

Marian W. SUŁEK*, **Anita BOCHO-JANISZEWSKA***, **Anna MAŁYSA***

WPLYW BUDOWY ŁAŃCUCHA ALKILOWEGO NA WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWZATARCIOWE WODNYCH ROZTWORÓW OKSYETYLENOWANYCH ALKOHOLI

THE EFFECT OF THE ALKYL CHAIN STRUCTURE ON THE ANTISEIZURE PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF ETHOXYLATED ALCOHOLS

Słowa kluczowe:

oksyetylenowane alkohole tłuszczowe, właściwości przeciwzatarciowe, zużycie

Key words:

ethoxylated fatty alcohols, antiseizure properties, wear

Streszczenie

W artykule przedstawiono wpływ budowy łańcucha alkilowego oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych na właściwości przeciwzatarciowe ich wodnych roztworów. Przedmiotem badań były wodne roztwory mieszaniny dwóch alkoholi laurylowego i mirystylowego, oksyetylenowanych 7 i 10 molami tlenu etylenu oraz dwa alkohole izotridecylowe, oksyetylenowane 7 i 9 molami tlen-

* Politechnika Radomska, Wydział Materiałoznawstwa Technologii i Wzornictwa, Katedra Chemii, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

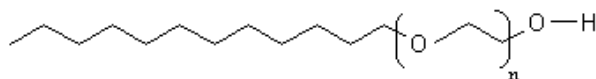
ku etylenu. Charakterystyki tribologiczne były wyrażone poprzez właściwości przeciwwzartarciowe, których miarą były: obciążenie zacierające (Pt), obciążenie zatarcia (poz), graniczne obciążenie zatarcia (poz) oraz średnica skazy (d). Wykorzystano aparat czterokulowy (tester T02). Analiza wielkości charakteryzujących zatarcie wskazuje, że alkohole z rozgałęzionymi łańcuchami mają, w porównaniu z alkoholami liniowymi, zdecydowanie niższą efektywność przeciwdziałania zacieraniu. Obserwowane zmiany wielkości tribologicznych są interpretowane w kategoriach niższej trwałości filmu smarnego tworzonego przez izoalkohole z ich wodnych roztworów. Tworzony w warunkach tarcia film smarny nie jest trwały i nie zabezpiecza wystarczająco współpracujących elementów pary ciernej przed zużyciem i zatarciem. Dlatego wodne roztwory izoalkoholi w warunkach względnie niskich obciążeń nie mogą stanowić efektywnych substancji smarowych.

WPROWADZENIE

Celem prowadzonych prac jest próba zastosowania rzeczywistych, wodnych roztworów surfaktantów jako mediów smarowych [L. 1–10]. Mogą one być wykorzystywane np. jako ciecze obróbkowe i hydrauliczne. Woda występuje w tych aplikacjach jako baza i charakteryzuje się wieloma walorami, takimi jak: wysoką pojemnością cieplną i przewodnictwem cieplnym, niepalnością, brakiem szkodliwego działania na środowisko naturalne, powszechnością występowania. Ma on jednak wiele wad, takich jak niekorzystne właściwości korozyjne i smarne, które można jednak zniwelować przez zastosowanie odpowiednich dodatków [L. 5, 6, 10]. Jako klasę dodatków wybrano oksyetylenowane alkohole tłuszczowe, które są rozpuszczalne w wodzie i w zależności od stężenia tworzą w niej roztwory: monomerów, micelarne i liotropowe ciekłe kryształy [L. 4, 10]. W tym artykule szczególną uwagę poświęcono właściwościom przeciwwzartarciowym alkoholi różniących się budową łańcucha alkilowego. Badaniom poddano alkohole o łańcuchach rozgałęzionych (izoalkohole) i liniowych łańcuchach alkilowych.

W rozcieńczonych roztworach oksyetylenowane alkohole występują w postaci monomerów, których charakterystycznymi składowymi struktury są: część hydrofilowa (grupa hydroksylowa, a zwłaszcza łańcuch tlenu etylenu) i hydrofobowa (łańcuch alifatyczny). Oksyetylenowane alkohole są związkami amfifilowymi i wykazują zdolność do tworzenia zarówno micel w fazie powierzchniowej, jak i objętościowej [L. 10]. Szczególnie wyczerpująco jest opisane tworzenie tych struktur przez alkohole z prostym łańcuchem alkilowym. Alkohole o prostym łańcuchu alkilowym (liniowe alkohole) były przedmiotem badań, a wyniki były prezentowane w literaturze [L. 1–5, 10]. Dlatego przy prezentacji tych dwóch rodzajów alkoholi więcej miejsca poświęcone zostanie alkoholom o rozgałęzionych łańcuchach (izoalkoholom). Rozgałęzione oksyety-

