

ÜBER DIE LAGERUNGSFÄHIGKEIT VON Ca-SCHWERMETALLKOMPLEXFETTEN

Von

E. NEUMANN und E. VÁMOS*

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität Budapest

Eingegangen am 1. Juli 1976

Vorgelegt von Assoc. Prof. Dr. I. SZEBÉNYI

Einleitung

Ca-Komplexfette haben viele vorteilhafte Eigenschaften, u. a. eine vorzügliche Temperaturstabilität und Wasserbeständigkeit. Auch haben sie die günstige Eigenschaft, daß ihre Konsistenz mit steigender Temperatur im Vergleich zu den übrigen Schmierfetten verhältnismäßig langsam abnimmt [1] [2] [3]. Allerdings haben sie auch einige Nachteile. Die Konsistenz z. B. der Ca-Stearat-Acetatkomplexfette kann nicht beliebigen NLGI-Gruppen entsprechend eingestellt werden. Es können eher die härteren und den modernen Anforderungen nur begrenzt entsprechenden Sorten hergestellt werden, da die weicheren Sorten (NLGI 0 und 1), die für Zentralsysteme geeignet wären, sehr scherempfindlich sind und bei mechanischer Beanspruchung viel zu weich bzw. flüssig werden. Die härteren Sorten (NLGI 3 und höher) haben hingegen die unangenehme Eigenschaft, während der Anwendung und Lagerung an Härte zuzunehmen, d. h., ihre Penetration nimmt ab. Diese Erscheinung wird oft etwas ungenau als Gelierungsneigung bezeichnet [4].

Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten wurde versucht, durch Änderung der Zusammensetzung günstigere Ca-Komplexschmierfette zu erzeugen. Die Hauptrichtungen dieser Entwicklung waren einerseits die Änderung des Seifenanions bzw. Ersetzung der Stearinsäure durch 12-Hydroxystearinsäure, andererseits der Einsatz von gemischtbasischen Komplexfetten, indem versucht wurde, Ca-Al, Ca-Na-Al, Ca-Pb und andere Kationenkombinationen in die Schmierfette des Typs Seife/Salz-Komplexe einzubauen.

Besonderen Anklang fanden in letzter Zeit Ca-Pb-Komplexfette, da ihre Konsistenz den modernen Anforderungen weitgehend entspricht. Es wurde versucht derartige Komplexfette herzustellen, und es zeigte sich, daß diese, im Frischzustand, den Erwartungen durchaus entsprechende Eigenschaften haben können. Doch bald stellte sich heraus, daß sich die anfangs guten Eigenschaften mit der Zeit ungünstig änderten; denn diese gemischtbasischen Komplexfette zeigten eine besonders ausgeprägte Tendenz zur Erhärtung (Abnahme der Penetration) während der Lagerung.

* Institut für Hochdruckforschung (NAKI, Százhalombatta)

Es wurde bereits in früheren Veröffentlichungen gezeigt, daß die Konsistenz von Ca-Stearat-Azetat-Komplexfetten durch geringfügige Änderung der Alkalinität bzw. der Säurezahl plötzlich geändert wird, und zwar in dem Sinne, daß ganz unscheinbare Abnahmen der Alkalinität bzw. Zunahmen der Säurezahl zu einer großen Abnahme der Penetration führen [1] [5] [6]. Es konnte daher angenommen werden, daß die Erhärtung (Gelierung) dieser Fette während der Lagerung und des Gebrauchs auf ihre Oxydation und die dadurch entstehende geringfügige Zunahme des Säuregrades zurückzuführen sei. Ist diese Hypothese richtig, so kann die besondere Lagerungsempfindlichkeit der Ca-Schwermetallkomplexfette vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß das Vorhandensein von Schwermetallen (z. B. Pb), die bekanntlich Oxydationskatalysatoren sind, die Autooxydation dieser Schmierfette beschleunigt, und daß dadurch eine Erhärtung der Struktur begünstigt wird. Ferner folgt daraus, daß die sog. Gelierungstendenz der Ca- und Ca-Schwermetallkomplexfette durch geeignete Inhibitoren unterdrückt werden könnte. Es wurde nun eine große Anzahl von Versuchen durchgeführt, die einerseits zur Prüfung der obengenannten Annahmen und andererseits zur Herstellung günstiger Produkte beitragen sollten. Es muß hier nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die im folgenden beschriebenen Versuche mit Modellsubstanzen ausgeführt wurden, die einzig und allein zur Klärung dieses einen Problems herangezogen wurden. Diese Fette entsprechen daher durchaus nicht den technisch sinnvollsten Rezepturen, sondern sind nur als Beispiele anzusehen.

