

Anita BOCHO-JANISZEWSKA^{*}, Tomasz WASILEWSKI^{*}

**ROLA OKSYETYLATÓW ALKOHOLU
OLEILOWEGO W KSZTAŁTOWANIU
WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWZATARCIOWYCH
SUBSTANCJI SMAROWYCH NA BAZIE WODY**

**THE ROLE OF ETHOXYLATES OF OLEYL ALCOHOL
IN CONTROLLING OF ANTISEIZURE PROPERTIES
OF WATER-BASED LUBRICANTS**

Słowa kluczowe:

zacieranie, zatarcie, właściwości przeciwwzatarciowe, oksyetylaty alkoholu oleilowego, substancje smarowe na bazie wody

Key words:

scuffing, seizure, antiseizure properties, ethoxylates of oleyl alcohol, water-based lubricants

Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę wpływu składu wodnych roztworów związków aktywnych powierzchniowo (oksyetylatów alkoholu oleilowe-

^{*} Politechnika Radomska, Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, Katedra Chemii, Zakład Chemii Fizycznej i Nieorganicznej, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

go) na ich właściwości przeciwzatarciowe. Badaniom poddano kompozycje stanowiące micelarne roztwory wodne oksyetylatów alkoholu oleilowego o różnym stopniu oksyetylowania: 2, 10 oraz 20. Skład kompozycji dobrano w taki sposób, by zawartość związków aktywnych powierzchniowo oraz wartość stałej równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB) związków była dokładnie taka sama dla wszystkich kompozycji.

Sporządzono dwie kompozycje: 1% wag. roztwór wodny oksyetylalu alkoholu oleilowego o stopniu oksyetylowania równym 10 (1% AO-10) oraz 1% roztwór wodny zawierający mieszaninę oksyetylatów alkoholu oleilowego w stosunku 3:7 o stopniu oksyetylowania odpowiednio: 2 i 20 (1% AO-M1). Wartość HLB związków użytych w obydwu kompozycjach była jednakowa i wynosiła 12.

W celu zweryfikowania właściwości przeciwzatarciowych sporządzonych kompozycji smarowych wykonano badania tribologiczne wykorzystując tribometr T-02 (aparaturę czterokulową). Analizowano zmiany momentu siły tarcia w funkcji liniowego przyrostu obciążenia wężła tarcia od 0 do 7,2 kN. Na podstawie uzyskanych zależności wyznaczono parametry: obciążenie zacierające (P_t), obciążenie zatarcia (P_{oz}) oraz graniczny nacisk zatarcia (p_{oz}). Stwierdzono, że zastosowanie w kompozycji smarowej mieszaniny dwóch związków (1% AO-M1) wpływa na zwiększenie wartości P_t i p_{oz} o około 30% względem kompozycji opartej na jednym związku. Nie obserwowano istotnych różnic w wartościach P_{oz} . Przypuszcza się, że różnice w wartościach ocenianych parametrów tribologicznych związane są ze zdolnością do tworzenia filmu smarowego o wyższym stopniu upakowania cząsteczek dodatku. Wpływa to bezpośrednio na zwiększenie trwałości takiego filmu smarowego, a co za tym idzie zwiększenie odporności warstwy smarowej na przerwanie.

Wprowadzenie

Substancje smarowe na bazie wody są przedmiotem licznych prac [L. 1–10]. Jest to wynikiem poszukiwań cieczy smarujących bezpiecznych ekologicznie i niewykazujących negatywnego wpływu na człowieka. Jednak czysta woda nie spełnia kryteriów stawianych środkiem smarowym. Konieczne jest stosowanie odpowiednich dodatków, modyfikujących jej właściwości przeciwzużyciowe, przeciwzatarciowe, antykorozyjne, reologiczne itp. [L. 2–11].