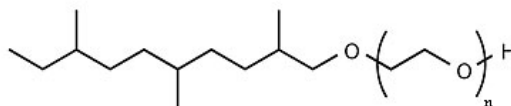
lenowane alkohole (izoalkohole) mogą mieć nawet do kilkuset izomerów różniących się położeniem grup metylowych i grupy hydroksylowej w łańcuchu [L. 5]. Budowę cząsteczek oksyetylenowanych alkoholi o łańcuchu liniowym oraz rozgałęzionym przedstawiono kolejno na Rys. 1 i 2.



n – liczba moli tlenku etylenu

Rys. 1. Cząsteczka oksyetylenowanego alkoholu laurylowego o łańcuchu liniowym

Fig. 1. Ethoxylated linear-chain lauryl alcohol molecule



n – liczba moli tlenku etylenu

Rys. 2. Cząsteczka oksyetylenowanego alkoholu tridecylowego o łańcuchu rozgałęzionym

Fig. 2. Ethoxylated branched-chain tridecyl alcohol molecule

OBIEKTY I METODY BADAŃ

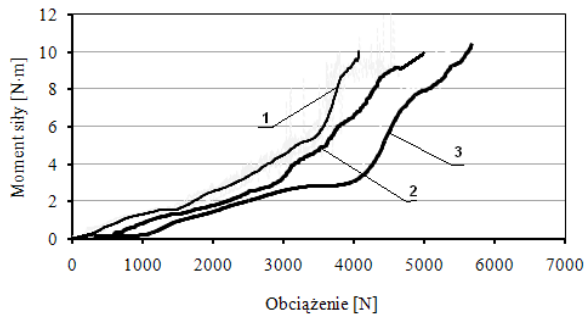
Do badań użyto dwa rodzaje alkoholi różniących się budową łańcucha alkilowego. Dwa alkohole o łańcuchach liniowych były mieszaninami alkoholi laurylowego i mirystylowego oksyetylenowanych 7 i 10 molami tlenku etylenu, dla których przyjęto oznaczenia: C₁₂-C₁₄EO₇ i C₁₂-C₁₄EO₁₀. Alkohole o łańcuchach rozgałęzionych (izoalkohole) zawierały 13 atomów węgla w łańcuchu alkilowym (alkohole izotridecylowe) i były oksyetylenowane 7 i 9 molami tlenku etylenu, w tekście stosowano skrótowe oznaczenia izo-C₁₃EO₇ i izo-C₁₃EO₉.

Do badań tribologicznych wytypowano wodne roztwory oksyetylenowanych alkoholi o stężeniu z zakresu 1–5%. Wynik pomiaru stanowiła średnia arytmetyczna z trzech niezależnych pomiarów. Miarą błędu było odchylenie standardowe średniej arytmetycznej, uwzględniając rozkład Studenta, dla poziomu ufności 0,90. Wykorzystano aparat czterokulowy (tester T02). Testy wykonano w następujących warunkach: czas trwania testu 18 s, prędkość narastania obciążenia 409 N/s, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min. Metodę badawczą przedstawiono w literaturze [L. 11, 12].

REZULTATY BADAŃ

Właściwości przeciwzarciove określano przy zmiennym się w czasie obciążeniu, w przedziale od 0 do 7,2 kN. Przedstawiono zmiany momentu sił tarcia

(M_T) w funkcji obciążenia (P). Reprezentatywne zmiany $M_T(P)$ dla wybranych roztworów alkoholi zilustrowano na **Rys. 3**.

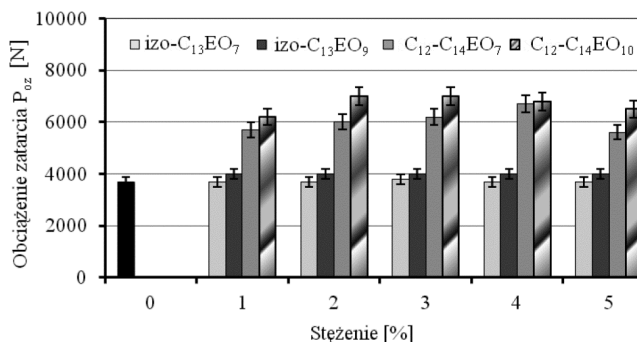


Rys. 3. Zmiany momentu sił tarcia w funkcji liniowo narastającego obciążenia dla wody (1), 1% roztworu wodnego alkoholu $\text{iso-C}_{13}\text{EO}_7$ (2) oraz alkoholu $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}\text{EO}_7$ (3).

