

**Marian W. SUŁEK\***, **Małgorzata ZIĘBA\***

## **POLIETERY SILIKONOWE JAKO EFEKTYWNE DODATKI MODYFIKUJĄCE WŁAŚCIWOŚCI SMARNE WODY**

### **SILICONE POLYETHERS AS EFFECTIVE ADDITIVES MODIFYING WATER LUBRICITY**

#### **Słowa kluczowe:**

substancje smarowe, polietry silikonowe, właściwości fizykochemiczne, właściwości tribologiczne

#### **Key-words:**

lubricants, silicone polyethers, physical-chemical properties, tribological properties

#### **Streszczenie**

Oleje silikonowe były stosowane jako substancje smarowe nie tylko w elementach tarciovych maszyn, ale także w układach biologicznych, np. jako smary w torebkach stawowych w przypadku schorzeń reumatycznych. Związki te są jednak nierozpuszczalne w wodzie, dlatego do

---

\* Politechnika Radomska, Katedra Chemii, Zakład Chemii Fizycznej i Nieorganicznej,  
ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom, e-mail: m.zieba@pr.radom.pl

badania wytypowano rozpuszczalne w wodzie pochodne polieterowe. Polietero-silikonowe zaliczane są do grupy niejonowych związków powierzchniowo czynnych. Aktywność powierzchniowa polieterów z wodnych roztworów została potwierdzona przez pomiar napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania. Wykonano także szereg testów tribologicznych [L. 1, 2].

W prezentowanej pracy wyznaczone zostały opory ruchu i zużycie stali w obecności wodnych roztworów polieterów silikonowych, jako modelowych substancji smarowych. Testy prowadzono za pomocą aparatu T-11, wyprodukowanego przez Instytut Technologii Eksploatacji w Radomiu. Stwierdzono polepszenie właściwości tribologicznych wody, jako medium smarnego, w obecności polieterów silikonowych.

## WPROWADZENIE

W określonych aplikacjach bazą substancji smarnych może być woda. Jest ona tania, ogólnodostępna, niepalna, a także przyjazna dla środowiska naturalnego. Ze względu na wysoką pojemność cieplną i przewodnictwo cieplne woda charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami chłodzącymi. Woda posiada także wady: działanie korozyjne wobec metali, niską lepkość, słabe właściwości smarne. Smarność wody można niwelować poprzez wprowadzenie do kompozycji smarowej odpowiednich dodatków. Po zastosowaniu jako dodatków: alkilopoliglukozydów, oksyetylenowanych estrów sorbitanu, laurylosiarczanu sodu i oksyetylenowanego laurylosiarczanu sodu, oksyetylenowanego oleju rycynowego, alkoholi tłuszczowych, amin laurylowych oraz oksyetylenowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego otrzymano zadowalające rezultaty [L. 3–6]. Dane literaturowe [L. 7–13], jak również prowadzone badania [L. 1–2] wykazały, że jako skuteczne substancje do określonych zastosowań mogą być także stosowane wodne roztwory polieterów silikonowych. Przewiduje się ich aplikacje jako aktywnych składników cieczy chłodząco-smarujących, względnie płynów hydraulicznych, szczególnie w tych zastosowaniach, gdzie występuje zagrożenie przeciwpożarowe.

Typowe związki silikonowe są nierozpuszczalnymi w wodzie cieczami. Aby rozwiązać problem braku rozpuszczalności polidimetylosiloksanów w mediach polarnych część grup metylowych, znajdujących się w łańcuchu siloksanowym, zastępuje się atomem wodoru i w ten sposób

oleje silikonowe stają się punktem wyjścia do otrzymania polieterów silikonowych [L. 9, 13]. Polietera silikonowe w swojej budowie zawierają liniowy lub rozgałęziony segment polisiloksanowy oraz jeden lub więcej łańcuchów polioksyalkilenowych, przy czym są to najczęściej kopolimery tlenu etylenu i tlenu propylenu. Przy odpowiednim stopniu oksyetylenowania i oksypropylenowania polietera są rozpuszczalne w wodzie [L. 7–13].

