

Marian Włodzimierz SUŁEK*, **Tomasz WASILEWSKI***,
Witold SAS*

POLIMERY KATIONOWE JAKO EFEKTYWNE DODATKI DO SUBSTANCJI SMAROWYCH NA BAZIE WODY

CATIONIC POLYMERS AS EFFECTIVE WATER-BASED LUBRICANT ADDITIVES

Słowa kluczowe:

substancje smarowe na bazie wody, surfaktanty polimerowe, współczynnik tarcia, zużycie

Key words:

water-based lubricants, polymeric surfactants, friction coefficient, wear

Streszczenie

Głównie ze względu na aspekty ekologiczne prowadzone są badania nad zastosowaniem wody jako bazy substancji smarowych. Trwają próby poprawy jej niekorzystnych właściwości tribologicznych i fizykochemicznych (np. działania korodującego) przez wprowadzanie dodatków. W prezentowanej pracy jako komponenty roztworów zaproponowano kationowe polimery wykazujące aktywność powierzchniową. Są nimi

* Politechnika Radomska, Katedra Chemii, Zakład Chemii Fizycznej i Nieorganicznej,
ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

Polyquaternium-7 (PQ7, kopolimer chlorku diallilo dimetyloamoniowego i akryloamidu) i Polyquaternium-47 (PQ47, kopolimer kwasu akrylowego, chlorku metakryloamidopropylotrimetylo amoniowego oraz akrylanu metylu). Podjęta problematyka badawcza jest zgodna z aktualnymi tendencjami prezentowanymi w przedmiotowej literaturze. Postuluje się w niej nawet zastosowanie kationowych polimerów do smarowania ruchomych elementów w żywych organizmach.

Przeprowadzono pomiary właściwości fizykochemicznych (napięcie powierzchniowe, lepkość) i tribologicznych (współczynnik tarcia, średnica skazy zużycia) w funkcji stężenia (1–5%) i obciążenia (10, 30 i 50 N). W tym celu wykorzystano Tribometr T-11 produkcji Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu. Stwierdzono wysoką efektywność działania obydwu kationowych polimerów na obniżanie oporów ruchu i zużycia. Stwierdzono nawet 3-krotne zmniejszenie współczynnika tarcia i 2,5-krotne obniżenie średnicy skazy. Dyskutowano wpływ rodzaju związku i jego stężenia oraz wartości stosowanych obciążeń na zmierzone wielkości.

WPROWADZENIE

W praktyce przemysłowej bardzo często znajdują zastosowanie czwartorzędowe sole amoniowe, podstawione łańcuchami alkilowymi zawierającymi od około 12 do 18 atomów węgla. Związki takie mogą wykazywać aktywność powierzchniową [L. 1]. Potocznie są one nazywane kationowymi surfaktantami. Budowa molekuly czwartorzędowej soli amoniowej determinuje jej powinowactwo do określonego rozpuszczalnika [L. 1].

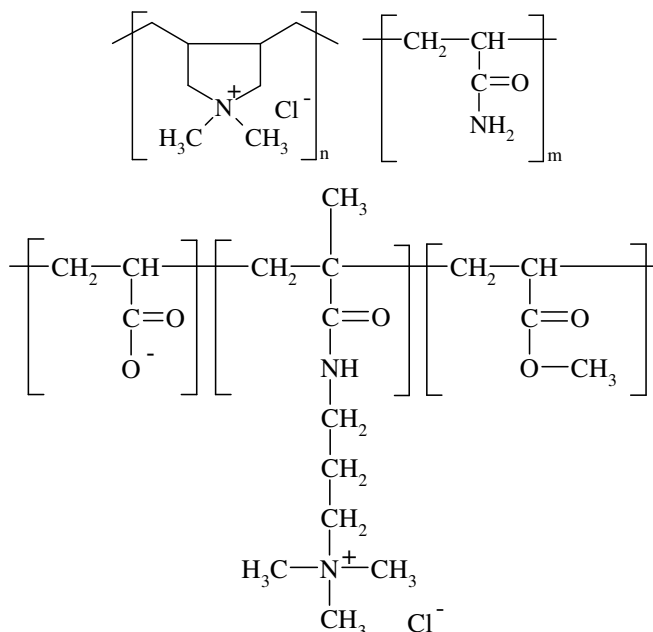
W dotychczasowych doniesieniach literaturowych z obszaru tribologii można znaleźć informacje o wykorzystywaniu, aktywnych powierzchniowo czwartorzędowych soli amoniowych w tym polimerów, jako dodatków modyfikujących właściwości smarne baz, głównie wody [L. 2–17]. Zakłada się, że molekuly surfaktantów kationowych, adsorbując się na granicy faz ciecz–ciało stałe, w wydatny sposób wpływa na zmniejszanie oporów ruchu i przeciwdziałanie zużyciu i zatarciu elementów par ciernych [L. 2–5]. Na szczególną uwagę zasługują prace zespołu Spencer'a, w których analizowane są możliwości wykorzystania tego typu związków do smarowania stawów w żywych organizmach [L. 7, 9–11].

