

Elżbieta ROGOŚ*, Andrzej URBAŃSKI*

OKSYETYLATY CARDANOLU JAKO ALTERNATYWNE KOMPONENTY CIECZY EKSPLOATACYJNYCH

CARDANOL OXYETHYLATIES AS ALTERNATIVE MAINTENANCE FLUID COMPONENTS

Słowa kluczowe:

cardanol, oksyetylaty cardanolu, ciecze obróbkowe, właściwości przeciwzuży-
ciowe, właściwości przeciwzatarciowe

Key words:

cardanol, cardanol oxyethylaties, cutting fluids, antiwear properties, extreme-
pressure properties

Streszczenie

Zbadano i porównano właściwości smarne roślinnych składników bazowych w aspekcie zastosowania dla cieczy obróbkowych. Były to cardanol (olej z łupin nerkowca), produkty jego oksyetylacji i mieszanin oksyetylatów z syntetycznym estrem. Badano oksyetylaty o różnym stopniu przyłączenia tlenu etylenu.

* Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, 26-600 Radom, ul. Puł-
skiego 6/10.

Zbadano przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe właściwości wytworzonych składników bazowych z wykorzystaniem aparatu czterokulowego T-02 z narastającym w sposób ciągły obciążeniem wężła tarcia dla skojarzenia stal–stal. Uzyskane wyniki badań umożliwiły wybranie produktu o najkorzystniejszych właściwościach smarnych.

WPROWADZENIE

Efektom intensywnego rozwoju nowych technologii, nieracjonalnej gospodarki surowcami oraz niskiej świadomości ekologicznej jest postępująca degradacja oraz skażenie środowiska naturalnego. Poważnym problemem stała się ogromna ilość wytwarzanych i składowanych odpadów. Szczególnie groźna, prowadząca do naruszenia równowagi ekologicznej, jest obecność w środowisku odpadów niebezpiecznych [L. 1–3]. Należą do nich m.in. emulsyjne ciecze obróbkowe, charakteryzujące się złożonym składem chemicznym, wynikającym z coraz większych wymagań konstrukcyjnych narzędzi i przedmiotów obrabianych oraz zmiany starzeniowe podczas eksploatacji [L. 4–5].

Podejmowane w ostatnich latach efektywne działania na rzecz środowiska ukierunkowane są na świadome i zorganizowane przeciwdziałanie jego degradacji, m.in. poprzez ograniczenie ilości powstających niebezpiecznych odpadów. Działania w zakresie eksploatacji cieczy obróbkowych zmierzają do poszukiwania nowych, bezpiecznych ekologicznie surowców – nietoksycznych i biodegradowalnych. Jako zamienniki naftowych baz wskazuje się najczęściej produkty roślinne i syntetyczne. Najkorzystniejszą cechą olejów roślinnych są ich wysokie właściwości ekologiczne. W porównaniu z olejami naftowymi czy estrami syntetycznymi oleje roślinne najszybciej ulegają biochemicznemu rozkładowi w środowisku naturalnym. Charakteryzują się biodegradowalnością w granicach 80÷100%, niezależnie od pochodzenia i współczynnikiem szkodliwości dla wody WGK 0. W przypadku estrów syntetycznych biodegradowalność osiąga wartość 5÷80%, a WGK 0–1 [L. 8–10].

Produktem roślinnym, dla którego poszukiwane są nowe zastosowania jest cardanol, olej z łupin nerkowca [L. 11–12]. Ze względu na silne działanie odkażające, celowe jest podjęcie prób wykorzystania produktu do wytwarzania cieczy obróbkowych, których jedną z podstawowych właściwości funkcjonalnych powinna być wysoka odporność na działanie mikroorganizmów.

Autorzy artykułu zbadali właściwości smarne produktów oksyetylowania cardanolu pod kątem zastosowania jako komponenty baz cieczy obróbkowych.

METODY BADAŃ

Przedmiotem badań były oksyetylaty cardanolu oraz dwuskładnikowe mieszaniny oksyetylatów z adypinianem diizooktylowym. Mieszaniny stanowiły

potencjalne bazy cieczy obróbkowych. Badano oksyetylaty o różnym stopniu przyłączenia tlenu etylenu (stopniu addycji) $n = 2, 4, 6, 8, 10$ i 12 . Każda z mieszanin zawierała jednakową ilość oksyetylatu.