Wiązanie pomiędzy atomami krzemu a atomami węgla grupy oksyalkilenowej wpływa na właściwości fizyczne i odporność chemiczną cząsteczki. Wiązanie bezpośrednie Si-C powstaje w wyniku katalicznego przyłączenia ugrupowania Si-H z łańcucha polisiloksanowego do polimeru w miejscu podwójnego wiązania. Charakteryzuje się ono odpornością na hydrolizę w zakresie pH = 1÷12, dzięki czemu polieteropolisiloksanowy mogą być stosowane w szerokim spektrum pH [L. 13].

## REZULTATY BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Celem pracy było określenie wpływu polieterów silikonowych na właściwości fizykochemiczne i tribologiczne wody.

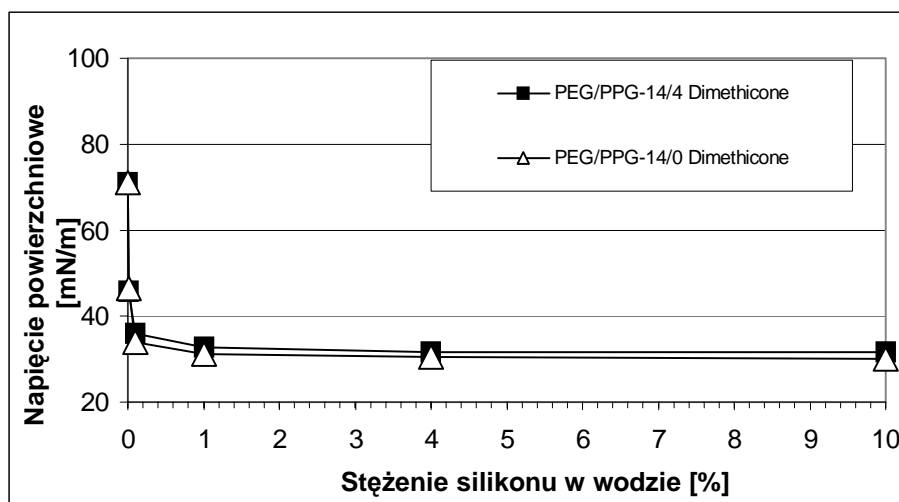
### Materiały – silikony i ich roztwory

Do badań użyto polieterów silikonowych, wyprodukowanych przez firmę Evonik Degussa Chemicals, o nazwie INCI: PEG/PPG-14/0 Dimethicone, zawierający 14 moli tlenu etylenu oraz PEG/PPG-14/4 Dimethicone, zawierający 14 moli tlenu etylenu i 4 mole tlenu propylenu, o masach cząsteczkowych, wynoszących odpowiednio: 4500 i 6000.

Badaniom fizykochemicznym poddano wodne roztwory polieterów silikonowych o stężeniu: 0,01; 0,1; 1; 4; 10% i dla wody destylowanej, jako bazy. Do badań tribologicznych użyto wodne roztwory polieteropolisiloksanów o stężeniu z zakresu 1–80% oraz czyste związki silikonowe. Uzyskane wyniki były średnią arytmetyczną z trzech niezależnych pomiarów.

### Badania fizykochemiczne

*Napięcie powierzchniowe* ( $\sigma$ ) wyznaczono metodą odrywanego pierścienia. Badania zostały przeprowadzone z zastosowaniem aparatu TD1C firmy LAUDA, a wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego przedstawiono na **Rys. 1**.



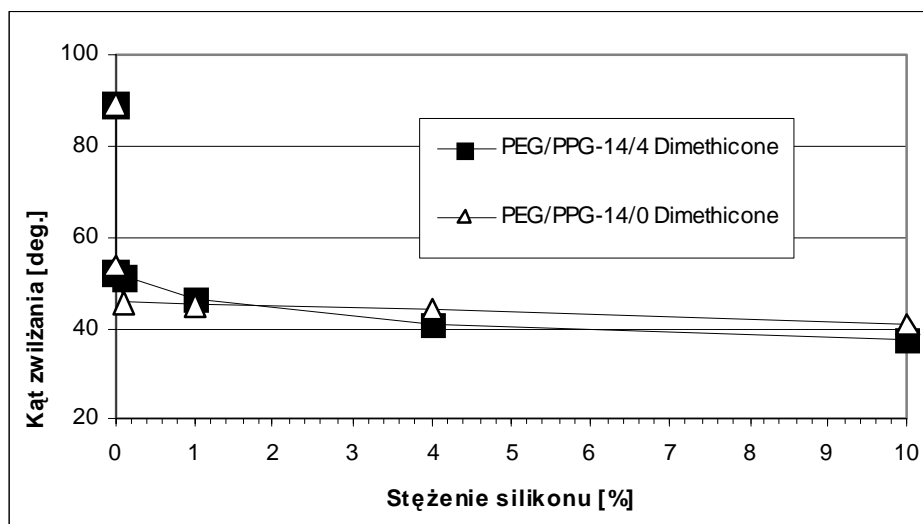
Rys. 1. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia PEG/PPG-14/0 Dimethicone i PEG/PPG-14/4 Dimethicone w wodzie (temperatura pomiaru 22°C)

