

Marian W. SUŁEK*, **Małgorzata ZIĘBA***, **Tomasz WASILEWSKI***,
Witold SAS*

ROLA AKTYWNYCH POWIERZCHNIOWO POCHODNYCH SILIKONÓW JAKO DODATKÓW MODYFIKUJĄCYCH WŁAŚCIWOŚCI SMARNE WODY

THE ROLE OF SURFACE ACTIVE SILICONE DERIVATIVES AS ADDITIVES MODIFYING THE LUBRICITY OF WATER

Słowa kluczowe:

substancje smarowe, związki powierzchniowo czynne, kationowe i niejonowe pochodne silikonów, właściwości tribologiczne

Key words:

lubricants, surfactants, cationic and nonionic silicones, tribological properties

Streszczenie

Oleje silikonowe są stosowane jako substancje smarowe względnie dodatki modyfikujące właściwości smarowe baz olejowych. Związki te wykazują jednak brak rozpuszczalności w wodzie. Dlatego jako dodatki poprawiające smarność wody wytypowano rozpuszczalne w wodzie pochodne silikonowe. Są

* Politechnika Radomska, Katedra Chemii, ul. Chrobrego 27, 26-600 Radom.

nimi: czwartorzędowy diamidopolidimetylosiloksan (Quaternium-80), który zaliczany jest do surfaktantów kationowych oraz oksyetylenowany silikon należący do grupy niejonowych związków powierzchniowo czynnych (Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone). W prezentowanej pracy wyznaczone zostały opory ruchu i zużycie w obecności wodnych roztworów wybranych pochodnych silikonowych jako modelowych substancji smarowych. Testy prowadzono za pomocą aparatu T-02 wyprodukowanego przez Instytut Technologii Eksploatacji w Radomiu. Stwierdzono, że w zakresie niskich stężeń, rzędu kilku procent, kationowy surfaktant zdecydowanie zmniejsza opory ruchu i zużycie w stosunku do jego niejonowego odpowiednika.

WPROWADZENIE

Od wielu lat w praktyce smarowniczej stosuje się smary oparte na olejach silikonowych [L. 1–3]. Charakteryzują się one wysoką odpornością cieplną i na działanie agresywnych środków chemicznych, a także niską podatnością na utlenianie. Można je stosować w szerokim interwale temperatur od temperatur ujemnych, rzędu pięćdziesięciu stopni, do dodatnich, rzędu kilkuset stopni Celsjusza. Silikony wykazują obojętność fizjologiczną i biologiczną. Ta krótka charakterystyka wskazuje, że obecność łańcucha silikonowego w cząsteczce pozwala na konstytuowanie na bazie silikonów materiałów o właściwościach, które nie mogą być uzyskane przy wykorzystaniu węglowodorów [L. 1–3].

Przedmiotem prowadzonych prac są substancje smarowe oparte na wodzie jako bazie, której niekorzystne właściwości smarne są modyfikowane przez wprowadzenie jako dodatków związków aktywnych powierzchniowo [L. 4–6]. Do badań wytypowano czwartorzędowy diamidopolidimetylosiloksan (nazwa INCI: Quaternium-80), który posiadał ładunki dodatnie przy dwóch czwartorzędowych atomach azotu. Wyniki badań tribologicznych uzyskane dla wodnych roztworów Quaternium-80 (kationowy surfaktant) odniesiono do analogicznych badań przeprowadzonych dla polieteru silikonowego o budowie liniowej (nazwa INCI: Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone). W tym niejonowym surfaktancie część hydrofilową stanowił łańcuch tlenu etylenu, a hydrofobową szkielet silikonowy.

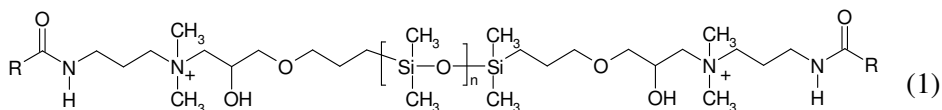
OBIEKTY I METODY BADAŃ

Polieteru silikonowe należą do niejonowych ZPC i skutecznie modyfikują właściwości smarne wody przy stężeniach kilkudziesięciu procent. Natomiast przy stężeniach kilku procent wpływ dodatku jest niewielki, a nawet można zaobserwować wzrost oporów ruchu i zużycia [L. 7–8].