W pracach poświęconych tej tematyce szczególną uwagę zwraca się na właściwy dobór dodatków, warunkujący powstanie w czasie tarcia trwałej warstwy smarowej. Wysoką skuteczność w tym względzie wykazują związki powierzchniowo czynne (surfaktanty) [L. 2–11]. W dotychczasowych pracach analizowany był głównie wpływ budowy [L. 2–3, 5, 8] i stężenia [L. 2, 4, 6, 7, 9, 10] surfaktantu na różne charakterystyki tribologiczne.

Skuteczność działania surfaktantów w strefie tarcia, w wielu przypadkach jest pochodną ich aktywności powierzchniowej, a ta związana jest ściśle z ich budową: im wyższy udział w cząsteczce surfaktantu części hydrofobowej, tym jego aktywność powierzchniowa w środowisku wodnym jest wyższa [L. 12, 13]. Parametrem dostarczającym informacji o budowie cząsteczki surfaktantu jest wartość stałej równowagi hydrofilowo-hydrofobowej, tzw. stałej HLB (*hydrophilic-lipophilic balance*). Parametr ten został zaproponowany przez Griffina [L. 14]. Zawiera się w przedziale od 1 do 20. Im wyższa wartość stałej HLB, tym związek wykazuje wyższe powinowactwo do rozpuszczalników hydrofilowych. Znajomość wartości parametru HLB jest szczególnie pomocna przy doborze składu surfaktantów do stabilizacji układów zdyspergowanych [L. 14–15].

Wartości stałej HLB surfaktantów są powszechnie dostępne w literaturze [L. 13]. W przypadku stosowania mieszaniny różnych surfaktantów, wartość stałej HLB jest addytywna [L. 13]. W ten sposób na drodze teoretycznej można określić skład kompozycji surfaktantów o ściśle założonej wartości HLB, a tym samym o określonym powinowactwie do rozpuszczalnika. Istotnym jest, że poprzez regulowanie rozpuszczalności surfaktantu w bazie substancji smarowej można wpływać na strukturę zarówno fazy powierzchniowej, jak i objętościowej. Wynika to z mechanizmu zachowania się związków powierzchniowo czynnych w roztworach – obniżona tendencja surfaktantu do rozpuszczania się w fazie objętościowej powoduje gromadzenie się jego cząsteczek na granicy faz (w fazie powierzchniowej), a po jej wysyceniu w fazie objętościowej mogą powstawać różne agregaty cząsteczek surfaktantu [L. 16–18].

W niniejszej pracy zaplanowano wykazanie na drodze eksperymentalnej, w jaki sposób skład dodatków wpływa na charakterystyki przeciwartarciowe substancji smarowej na bazie wody. Opracowano dwie kompozycje smarowe będące wodnymi roztworami surfaktantów: oksyetylatów alkoholu oleilowego o różnym stopniu oksyetylenowania – 2, 10

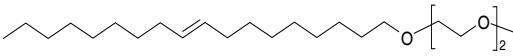
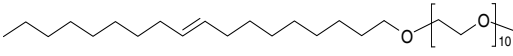
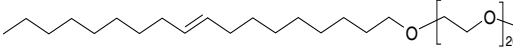
i 20. Pierwszą kompozycję stanowi 1% wodny roztwór surfaktantu o stałej HLB równej 12. Drugą kompozycję stanowi roztwór mieszaniny dwóch surfaktantów o stałych HLB, odpowiednio 4,9 i 15. Jednakże poprzez odpowiednie dobranie składu mieszaniny surfaktantów (3:7) uzyskana zostanie kompozycja o stałej HLB także wynoszącej 12. Założono, że zdolność do „wypychania” cząsteczek surfaktantów z fazy objętościowej będzie taka sama zarówno w przypadku pojedynczego związku jak i ich mieszaniny (identyczna wartość stałej HLB związków użytych do wykonania danej kompozycji smarowej). Natomiast skład surfaktantów obecnych w fazie powierzchniowej będzie odmienny. Można się spodziewać, że uzyskane rezultaty pozwolą na wykazanie, w jaki sposób skład i struktura warstwy adsorpcyjnej wpływa na zabezpieczanie elementów pary ciernej przed zatarciem.