Fig. 1. Dependence of surface tension on PEG/PPG-14/0 Dimethicone and PEG/PPG-14/4 Dimethicone concentration in water (temperature of the measurement 22°C)

Napięcie powierzchniowe wodnych roztworów glikoli silikonowych szybko malało w funkcji rosnącego stężenia. Już dodatek silikonu o stężeniu 0,01% spowodował znaczne obniżenie wartości  $\sigma$ . Przy wyższych stężeniach ( $c > 0,1\%$ ) tempo zmian uległo zmniejszeniu, a wartość  $\sigma$  stabilizowała się na poziomie 31–34  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  i była ponad 2 razy mniejsza niż dla wody. Uzyskane wyniki były pozytywnie zweryfikowane za pomocą metody stalagmometrycznej.

Kąt zwilżania ( $\Theta$ ) powierzchni stali zmierzono metodą „leżącej” kropli. Wykorzystano specjalny zestaw pomiarowy Krüss G, składający się z: mikroskopu i kamery oraz komputera z zainstalowanym systemem akwizycji i obróbki cyfrowej obrazu MultiScanBase wersja 808. Wyniki pomiaru kąta zwilżania powierzchni stali przedstawiono na Rys. 2.

Charakter zmian  $\Theta(c)$  był analogiczny, jak  $\sigma(c)$ . Największy spadek zmierzonych wartości obserwowano dla niskich stężeń ( $c < 0,01\%$ ). Najniższe wartości kąta zwilżania powierzchni stali odnotowano dla wodnych roztworów o stężeniu 10% ( $\Theta = \text{ok. } 40 \text{ deg}$ ). Wartości te były ponad 2-krotnie niższe od zmierzonej dla wody ( $\Theta = 89 \text{ deg}$ ).