Fig. 3. Changes in friction torque as a function of linearly increasing load for water (1), 1% aqueous solution of $\text{iso-C}_{13}\text{EO}_7$ alcohol (2) and $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}\text{EO}_7$ (3).

Miarą właściwości przeciwwzartarciowych były następujące wielkości: P_t , P_{oz} i p_{oz} . Z analizy wykresu (**Rys. 3**) wyznaczono: obciążenie zacierające (P_t), które jest miarą trwałości filmu smarnego i obciążenie zatarcia (P_{oz}), przy którym została przekroczona graniczna wartość momentu tarcia ($10 \text{ N}\cdot\text{m}$). W momencie, gdy nie wystąpiło zatarcie, jako wartość P_{oz} przyjęto maksymalną wartość obciążenia. Po przeprowadzonym eksperymencie zmierzono średnice skazy (d_{oz}). Na podstawie znanych wartości P_{oz} i d_{oz} wyliczono graniczny nacisk zatarcia (p_{oz}). Odpowiada on nominalnemu naciskowi na powierzchni śladu zużycia przy zatarciu wężła lub pod koniec biegu (gdy zatarcie nie wystąpiło).

Na **Rys. 4** przedstawiono zależność obciążenia zacierającego od rodzaju alkoholu i jego stężenia.



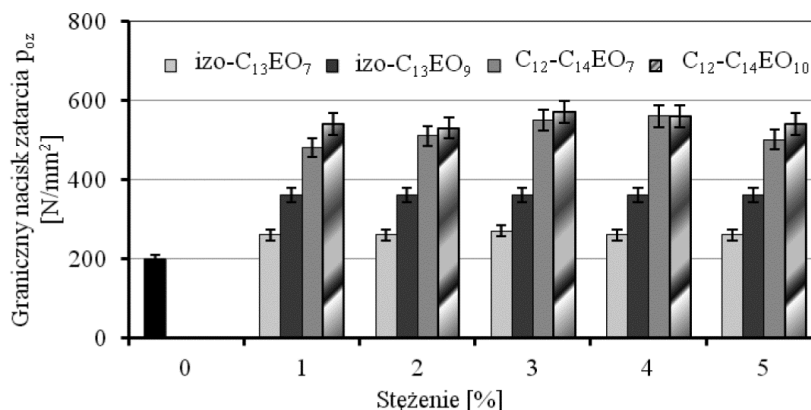
Rys. 4. Zależność obciążenia zacierającego (P_t) od stężenia wodnych roztworów alkoholi

Fig. 4. Dependence of scuffing load (P_t) on concentration of aqueous solutions of alcohols

Analiza wyników (**Rys. 4**) wskazuje, że trwałość filmu smarnego tworzono-ego przez izoalkohole jest niewielka i porównywalna z otrzymaną dla wody (300 N). Wartości P_t dla roztworów tych alkoholi mieszczą się w przedziale 300 do 350 N i praktycznie nie zależą od stopnia oksyetylenowania alkoholi i ich stężeń.

Zdecydowanie odmiennie zachowują się alkohole z liniowym łańcuchem alkiowym. Ich dodatek do wody nawet 5-krotnie zwiększa wartość P_t . Dla tych roztworów obserwowany jest niewielki wzrost obciążenia zacierającego wraz ze wzrostem liczby addycji tlenu etylenu.

Także obciążenia zatarcia roztworów izoalkoholi są niewiele wyższe niż zmierzone dla wody (**Rys. 5**).

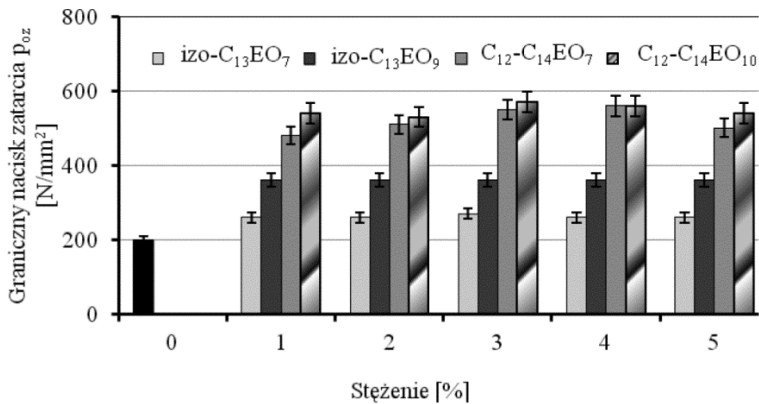


Rys. 5. Zależność obciążenia zatarcia (P_{oz}) od stężenia wodnych roztworów alkoholi

