

Marian Włodzimierz SUŁEK, Katarzyna PYTLAS, Anna BĄK
Politechnika Radomska, Radom

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I TRIBOLOGICZNE LIOTROPOWYCH CIEKŁYCH KRYSTAŁÓW OTRZYMANYCH NA BAZIE WODNYCH ROZTWORÓW OKSYETYLATÓW ALKOHOLI LAURYLOWYCH

Słowa kluczowe

tribologia, tarcie, współczynnik tarcia, zużycie, etoksylaty, alkohole tłuszczowe, lamelarne i heksagonalne liotropowe ciekłe kryształy, mezofazy.

Streszczenie

Prezentowana praca wpisuje się w nurt badań poświęconych substancjom smarowym na bazie wody. Niekorzystne właściwości tribologiczne zostały zmodyfikowane przez wprowadzenie jako dodatków alkoholi laurylowych oksyetylenowanych: 3, 5, 7 i 10 molami tlenu etylenu. Tworzą one w wodnych roztworach, przy niskich stężeniach micelle, a przy wysokich – liotropowe ciekłe kryształy [1].

Wykonane badania fizykochemiczne miały na celu identyfikację struktur ciekłokrystalicznych oraz określenie wpływu tworzonych mezofaz na właściwości reologiczne. Stwierdzono, charakterystyczny dla cieczy anizotropowych, spadek współczynnika lepkości (η) wraz ze wzrostem prędkości kątowej i temperatury. Po przekroczeniu charakterystycznej dla danego roztworu temperatury powstawała ciecz izotropowa, dla której wartości η nie zależały od prędkości kątowej.

Obecność struktur ciekłokrystalicznych wpływała na mierzone właściwości tribologiczne, szczególnie na opory ruchu. Zauważono przy wysokich obciąże-

niach, 1,0–7,0 kN (tester T02), jak i niższych, 10–50 N (T-11) zmniejszenie współczynnika tarcia (μ) nawet kilkakrotnie względem wody jako bazy. Zdecydowany spadek wartości μ dotyczy nie tylko skojarzenia materiałowego kulka stalowa–tarcza stalowa, ale także kulka stalowa–tarcza wykonana z: tlenku aluminium, tlenku cyrkonu, poliamidu 6 i polimetakrylanu metylu. Obniżenie zużycia w obecności roztworów względem wody było zdecydowanie mniejsze. Jednak można wybrać układy, dla których średnica skaży (d) była nawet dwukrotnie mniejsza niż dla wody. Dyskutowany był wpływ rodzaju związków i mezofaz na właściwości tribologiczne.

Wprowadzenie

Jednym z interesujących, niezbyt dobrze rozpoznanych, kierunków badań naukowych jest zastosowanie wody jako bazy substancji smarowych [2–9]. Ma ona szereg mankamentów, ale i zalet. Właściwości smarne i inne niedostateczne właściwości wody można modyfikować, przez właściwy dobór dodatków. Nie jest to zadanie proste, gdyż winny one spełniać szereg funkcji, spośród których najważniejsze to: poprawa właściwości smarnych i zdolności do przenoszenia obciążeń, modyfikacja lepkości, poszerzenie zakresu temperatur pracy tworzonej substancji smarnych. Należy także wziąć pod uwagę względy ekologiczne.

Na podstawie badań literaturowych, jak i dotychczasowych prac [1, 10–12], jako aktywne dodatki wytypowano etoksylaty alkoholi tłuszczowych. Stopień oksyetylenowania był tak dobrany, że były one rozpuszczalne w wodzie. Poprzez dobór długości łańcucha alkilowego i tlenku etylenu można kształtować właściwości etoksylatów. Można dla tego rodzaju związków „uprawiać” inżynierię materiałową na poziomie cząsteczkowym i „budować” molekuly o z góry założonych właściwościach. Poprawę właściwości substancji smarowych, z udziałem etoksylatów, można upatrywać w aktywności powierzchniowej związków, ich zdolności do tworzenia micel i liotropowych ciekłych kryształów (LLC – *Lytropic Liquid Crystals*) zarówno w fazie objętościowej, jak i powierzchniowej [1]. Punktem wyjścia do tych zamierzeń była analiza wyników prac poświęconych między innymi grafitowi i disiarczki molibdenu (MoS_2). Wykazują one strukturę heksagonalną, w której można wyodrębnić płaszczyzny „łatwego poślizgu”, ze względu na słabsze wiązania między atomami w kierunku prostopadłym do płaszczyzn sieciowych. Dlatego też spośród różnych rodzajów LLC wybrano te, które tworzą anizotropowe fazy (heksagonalną i lamelarną). Celem poznawczym prezentowanych badań było określenie, w jaki sposób i w jakich warunkach wytypowane związki jako dodatki wpływają na obniżenie oporów ruchu i zużycie oraz na wzrost właściwości przeciwwzatarciowych. Oprócz charakteru poznawczego, wyniki badań będą służyły jako materiał źródłowy do opracowania konkretnych kompozycji smarowych, dla zastosowania jako cieczy hydraulicznych i obróbkowych, na bazie wodnych roztworów rzeczywistych związków amfifilowych zdolnych do tworzenia mezofaz [13–15].

1. Materiały i metody badawcze

Materiały

W artykule przedstawiono wyniki badań fizykochemicznych i tribologicznych liotropowych ciekłych kryształów otrzymanych na bazie wodnych roztworów oksyetylatów alkoholi laurylowych, dla stężeń wykazujących uporządkowanie dalekiego zasięgu. Jako substancje smarowe wybrano następujące roztwory oksyetylatów alkoholi laurylowych, które tworzą fazy lamelarne: Laureth-3 o stężeniu 70% (70% Laureth-3), Laureth-5 o stężeniu 60% (60% Laureth-5), Laureth-7 o stężeniu 70% (70% Laureth-7) oraz heksagonalne: Laureth-7 o stężeniu 50% (50% Laureth-7), Laureth-10, o stężeniu 50%, (50% Laureth-10).

W nawiasach podano skrótowe oznaczenia poszczególnych roztworów.