W niniejszej pracy przedstawiono rezultaty badań właściwości tribologicznych i fizykochemicznych wodnych roztworów dwóch rodzajów

polimerów kationowych: Poliquaternium-7 i Polyquaternium-47. Analizie zostanie poddany wpływ budowy molekuly i stężenia na lepkość kinematyczną wodnych roztworów, zdolność poszczególnych związków do zmniejszania napięcia międzyfazowego oraz wpływ na zmniejszanie oporów ruchu oraz zapobieganie zużyciu stalowych elementów par ciernych. Przewiduje się wykorzystanie uzyskanych wyników do tworzenia składu cieczy eksploatacyjnych.

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE WODNYCH ROZTWORÓW POLIMERÓW KATIONOWYCH

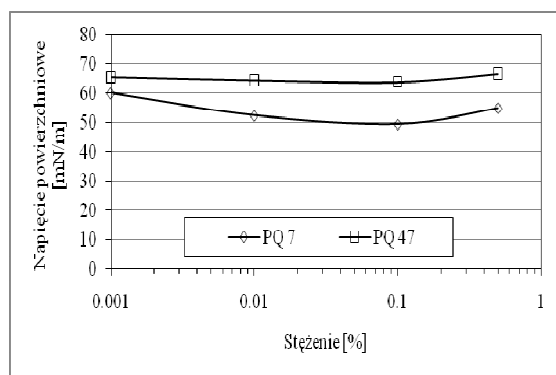
Do badań wytypowano dwa związki: Polyquaternium-7 (PQ7, kopolimer chlorku diallilo dimetyloamoniowego i akryloamidu) i Polyquaternium-47 (PQ47, kopolimer kwasu akrylowego, chlorku metakryloamidopropylotrimetylo amoniowego oraz akrylanu metylu) o masach cząsteczkowych $2,6 \cdot 10^6$ i $1,2 \cdot 10^6$ g/mol, których budowa została przedstawiona na **Rys. 1**.



Rys. 1. Wzór strukturalny Polyquaternium 7 (PQ7) i Polyquaternium 47 (PQ47)
 Fig. 1. Structural formula of Polyquaternium 7 (PQ7) and Polyquaternium 47 (PQ47)

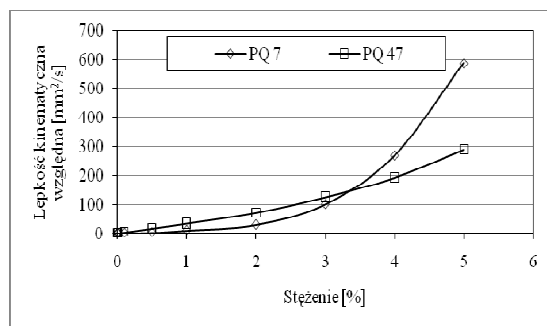
Napięcie powierzchniowe

Do pomiaru napięcia powierzchniowego (σ) wodnych roztworów polimerów (PQ7 i PQ47) wykorzystano tensjometr TD1 Lauda. Badania prowadzono w temperaturze 20°C. Rezultaty badań przedstawiono na **Rys. 2**.