Podczas badań oceniono właściwości smarne wymienionych produktów. Badania prowadzono zgodnie z wymogami normy PN-C-04147:1976 oraz metodą opracowaną w Instytucie Technologii Eksploatacji – Państwowym Instytucie Badawczym, realizowaną przy zastosowaniu zmodyfikowanego urządzenia czterokulowego T-02, pod wzrastającym w sposób ciągły obciążeniem [L. 13]. W obu przypadkach elementami testowymi były kulki o średnicy $\frac{1}{2}$ ", wykonane ze stali łożyskowej 100Cr6. Metodą normatywną wyznaczano wielkość średnicy skazy na kulkach, przy stałym obciążeniu $392,1$ N, prędkości 1450 obr./min., czasie 1 h, natomiast za pomocą urządzenia T-02 – wartość obciążenia zacieraającego P_1 oraz granicznego nacisku zatarcia p_{oz} , przy prędkości obrotowej wrzeciona 500 obr./min, prędkości narastania obciążenia 409 N/s, początkowym obciążeniu wężła tarcia 0 N, w temperaturze 20°C .

Do obróbki statystycznej wyników zastosowano test Q-Dixona przy poziomie istotności 95% . Wyniki przedstawiono jako średnią arytmetyczną z trzech powtórzeń pomiarów.

WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

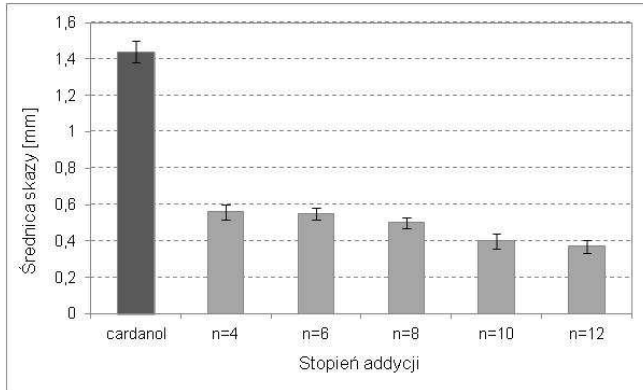
Badania właściwości smarnych wykazały, że cardanol charakteryzował się słabymi, niespełniającymi wymagań cieczy obróbkowych właściwościami przeciwzużyciowymi i przeciwzatarciowymi. Poprawę parametrów uzyskano po poddaniu produktu procesowi oksyetylacji (**Rys. 1**).

Po badaniu oksyetylatów stwierdzono zdecydowanie mniejsze zużycie testowego wężła tarcia niż po badaniu czystego cardanolu bez dodatków. Średnie skazy na kulkach testowych były $2\text{--}4$ -krotnie mniejsze niż wyznaczone dla wyjściowego produktu, przy czym ich wartość zmniejszała się wraz ze wzrostem stopnia przyłączenia tlenu etylenu. Największą zdolność do przeciwzużyciowej ochrony wykazywał oksyetylat o najwyższym stopniu addycji $n = 12$.

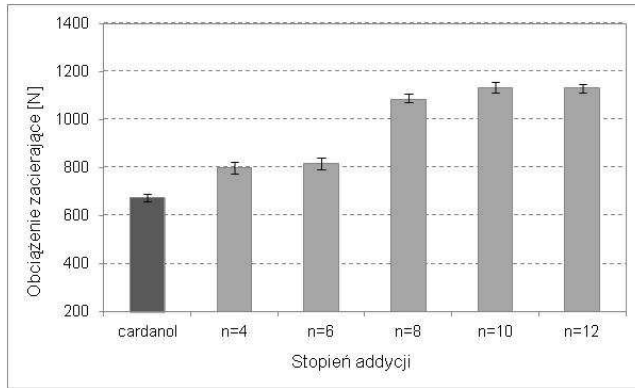
Najmniejsze, mniejsze o ponad 50% od wyznaczonego dla oksyetylatu $n = 12$ zużycie testowego wężła tarcia stwierdzono po badaniu oksyetylatu o najmniejszym stopniu przyłączenia tlenu etylenu $n = 4$ (**Rys. 1a**).

Proces oksyetylacji miał również korzystny wpływ na przeciwzatarciowe właściwości cardanolu, wyrażone za pomocą obciążenia zacieraającego. Wartości obciążenia zacieraającego każdego z badanych oksyetylatów były wyższe od wartości wyznaczonej dla produktu wyjściowego i zależały wprost proporcjonalnie od stopnia addycji. Dla oksyetylatu $n = 4$ wyznaczono obciążenie zacieraające wyższe o ok. 20% od wartości wyznaczonej dla cardanolu, natomiast dla oksyetylatu $n = 12$ była to wartość wyższa o ponad 65% (**Rys. 1b**).