Do badań wykorzystano oksyetylaty alkoholu laurylowego C_{12} – C_{14} , o różnym stopniu oksyetylenowania (m) równym 3, 5, 7, 10. Zostały one wyprodukowane przez Zakłady Chemiczne Rokita S.A. w Brzegu Dolnym. Ich charakterystyki zostały przedstawione w katalogu firmowym [17] i występują pod nazwami handlowymi: Rokanol LK3, Rokanol L5A, Rokanol L7, Rokanol L10. W celu identyfikacji struktur ciekłokrystalicznych zastosowano badania lepkości i mikroskopii w świetle spolaryzowanym. Jako substancje smarowe stosowano wodne roztwory oksyetylatów alkoholi laurylowych, w których zidentyfikowano uporządkowanie dalekiego zasięgu. Ich właściwości tribologiczne przebadano na tribotesterach o różnych skojarzeniach materiałowych i różnej geometrii par ciernych.

Metody badawcze

Mikroskopia w świetle spolaryzowanym

Do identyfikacji wybranych struktur ciekłokrystalicznych występujących w wodnych roztworach oksyetylatów alkoholi laurylowych wykorzystywano mikroskop polaryzacyjny Polar, produkcji PZO-Warszawa (Polska) wyposażony w tor wizyjny z kamerą cyfrową. Stosowano powiększenie 150x. Pomiary prowadzono od 25°C aż do temperatury, w której struktury te zanikły.

Badania reologiczne

Do identyfikacji wybranych struktur ciekłokrystalicznych, występujących w wodnych roztworach oksyetylatów alkoholi laurylowych, wykorzystywano także pomiar współczynnika lepkości. Zastosowano lepkościomierz firmy Brookfield typu HADV – III Ultra, wyposażony we wrzeciono typu stożek CPE-52 [18]. Dla wybranych układów pomiarów lepkości dokonano w temperaturach: 25, 40 i 55°C przy prędkości ścinania od 0,02 do 500 s⁻¹.

Opory ruchu i zużycie

W celu oceny wpływu rodzaju oksyetylenowanych alkoholi jako dodatków modyfikujących właściwości smarnej wody oraz uporządkowań dalekiego zasięgu na wartość oporów ruchu zużycia wykonano testy tribologiczne prowadzone z użyciem testerów tribologicznych: T02 i T-11. Metodyki badawcze były prezentowane w literaturze [19–21].

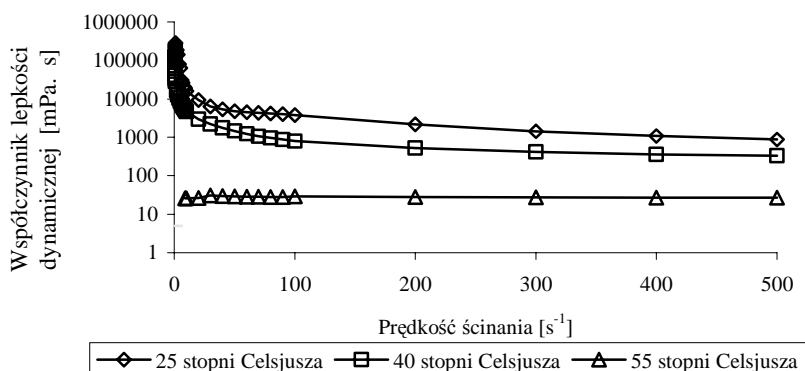
2. Właściwości fizykochemiczne liotropowych ciekłych kryształów tworzonych w wodnych roztworach oksyetylenowanych alkoholi

Identyfikacji struktur ciekłokrystalicznych, wybranych wodnych roztworów oksyetylatów alkoholi laurylowych, dokonano za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego. Analizowano obszary mikroskopowe przy wzroście temperatury poczynając od 25°C co jeden stopień, do temperatury, przy której nie zaobserwowano już obecności ciekłych kryształów, a roztwór izotropowy.

Lamelarne struktury ciekłokrystaliczne zidentyfikowano w roztworach 70% Laureth-3 w temperaturach od 25 do 38°C, 60% Laureth-5 w temperaturach od 25 do 78°C oraz 70% Laureth-7 w temp. od 25 do 69°C. Natomiast struktury heksagonalne obserwowane były w 50% Laureth-7 w temp. od 25 do 33°C i 50% Laureth-10 w temp. 25 do 65°C.

Potwierdzeniem istnienia struktur ciekłokrystalicznych w wodnych roztworach oksyetylatów alkoholi laurylowych były pomiary współczynnika lepkości dynamicznej, a wyniki przedstawiono na rys. 1–5.

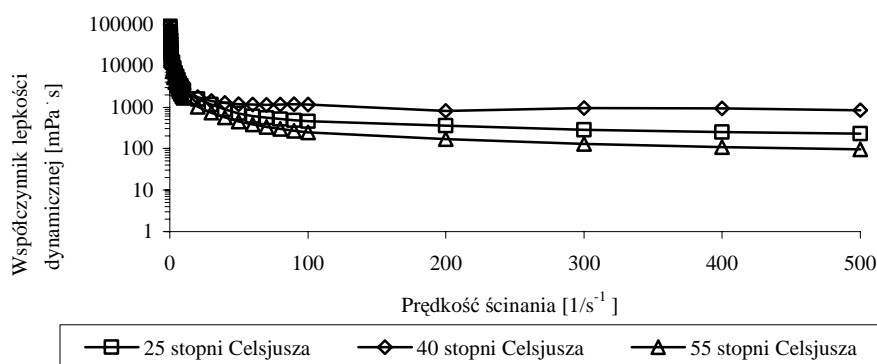
Na rys. 1 przedstawiono zależność lepkości 70% Laureth-3 od prędkości ścinania w różnych temperaturach.



Rys. 1. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej (η) 70% Laureth-3 w wodzie od prędkości ścinania i temperatury. Brookfield HADV – III Ultra, wrzeczono typu stożek CPE-52, prędkość ścinania 0,02÷500 s⁻¹, temperatura pomiaru 25, 40 i 55°C

W temperaturze 25°C lepkość gwałtownie spada od wartości ponad 100 000 mPa·s przy 0,2 s⁻¹ do ok. 800 mPa·s przy 100 s⁻¹. Wzrost prędkości obrotowej nie powoduje tak istotnych zmian lepkości. Podobny charakter zmian obserwuje się w temperaturze 40°C. W temperaturze 55°C lepkość 70% Laureth-3 jest bardzo niska i nie odnotowano wpływu prędkości ścinania na współczynnik lepkości dynamicznej. Jest to zgodne z oczekiwaniami, gdyż w temperaturze 70°C roztwory 70% Laureth-3 występują w postaci cieczy izotropowej. Pomiary lepkości potwierdzają więc obecność mezofazy w zakresie temperatur określonych za pomocą mikroskopii w świetle spolaryzowanym.