Rys. 2. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia dla wodnych roztworów PQ7 i PQ 47. Wartość napięcia powierzchniowego wody 72,4 mN/m

Fig. 2. Dependence of surface tension on concentration for aqueous solutions of PQ7 and PQ 47. Surface tension of water – 72.4 mN/m



Rys. 3. Zależność względnej lepkości kinematycznej od stężenia dla wodnych roztworów PQ 7 i PQ 47

Fig. 3. Dependence of relative kinematic viscosity on concentration for aqueous solutions of PQ 7 and PQ 47

Dodatek do wody polimeru kationowego PQ47 praktycznie nie ma większego wpływu na napięcie powierzchniowe. Dla stężeń nieprzekraczających 0,5% obserwowane wartości σ zawierały się w przedziale od 64 do 65 mN/m. Drugi z badanych polimerów – PQ7 w większym stopniu wpływał na zmniejszenie napięcia powierzchniowego. Dla stężenia

0,001% wartość σ wynosiła około 60 mN/m. Dla kolejnych analizowanych stężeń: 0,01 i 0,1% napięcie zmniejszało się do wartości odpowiednio 52 i 49 mN/m. Wartości te są o około 30% mniejsze niż obserwowane dla wody. Dla stężenia polimeru 0,5% odnotowano niewielki przyrost wartości σ (do 55 mN/m), co mogło być spowodowane względnie wysoką lepkością tego roztworu.

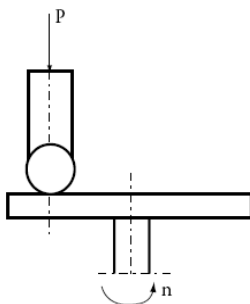
Lepkość kinematyczna

Rezultaty badań lepkości kinematycznej (ν) wodnych roztworów kationowych polimerów PQ7 i PQ47 przedstawiono na **Rys. 3**.

Dodatek polimerów kationowych PQ7 i PQ47 do wody wpływa na dość znaczące zwiększanie lepkości kinematycznej ν . W przypadku PQ7, znaczący wzrost lepkości względem wody (o około 30%) zaobserwowano przy stężeniu 0,1%. W zakresie stężeń 0,5% – 5% obserwowano dalszy przyrost ν . Intensywność zmian ocenianego parametru zdecydowanie wzrosła po przekroczeniu stężenia 2%. Dla najwyższego z badanych stężeń (5%), uzyskano blisko 600-krotny przyrost lepkości kinematycznej względem wody. Relatywnie polimer PQ47 charakteryzował się mniejszym tempem wzrostu lepkości w funkcji rosnącego stężenia. W wartościach bezwzględnych zmiany były jednak duże. Dla przykładu przy stężeniu 5% odnotowano blisko 300-krotny wzrost lepkości kinematycznej względem wody.

WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE WODNYCH ROZTWORÓW POLIMERÓW KATIONOWYCH

Do badań wykorzystywano aparat T-11 produkcji Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu [L. 18], którego schemat skojarzenia ciernego przedstawiono na **Rys. 4**.



Rys. 4. Schemat skojarzenia ciernego typu kula-tarcza, aparat T-11

Fig. 4. Schematic diagram of a ball-on-disk friction pair (T-11 device)

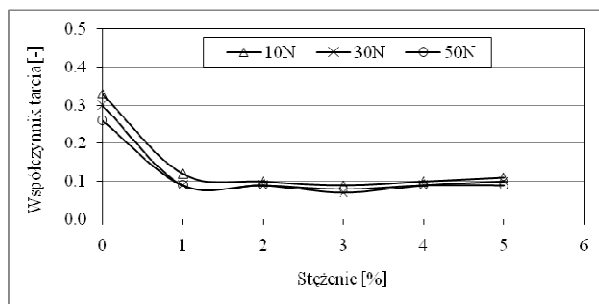
Elementy pary ciernej wykonane były ze stali łożyskowej chromowej. Chropowatość współpracujących elementów wynosiła $R_a = 0,16 \mu\text{m}$. Stosowano kulki o średnicy 6,35 mm oraz tarcze o średnicy 25 mm. Przed badaniami wszystkie kulki i tarcze zostały dokładnie oczyszczone chemicznie. Średnica skazy poszczególnych kulek określana była poprzez pomiar śladu zużycia w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku tarcia. Do pomiarów używano mikroskopu odbiciowego Polar, produkcji PZO Warszawa (Polska). Czas biegu badawczego wynosił 900 s, a prędkość poślizgu 0,1 m/s. Stosowano trzy różne obciążenia pary ciernej: 10, 30 lub 50 N. Na podstawie pomiaru siły tarcia obliczano współczynnik tarcia ze wzoru:

$$\mu = \frac{F_T}{P},$$

gdzie: F_T – siła tarcia [N], P – nacisk [N].