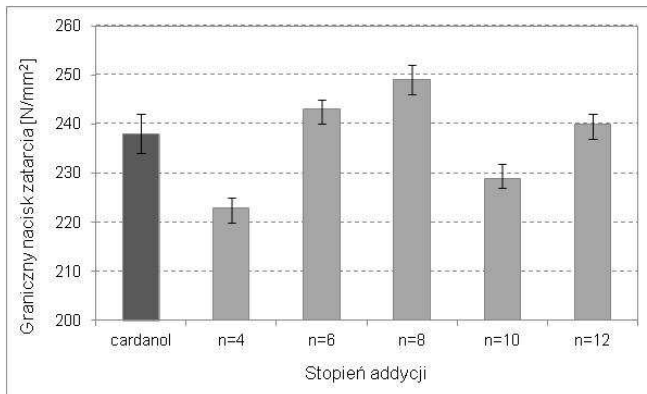
a)



b)



c)



Rys. 1. Wartości: a) średnicy skazy, b) obciążenia zacierającego i c) granicznego nacisku zatarcia wyznaczone dla cardanolu i produktów jego oksyetylacji

Rys. 1. The results obtained for cardanol and cardanol oxyethylates a) a) wear scar diameter, b) scuffing load, c) limiting pressure of seizure

Nie stwierdzono istotnego i jednoznacznego wpływu oksyetylacji na przeciwzużyciowe właściwości cardanolu w warunkach zacierania. Dla oksyetylatów i cardanolu wyznaczono zbliżone wartości granicznego nacisku zatarcia (**Rys. 1c**). Różnice pomiędzy wartościami wskaźnika wyznaczonego dla produktu wyjściowego i poszczególnych oksyetylatów mieściły się w zakresie 4–6%. Najmniejsze i największe zużycie wężła tarcia wyznaczono odpowiednio dla oksyetylentu $n = 4$ i $n = 8$. Reasumując – najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzużyciowymi i przeciwzatarciowymi charakteryzowały się oksyetylaty o stopniu addycji $n = 10$ i $n = 12$.

Ponieważ ciecze obróbkowe wytwarzane są jako koncentraty do rozcieńczenia wodą, zastosowanie w charakterze baz takich cieczy wymagało wysokiej stabilności mieszanin oksyetylatów cardanolu z wodą. Uzyskano ją poprzez wykorzystanie oksyetylatów w charakterze komponentów baz dwuskładnikowych. Jako drugi składnik zastosowano adypinian diizooktylowy (ADO), charakteryzujący się wysokim stopniem biodegradacji. Udział procentowy poszczególnych oksyetylatów w każdej z baz był jednakowy i wynosił 20%.

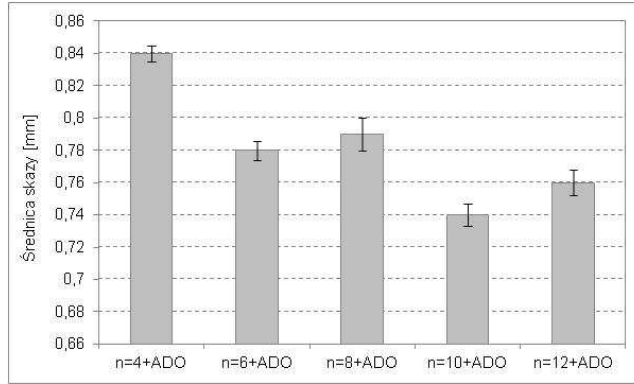
Badania właściwości smarnych wykazały niewielkie zróżnicowanie przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych właściwości baz dwuskładnikowych (**Rys. 2**).

Różnica zużycia testowego wężła tarcia po badaniu poszczególnych baz wynosiła max ok. 12%, obciążenia zacierającego ok. 7%, a granicznego nacisku zatarcia mieściła się w granicach błędu metody. Właściwości przeciwzużyciowe baz zawierających oksyetylaty o większym stopniu addycji ($n = 10$ i $n = 12$) były wyższe niż baz zawierających produkty o mniejszym stopniu przyłączenia tlenu etylenu. Najskuteczniejszą ochronę testowego wężła tarcia przed zużyciem zapewniała baza zawierająca oksyolat o stopniu addycji $n = 10$, po badaniu której wyznaczono najmniejsze średnice skazy na kulkach testowych. Natomiast najwyższe wartości parametru stwierdzono dla bazy z udziałem oksyetylentu o stopniu addycji $n = 4$ (**Rys. 2a**).