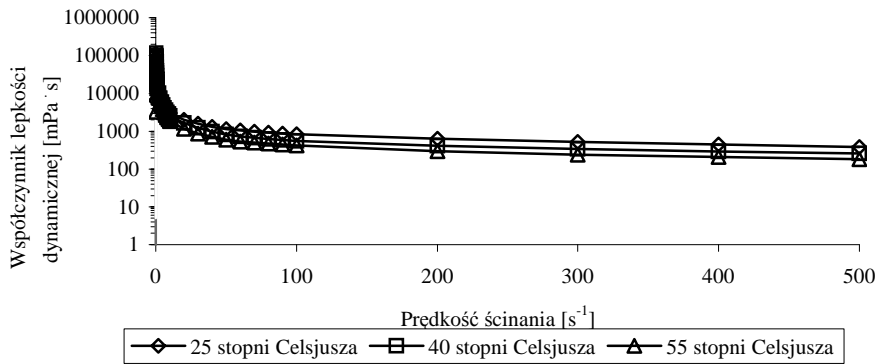
Lepkość 60% Laureth-5, w zależności od prędkości ścinania, przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej (η) 60% Laureth-5 w wodzie od prędkości ścinania i temperatury. Brookfield HADV – III Ultra, wrzeciono typu stożek CPE-52, prędkość ścinania 0,02÷500 s⁻¹, temperatura pomiaru 25, 40 i 55°C

Krzywe zależności wyznaczone w różnych temperaturach dla 60% roztworów Laureth-5 mają analogiczny przebieg jak dla roztworów Laureth-3 (70% – faza lamelarna). Współczynnik lepkości gwałtownie maleje wraz ze wzrostem prędkości ścinania do 100 s⁻¹. W przedziale prędkości obrotowych od 100 do 500 s⁻¹ zmiany są zdecydowanie mniejsze i można nawet mówić o stabilności wartości η . Zauważono, że wraz ze wzrostem temperatury pomiaru nastąpił wzrost prędkości ścinania, przy którym ustabilizowała się wartość mierzonej wielkości. Końcowa lepkość przy 500 s⁻¹ wynosi odpowiednio: 230 mPa·s dla 25°C, 850 mPa·s dla 40°C i ok. 100 mPa·s dla 55°C. Zmiany lepkości w funkcji prędkości obrotowej i temperatury wskazują na istnienie mezofaz w całym zakresie rozpatrywanych temperatur, co jest zgodne z identyfikacją tych struktur w świetle spolaryzowanym.

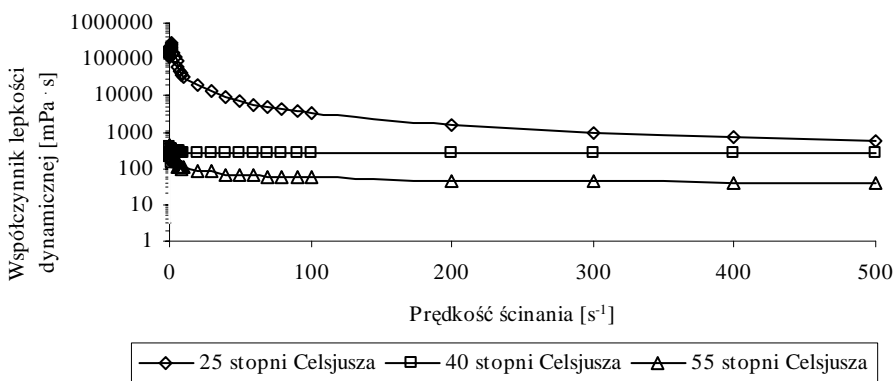
Zależność lepkości dynamicznej 70% Laureth-7 w zależności od prędkości ścinania i temperatury przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej (η) 70% Laureth-7 w wodzie od prędkości ścinania i temperatury. Brookfield HADV – III Ultra, wrzeciono typu stożek CPE-52, prędkość ścinania $0,02 \div 500 s^{-1}$, temperatura pomiaru 25, 40 i $55^{\circ}C$

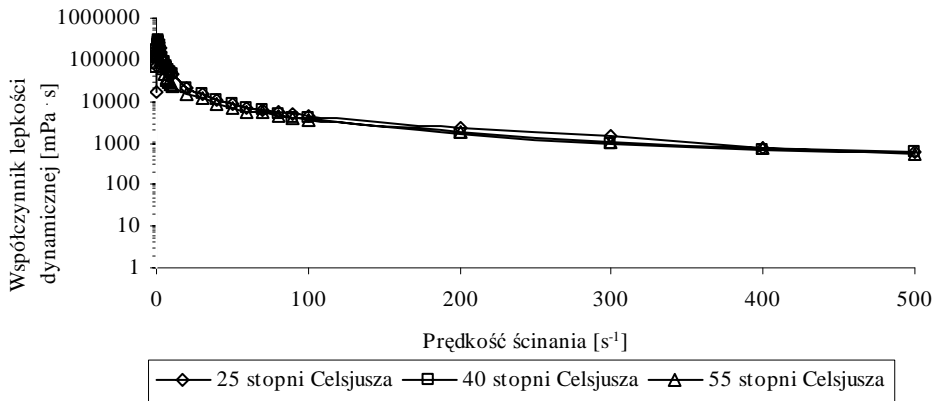
Krzywe zależności współczynników lepkości dynamicznej 70% roztworów Laureth-7 od prędkości ścinania mają analogiczny przebieg jak dla 60% roztworów Laureth-5 i 70% Laureth-3. Także i w tym przypadku, we wszystkich temperaturach, nastąpił gwałtowny spadek mierzonej wielkości, po czym od ok. $100 s^{-1}$ wartości współczynników lepkości stabilizuje się. Wysokie wartości współczynników lepkości przy niskich prędkościach obrotowych, a także spadek η ze wzrostem prędkości, dla trzech temperatur wskazuje, że roztwory wykazują anizotropię, co jest zgodne z wynikami badań na mikroskopie polaryzacyjnym.

