosti događaju se pri laboratorijskom testiranju nego prilikom motornog testa.
- Usporedbom rezultata ispitivanja na oba testa, može se zaključiti da je metoda smične stabilnosti (DIN 51382) iznimno pouzdana za procjenu kvalitete poboljšivača.
Temeljem rezultata ove metode može se napraviti procjena smične stabilnosti.

Literatura

1. VERČON J, RACA. i ostali, *Maziva i podmazivanje*, JUGOMA, Zagreb, 1986
2. SOKOLOVIĆ S, *Tehnologija proizvodnje i primena tečnih maziva*, Univerzitet u Novom Sadu, 1998
3. JANOVIĆ Z, *Naftni petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011
4. JANOVIĆ Z, TOMAŠEK Lj. i ostali, *Goriva i maziva*, **41**, 1, 2-22, 2002
5. CERNY J, VACLAVICKOVA I, *Goriva i maziva*, **45**, 5, 315-330, 2006

Autori

Marija Milosavljević, dipl. ing. tehn.,
E-adresa: marija@modricaoil.com

Mr. sc. Omer Kovač, dipl. ing. tehn.,
E-adresa: kovac@modricaoil.com

Ilinka Mišić, dipl. ing. tehn.,
E-adresa: ilinka@modricaoil.com

Dr. sc. Pero Dugić, dipl. ing. tehn.,
E-adresa: pero@modricaoil.com

Rafinerija ulja Modriča, Vojvode Stepe 49, Modriča, Bosna i Hercegovina,

Primljeno

7.10.2013.

Prihvaćeno

22.2.2014.