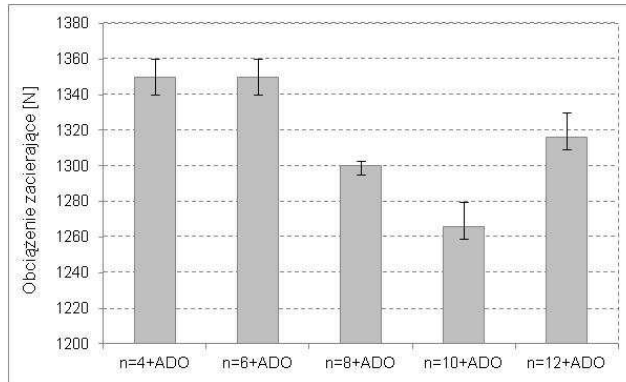
Z kolei najwyższą trwałością filmu smarowego charakteryzowały się bazy zawierające oksyetylaty o mniejszym stopniu addycji: $n = 4$ i $n = 6$. Wyznaczono dla nich najwyższe wartości obciążenia zacierającego. Najniższą wartością parametru charakteryzowała się baza oparta na oksyetylacie $n = 10$ (**Rys. 2b**). Nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy wartościami granicznego nacisku zatarcia, wyznaczonymi dla badanych baz. Każda z nich wykazywała zbliżone właściwości przeciwzużyciowe w warunkach zacierania (**Rys. 2c**). W efekcie – wybrano bazę zawierającą oksyetylat o stopniu addycji $n = 6$ jako produkt o najkorzystniejszym działaniu przeciwzużyciowym i przeciwzatarciowym.

W procesach ubytkowej obróbki metali stosowane są mieszaniny cieczy obróbkowych z wodą. Stężenia koncentratu w roztworach roboczych zawierają się najczęściej w granicach 3–10%. Dlatego też zbadano właściwości smarne mieszanin wytworzonych baz z wodą. Mieszaniny zawierały 1,5; 3, 5 i 7,5% baz. Były to przewidywane stężenia składników bazowych w roztworach roboczych finalnych produktów.

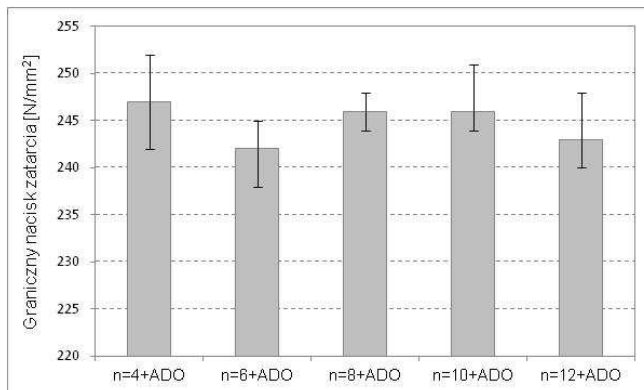
a)



b)



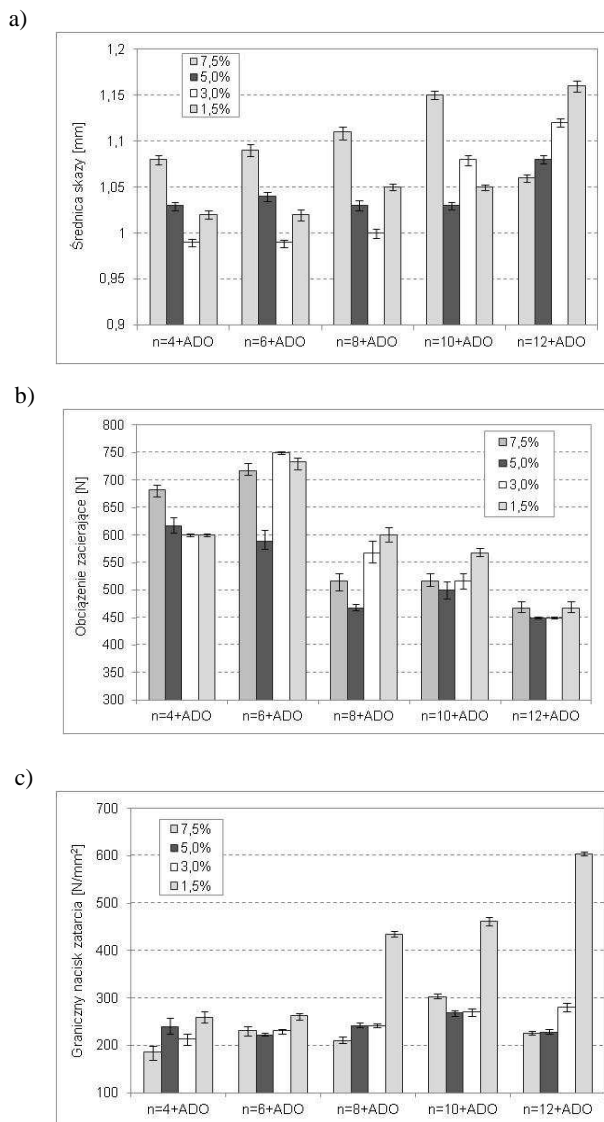
c)