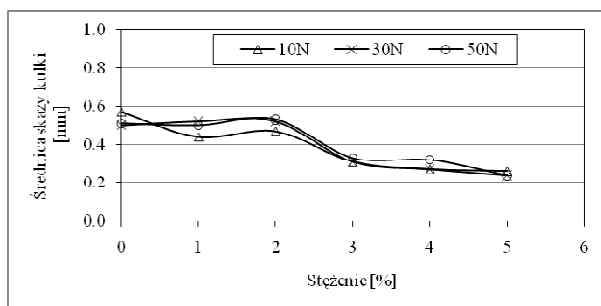
Wartości średnicy skazy (d) i współczynnika tarcia (μ) są średnią arytmetyczną z trzech niezależnych pomiarów (**Rys. 5–8**). Dodatkowo, wartości μ są uśrednione po czasie z całego 900-sekundowego testu.

Obecność kationowego polimeru PQ7 w wodzie wpływa na zdecydowane zmniejszenie oporów ruchu. Przy stężeniu 1%, przy wszystkich analizowanych obciążeniach (10, 30 i 50 N), uzyskiwano wartości współczynnika tarcia na poziomie 0,1, co stanowiło 3-krotną redukcję oporów ruchu względem wody. W analizowanym przedziale stężeń nie stwierdzono znaczącego wpływu stężenia polimeru oraz obciążenia na wartości μ .



Rys. 5. Zależność współczynnika tarcia od stężenia wodnych roztworów PQ 7 przy obciążeniach 10, 30 oraz 50 N

Fig. 5. Dependence of friction coefficient on concentration of aqueous solutions of PQ 7 at the loads of 10, 30 and 50 N



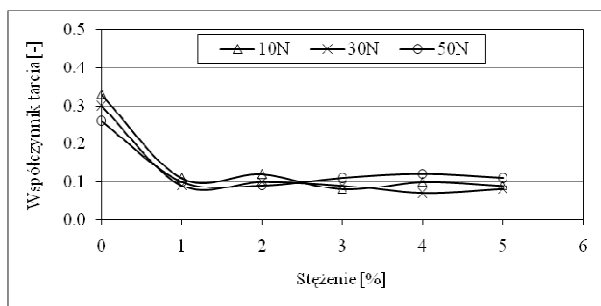
Rys. 6. Zależność średnicy skazy kulki od stężenia wodnych roztworów PQ 7 przy obciążeniach 10, 30 oraz 50 N

Fig. 6. Dependence of wear scar diameter on concentration of aqueous solutions of PQ 7 at the loads of 10, 30 and 50 N

Rezultaty badań zużycia kulek po testach na aparacie T-11 przedstawiono na **Rys. 6**.

Zdecydowany wpływ stężenia polimeru (PQ7) na wartość średnicy skazy obserwuje się dopiero powyżej 2%. Dla przedziału stężeń 3–5% wartości μ zmniejszają się o około 50% w stosunku do wody. Wzrost obciążenia nie wpływa w istotnym stopniu na zużycie (**Rys. 5**).

Wartości współczynników tarcia obserwowane dla wodnych roztworów polimeru kationowego PQ47 przedstawiono na **Rys. 7**.



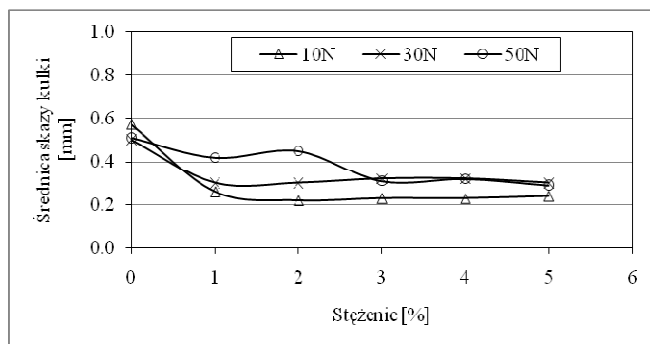
Rys. 7. Zależność współczynnika tarcia od stężenia wodnych roztworów PQ 47 przy obciążeniach 10, 30 oraz 50 N

Fig. 7. Dependence of friction coefficient on concentration of aqueous solutions of PQ 47 at the loads of 10, 30 and 50 N

Zmiany współczynnika tarcia w funkcji stężenia dla obu polimerów miały podobny charakter (**Rys. 5 i 7**). w przedziale stężeń 1–5% wartości μ

mieściły się w granicach 0,08–0,12 i były one 3-krotnie niższe niż dla wody. Nie odnotowano wpływu stężenia i obciążenia na wartości μ .