Metodyka eksperymentalna

Przedmiotem badań były wodne kompozycje oksyetylatów alkoholu oleiowego o różnym stopniu oksyetylenowania: 2, 10, 20. W badaniach wykorzystywano surowce firmy Sigma-Aldrich®, odpowiednio: Brij 92, Brij 97 oraz Brij 98. W tabeli 1 przedstawiono wzory strukturalne oraz oznaczenie badanych dodatków.

Tabela 1. Wzór strukturalny i sumaryczny oraz wartości stałej HLB oksyetylatów alkoholu oleiowego

Table 1. Structural formulas and HLB values of ethoxylates of oleyl alcohol

Wzór strukturalny	Wzór sumaryczny	Wartość stałej HLB	Oznaczenie
Alkohol oleilowy oksyetylenowany 2 molami tlenu etylenu 	$C_{18}H_{35}O(C_2H_4O)_2H$	4,9	C18=(EO)2
Alkohol oleilowy oksyetylenowany 10 molami tlenu etylenu 	$C_{18}H_{35}O(C_2H_4O)_{10}H$	12	C18=(EO)10
Alkohol oleilowy oksyetylenowany 20 molami tlenu etylenu 	$C_{18}H_{35}O(C_2H_4O)_{20}H$	15	C18=(EO)20

Sporządzono dwie kompozycje smarowe. Jedna z nich stanowiła wodny roztwór jednego z oksyetylatów: C18=(EO)10 o stężeniu 1% wag.

(oznaczono ją jako: 1% AO-10). W skład drugiej kompozycji wchodziły dwa oksyetylaty: C18=(EO)2 oraz C18=(EO)20 w stężeniu odpowiednio 0,3 oraz 0,7% wag. (stosowane oznaczenie: 1% AO-M1). W obu kompozycjach sumaryczne stężenie związków oksyetylenowanych wynosiło 1% wag. Wartość HLB dodatków w obydwu kompozycjach wynosiła 12. W celu porównania badaniom poddano również wodę, która stanowiła bazę kompozycji.

Badania właściwości przeciwzatarciowych przeprowadzono za pomocą urządzenia czterokulowego wyprodukowanego w Instytucie Technologii Eksploatacji w Radomiu (urządzenie zgodne z PN-76/C-04147). Badania prowadzono wykorzystując metodę ciągłego narostu obciążenia [L. 19]. Analizowano zmiany momentu siły tarcia w funkcji obciążenia węzła tarcia od 0 kN do zatarcia. Za zatarcie przyjmowano punkt, w którym moment tarcia przekroczył wartość 10 N·m. Na podstawie uzyskanych zależności wyznaczono parametry: obciążenie zacierające (P_t), obciążenie zatarcia (P_{oz}) oraz graniczny nacisk zatarcia (p_{oz}) liczony wg wzoru [L. 19]:

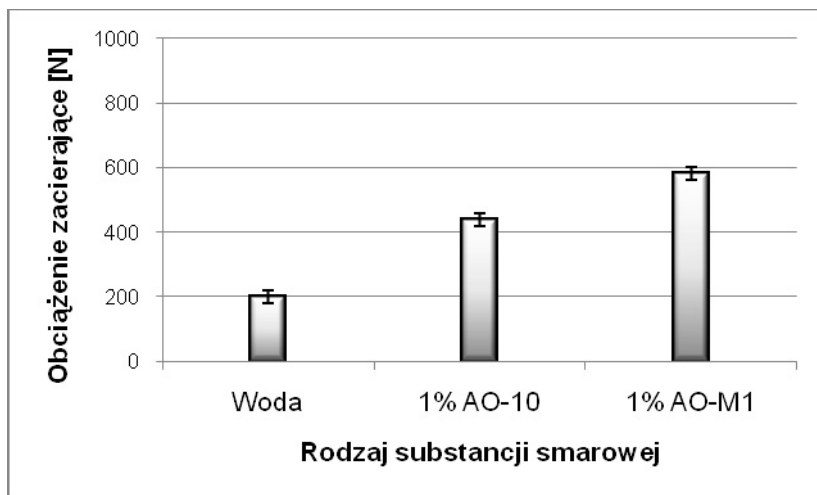
$$p_{oz} = 0,52 \frac{P_{oz}}{d^2},$$

gdzie: P_{oz} – obciążenie zatarcia, d – średnica skazy kulki mierzona po zakończonym teście.