Modellprodukte und Meßmethoden

Als Grundmodell wurde ein Ca-Komplexfett hergestellt, das 80 Gew.-% eines Motorenölraffinats ($\nu_{50} = 90$; VI = 85), 11 Gew.-% Ca-12-Hydroxystearat und 9 Gew.-% Ca-Acetat enthielt. Die Herstellungsmethode ist bekannt und braucht daher nicht beschrieben zu werden. Das fertige Produkt wurde nach einer Ruhezeit von 48 Stunden in einem Walzstuhl homogenisiert.

Diesem Produkt wurden sodann je 1, 2 bzw. 3% Blei-12-Hydroxystearat zugemischt. Die Bleiseife wurde durch Verseifung von hydriertem Rizinusöl mit NaOH und durch Fällen aus der Na-Seifenlösung mit Bleiacetat sowie Auswaschen der entstandenen Bleiseife (bis zur negativen Blei-Reaktion des Waschwassers) hergestellt. Dem Grundfett und den mit Blei-Hydroxystearat versetzten Proben wurden sodann Oxydationsinhibitoren zugemischt, und zwar 2-Naphthol, β -Phenylnaphthylamin (β -PNA), 2,6 Di-tert.-butyl-p-kresol (DBCP) sowie 1-Naphthylamin (1-NA) in verschiedenen Konzentrationen. Da im weiteren ausschließlich die Penetration als Kennzahl der Lagerungsfähigkeit zur Beurteilung herangezogen wird, sollen in der Tafel nur die Zu-

Tafel

Zusammensetzung und Penetration der geprüften Fette

Nr.	Pb-Oste ¹ Gew.-%	Inhibitorbenennung	Inhibitor Gew.-%	Walkpenetration min/10, bei 25 °C
1	—	—	—	365
2	—	2-Naphthol	1,0	367
3	—	2-Naphthol	1,5	362
4	—	2-Naphthol	3,0	354
8	—	β -PNA ²	1,0	357
9	—	β -PNA	1,5	355
10	—	β -PNA	3,0	355
11	1,0	—	—	250
12	1,0	2-Naphthol	1,0	260
13	1,0	2-Naphthol	2,0	258
14	1,0	2-Naphthol	3,0	257
18	1,0	β -PNA	1,0	260
19	1,0	β -PNA	2,0	260
20	1,0	β -PNA	3,0	258
21	1,0	DBPC ³	1,0	253
22	1,0	DBPC	2,0	252
23	1,0	DBPC	3,0	255
24	1,0	1-NA ⁴	1,0	250
25	1,0	1-NA	2,0	250
26	1,0	1-NA	3,0	252
27	2,0	—	—	260
28	2,0	2-Naphthol	1,0	261
29	2,0	2-Naphthol	2,0	260
30	2,0	2-Naphthol	3,0	260
34	2,0	β -PNA	1,0	261
35	2,0	β -PNA	2,0	260
36	2,0	β -PNA	3,0	258
37	2,0	DBPC	1,0	258
38	2,0	DBPC	2,0	259
39	2,0	DBPC	3,0	255
40	2,0	1-NA	1,0	265
41	2,0	1-NA	2,0	260
42	2,0	1-NA	3,0	255
43	3,0	—	—	246
44	3,0	2-Naphthol	1,0	245
45	3,0	2-Naphthol	2,0	240
46	3,0	2-Naphthol	3,0	242
50	3,0	β -PNA	1,0	245
51	3,0	β -PNA	2,0	244
52	3,0	β -PNA	3,0	240
53	3,0	DBPC	1,0	247
54	3,0	DBPC	2,0	245
55	3,0	DBPC	3,0	240
56	3,0	1-NA	1,0	244
57	3,0	1-NA	2,0	244
58	3,0	1-NA	3,0	245

¹ Pb-Oste = Blei-Hydroxystearat;² β -PNA = β -Phenyl-naphthylamin;³ DBPC = 2,6 Di-tert. butyl-p-kresol;⁴ 1-NA = 1-Naphthylamin.

sammensetzungen und Penetrationswerte der untersuchten Proben gezeigt werden.

Die insgesamt 47 Proben wurden sodann unter normalen Bedingungen 1 Jahr lang gelagert und die Penetrationswerte nach 1, 5, 10, 20, 30, 40 und 50 Wochen im 60mal gewalkten Zustand geprüft. Es wurde die bekannte und im Institut NAKI weiterentwickelte Mikropenetrationsmethode angewendet, damit man mit weniger Proben auskommt.