Wpływ prędkości ścinania i temperatury na lepkość 50% roztworów Laureth-7 jest przedstawiony na rys. 4.



Rys. 4. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej (η) 50% Laureth-7 w wodzie od prędkości ścinania i temperatury. Brookfield HADV – III Ultra, wrzeciono typu stożek CPE-52, prędkość ścinania $0,02 \div 500 s^{-1}$, temperatura pomiaru 25, 40 i $55^{\circ}C$

W temperaturze 25°C w zakresie prędkości obrotowej do 100 s⁻¹ maleje niemal 35-krotnie, a powyżej tej prędkości stabilizuje się. W wyższych temperaturach: 40 i 55°C zmiany są niewielkie, a także bezwzględne wartości η są względnie małe, co wskazuje, że w tych temperaturach tworzy się ciecz izotropowa. Także i w tym przypadku rezultaty badań lepkościowych są porównywalne do wyników badań uzyskanych za pomocą mikroskopii polaryzacyjnej.



Rys. 5. Zależność współczynnika lepkości dynamicznej (η) 50% Laureth-10 w wodzie od prędkości ścinania. Brookfield HADV – III Ultra, wrzeciono typu stożek CPE-52, prędkość ścinania 0,02÷500 s⁻¹, temperatura pomiaru 25, 40 i 55°C

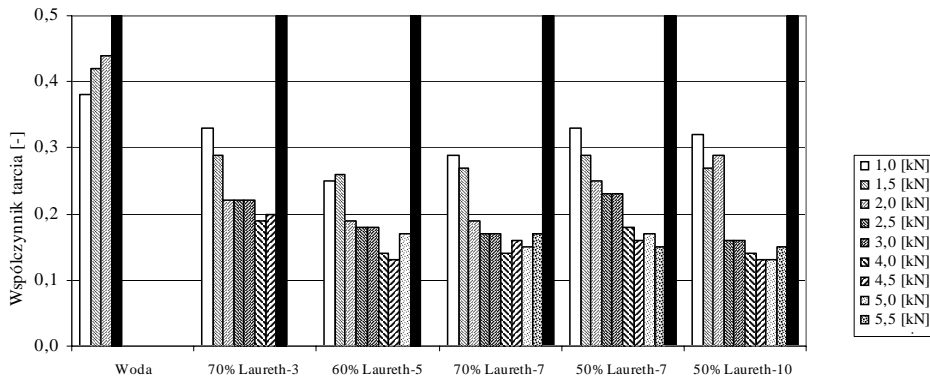
Zależność współczynnika lepkości dynamicznej od prędkości ścinania dla 50% Laureth-10 (rys. 5) ma podobny charakter we wszystkich trzech temperaturach pomiaru. W zakresie prędkości obrotowych do 100 s⁻¹ lepkość zmniejsza się nawet 36-krotnie, a powyżej, tempo zmian jest wyraźnie mniejsze. Taki charakter zmian wskazuje, że lepkość stopniowo spada i uzyskuje wartość 600 mPa·s dla 500 s⁻¹. W całym zakresie rozpatrywanych temperatur, 50% roztwór Laureth-10, występuje w postaci ciekłego kryształu, co jest zgodne z rezultatami badań identyfikacji mezofaz za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego.

Roztwory, w których występują ciekłe kryształy, są cieczami anizotropowymi i powinny one wykazywać zmiany lepkości zarówno w funkcji prędkości obrotowej, jak i temperatury (rys. 1–5). Uzyskane wyniki pomiarów współczynnika lepkości w funkcji tych dwóch wielkości wykazują zakładane zmiany. Wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się lepkość, ponieważ względnie słabe oddziaływania tworzące mezofazy są porównywalne z energią cieplną. Po przekroczeniu określonej dla danego składu temperatury następuje likwidacja struktur i ciecz staje się izotropowa. Nie wykazuje ona praktycznie zmian lepkości w funkcji temperatury.

Wpływ prędkości obrotowej na wartości współczynnika lepkości (η) jest względnie silny do wartości 100 s^{-1} . Powyżej tej prędkości następuje stabilizacja wartości η . Zgodnie z teorią układów anizotropowych, należy sądzić, że spadek ten jest spowodowany głównie uporządkowaniem mezofaz w kierunku ruchu. Jest to niezwykle istotne, gdy jako substancje smarowe stosowane są ciecze tworzące struktury ciekłokrystaliczne.

3. Właściwości tribologiczne liotropowych ciekłych kryształów tworzonych w wodnych roztworach oksyetylenowanych alkoholi

Badania przeprowadzono za pomocą testera tribologicznego T-02 (aparatu czterokulowy), przy stałym obciążeniu węzła tarcia. Analizowano właściwości tribologiczne roztworów, w których obecne były mezofazy, w zależności od obciążenia węzła. Poczynając od obciążenia równego 1,0 kN, każdy następny test prowadzono przy obciążeniu większym o 0,5 kN, aż do momentu, w którym następowało zatarcie. Wyniki badań przedstawiono na rys. 6–7.



Rys. 6. Zależność współczynnika tarcia (μ) od obciążenia dla wybranych wodnych roztworów oksyetylatów alkoholu laurylowego wykazujących obecność struktur ciekłokrystalicznych. Aparat czterokulowy (T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 200 obr./min, czas testu 900 s

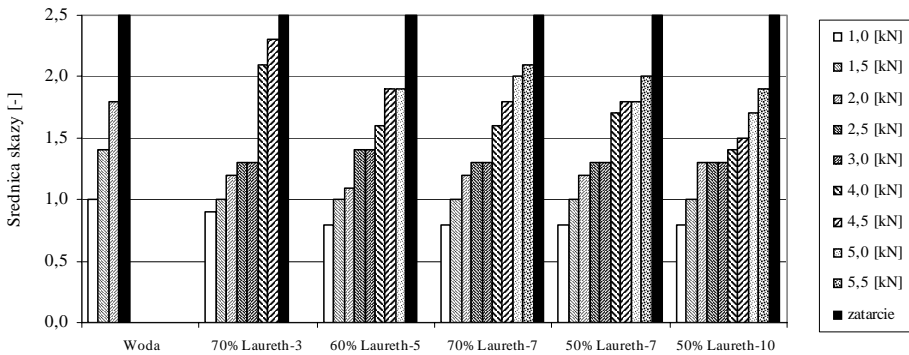
Poprawę właściwości smarnych wody, po wprowadzeniu alkoholi jako dodatków, można analizować tylko w przedziale obciążeń (P) od 1 do 2 kN. Powyżej 2 kN układ zawierający wodę jako bazę ulega zatarciu.