Warunki prowadzenia badań: początkowe obciążenie węzła 0 N, temperatura początkowa 20°C, prędkość obrotowa wrzeciona 500 obr./min, prędkość narastania obciążenia 409 N/s. Elementy testowe stanowiły kulki łożyskowe o średnicy nominalnej ½'', wykonane ze stali łożyskowej 100Cr6 (ŁH 15). Chropowatość powierzchni wynosiła $R_a = 0,032 \mu\text{m}$, twardość 60–65 HRC.

Wyniki badań i dyskusja

Właściwości przeciwzatarciowe węzła tarcia w obecności kompozycji smarowych oceniano na podstawie trzech parametrów: obciążenia zacierającego (P_t), obciążenia zatarcia (P_{oz}) oraz granicznego nacisku zatarcia (p_{oz}). Wartości P_t dla badanych kompozycji smarowych przedstawiono na Rys. 1.

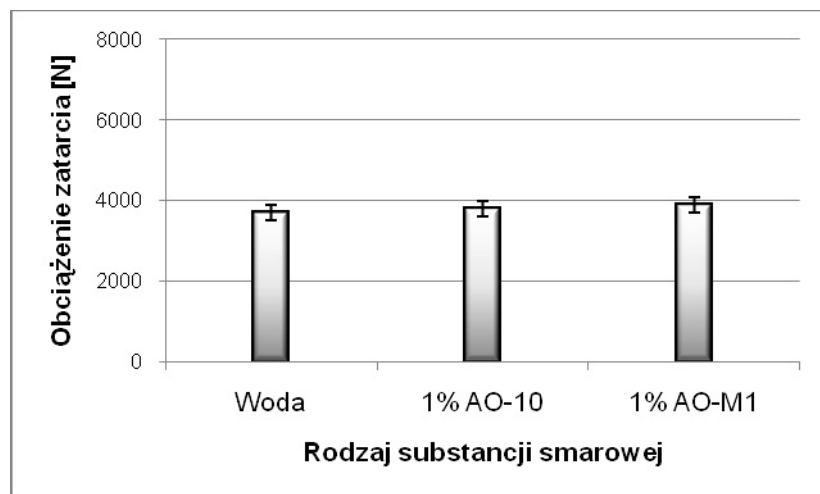


Rys. 1. Wartości obciążenia zacierającego dla badanych substancji smarowych
Fig. 1. Values of the scuffing load for the lubricants tested

Parametr P_t charakteryzuje trwałość filmu smarowego, co oznacza, że im wyższa wartość tego parametru, tym wyższa jest odporność badanego skojarzenia na zacieranie. Wyniki badań wskazują, że dla obu badanych kompozycji (1%AO-10 i 1%AO-M1) uzyskano wzrost odporności na zacieranie. W porównaniu z wodą ($P_t = 200$ N) wartość P_t była dwukrotnie większa dla kompozycji 1%AO-10 ($P_t = 440$ N) oraz prawie trzykrotnie większa dla 1%AO-M1 ($P_t = 580$ N). Zawartość związków oksyetylenowanych oraz wartość HLB były identyczne w obu badanych kompozycjach, więc tendencja do gromadzenia się oksyetylatów na granicy faz powinna być jednakowa dla obu substancji. Można zakładać, że skuteczność przeciwdziałania zacieraniu w tym wypadku będzie zależeć od struktury warstwy powierzchniowej (granicznej) tworzonej przez oksyetylany alkoholu oleilowego. Poszczególne cząsteczki w filmie powierzchniowym tworzone przez mieszaninę oksyetylatów w kompozycji 1% AO-M1 są ściślej upakowane, co wpływa na zwiększenie ich wzajemnych oddziaływań (oddziaływania równoległe względem powierzchni). Można to tłumaczyć strukturą chemiczną dodatków. W skład kompozycji 1% AO-M1 wchodzi mieszanina dwóch oksyetylatów alkoholu oleilowego, które zdecydowanie różniły się między sobą wielkością części hydrofilowej (długością łańcucha oksyetylenowego, stopień oksyetylenowania 2 oraz 20). W związku z tym również wielkość cząsteczki była zdecydowanie różna. Istnieje szereg doniesień literaturowych wskazują-