Ze względu na korzystne właściwości silikonów i ich pochodnych oraz zakres stężeń, przy których stosowane są dodatki (rzędu 1%) podjęto próbę po-

szukiwania innych pochodnych silikonowych, które byłyby efektywne już przy niskich stężeniach.

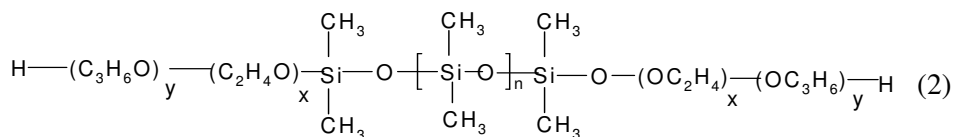
Analiza doniesień literaturowych i badań własnych wskazuje, że tworzenie fazy powierzchniowej jest związane nie tylko z efektem hydrofobowym, ale także z oddziaływaniami molekuł z powierzchnią ciała stałego [L. 4, 9]. W przypadku niejonowych surfaktantów są to wiązania wodorowe, a także słabe oddziaływania dyspersyjne. Być może nie są one na tyle silne, aby tworzyć fazę powierzchniową, która w warunkach tarcia przekształca się w film smarny o dużej odporności na wymuszenia mechaniczne i termiczne. Dlatego też do badań, jako dodatek do wody, zaproponowano jonowy surfaktant, a konkretnie kationowy związek krzemooorganiczny. Jego struktura jest przedstawiona wzorem 1.



Wzór strukturalny Quaternium-80

Structural formula of Quaternium-80

Na końcach łańcucha silikonowego występują dwa czwartorzędowe atomy azotu obarczone ładunkiem dodatnim. Uzyskane rezultaty dla roztworów tego związku zostaną odniesione do roztworów polieteru silikonowego (INCI: Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone), który, podobnie jak Quaternium-80, ma budowę liniową, a na końcach łańcucha krzemowego znajdują się łańcuchy tlenku etylenu i tlenku propylenu (wzór 2).



Wzór strukturalny Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone

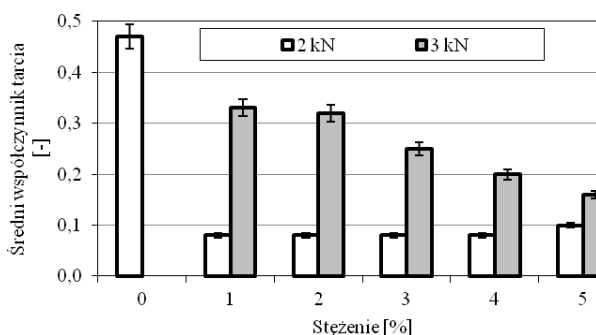
Structural formula of Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone

Ocenę wybranych właściwości tribologicznych przeprowadzono dla wodnych roztworów w stężeniu 1, 2, 3, 4 i 5% (Quaternium-80) oraz 1, 4 i 10% (Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone). Testy tribologiczne prowadzono z zastosowaniem aparatu T-02 (prędkość obrotowa wrzeciona 200 obr./min, czas testu 900 s). Pomiary wykonano dla 3 obciążeń: 2, 3 i 4 kN, wyznaczając współczynnik tarcia (μ) i średnicę skazy (d). W przypadku roztworów Quaternium-80 pomiary wykonano jedynie dla obciążeń 2 i 3 kN, ponieważ przy obciążeniu

4 kN układ ulegał zatarciu. Miarą błędów było odchylenie standardowe średniej arytmetycznej, uwzględniając rozkład Studenta, dla poziomu ufności 0,9.

WYNIKI BADAŃ

Wartości współczynników tarcia (μ) w funkcji stężenia dodatków przedstawiono na **Rys. 1–2**.

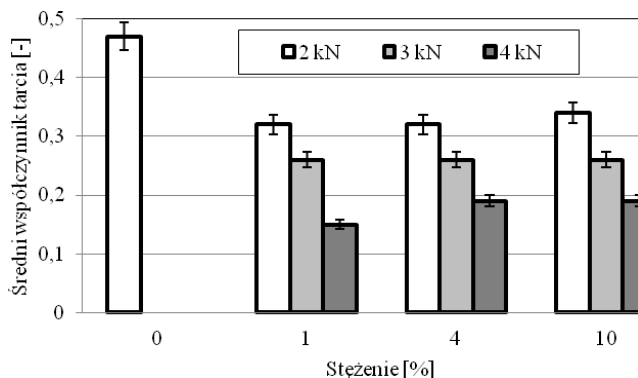


Rys. 1. Zależność średniego współczynnika tarcia od stężenia Quaternium-80 w wodzie
Fig. 1. Dependence of mean friction coefficient on concentration of Quaternium-80 in water