Tendencję zmian μ (P) w przedziale wartości 1–2 kN, dla wody jako bazy, i roztworów alkoholi są odmienne. Wzrostowi wartości współczynnika tarcia dla wody (od 0,33 do 0,44) towarzyszy spadek wartości (od 0,25 do 0,19). Wzrost obciążenia powyżej wartości 2,0 kN powoduje dalszy spadek μ . Względem wartości μ dla wody przy obciążeniu 2,0 kN, obniżenie współczynnika

tarcia jest nawet blisko 3,5 razy mniejsze. Dla obciążeń poprzedzających zatarcie, mieści się on w przedziale 0,15–0,20. Obciążenia, powyżej których w układach następuje zatarcie, można przedstawić w kolejności:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} (2,0 \text{ kN}) < 70\% \text{ Laureth-3} (4,5 \text{ kN}) < 60\% \text{ Laureth-5} (5,0 \text{ kN}) < 70\% \\ & \text{Laureth-7} (5,5 \text{ kN}) \\ & = 50\% \text{ Laureth-7} (5,5 \text{ kN}) = 50\% \text{ Laureth-10} (5,5 \text{ kN}) \end{aligned}$$

Z przedstawionego szeregu wynikać może, że zdolność do przenoszenia obciążeń rosła wraz ze stopniem oksyetylenowania (m). Właściwość tę można powiązać ze wzrostem temperatury zmętnienia dla etoksylatów o niskich wartościach m.



Rys. 7. Zależność średnicy skazy kulek (d) od obciążenia dla wybranych wodnych roztworów oksyetylatów alkoholu laurylowego wykazujących obecność struktur ciekłokrystalicznych. Aparat czterokulowy (T-02), prędkość obrotowa wrzeciona 200 obr./min, czas testu 900 s

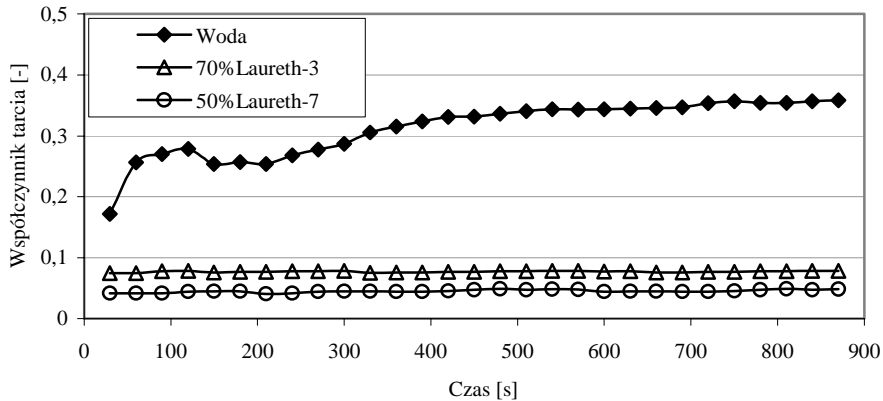
Zgodnie z oczekiwaniami, zużycie w obecności wody i roztworów rośnie wraz ze wzrostem obciążenia, aż do wystąpienia zatarcia (rys. 7).

Do obciążenia 3,0 kN, wszystkie roztwory, dla poszczególnych stężeń i rodzaju alkoholu, uzyskują porównywalne, w granicach błędów zużycie. Powyżej 3,0 kN z reguły tej wyłamały się 70% Laureth-3, dla których wartości średnicy skazy były wyższe. Pozostałe roztwory miały dla kolejnych stężeń porównywalne wartości d aż do wystąpienia zatarcia. Odnotowano największy ponad 1,5-krotny spadek wartości d po wprowadzeniu do wody oksyetylenowanych alkoholi.

Opory ruchu i zużycie w styku skoncentrowanym kulka–tarcza prowadzono za pomocą tribometru T-11. Badano wpływ obciążenia, a także rodzaju materiału tarczy na właściwości tribologiczne liotropowych ciekłych kryształów, obecnych w wodnych roztworach oksyetylatów alkoholi laurylowych.

Przykładowa zależność współczynnika tarcia od czasu dla wody oraz wybranych roztworów oksyetylatów w skojarzeniu stal–stal jest przedstawiona na

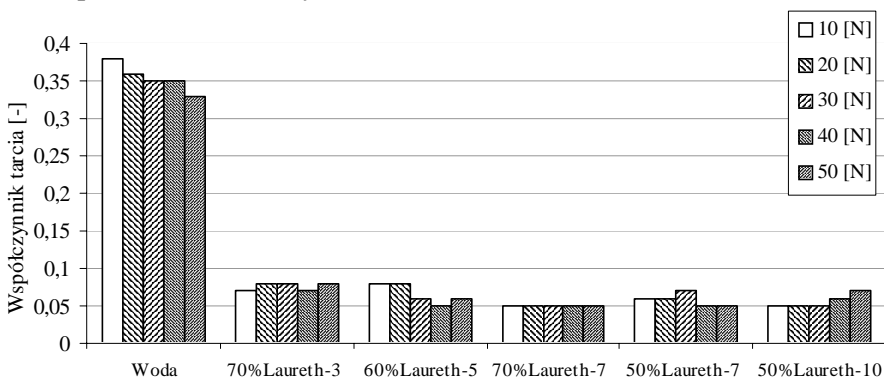
rys. 8. W przypadku wody współczynnik tarcia rośnie w czasie całego testu, podczas gdy dla badanych roztworów wartość μ pozostaje stała.