Rys. 2. Wartości: a) średnicy skazy, b) obciążenia zacierającego i c) granicznego nacisku zatarcia wyznaczone dla dwuskładnikowych baz cieczy obróbkowych

Rys. 2. The results obtained for two-component bases of cutting fluids a) wear scar diameter, b) scuffing load, c) limiting pressure of seizure

Właściwości przeciwzużyciowe i przeciwzatarciowe badanych mieszanin zależały od stężenia baz i stopnia oksyetylacji cardanolu. Bardziej skuteczną ochronę węzła tarcia przed zużyciem i zatarciem wykazywały mieszaniny zawierające oksyetylaty o mniejszym stopniu addycji (**Rys. 3**).



Rys. 3. Wartości: a) średnicy szczy, b) obciążenia zacieraającego i c) granicznego nacisku zatarcia wyznaczone dla mieszanin dwuskładnikowych baz cieczy obróbkowych z wodą

Rys. 3. The results obtained for mixture of two-component cutting fluids bases with water: a) wear scar diameter, b) scuffing load, c) limiting pressure of seizure

Pomiary średnicy skazy na kulkach testowych wykazały, że najkorzystniejszymi właściwościami przeciwzużyciowymi charakteryzowały się 3% mieszaniny baz zawierających oksyetylaty o stopniu addycji $n = 4$, 6 i 8 . Większe o ok. 7% zużycie testowego wężła tarcia stwierdzono dla 1,5 i 5% mieszanin baz zawierających oksyetylaty $n = 4$ i $n = 6$ oraz 5% mieszanin baz z udziałem oksyetylatów $n = 8$ i $n = 10$. Natomiast największe zużycie testowego wężła tarcia stwierdzono po badaniu 7,5% bazy zawierającej oksyetylat o liczbie addycji $n = 10$ i 1,5% bazy z udziałem oksyetylatu $n = 12$ (**Rys. 3a**).

Największą trwałością filmu smarowego charakteryzowały się mieszaniny wytworzone z udziałem baz o stopniu addycji $n = 4$ i $n = 6$. Spośród nich najbardziej skuteczną przeciwzatarciową ochronę zapewniały 7,5% wodne mieszaniny bazy opartej na oksyetylacie $n = 4$ oraz 7,5; 3 i 1,5% mieszaniny bazy zawierającej oksyetylat $n = 6$. Wyznaczone dla nich wartości obciążenia zacierającego były wyższe o 15–40% od wyznaczonych dla pozostałych badanych mieszanin. Najniższymi wartościami wskaźnika charakteryzowały się wszystkie badane mieszaniny zawierające oksyetylat o stopniu addycji $n = 12$ oraz 5% mieszanina zawierająca oksyetylat $n = 8$. Wykazywały one najniższą zdolność do przeciwdziałaniu zatarciu (**Rys. 3b**).

Najsukuteczniejszą przeciwzużyciową ochronę wężła tarcia w warunkach zacierania zapewniały 1,5% mieszaniny baz zawierających oksyetylaty o stopniu addycji $n = 8$, $n = 10$ i $n = 12$ z wodą, na co wskazywały najwyższe wartości granicznego nacisku zatarcia. Spośród nich najlepsze działanie wykazała mieszanina bazy z udziałem oksyetylatu $n = 12$. Charakteryzowała się ona wyższą o ok. 25 i 28% wartością granicznego nacisku zatarcia niż mieszaniny baz z udziałem oksyetylatu $n = 10$ i $n = 8$. Wartości wskaźnika wyznaczone dla pozostałych badanych mieszanin były mniejsze o 50–70%. Zapewniały one mniejszą odporność warstwy wierzchniej na zużywanie niż mieszanina bazy z udziałem oksyetylatu $n = 12$ (**Rys. 3c**).