cych, że w takich przypadkach upakowanie cząsteczek jest łatwiejsze ze względu na wykorzystanie, przez małe cząsteczki surfaktantu, luki przestrzennej tworzonej między większymi cząsteczkami innego surfaktantu [L. 7, 20–21]. Tego typu hipotezy potwierdzone były pośrednimi badaniami, np. stabilności układu zdyspergowanego. Zastosowanie mieszaniny oksyetylatów w badanych substancjach smarowych stworzyło możliwość uzyskania wysokiego stopnia upakowania i tym samym uporządkowania cząsteczek w fazie powierzchniowej.

Obciążenie zatarcia dla badanych substancji smarowych przedstawiono na Rys. 2.



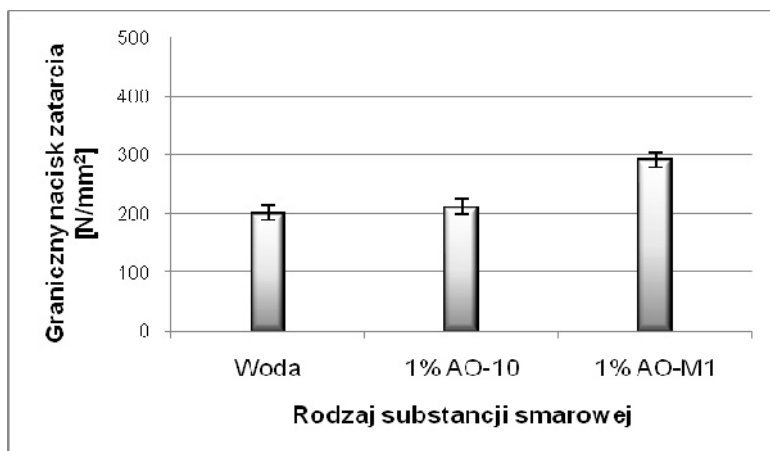
Rys. 2. Wartości obciążenia zatarcia dla badanych substancji smarowych

Fig. 2. Values of the seizure load for the lubricants tested

Nie zaobserwowano istotnych różnic między wartościami P_{oz} , mieściły się one w przedziale 3700–3900 N. Może to świadczyć o tym, że różnice w składzie dodatków odgrywają istotną rolę jedynie w warunkach umiarkowanych wymuszeń. W trakcie procesu zacierania wzrastające ciśnienie w strefie tarcia powoduje, że na współpracujących powierzchniach nie ma już filmu smarowego. Działanie ochronne przed unieruchomieniem węzła tarcia są w stanie zapewnić dodatki, mogące wejść w reakcje chemiczne z materiałem pary ciernej. Efektem jest uplastycznienie wierzchniej warstwy materiału i tym samym ograniczenie możli-

wości powstania szcepów adhezyjnych. Brak większych różnic pomiędzy badanymi substancjami wskazuje, że analizowane dodatki ulegają jedynie adsorpcji fizycznej.

Na **Rys. 3** przedstawiono wartości granicznego nacisku zatarcia dla badanych substancji smarowych.