Rys. 8. Przykładowa zależność współczynnika tarcia (μ) od czasu dla wody oraz 70% Laureth-3 w wodzie i 50% Laureth-7 w wodzie. Tribometr T-11, układ kulka stalowa–tarcza stalowa, obciążenie 50N, prędkość liniowa 0,1 m/s, droga tarcia 90m, czas testu 900 s, temperatura 25°C

Średni współczynnik tarcia dla wody przy obciążeniu 50 N wynosi 0,33, a dla wodnych roztworów 70% Laureth-3 i 50% Laureth-7, wielkość ta ukształtowała się na stałym poziomie bez względu na czas trwania testu i wynosiła odpowiednio 0,08 i 0,05.

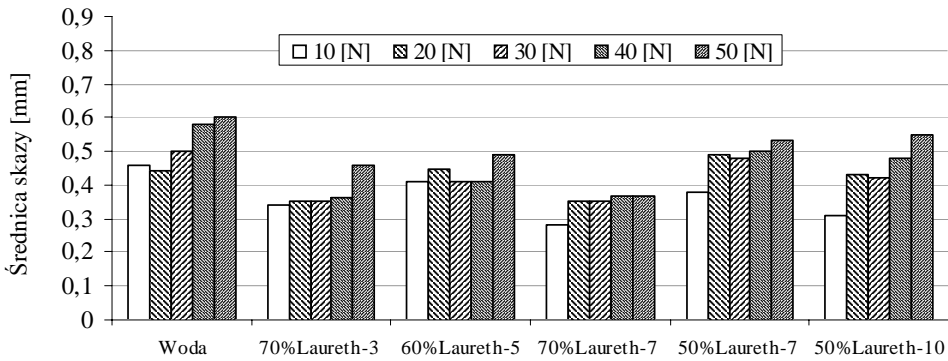
Średnie wartości współczynnika tarcia dla wszystkich roztworów i różnych obciążeń przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Zależność współczynnika tarcia (μ) od obciążenia dla wody oraz wybranych wodnych roztworów oksyetylatów alkoholu lauryłowego wykazujących obecność struktur ciekłokrystalicznych. Tribometr T-11, układ kulka stalowa–tarcza stalowa, obciążenie 10÷50 N, prędkość liniowa 0,1 m/s, droga tarcia 90 m, czas testu 900 s, temperatura 25°C

Wartości współczynników tarcia dla wody przy różnych obciążeniach mieściły się w przedziale 0,33–0,38. Zastosowanie wodnych roztworów oksyetylatów alkoholi laurylowych, jako substancji smarowych, w których zaobserwowano obecność liotropowych ciekłych kryształów, znacznie wpływa na obniżenie oporów ruchu. Dla każdego z analizowanych obciążeń, wartości współczynnika tarcia zawierały się w przedziale 0,05–0,08, bez względu na rodzaj mezofazy i związku, a także wielkości obciążenia. Względem wody, jako bazy, wartość μ zmniejszyła się dla roztworów nawet ponad 7-krotnie. Tak niskie wartości współczynnika tarcia wskazują, że na powierzchniach współpracujących tarcio-wo elementach par ciernych tworzy się trwały film smarny.

Na rys. 10 przedstawiono zależność średnicy skazy (d) od obciążenia dla wody oraz wybranych wodnych roztworów oksyetylatów alkoholu laurylowego wykazujących obecność struktur ciekłokrystalicznych.



Rys. 10. Zależność średnicy skazy (d) od obciążenia dla wody oraz wybranych wodnych roztworów oksyetylatów alkoholu laurylowego wykazujących obecność struktur ciekłokrystalicznych. Tribometr T-11, układ kulka stalowa–tarcza stalowa, obciążenie 10÷50 N, prędkość liniowa 0,1 m/s, droga tarcia 90 m, czas testu 900 s, temperatura 25°C

Nie stwierdzono tak znaczącego wpływu roztworów etoksylatów na zużycie (rys. 10), jak na opory ruchu (rys. 9). Wzrost obciążenia powodował wzrost zużycia dla wszystkich roztworów, przy czym był on zależny głównie od rodzaju tworzonej mezofazy. Dla roztworów tworzących fazę lamelarną (70% Laureth-3, 60% Laureth-5 i 70% Laureth-7), zmiany były niewielkie i mieściły się one w granicach błędów. Jedynie dla: 70% Laureth-3 i 60% Laureth-5 obserwowano nieco większe wartości μ dla obciążenia 50 N. Najmniejsze wartości średnicy skazy wykazywał 70% Laureth-7, dla którego wartości μ mieściły się w przedziale 0,28–0,37 mm. Dla tego roztworu zużycie względem wody zmniejszało się znacząco, niemal dwukrotnie. Kolejne dwa roztwory tworzyły fazę heksagonalną i dla tych układów obserwuje się zdecydowanie silniejszy wpływ obciążenia na wzrost średnicy skazy. Roztwory te, w mniejszym stopniu, niż tworzące

fazę lamelarną, zmniejszając zużycie, a dla wyższych obciążeń (50 N) średnice skazy są tylko nieznacznie mniejsze dla wody.

4. Dyskusja wyników

Wybór oksyetylenowanych alkoholi laurylowych był ważny, gdyż ich właściwości, w tym tworzenie struktur ciekłokrystalicznych, są szeroko opisane w literaturze. Można więc wyniki prac własnych odnieść do danych literaturowych i uwiarygodnić te pierwsze. W oksyetylenowanych alkoholach laurylowych stałą częścią związku jest część hydrofobowa, którą stanowi łańcuch alkilowy składający się z 12 atomów węgla połączonych wiązaniami nasyconymi, przez co związek wykazuje względnie wysoką odporność na utlenianie. Zmienną jest część hydrofilowa, którą stanowi łańcuch tlenu etylenu o udziale 3, 5, 7, 10 cząsteczek tlenu etylenu na 1 cząsteczkę alkoholu. Oznaczenie poszczególnych etoksylatów jest następujące: Laureth-3, Laureth-5, Laureth-7, Laureth-10. Wraz ze wzrostem stopnia oksyetylenowania wzrasta rozpuszczalność w wodzie a zmniejsza się aktywność powierzchniowa.