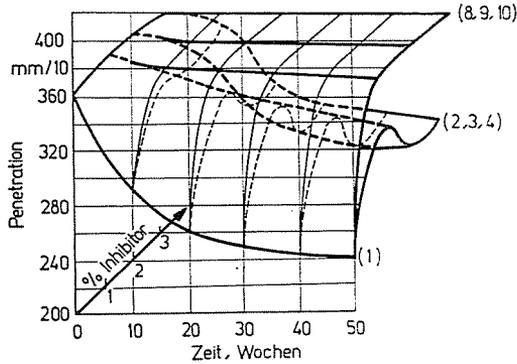


Bild 1. Ca-OSTe/CaAc-Fette mit 2-Naphthol und β -PNA
 Unlegiert: 1
 2-Naphthol: 2, 3, 4
 β -PNA: 8, 9, 10

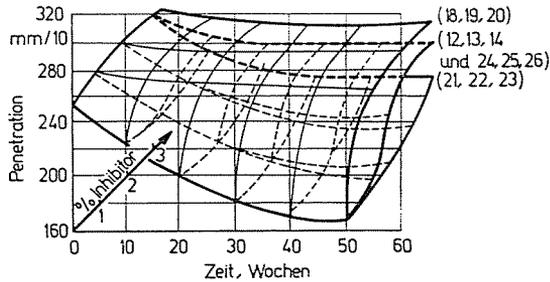


Bild 2. Ca-OSTe/CaAc + 1% Pb-OSTe mit verschiedenen Inhibitoren:
 Unlegiert: 11
 2-Naphthol: 12, 13, 14
 β -PNA: 18, 19, 20
 DBPC: 21, 22, 23
 I-NA: 24, 25, 26

Die Ergebnisse wurden in Raumkoordinaten graphisch dargestellt (Abb. 1—5) und zeigen die Änderungen der Penetration als Funktion der Zeit sowie der Bleiseifen- und Inhibitorkonzentration.

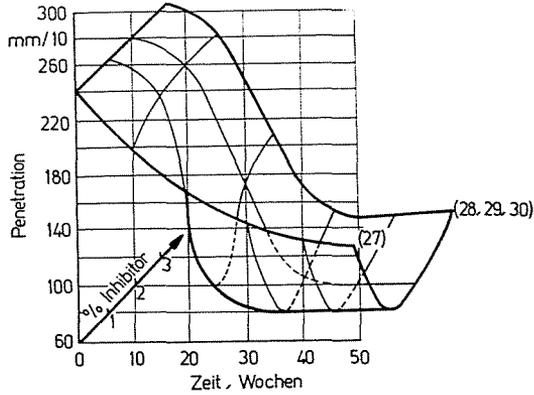


Bild 3. Ca-Oste/CaAc + 2% Pb-Oste mit
2-Naphthol
Unlegiert: 27
2-Naphthol: 28, 29, 30

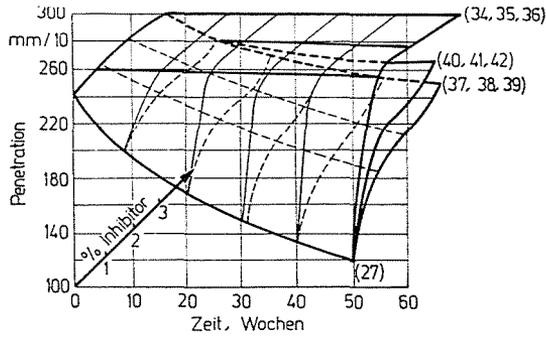


Bild 4. Ca-Oste/CaAc + 2% Pb-Oste mit
verschiedenen Inhibitoren
Unlegiert: 27
 β -PNA: 34, 35, 36
DBPC: 37, 38, 39
1-NA: 40, 41, 42

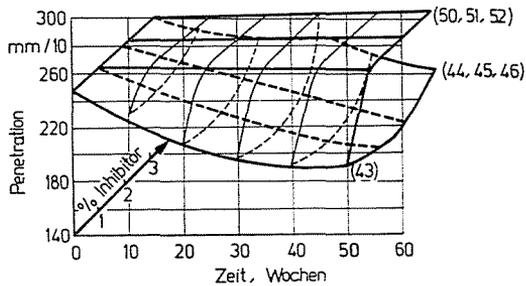


Bild 5. Ca-Oste/CaAc + 3% Pb-Oste mit
 β -PNA und 2-Naphthol
Unlegiert: 43
 β -PNA: 50, 51, 52
2-Naphthol: 44, 45, 46

Besprechung der Ergebnisse

Es geht vor allem aus der Tafel hervor, daß die Zumischung von Blei-Hydroxystearat eine beträchtliche Erhärtung der Konsistenz hervorruft. Natürlich ist diese Erscheinung nur vom Standpunkt der hier erörterten Prüfserie von Interesse; denn in der Praxis kann die durch Blei-Oxystearat erhärtete Konsistenz durch Herabsetzung der gesamten Seifenkonzentration kompensiert werden.