Rys. 3. Wartości granicznego nacisku zatarcia dla badanych substancji smarowych

Fig. 3. Values of the limiting pressure of seizure for the lubricants tested

Wartości p_{oz} dla wody oraz dla kompozycji 1% AO-10 były w granicach błędu porównywalne i wynosiły około 200 N/mm². Natomiast dla kompozycji 1% AO-M1 obserwowano wyższą wartość p_{oz} wynoszącą 290 N/mm². Parametr p_{oz} dostarcza informacji o ciśnieniu panującym w strefie tarcia w momencie zatarcia [L. 19]. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że badane substancje nie wpływają na tworzenie wysoko odpornych na zacieranie warstw wierzchnich. Jednak wyższy parametr p_{oz} dla kompozycji 1% AO-M1 wskazuje, że w tym przypadku charakter tworzonego filmu sprzyja redukcji zużycia.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można przedstawić następujące wnioski:

- zastosowanie oksyetylatów alkoholu oleilowego jako dodatków do substancji smarowych na bazie wody wpływa na charakterystyki przeciwzatarciowe. Dodatek oksyetylatów do substancji smarowej powo-

duje utworzenie na powierzchni stali ochronnego filmu, który wpływa na wzrost odporności węzła tarcia na zacieranie. Wartość obciążenia zacierającego uzyskana dla kompozycji 1% AO-10 ($P_t = 440$ N) jest ponaddwukrotnie większa niż dla do wody ($P_t = 200$ N),

- zastosowanie, jako dodatku, mieszanin oksyetylatów, zamiast jednego związku, skutkuje powstaniem na powierzchni współpracujących elementów bardziej trwałego filmu (o większej gęstości upakowania cząsteczek). Objawia się to w istotnych różnicach w wartości P_t dla kompozycji: 440 N dla 1% AO-10 oraz 580 N dla 1% AO-M1,
- oksyetylaty alkoholu olejowego nie oddziałują z powierzchnią stali chemicznie, więc nie są skuteczne w warunkach zacierania i nie przeciwdziałają zatarciu elementów węzła tarcia. Film smarowy tworzony jest na zasadzie adsorpcji fizycznej. W warunkach ekstremalnych wymuszeń (inicjacja procesu zacierania) warstwa adsorpcyjna ulega przerwaniu, a panujące w węzle tarcia wysokie ciśnienie nie pozwala na jej odtworzenie. Potwierdzają to wartości P_{oz} , które były praktycznie takie same dla wszystkich badanych substancji,
- tworzona przez mieszaninę oksyetylatów, ściśle upakowana warstwa adsorpcyjna obecna na powierzchni stali przeciwdziała zużyciu. Wartość parametru p_{oz} uzyskana dla 1% AO-M1 jest o 30% wyższa od wartości obserwowanych dla pozostałych kompozycji smarowych. Na parametr p_{oz} wpływają wartości: obciążenia zatarcia oraz średnicy skazy kulki po teście. Obciążenie zatarcia było porównywalne dla wszystkich badanych substancji smarowych, więc różnica w wartościach granicznego nacisku zatarcia wynika z różnic w średnicach skazy.

Praca finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2007–2010 – Projekt nr N 507 111 32/3345.

Literatura

1. Yamamoto K., Matsukado K.: Effect of hydrogenated DLC coating hardness on the tribological properties under water lubrication, *Tribology International*, 39, (2006), 1609–1614.
2. Ratoi M., Spikes H.A.: Lubricating properties of aqueous surfactant solutions”, *Tribology Transactions*, 42, 1999, 479–486.
3. Plaza S., Margielewski L., Celichowski G., Wesolowski R.W., Stanecka R.: Tribological performance of some polyoxyethylene dithiophosphate derivatives water solutions, *Wear*, 249, (2001), 1077–1089.