Zależność średnicy skazy (d) od stężenia (c) wodnych roztworów polimeru PQ47 przedstawiono na **Rys. 8**.



Rys. 8. Zależność średnicy skazy kulki od stężenia wodnych roztworów PQ 47 przy obciążeniach 10, 30 oraz 50 N

Fig. 8. Dependence of wear scar diameter on concentration of aqueous solutions of PQ 47 at the loads of 10, 30 and 50 N

Korzystne właściwości przeciwzużyciowe dodatku (PQ47) uwidoczniły się przy wyższych stężeniach ($c \geq 3\%$). W przedziale stężeń 3–5% średnica skazy przyjmowała wartości od 0,29 do 0,32 mm. W stosunku do wody wartości d zmniejszyły się od około 25 do 65%.

PODSUMOWANIE

Kationowe polimery PQ7 i PQ47 mają różną budowę i właściwości fizykochemiczne. Wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego wskazują, że wyższą aktywność powierzchniową z roztworów wodnych wykazuje związek PQ7, co jednak nie wpływa w istotny sposób na właściwości tribologiczne. Zaproponowane dodatki mogą być rozważane jako modyfikatory lepkości. W stosunku do wody roztwory o najwyższym stężeniu (5%) zwiększają lepkość nawet kilkaset razy.

Wyniki uzyskane z wykorzystaniem zaproponowanych testów tribologicznych wskazują na efektywność działania obu kationowych polimerów jako dodatków obniżających opory ruchu i zużycie. W stosunku do

wody uzyskane dla roztworów współczynniki tarcia (μ) były nawet 3-krotnie niższe. Natomiast średnice skazy (d) zmniejszyły się w stosunku do zastosowanej bazy blisko 2,5 razy. Przy czym, w przypadku tej wielkości, wysoka efektywność przeciwzużyciowa zależała od rodzaju dodatku i jego stężenia. Dla polimeru PQ7 istotne obniżenie wartości d stwierdzono dla stężeń powyżej 3% i były one praktycznie niezależne od obciążenia. Natomiast dla roztworów PQ47 zaobserwowano istotny wpływ obciążenia. Przy najmniejszym obciążeniu (10 N) już przy stężeniu 1%, wartość obniżyła się ponad 2 razy. Natomiast przy obciążeniu 50 N, 1,6-krotne zmniejszenie średnicy skazy wyznaczono dopiero przy stężeniu 3%.

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków Naukowego Centrum Badań i Rozwoju w latach 2010–2013 – Projekt nr 15 010310.

LITERATURA

1. Zieliński R.: *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania*, Wydawnictwo UE w Poznaniu, Poznań 2009.
2. Sułek M.W., Wasilewski T., Zięba M.: Tribological and physical-chemical properties of aqueous solutions of cationic surfactants, *Industrial Lubrication and Tribology*, 62, 2010, p. 279–284.
3. Boschkova K., Kronberg B., Stalgren J.J.R., Persson K., Ratoi-Salagean M.: Lubrication in aqueous solutions using cationic surfactants – a study of static and dynamic forces, *Langmuir*, 18, (2002), p. 1680–1687.
4. Chiñas-Castillo F., Lara-Romero J., Alonso-Núñez G., Barceinas-Sánchez J., Jiménez-Sandoval S.: MoS₂ Films Formed by In-contact Decomposition of Water-soluble Tetraalkylammonium Thiomolybdates, *Tribology Letters*, 29, 2008, p. 155–161.
5. Chiñas-Castillo F., Lara-Romero J., Alonso-Núñez G., Barceinas-Sánchez J., Jiménez-Sandoval S.: Friction reduction by water-soluble ammonium thiometallates, *Tribology Letters*, 26, 2007, p. 137–144.
6. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B.: *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Chapter 12. *Surface Active Polymers.*, John Wiley & Sons, Ltd., 2002, p. 261–276.
7. Lee S., Müller M., Heeb R., Zürcher S., Tosatti S., Heinrich M., Amstad F., Pechmann S., Spencer N.D.: Self-healing behavior of a polyelectrolyte-based lubricant additive for aqueous lubrication of oxide materials, *Tribology Letters*, 3/2006, p. 217–223.