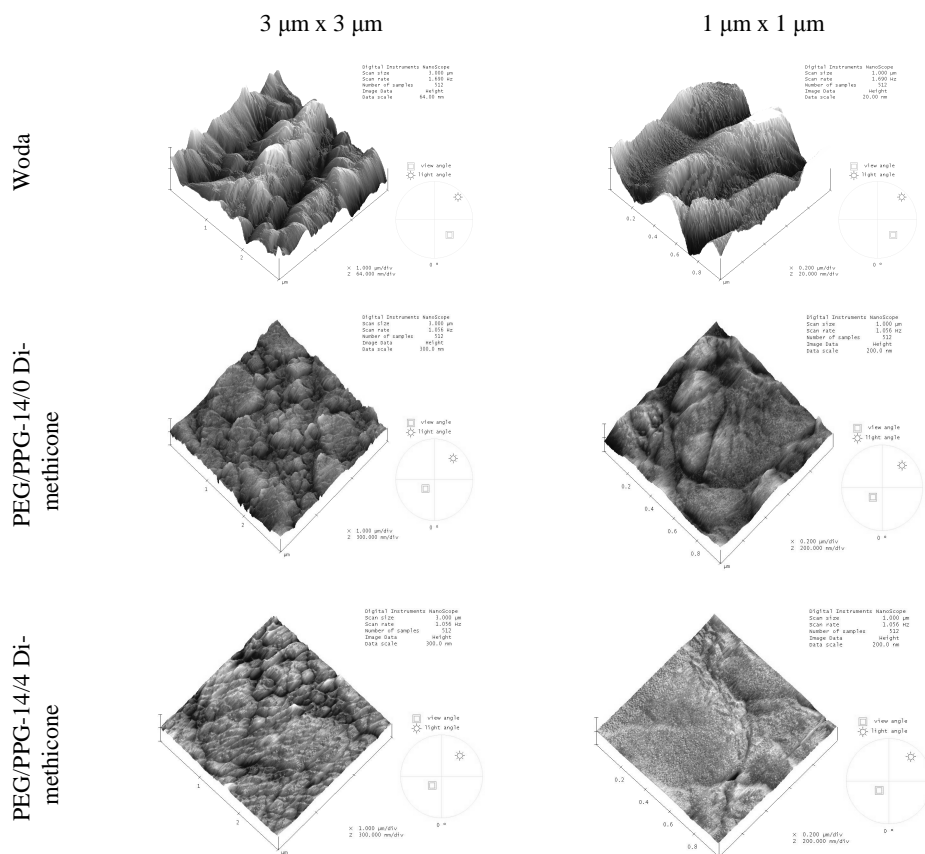


**Rys. 2.** Zależność kąta zwilżania powierzchni stali od stężenia PEG/PPG-14/0 Dimethicone i PEG/PPG-14/4 Dimethicone w wodzie (temperatura pomiaru 22°C)

Fig. 2. Dependence of steel wetting angle on PEG/PPG-14/0 Dimethicone and PEG/PPG-14/4 Dimethicone concentration in water (temperature of the measurement 22°C)

*Mikroskopię sił atomowych* wykorzystano do oceny zmian morfologii powierzchni stali w obecności wody oraz 1-procentowych wodnych roztworów PEG/PPG-14/0 Dimethicone i PEG/PPG-14/4 Dimethicone, jako substancji smarowych. Analizowano powierzchnię próbek stalowych przed tarcieniem. Do badań wykorzystywano mikroskop sił atomowych Nanoscope III. Stosowano technikę, w której igła skanująca w czasie badania pozostaje w kontakcie z analizowaną powierzchnią. Pomiarzy prowadzono w temperaturze 22°C. Skanowano powierzchnie o następujących wymiarach: 3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$  i 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$ . Wyniki pomiarów przedstawiono na **Rys. 3**.

Powierzchnia stali w obecności wody była niejednorodna, chropowata z widocznymi głębokimi rysami. Na stali pokrytej roztworami silikonów zaobserwowano większe wygładzenie powierzchni. Rezultaty te mogą być potwierdzeniem tezy, że dodatki silikonowe ulegają adsorpcji na granicy faz ciecz–ciało stałe [L. 8–13]. Efektem adsorpcji było wytworzenie depozytu wypełniającego mikronierówności i tym samym wygładzającego powierzchnię. Badania miały charakter jakościowy.



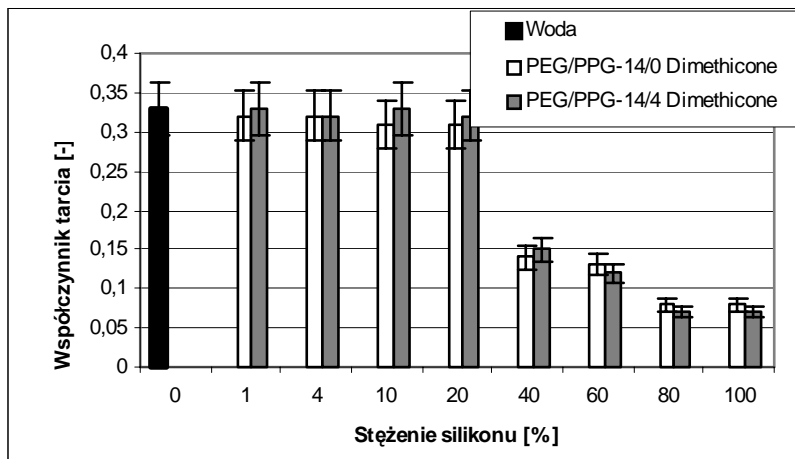
**Rys. 3. Obrazy AFM powierzchni próbki stalowej w obecności wody oraz 1-procentowych wodnych roztworów PEG/PPG-14/0 Dimethicone i PEG/PPG-14/4 Dimethicone (temperatura pomiaru 22<sup>0</sup>C)**

**Fig. 3. AFM figures of steel surface in the presence of aqua, 1% aqueous PEG/PPG-14/0 Dimethicone and PEG/PPG-14/4 Dimethicone aqueous solutions (temperature of the measurement 22<sup>0</sup>C)**