Dla roztworów oksyetylenowanych alkoholi laurylowych zakres stężeń, przy których występują mezofazy, jest szeroki, szczególnie dla roztworów Laureth-3, w którym LLC występują w roztworach w stężeniach, od 20% do 80%. Roztwory Laureth-3 i Laureth-5 tworzą fazy lamelarne o lepkości kilkudziesięciu tysięcy mPa·s a Laureth-7 i Laureth-10 fazy heksagonalne o lepkościach od kilkuset tysięcy do 2 mln mPa·s. W wyższych temperaturach roztwory traciły swoje właściwości ciekłokrystaliczne. I tak: 70% Laureth-3 w temperaturze 39°C (faza lamelarna), 60% Laureth-5 w temperaturze 80°C (faza lamelarna), 70% Laureth-7 w temperaturze 70°C (faza lamelarna), 50% Laureth-7 (faza heksagonalna) w temperaturze 34°C i 50% Laureth-10 w temperaturze 66°C (faza heksagonalna). Powyżej tych temperatur roztwory były izotropowe. Oprócz identyfikacji struktur ciekłokrystalicznych, za pomocą mikroskopii w świetle spolaryzowanym, potwierdzono ich obecność poprzez pomiary reologiczne. Wartości współczynników lepkości są charakterystyczne dla poszczególnych faz i wartości η maleją w funkcji rosnącej prędkości ścinania (v) i temperatury. Stwierdzono charakterystyczny, dla cieczy nieniutonowskich, spadek wartości η wraz ze wzrostem prędkości ścinania oraz przejście do cieczy niutonowskiej przy określonej temperaturze.

Uzyskane rezultaty dla roztworów oksyetylenowanych alkoholi i wnioski sformułowane na ich podstawie dobrze korespondują z danymi literaturowymi. Jest to o tyle interesujące, że stosowane alkohole wytwarzane są na skalę przemysłową, z surowców roślinnych i mogą się różnić od alkoholi o określonym stopniu czystości i otrzymanych na bazie innych surowców. Poprzez właściwy dobór rodzaju i stężenia związku oraz rodzaju mezofazy można otrzymać roz-

twory o zadanej (wymaganej) lepkości. Tak więc alkohole mogą być stosowane jako modyfikatory lepkości w substancjach smarnych.

Badania tribologiczne przeprowadzono na tribometrach: T-02 i T-11. Opo-ry ruchu zmierzono na aparacie czterokulowym (T-02), przy stałych obciążeniach od 0,1 do 7,0 kN, co 0,5 kN. Dla każdej znaczącej serii pomiarowej przedstawiono reprezentatywne zależności współczynnika tarcia w funkcji czasu ($\mu(t)$). Wartości μ w obecności wody rosną w funkcji czasu, przy czym tempo zmian maleje z upływem czasu. Odmiennie zachowują się roztwory etoksylatów, dla których wartości μ zmniejszają się w początkowym okresie tarcia, a następnie stabilizują się na zdecydowanie niższym poziomie niż dla wody. W obecności wody współczynniki tarcia wyznaczono tylko dla obciążeń: 1,0; 1,5; 2,0 kN i średnie wartości μ wynoszą odpowiednio: 0,38; 0,42; 0,44. Powyżej 2,0 kN następuje zatarcie.

Dla tych samych obciążeń, przy których w obecności wody układ nie ulega zatarciu, współczynnik tarcia dla oksyetylatów alkoholi laurylowych mieści się w przedziale 0,19–0,33. W przedziale wartości obciążeń 1,0–2,0 kN, różnice między wartościami μ dla wody i roztworów wzrastają wraz ze wzrostem obciążenia.

Pomiary oporów ruchu na tribometrze T-11, w skojarzeniu kulka–tarcza miały na celu ocenę wpływu obciążenia, w zakresie 10–50 N, oraz rodzaju materiału pary ciernej przy obciążeniu 50 N na współczynnik tarcia. Współczynnik tarcia, w obecności wody, zmniejszał się wraz ze wzrostem obciążenia od wartości 0,38 (10 N) do 0,33 (50 N). W obecności wodnych roztworów poszczególnych etoksylatów, opory ruchu uległy zdecydowanemu obniżeniu. Przedziały wartości μ , dla roztworów alkoholi laurylowych zawierały się w przedziale 0,05–0,08. Współczynniki tarcia dla badanych roztworów są więc kilka razy mniejsze niż dla wody. Brak wyraźnego wpływu rodzaju związku na opory ruchu.

Wodne roztwory związków, w których udokumentowano obecność anizotropowych mezofaz, wykazują radykalne, kilkakrotne obniżenie oporów ruchu względem wody, w różnych warunkach tarcia. Także zmierzone bezwzględne wartości są bardzo niskie, rzędu setnych części, często porównywalne z progiem czułości tribometru. Uzyskane wyniki stanowią dobrą podstawę do podjęcia próby aplikacji wykorzystanych oksyetyletów jako efektywnych dodatków obniżających opory ruchu w obecności wody jako bazy.

Miarą zużycia była zmierzona średnica skazy kulki (T02, T11) oraz profil zużycia tarcz wykonanych z różnych materiałów (T-11).

W przedziale wysokich obciążeń (rzędu kilku kN) średnica skazy kulki rośnie wraz ze wzrostem obciążenia. Dla obciążeń, przy których nie następuje zatarcie, w obecności wody (1,0; 1,5; 2,0 kN), zmierzona wartość średnicy skazy rośnie od 0,38 mm (1,0 kN) do 1,80 mm (2 kN). W tym przedziale obciążeń

zużycie dla roztworów etoksylatów jest zdecydowanie, nawet trzykrotnie niższe niż dla wody.

W oparciu o pomiary wykonane na tribometrze T-11, określono wpływ obciążenia z przedziału 10–50 N. Wbrew oczekiwaniom zastosowanie dodatków nie wpływa generalnie na obniżenie zużycia. Można znaleźć roztwory i obciążenia, które wykazują nawet dwukrotną redukcję zużycia. Występują jednak i takie roztwory, dla których wartości d są większe lub porównywalne z otrzymanymi dla wody.

Wpływ zastosowanych dodatków na wartość zużycia nie jest tak jednoznaczny jak na opory ruchu. Roztwory związków amfifilowych obniżają średnicę skazy w porównaniu ze zmierzoną dla wody w zakresie wysokich obciążeń (1,0; 1,5; 2,0 kN). Natomiast dla przedziału obciążeń 10–50 N (T-11) właściwość ta jest cechą wybranych roztworów. Pozostałe charakteryzują się wartościami d , porównywalnymi a nawet większymi niż zmierzone dla wody.