Wyniki pomiarów można odnosić do wody tylko dla obciążenia 2 kN, gdyż w obecności wody przy 3 kN układ ulegał zatarciu (**Rys. 1**). Szczególnie niskie opory ruchu występują dla roztworów przy obciążeniu 2 kN. Bez względu na wartość μ osiąga wartości nawet 0,08 i pozostaje praktycznie stała dla całego zakresu stężeń. Jest ona blisko 6-krotnie niższa niż dla wody. Dla obciążenia 3 kN wartość μ przyjmuje wyższe wartości, które maleją wraz ze wzrostem stężenia. Dla stężenia dodatku 5% osiągają wartości ok. 3-krotnie mniejsze niż dla wody przy niższym obciążeniu (2 kN).

Odmienne zachowują się niejonowe surfaktanty (**Rys. 2**).

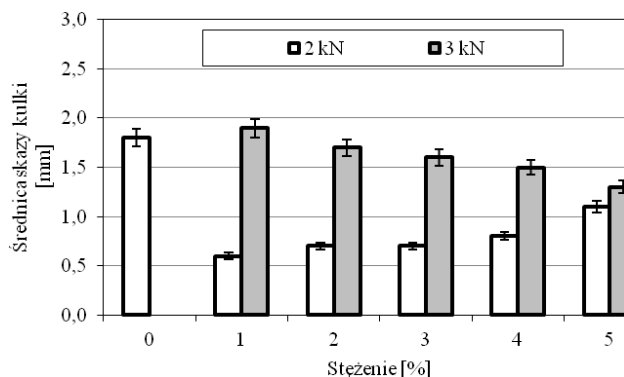
Przy obciążeniu 2 kN (**Rys. 2**) wartości współczynnika tarcia są względnie wysokie, nawet 4-krotnie wyższe niż dla ich odpowiedników jonowych. Dla 3 kN wartości μ są porównywalne dla tych dwóch dodatków. Natomiast roztwory polieteru silikonowego nie ulegają zatarciu przy 4 kN. Charakterystyczną cechą dla niejonowego surfaktanta jest spadek wartości μ wraz ze wzrostem obciążenia. Przy jego wzroście od 2 do 4 kN wystąpiło 2-krotne zmniejszenie wartości μ . Zmniejszenie oporów ruchu wraz ze wzrostem obciążenia oraz brak zatarcia przy 4 kN można interpretować w oparciu o budowę niejonowych ZPC. Są one etoksylatami i wraz ze wzrostem obciążenia, któremu towarzyszy wzrost temperatury w węzle tarcia, ulegają dehydratacji. W związku z tym zwiększa się ich charakter hydrofobowy, zdolność do przechodzenia na granicę faz i tworzenie filmu smarowego [**L. 8**].



Rys. 2. Zależność średniego współczynnika tarcia od stężenia Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone w wodzie

Fig. 2. Dependence of mean friction coefficient on concentration of Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone in water

Zużycie dla roztworów Quaternium-80 jest niższe niż dla wody (**Rys. 3**).

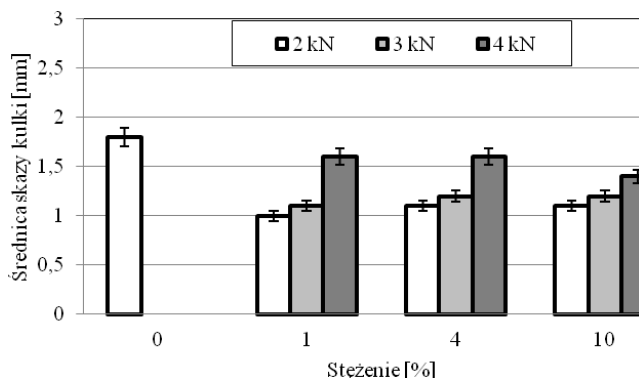


Rys. 3. Zależność średnicy skazy kulki od stężenia Quaternium-80 w wodzie

Fig. 3. Dependence of wear scar diameter of the ball on concentration of Quaternium-80 in water

Zainteresowanie wzbudzają zmiany zużycia w funkcji stężenia (**Rys. 3**). Dla obciążenia 2 kN średnica skazy rośnie, jednak dla każdego ze stężeń jest ona mniejsza niż dla wody. Dla 1% roztworów wartość d jest 3-krotnie mniejsza a dla 5% tylko 1,6 raza mniejsza niż dla wody. Odmienna tendencja zmian jest obserwowana dla obciążenia 3 kN. Średnica skazy maleje w funkcji rosnącego stężenia, od wartości porównywalnej z wodą (1% roztwór) przy obciążeniu 2 kN do 1,4 raza mniejszej (5% roztwór).