4. 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.
5. Sułek M.W., Wasilewski T., Zięba M.: Tribological and physical-chemical properties of aqueous solutions of cationic surfactants, *Industrial Lubrication and Tribology*, 62/5, 2010.
6. Sułek M.W., Wasilewski T.: Tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglucosides, *Wear*, 260, 2006, 193–204.
7. Wasilewski T., Sułek M. W.: Paraffin oil solutions of the mixture of sorbitan monolaurate–ethoxylated sorbitan monolaurate as lubricants, *Wear*, 261, (2), 2006, 230–234.
8. Sułek M.W., Bocho-Janiszewska A.: The effect of ethoxylated esters on the lubricating properties of their aqueous solutions, *Tribology Letters*, 24, 2006, s. 187–194.
9. Sułek M.W., Bocho-Janiszewska A., Jedynek R.: Właściwości tribologiczne wodnych roztworów oksyetylenowanych alkoholi laurylowych w różnych układach materiałowych, *Tribologia*, 4, (2005), 267–284.
10. Sułek M.W., Wasilewski T.: Antiseizure properties of aqueous solutions of compounds forming liquid crystalline structures, *Tribology Letters*, 18, 2005, 197–205.
11. Free M.L.: Understanding the effect of surfactant aggregation on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium, *Corrosion Science*, 44, (2002), 2865–2870.
12. Laughlin, R.G.: *Aqueous Phase Behavior of Surfactants*, Academic Press: New York, 1994.
13. Schick M.J.: *Nonionic Surfactants – Physical Chemistry*, Marcel Dekker Inc, New York 1987.
14. Griffin W.C.: Classification of Surface-Active Agents by 'HLB', *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 1 (1949): 311.
15. Pasquali R.C., Sacco N., Bregni C.: The Studies on Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB): Sixty Years after William C. Griffin's Pioneer Work (1949-2009), *Latin American Journal of Pharmacy*, 28 (2009) 313–317.
16. Wanless E.J., Davey T.W., Ducker W.A.: Surface aggregate phase transitions, *Langmuir*, 13, (1997), 4223–4228.
17. Levitz P.E.: Adsorption of nonionic surfactants at the solid / water interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205, 2002, 31–38.
18. Paria S., Khilar K.C: A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface, *Advances in Colloid and Interface Science*, 110, (2004), 75–95.
19. Szczerek M., Tuszyński W.: *Badania tribologiczne. Zacieranie, ITeE*, Radom 2000.

20. Wasilewski, T.: Aqueous solutions of the mixtures of nonionic surfactants as modern ecological lubricants in: *Surfactants in Tribology*, G. Biresaw and K.L. Mittal (Ed.), CRC (Taylor & Francis), New York, pp. 355–388 (2008).
21. Pilpel N., Rabbani M.E.: Interfacial films in the stabilization of sunflower oil in water emulsions with nonionics, *Journal of Colloid and Interface Science*, 122, (1988), 266–273.

Recenzent:
Czesław KAJDAS

Summary

The influence of the composition of surfactants aqueous solutions (ethoxylates of oleyl alcohol) on their antiseizure properties is presented in the paper. Compositions of micellar aqueous solutions of ethoxylates of oleyl alcohol at ethoxylation degree 2, 10 and 20 were tested. The content of surfactant and the hydrophilic-lipophilic balance (HLB) was exactly the same for all the solutions.

Two solutions were prepared: 1% aqueous solution of oleyl alcohol ethoxylate at ethoxylation degree 10 (denoted 1% AO-10) and 1% aqueous solution containing the mixture of ethoxylates of oleyl alcohol at ethoxylation degrees 2 and 20 in the proportion of 3:7 (denoted 1% AO-M1). The HLB value of the compounds applied in both solutions was the same, equal to 12.

In order to verify the antiseizure properties of the lubricants the tests on T-02 tribometer (a four-ball machine) were performed. The moment of the friction force versus the linearly increasing load (from 0 to 7.2 kN) was analysed. On the basis of the relationships obtained the following parameters were evaluated: scuffing load (P_t), seizure load (P_{oz}) and limiting pressure of seizure (p_{oz}). It was observed that application of the lubricant based on the mixture of two compounds (1% AO-M1) resulted in an increase of P_t and p_{oz} by approximately 30%, as compared to the lubricant based on one compound. No significant changes of P_{oz} were recorded. It is supposed that the differences of the parameters assessed are caused by various packing of the additive molecules in the tribofilms formed. This directly affects the durability of the film and, furthermore, the break resistance of the lubricant layer.