Fig. 5. Dependence of seizure load (P_{oz}) on concentration of aqueous solutions of alcohols

Wartości P_{oz} dla wody i roztworów alkoholi rozgałęzionych są porównywalne (**Rys. 5**). Wpływ alkoholi z liniowymi łańcuchami na wzrost obciążenia zatarcia jest znaczący. Wartości P_{oz} są nawet 1,9 większe niż dla wody i wynoszą 7 kN, podczas gdy maksymalna wartość obciążenia przewidywana dla tego przyrządu wynosi 7,2 N. Znacznie silniejszy niż dla roztworów izoalkoholi jest wpływ zwiększenia stopnia oksyetylenowania na wzrost obciążenia zatarcia.

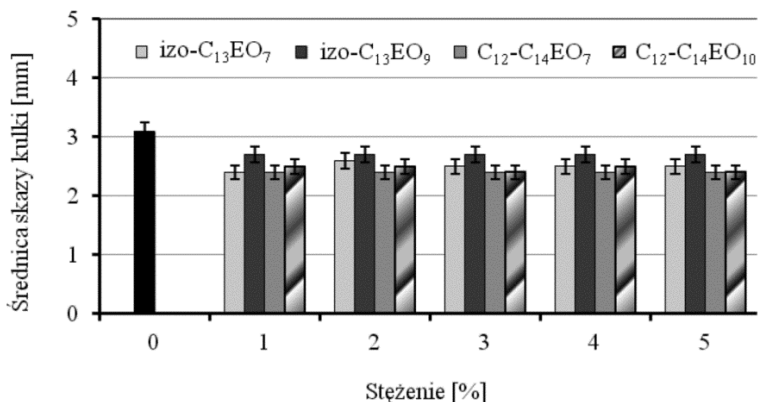
Graniczny nacisk zatarcia charakteryzuje zachowanie środka smarnego w warunkach zacierania. Wpływ rodzaju i stężenia alkoholi na tę wielkość został przedstawiony na **Rys. 6**.



Rys. 6. Zależność granicznego obciążenia zatarcia (p_{oz}) od stężenia wodnych roztworów alkoholi

Fig. 6. Dependence of limiting pressure of seizure (p_{oz}) on concentration of aqueous solutions of alcohols

Ponieważ wartość p_{oz} jest obliczona na podstawie wyznaczonych bezpośrednio wielkości: d_{oz} i P_{oz} , a średnica występuje w kwadracie ($p_{oz} = 0,52 \frac{P_{oz}}{d_{oz}^2}$), błąd pomiarowy może być znacznie większy niż wielkości wyznaczonych bezpośrednio (P_t , P_{oz} , d_{oz}), dlatego też wyniki należy interpretować z większą ostrożnością. W celu ułatwienia interpretacji zmian p_{oz} (c) przedstawiono zależność wyznaczonej w warunkach zatarcia, średnicy skazy (**Rys. 7**). Z analizy wartości zamieszczonych na **Rys. 5 i 7** można stwierdzić, że większy wpływ na wartość granicznego nacisku zatarcia mają wartości P_{oz} (**Rys. 5**) aniżeli d (**Rys. 7**).



Rys. 7. Zależność średnicy skazy od stężenia wodnych roztworów alkoholi

Fig. 7. Dependence of wear scar diameter on concentration of aqueous solutions of alcohols

Poza wszelką wątpliwością można twierdzić, że alkohole z liniowymi łańcuchami wykazują większą zdolność do przenoszenia wysokich obciążeń (**Rys. 6**). Względem wody następuje prawie 3-krotne zwiększenie wartości p_{oz} , podczas gdy izoalkohole zmniejszają maksymalnie tę wartość tylko 1,8 razy. Analiza wielkości charakteryzujących zatarcie (P_t , P_{oz} , p_{oz}) wskazuje, że alkohole z rozgałęzionymi łańcuchami mają, w porównaniu z alkoholami liniowymi, zdecydowanie niższą efektywność przeciwdziałania zacieraniu. W warunkach wysokich wymuszeń mechanicznych nie są one zdolne do tworzenia trwałego filmu smarnego.