Podsumowanie

Na podstawie zgromadzonych wyników badań można stwierdzić, że zastosowane, oksyetylenowane alkohole laurylowe są efektywnymi dodatkami, które mogą korzystnie modyfikować właściwości smarne wody oraz kształtować właściwości reologiczne, tych modelowych substancji smarowych. Nie we wszystkich otrzymanych zależnościach można powiązać właściwości fizykochemiczne wodnych roztworów etoksylatów z ich charakterystykami tribologicznymi. Natomiast wiele faktów doświadczalnych wskazuje na rolę aktywności powierzchniowej związków i wpływ tworzonych liotropowych ciekłych kryształów na: opory ruchu i zużycie.

Bibliografia

1. Fairhurst C.E. et al.: Lyotropic surfactant liquid crystals. Handbook of Liquid Crystals, Wiley-VC, 1996.
2. Ratoi M., Spikes H.A.: Lubricating properties of aqueous surfactant solutions. Trib. Trans., 1999, 42, 479–486.
3. Wei J., Xue Q.: Effects of surfactants on the tribological properties of a Cr_2O_3 . Wear, 1993, 162–164, 229–233.
4. Wei J., Xue Q.: The friction and wear properties of Cr_2O_3 coating with aqueous lubrication. Wear, 1996, 199, 157–159.
5. Ono H., Okabe H., Masuko M.: Promotion of antiwear property of sodium stearate oxygen and surface active agents. Trib. Trans., 1995, 38, 693–699.

6. Boschkova K., Kronberg B., Rutland M., Imae T.: Study of thin surfactant films under shear using the tribological surface force apparatus. *Trib. Intern.*, 34, 200 I, 815–822.
7. Boschkova K. et al.: Lubrication in aqueous solutions using cationic surfactants – a study of static and dynamic forces. *Langmuir*, 2002, 18, 1680–1687.
8. Boschkova K., Feiler A., Kronberg B., Stalgreenn J.J.R.: Adsorption and frictional properties of gemini surfactants at solid surfaces. *Langmuir*, 2002, 18, 7930–7935.
9. Duffy D.C., Friedmann A., Boggis A., Klenerman D.: Surface vibrational spectroscopy of lubricants adsorbed at the iron-water interface. *Langmuir*, 1998, 14, 6518–6527.
10. Sułek M.W., Wasilewski T., Bocho-Janiszewska A., Sas W.: Surface active compounds as lubricant additives. *Surfactants and dispersed systems in theory and practice*. Wyd. Politechnika Wroclawska, 2003, 587–590.
11. Sułek M.W., Bocho-Janiszewska A., Jedynak R.: Właściwości tribologiczne wodnych roztworów oksyetylenowanych alkoholi laurylowych w różnych układach materiałowych. *Tribologia*, 2005, 4, 267–284.
12. Sułek M., Wasilewski T., Bocho-Janiszewska A.: Zdolności przeciwzatarciowe wodnych roztworów alkoholi laurylowych o różnym stopniu oksyetylenowania. *Tribologia*, 2004, 4, 221–228.
13. Pytko S.: Nowe substancje chłodząco-smarujące i kompozyty o dobrych parametrach tribologicznych wytwarzające warstwy o specjalnych właściwościach na elementach obrobionych. *Problemy Eksploatacji*, 2005, 6, 191–198.
14. Molenda J., Grądkowski M.: Nienasycone alkohole jako dodatki AW do wodnorozcieńczalnych cieczy chłodząco-smarujących. *Problemy Eksploatacji*, 2001, 3, 157–165.
15. Rogoś E., Urbański A., Grądkowski M.: Założenia technologii eksploatacji cieczy chłodząco-smarujących wytwarzanych na bazie poliglikoli. *Problemy Eksploatacji*, 2001, 3, 251–261.
16. Przondo J.: Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej. Wyd. Politechnika Radomska, Radom 2007.
17. Informator: Środki powierzchniowo czynne. Zakłady Chemiczne „ROKITA” S.A. Kompleks środków powierzchniowo czynnych, Brzeg Dolny, listopad 2000.
18. Brookfield Catalog 2007: Solutions for a viscous world. Viscometers, rheometers & texture analyzers for laboratory and process applications.
19. Szczerek M., Wiśniewski M. (red.): *Tribologia i Tribotechnika*, Wyd. ITeE, Radom, 2000, 306–332.
20. Szczerek M., Tuszyński W.: *Badania tribologiczne – zacieranie*. Wyd. ITeE, Radom 2000.

21. Piekoszewski W., Szczerek M., Tuszynski W.: The action of lubricants under extreme pressure conditions in a modified four-ball tester. *Wear*, 2001, 249, 188–193.

Recenzent:
Dariusz OZIMINA

Physical-chemical and triobological properties of lyotropic liquid crystals based on water solutions of ethoxylated lauryl alcohols

Key words

Tribology, friction, friction coefficient, wear, ethoxylate, fatty alcohols, lamellar and hexagonal lyotropic liquid crystals, mesophases.

Summary

In this research water based lubricants are investigated. The unfavourable tribological properties were modified by the introduction of lauryl alcohols ethoxylated with 3, 5, 7 and 10 moles of ethylene oxide. In water solutions, they can form micelles at lower concentrations and lyotropic liquid crystals at higher ones.

The physical-chemical tests were aimed at the identification of liquid crystalline structures and the determination of the influence of mesophases on rheological properties. The drop in the viscosity coefficient (η), characteristic for anisotropic liquids, was observed for an increasing angular velocity and temperature. After exceeding some temperature that is characteristic for particular solutions, an isotropic liquid was created. In this case, the values of η did not depend on angular velocity.

The presence of liquid crystalline structures affected the tribological properties analysed, particularly the motion resistance. At higher loads, about 1.0–7.0 kN (T02 machine) and lower, approximately 10–50 N (T-11), a significant reduction of friction coefficient (μ) compared to water was observed. The reduction of wear in the presence of the solutions tested was not so significant. One can, however, find systems in which the wear scar diameter (d) was even 2-times less than in the case of water. Influence of this kind of compound and the type of phase on tribological properties is also discussed.