Es ist ferner aus den Daten der Tafel ersichtlich, daß die in dieser Versuchsserie eingesetzten Inhibitoren die ursprüngliche Konsistenz des (bleifreien) Schmierfetts kaum beeinflussen, da die Änderungen der Walkpenetration im Gebiet der Fehlergrenzen liegen. Werden nun die Ergebnisse der Lagerungsproben untersucht, so können daraus anhand Abb. 1 bis 5 folgende Schlüsse gezogen werden:

a) Alle Inhibitoren zeigen in gewissen Konzentrationen eine meßbare Wirksamkeit.

b) Negative Erscheinungen kommen bei den Inhibitoren basischen Typs in keinem Fall vor, d. h., die durch Bleizusatz hervorgerufene Konsistenz-erhärtung wird durch diese Inhibitoren in allen Konzentrationsgebieten mehr oder weniger zurückgedrängt.

c) Bei den Inhibitoren sauren Typs (2-Naphthol und DBPC) gibt es Konzentrationsgebiete, in denen die Zumischung dieser Produkte unwirksam oder gar schädlich ist, d. h., die Konsistenz der Produkte wird noch härter als ohne Inhibitor (siehe den Fall des 25% Blei-Hydroxystearat enthaltenden Fettes mit 2-Naphthol inhibiert, Abb. 3). Ähnliches wurde für ein Fett, das 3% Blei enthielt und mit DBPC inhibiert war, festgestellt. Bei der großen Anzahl der möglichen Varianten scheint es also ratsam zu sein, vom Einsatz phenolischer Inhibitoren abzusehen und statt dessen aminartige Inhibitoren anzuwenden.

d) Der Vergleich aminartiger Inhibitoren: 1-Naphthylamin und β -Phenyl-naphthylamin zeigt, daß das 1-Naphthylamin zwar stets wirksam ist, und daß die Wirksamkeit mit zunehmender Konzentration steigt, doch geht aus dem Vergleich der beiden Produkte hervor, daß das β -Phenyl-naphthylamin in *allen* Konzentrationsbereichen dem 1-Naphthylamin überlegen ist.

e) Es zeigt sich, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen zur Erhaltung der ursprünglichen Konsistenz über eine Periode von einem Jahr bereits die Zugabe von 1% β -Phenyl-naphthylamin für Schwermetallfette der untersuchten Art genügend ist.

f) Es geht aus Abb. 1 hervor, daß nicht nur die katalytische Wirkung der Schwermetallionen im Schmierfett durch Zugabe dieser Inhibitoren gehemmt werden kann. In der ersten Versuchsserie wurde ein *reines* Ca-Komplexfett ohne Zugabe von Schwermetallionen untersucht. Dieses Fett zeigte

ebenfalls eine Abnahme der Penetration im Laufe der Lagerung, wie das bei Ca-Komplexfetten oft der Fall ist. Diese Erhärtung der Konsistenz konnte aber durch die basischen Inhibitoren, insbesondere durch die Zumischung von β -Phenylnaphthylamin, vollständig beseitigt werden.

g) Außer den oben erwähnten empirisch-praktischen Ergebnissen scheinen die hier gezeigten Versuchsergebnisse die Grundhypothese über den Mechanismus der Erhärtung von Komplexschmierfetten zu unterstützen. Da die Erhärtung durch typische Oxydationsinhibitoren zurückgedrängt werden kann, darf in erster Annäherung angenommen werden, daß der Grund der Erhärtung in einer Oxydationsreaktion zu suchen ist.

h) Die bessere Wirksamkeit der *Amine* erlaubt noch die Annahme, daß die Erhärtung durch im Laufe der Oxydation entstehende, wahrscheinlich niedrigmolekulare Säuren begünstigt wird. Basische Inhibitoren können dem so aufgefaßten Prozeß auf zweierlei Wege entgegenwirken. Einerseits wird die Oxydationsreaktion gehemmt, andererseits werden die eventuell trotzdem entstehenden sauren Produkte durch die Inhibitoren neutralisiert, und daher bleibt die gelierende Wirkung dieser Säuren aus.