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki jednoznacznie pokazały, że oksyetylaty cardanolu charakteryzowały się dobrymi właściwościami przeciwzużyciowymi i przeciwzatarciowymi. Szczególnie produkty o większym stopniu przyłączenia tlenu etylenu. Jednak bezpośrednie zastosowanie w charakterze baz cieczy obróbkowych uniemożliwiła niewystarczająca stabilność mieszanin oksyetylatów z wodą. Zastosowanie oksyetylatów jako komponentu bazy dwuskładnikowej z adypinianem diizooktylowym (ADO) zapewniło stabilność ich mieszanin z wodą, ale zmniejszyło zdolność do przeciwzużyciowej i zwiększyło zdolność do przeciwzatarciowej ochrony wężła tarcia. Najkorzystniejsze zmiany stwierdzono dla produktów o mniejszym stopniu przyłączenia tlenu etylenu. Również badania mieszanin dwuskładnikowych baz z wodą wykazały, że bazy zawierające

oksyetylaty o mniejszym stopniu addycji $n = 4$ i $n = 6$ tworzyły mieszaniny charakteryzujące się korzystniejszymi właściwościami przeciwzużyciowymi i przeciwzatarciowymi niż bazy zawierające oksyetylaty o wyższych stopniach przyłączenia tlenu etylenu. Porównanie do wymagań stawianych cieczom obróbkowym wykazało, że szczególnie baza zawierająca oksyetylat o stopniu addycji $n = 6$ może być wykorzystywana do wytwarzania tego rodzaju produktów.

LITERATURA

1. Allen T., Giampietro M., Little A.M.: Distinguishing ecological engineering from environmental engineering. *Ecological Engineering*, 2003, 20, s. 389÷407.
2. Listwan A. i inni.: Podstawy gospodarki odpadami niebezpiecznymi. Politechnika Radomska, 2009.
3. Chaaban A. Moustafa.: Hazardous waste source reduction in materials and processing technologies. *Materials Processing Technology*, 2001, 119, s. 336÷343.
4. Podniadło A.: Paliwa, oleje i smary w ekologicznej eksploatacji. WNT, Warszawa 2002.
5. Musialek K. i inni.: Badania niektórych właściwości środowiskowych i technologicznych świeżych i zużytych emulsji stosowanych w obróbce skrawaniem. *Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji*, 2003, nr 108, s. 21÷29.
6. Orloff K., Falk H.: An international perspective on hazardous waste practices. *International Journal of Hygiene and environmental Health*. 2003, 206, s. 291÷302.
7. Ilhan Talinh I inni. A rating system for determination of hazardous wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 23÷30 s. 23÷30.
8. Erhan S.Z., Asadauskas S.: Lubricant basestocks from vegetable oils. *Industrial Crops and Products*, 2000, 11, s. 277÷282.
9. Pettersson A.: High-performance base fluids for environmentally adapted lubricants. *Tribology International*, 2007, 40, s. 638÷645.
10. Gawrońska H., Górski W.: Biodegradowalność i ekotoksyczność wybranych rodzajów cieczy eksploatacyjnych. *Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji*, 1999, 68, s. 11÷14.
11. Rodrigues F. i inni.: Antioxidant Activity of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) Derivatives on the thermal Oxidation of Synthetic cis-1-4-Polysoprene. *J.Broz.Chem.Soc.* 2006, nr 2, s.265-271.
12. Vasapollo G. I inni: Cardanol-Based Materials as Natural Precursors for Olefin Metathesis. *Molecules*, 2011, nr 16, s. 6871–6882.
13. Szczerek M., Tuszyński W.: Badania tribologiczne. *Zacieranie*. ITeE, Radom, 2000.

„Praca naukowa wykonana w ramach realizacji Programu Strategicznego pn. „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka”.

Summary

The lubricating properties of vegetable base components in the aspect of their application in cutting fluids were tested and compared. These included cardanol (the main component of cashew nutshell liquid), products of oxyethylation of cardanol as well as mixture of oxyethylates and synthetic ester. The oxyethylates by different degree of addition of ethylene oxide were examined. The antiwear and extreme-pressure properties of the formulated base components were investigated by means of a four-ball test device T-02 in a steel-on-steel system. The obtained results made it possible to select the product with the best lubricating properties.