### Badania tribologiczne

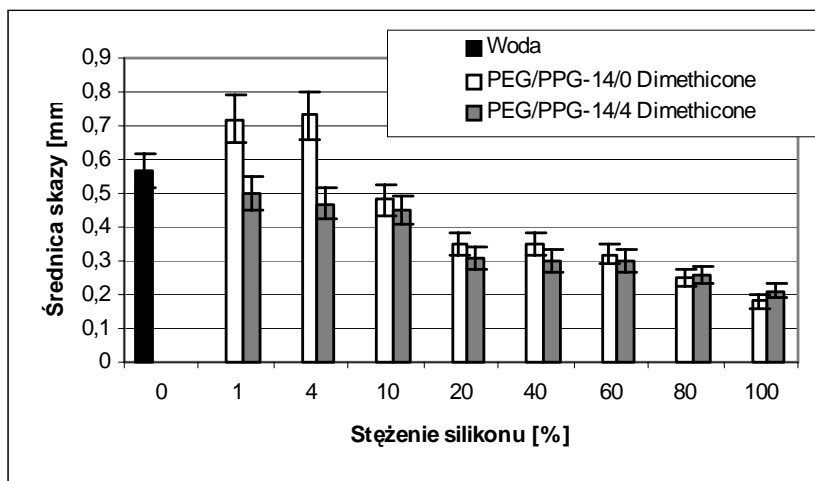
Badania tribologiczne wykonano za pomocą aparatu T-11 o skojarzeniu kulka (stal)–tarcza (stal), wyprodukowanym w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu [L. 14]. Metodę badań i przygotowanie próbek opisano w literaturze [L. 1–6, 14]. Badania wykonano pod obciążeniem  $P=10$  N, prędkość poślizgu wynosiła 0,1 m/s, a czas biegu badawczego  $t = 900$  s.

Na **Rysunkach 4 i 5** przedstawiono zależność współczynnika tarcia ( $\mu$ ) i średnicy skazy (d) od stężenia użytych polieterów silikonowych w wodzie.



**Rys. 4.** Zależność współczynnika tarcia od stężenia PEG/PPG-14/0 Dimethicone i PEG/PPG-14/4 Dimethicone w wodzie

Fig. 4. Dependence of average friction coefficient on PEG/PPG-14/0 Dimethicone and PEG/PPG-14/4 Dimethicone concentration in water



**Rys. 5.** Zależność średnicy skazy od stężenia PEG/PPG-14/0 Dimethicone i PEG/PPG-14/4 Dimethicone w wodzie

Fig. 5. Dependence of wear scar diameter on PEG/PPG-14/0 Dimethicone and PEG/PPG-14/4 Dimethicone concentration in water

Dla przedziału stężeń 0÷20% nie odnotowano wyraźnych zmian wartości współczynnika tarcia (**Rys. 4**) i był on porównywalny do wartości zmierzonej dla wody, jako substancji smarowej ( $\mu = 0,33$ ). Natomiast dla najwyższych stężeń związków silikonowych (80÷100%) obserwowano blisko 5-krotny spadek wartości  $\mu$  względem wody. Najniższe wartości współczynnika tarcia mieściły się w przedziale 0,07÷0,08.

Analiza danych (**Rys. 5**) wskazuje, że dla niższych stężeń ( $c < 10\%$ ) roztwory PEG/PPG-14/0 Dimethicone wykazywały znacznie wyższe zużycie, które było nawet większe niż wyznaczone dla wody. Dla wyższych stężeń odnotowano blisko 3-krotnie mniejsze zużycie, niż otrzymane dla wody jako odnośnika.

## PODSUMOWANIE

Niejonowe związki powierzchniowo czynne, w których część hydrofobowa stanowi łańcuch alkilowy, wykazują przy niskich stężeniach ( $c \leq 0,01\div 1\%$ ) wysoką aktywność powierzchniową i zwilżalność powierzchni stali. W warunkach statycznych, dla tego przedziału stężeń, kształtuje się faza powierzchniowa, która w warunkach tarcia tworzy film smarny. W konsekwencji następuje redukcja oporów ruchu i zużycia [**L. 3-6**]. Wodne roztwory silikonów zachowują się odmiennie niż stosowane wcześniej dodatki. Wprawdzie obniżają napięcie powierzchniowe i powodują wzrost zwilżalności już przy niskich stężeniach, to współczynnik tarcia dla stężeń  $c \leq 20\%$  jest względnie wysoki i porównywalny z wyznaczonymi dla wody. Dopiero przy wyższych stężeniach ( $c \geq 40\%$ ) obserwuje się gwałtowny spadek wartości  $\mu$ , która dla stężeń 80–100% uzyskuje bardzo niskie wartości bezwzględne (0,07÷0,08). Wyniki te wskazują, że dopiero przy wysokich wartościach stężenia dodatku powstaje film smarny, determinujący niskie opory ruchu. Zmiany średnicy skazy także wskazują, że roztwory uzyskują niskie zużycie przy wysokich stężeniach silikonu.