i) Allerdings werden durch die beschriebenen Versuche neue Probleme aufgeworfen. Es ist nicht klar, wieso die eingesetzten *phenolischen* Inhibitoren den Erhärtungsprozeß in gewissen Konzentrationsgebieten beschleunigen können. Allerdings sind diejenigen Kurven, die einen beschleunigten Effekt zeigen, (z. B. Abb. 3) derart, daß anfangs eine kurze Zeit, etwa 10 bis 15 Wochen, diese Produkte noch eine inhibierende Wirkung ausüben. Hiernach erfolgt ein jäher Abbruch, d. h. eine sehr starke Erhärtung des Produkts. Diese Erscheinung wäre in Übereinstimmung mit Behauptungen, die aus der Literatur bekannt sind [7]. Es wird angenommen, daß diese Inhibitoren dadurch hemmend wirken, daß sie selbst Sauerstoffakzeptoren sind [7] und daher den Oxydationsprozeß nur so lange hemmen, wie unoxydierter Inhibitor im System vorhanden ist. Hiernach erfolgt die Oxydation nach dem uninhibierten Mechanismus. Soweit sind die gezeigten Kurven mit üblichen Annahmen in Übereinstimmung.

Der weitere Verlauf dieser Kurven bedarf jedoch noch der Klärung. Als einzige Annahme könnte postuliert werden, daß auch die Oxydationsprodukte des Inhibitors Säuren sind, die den Säuregrad des Schmierfetts erhöhen und dadurch zur Erhärtung beitragen. Dies soll aber nur als eine zur weiteren Arbeit anregende Annahme betrachtet werden.

k) Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Erhärtung von Ca-Komplexfetten durch Zugabe von Schwermetallionen während der Lagerung beschleunigt wird, da diese als Oxydationskatalysatoren wirken. Dieser Nachteil kann durch Anwendung basischer Oxydationsinhibitoren, insbesondere von β -Phenylnaphthylamin, beseitigt werden. Die notwendige Konzentration an β -Phenylnaphthylamin liegt unterhalb 1%. Es konnte ferner

gezeigt werden, daß die Erhärtung von Ca-Komplexfetten auch ohne Schwermetallionen erfolgt und ebenfalls auf Oxydation zurückgeführt und daher durch die oben genannten Inhibitoren zurückgedrängt werden kann.

Zusammenfassung

Es ist bekannt, daß Ca-Komplexfette im Laufe der Lagerung zur Erhärtung neigen. Zur Untersuchung und Beseitigung dieser ungünstigen Eigenschaft wurde ein Komplexfett mit Blei-Hydroxistearat und Oxydationsinhibitoren versetzt und Lagerungsproben unterworfen.

Es zeigte sich, daß die Erhärtung von Ca-Komplexfetten durch Zugabe von Schwermetallionen während der Lagerung beschleunigt wird, da diese als Oxydationskatalysatoren wirken. Dieser Nachteil kann durch Anwendung basischer Oxydationsinhibitoren, insbesondere von β -Phenyl-naphthylamin, beseitigt werden. Die notwendige Konzentration liegt unterhalb 1%. Es konnte ferner gezeigt werden, daß die Erhärtung von Ca-Komplexfetten auch ohne Schwermetallionen erfolgt und ebenfalls auf Oxydation zurückgeführt und daher durch die oben genannten Inhibitoren zurückgedrängt werden kann.

Literatur

1. BONER, C. J.: *Manufacture and Application of Lubricating Greases*. N. Y. 1964.
2. VÁMOS, E.—GUBA, F.: *Schmiertechnik/Tribologie* (1959) 6, 5, 218.
Mitterhauszer, F.—Vámos, E.—Flóra, T.: *Schmierstoffe und Schmierungstechnik* (1964) 20, 34.
3. VÁMOS, E.: *MTA Kém. Tud. Oszt. Közl./Mitt. der Chem. Abt. der Ung. Akademie der Wissenschaften* (1960) 13, 4, 417.
4. LIEBL, X.—VÁMOS, E.: *Schmierstoffe und Schmierungstechnik* (1967) 23, 14.
5. GUBA, F.—VÁMOS, E.—FEHÉRVÁRI, A.: *MÁFKI Mitt.* (1964) 5, 63.
6. VÁMOS, E.—FEHÉRVÁRI, A.—GUBA, F.: *MÁFKI Mitt.* (1961) Nr. 234.
7. O'CONNOR, J. J.—BOYD, J.: *Standard Handbook of Lubrication Engineering*. N. Y. 1968.

Dr. Endre VÁMOS H-2440 Százhalombatta

Dr. Ernő NEUMANN H-1521 Budapest