Średnice skazy w obecności Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone (**Rys. 4**) są przy obciążeniach 2 kN wyższe a przy 3 kN niższe niż dla Quaternium-80.



Rys. 4. Zależność średnicy skazy kulki od stężenia Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone w wodzie

Fig. 4. Dependence of wear scar diameter of the ball on concentration of Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone in water

Zużycie zwiększa się nawet o $\frac{1}{2}$ wraz ze wzrostem obciążenia układu. Z kolei wartości d uzyskane dla poszczególnych obciążeń w zasadzie nie ulegają znaczącym zmianom w funkcji stężenia dodatku i kształtują się one na poziomie: 1,1 mm ($P = 2$ kN), 1,2 mm ($P = 3$ kN) i 1,6 mm ($P = 4$ kN).

PODSUMOWANIE

W oparciu o uzyskane wyniki badań stwierdzono, że pory ruchu są zależne zarówno od stężenia dodatku, jak i wysokości obciążenia. Dla obciążeń rzędu kilku tysięcy newtonów spadek wartości μ był nawet 6-krotnie niższy niż dla wody. Zużycie zmniejszało się radykalnie i względem wody było nawet 3-krotnie mniejsze. Wyniki testów przy stałym obciążeniu wskazują, że jest możliwy dobór składu, przy którym pochodne silikonowe mogą być stosowane jako dodatki zmniejszające opory ruchu i zużycie.

Korzystny wpływ jonowego silikonu jako dodatku na obniżenie oporów ruchu można upatrywać w silniejszych, w porównaniu z niejonowymi surfaktantem, oddziaływaniach z powierzchnią stali, natomiast wysokie zużycie w chemisorpcji dodatków.

Praca finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2010–2013 – Projekt nr NR 15 0103 10.

LITERATURA

1. Rościszewski P., Zielecka M.: Silikony – właściwości i zastosowanie, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002, 8–20.

2. Capporiccio G., Cann P.M., Spikes H.A.: Additives for fluorosilicone oils at high temperature, *Wear*, 193, 1996, 261–268.
3. Ni S.C., Kuo P.L., Lin J.F.: Antiwear performance of polysiloxane-containing copolymers at oil/metal interface under extreme pressure, *Wear*, 253, 2002, 862–868.
4. Sułek M.W.: Wodne roztwory surfaktantów w inżynierii materiałowej systemów tribologicznych, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2009, 24–60.
5. 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.
6. Sułek M.W., Wasilewski T., Zięba M.: Tribological and physical-chemical properties aqueous solutions of cationic surfactants, *Industrial Lubrication and Tribology*, 62, 2010, 5, 279–284.
7. Sułek M.W., Zięba M.: Polietery silikonowe jako efektywne dodatki modyfikujące właściwości smarne wody, *Tribologia*, 226, 2009, 3, 247–256.
8. Sułek M.W., Zięba M., Wasilewski T., Sas W.: The role of silicone derivatives as additives modifying lubricity of water, *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, 163, 2010, 3, 19–28.
9. 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*, 234, 2001, 4, 337–343.

Summary

Silicone oils are used as lubricants or additives modifying lubricating properties of oil bases. However, these compounds are not water soluble. Therefore, the following silicone derivatives were selected as additives improving the lubricity of water: quaternary diamide polydimethylsiloxane (Quaternium-80) which is a cationic surfactant and an ethoxylated silicone that is a nonionic surfactant (Bis-PEG/PPG-20/20 Dimethicone). In this study, the motion resistance and wear of steel were determined in the presence of aqueous solutions of selected silicone derivatives as model lubricating substances. The tests were carried out using a T-02 testing apparatus produced by the Institute for Sustainable Technologies in Radom. It has been found that the cationic surfactant considerably decreases motion resistance in comparison with its nonionic equivalent in the low concentration range of the order of a few percent.