Interpretacji tych zmian należy upatrywać w specyficznej budowie silikonów, w których szkielet siloksanowy zajmuje większą objętość i wykazuje odmienną strukturę przestrzenną w porównaniu z łańcuchem węglowodorowym. Uzyskane wyniki można także analizować w aspekcie prognozowanych aplikacji. Można sądzić, że „czyste” etery silikonowe mogłyby znaleźć zastosowanie w tych aplikacjach, w których wykorzystane byłyby ich specyficzne właściwości.



*Praca finansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w latach 2005–2007 – Projekt Badawczy nr 4 T07B 005 28.*

## LITERATURA

1. Sułek M.W., Trzepałka M.: Wodne roztwory pochodnych oksyetylenowanych i oksypropylenowanych związków krzemoorganicznych jako potencjalne substancje smarowe, *Problemy Eksploatacji*, 1/2005, 187–195.
2. Sułek M.W., Zięba M.: Influence of silicones activity on tribological properties their aqueous solutions. *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, 2007, 149, 1, 53–61.
3. Sułek M.W., Wasilewski T.: Właściwości tribologiczne kompozycji smarowych zawierających alkilopoliglukozydy. *Tribologia*, 2002, 2, 741–753.
4. Sułek M. W., Wasilewski T.: Tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglucosides, *Wear* 260, 2006, 193–204.
5. Sułek M.W., Bocho-Janiszewska A.: The effect ethoxylated esters on the lubricating properties of their aqueous solutions. *Tribology Letters*, 2006, Vol 24, No 3 187–194.
6. Sułek M.W., Wasilewski T., Zięba M.: Tribological and physical-chemical properties aqueous solutions of cationic surfactants. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2010 – przyjęty do druku.
7. Ni S.C., Kuo P.L., Lin J.F.: Antiwear performance of polysiloxane-containing copolymers at oil/metal interface under extreme pressure. *Wear*, 2002, 253, 862–868.
8. Galliano A., Bistac S., Schultz J.: Adhesion and friction of PDMS networks: molecular weight effects. *J. of Colloids and Interface Sci.* 2003, 265.
9. Maciejewski H., Marciniec B.: Polietera silikonowe. Synteza, właściwości i zastosowania. *Przemysł Chemiczny*, 2006, 85, 2, 138–142.
10. Kunieda H., Uddin H., Horii M., Furukawa H., Harashima A.: Effect of hydrophilic- and hydrophobic-chain lengths on the phase behaviour of A-B-type silicone surfactants in water. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105, 5419–5426.
11. Lin Y., Alexandridis P.: Cosolvent effects on micellization of an amphiphilic siloxane graft copolymer in aqueous solutions. *Langmuir*, 2002, 18, 4220–4231.
12. Nagatani N., Fukuda K., Suzuki T.: Interfacial behaviour of mixed systems of glycerylether-modified silicone and polyoxyethylene-modified silicone. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 234, 337–343.
13. Hill R.M.: Silicone surfactants – new developments. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2002, 7, 255–261.

14. Piekoszewski W., Szczerek M., Wulczyński J.: Urządzenie typu trzpień-tarcza do badań w podwyższonych temperaturach. *Tribologia*, 1997, 5–6, 826–832.

**Recenzent:  
Monika MAKOWSKA**

### **Summary**

**Silicone oils have been applied as lubricants not only in machinery but also in biological systems, for instance, in articular capsules in the case of rheumatism. Since these compounds are not water-soluble, their polyether derivatives were selected for testing. Silicone polyethers belong to the group of non-ionic surfactants. Their surface activity was confirmed by measurement of surface tension and wetting angle. Tribological tests [1–2] were also made.**

**The tribological properties of the aqueous solutions of silicone polyethers were measured as motion resistance and wear. The tests were performed using a T-11 apparatus, produced by the Institute for Sustainable Technologies in Radom. A significant influence of the silicone derivatives on the tribological properties of the lubricants was observed.**