PODSUMOWANIE

W oparciu o uzyskane rezultaty badań testów zatarciowych (Tester T-02) stwierdzono, że wielkości charakteryzujące zatarcie: obciążenie zacierające, obciążenie zatarcia i graniczny nacisk zatarcia przyjmowały zdecydowanie niższe wartości dla roztworów izoalkoholi niż dla roztworów alkoholi o liniowym łańcuchu. Uzyskane wyniki oraz ich analiza potwierdzają, że alkohole o rozgałęzionych łańcuchach nie są efektywnymi dodatkami, które mogą zwiększać właściwości przeciwwzarciove w odniesieniu do wody jako bazy. Tworzony w warunkach tarcia film smarny w przypadku roztworów alkoholi o łańcuchu rozgałęzionym charakteryzuje się niższą trwałością niż alkoholi liniowych.

Praca finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2010–2013 – Projekt nr N R15 0103 10.

LITERATURA

1. Sułek M.W., Wasilewski T., Influence of critical micelle concentration (CMC) on tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglucosides, *Tribology Transaction*, 52, 2009, 12–20.
2. Sułek M.W., Bocho-Janiszewska A., The effect of ethoxylated esters on the lubricating properties of their aqueous solutions, *Tribology Letters*, 24, 2006, 187–194.
3. Sułek M.W., Bocho-Janiszewska A., Ethoxylate des rizinusöls als zusätze zur modifizierung der schmiereigenschaften von wasser, *Technologie und Schmierungstechnik*, 1, 2006, 51–58.
4. Sułek M.W., Wasilewski T., Antiseizure properties of aqueous solutions of compounds forming liquid crystalline structures, *Tribology Letters*, 18, 2005, 197–205.
5. Sułek M.W., Pytlas K., Wpływ etoksylatów alkoholi jako dodatków na zmniejszenie oporów ruchu i zużycie w środowisku wodnym, *Tribologia*, 4, 2008, 149–163.

6. Feldman D.G., Kessler M., Fluid qualification tests – evaluation of the lubricating properties of biodegradable fluids, *Industrial Lubrication and Tribology*, 54, 2002, 117–129.
7. Bouré P.H., Mazuyer D., Georges J.M., Lubrecht A.A., Lorentz G., Formation of boundary lubricating layers with water-based lubricant in a concentrated elastohydrodynamic contact, *Journal of Tribology*, 1, 124, 2002, 91–102.
8. Haibing M., Jing L., Huan Ch., Guangzhi Z., Yi Y., Tianhui R., Yidong Z., XPS and XANES characteristics of tribofilms and thermal films generated by two P- and/or S-containing additives in water-based lubricant, *Tribology International*, 42, 2009, 940–945.
9. Wall J.F, Zukoski Ch.F., Alcohol-induced structural transformations of surfactant aggregates, *Langmuir*, 15, 1999, 7432–7437
10. Sułek M.W., Aqueous solutions of oxyethylated fatty alcohols as model lubricating substances, rozdział w książce pt. *Surfactants in Tribology*, Ed. G. Biresaw, K.L. Mittal, Wyd. CRC (Taylor & Francis), New York, 2008, 325–353.
11. Piekoszewski W., Szczerek M., Tuszyński W., The Action of Lubricants Under Extreme Conditions in a modified Four-Ball Tester, *Wear*, 249, 2001, 188–193.
12. Szczerek M., Tuszyński W.: *Badania tribologiczne. Zacieranie*. Wyd. ITeE, Radom 2000.

Summary

This paper discusses the effect of the structure of the alkyl chain of ethoxylated fatty alcohols on antiseizure properties of their aqueous solutions. The subjects of the study were aqueous solutions of a mixture of lauryl and myristyl alcohols ethoxylated with 7 and 10 moles of ethylene oxide and two isotridecyl alcohols ethoxylated with 7 and 9 moles of ethylene oxide. The tribological characteristics were expressed by antiseizure properties whose measure were scuffing load (P_I), seizure load (P_{oz}), limiting pressure of seizure (p_{oz}), and wear scar diameter (d). A four-ball tribotester (T-02) was used in the tests. The analysis of the quantities characterising seizure indicates that, compared to linear alcohols, branched-chain alcohols are considerably less efficient in antiseizure properties. The observed changes in tribological quantities are interpreted in terms of the lower stability of the lubricant film formed by isoalcohols from their aqueous solutions. The lubricant film being formed under friction conditions is not stable and does not sufficiently protect friction pair elements against wear and seizure. Therefore, aqueous solutions of isoalcohols cannot act as efficient lubricants under relatively low load conditions.