8. Hsiao E., Bradley L.C., Kim S.H.: Improved Substrate Protection and Self-Healing of Boundary Lubrication Film Consisting of Polydimethylsiloxane with Cationic Side Groups. *Tribol. Lett.*, DOI 10.107/s1 1249-010-9679-02010.
9. Hartung W., Rossi A., Lee S., Spencer N.D.: Aqueous Lubrication of SiC and Si₃N₄ Ceramics Aided by a Brush-like Copolymer Additive, Poly(L-lysine)-graft-poly(ethylene glycol). *Tribol. Lett.* 34/2009, p. 201–210.
10. Hartung W., Drobek T., Lee S., Zürcher S., Spencer N.D.: The Influence of Anchoring-Group Structure on the Lubricating Properties of Brush-Forming Graft Copolymers in an Aqueous Medium *Tribol. Lett.* 31/2008, p. 119–128.
11. Perrino C., Lee S., Spencer N.D.: End-grafted Sugar Chains as Aqueous Lubricant Additives: Synthesis and Macrotribological Tests of Poly(L-lysine)-graft-Dextran (PLL-g-dex) Copolymers, *Tribol. Lett.* 33/2009, p. 83–96.
12. Raviv U., Giasson S., Kampf N., Gohy J.F., Jérôme R., Klein J.: Lubrication by charged polymers, *Nature*, 425/2003, p. 163–165.
13. Klein J., Kumacheva E., Mahalu D., Perahia D., Fetters L.J.: Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes, *Nature*, 370/1994, p. 634–636.
14. Chen M., Briscoe W.H., Armes S.P., Klein J.: Lubrication at physiological pressures by polyzwitterionic brushes, *Science*. 323/2009, p. 1698–1701.
15. Kobayashi M., Yamaguchi H., Terayama Y., Wang Z., Ishihara K., Hino M., Takahara A.: Structure and Surface Properties of High-density Polyelectrolyte Brushes at the Interface of Aqueous Solution, *Macromolecular Symposia*, 279/2009, p. 79–87.
16. Amelina E.A., Shchukin E.D., Parfenova A.M., Pelekh V.V., Vidensky I.V., Bessonov A.I., Aranovich G., Donohue M.: Effect of cationic polyelectrolyte and surfactant on cohesion and friction in contacts between cellulose fibers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 167/2000, p. 215–227.
17. Feiler A., Plunkett M.A., Rutland M.W.: Atomic Force Microscopy Measurements of Adsorbed Polyelectrolyte Layers. 1. Dynamics of Forces and Friction, *Langmuir*, 19/2003, p. 4173–4179.
18. Piekoszewski W., Szczerek M., Wulczyński J.: Urządzenie typu trzpień-tarcza do badań tribologicznych w podwyższonych temperaturach, *Tribologia*, 5–6, 1997, p. 826–832.

Recenzent:
Stanisław PYTKO

Summary

Studies on water as a lubricant base are being carried out primarily because of ecological considerations. Attempts are being made to improve its unfavourable tribological and physicochemical properties (e.g. corrosive action) by incorporating additives. In this paper, surface-active cationic polymers have been suggested as solution components. The polymers are Polyquaternium-7 (PQ7, a copolymer of diallyldimethylammonium chloride and acrylamide) and Polyquaternium-47 (PQ47, a terpolymer of acrylic acid, methacrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride and methyl acrylate). This subject of study is consistent with current tendencies found in the literature on the subject. The application of cationic polymers to the lubrication of movable elements of living organisms has even been suggested.

Physicochemical properties (surface tension, viscosity) and tribological properties (friction coefficient, wear scar diameter) were measured as a function of concentration (1-5%) and load (10, 30 and 50 N). The measurements were carried out using a T-11 tribometer produced at the Institute for Sustainable Technologies – National Research Institute in Radom. It was found that the two cationic polymers were highly effective in reducing motion resistance and wear. A threefold decrease in the coefficient of friction and a 2.5-fold reduction in wear scar diameter were found. The effects of the kind of compound and its concentration as well as the applied loads on the quantities measured are discussed.