

Anna Rembiesa-Śmiszek  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Trudnopalne ciecze hydrauliczne HFC i HFC-E zawierające polialkilenoglikole

### Wstęp

Polialkilenoglikole (PAG) stosowane są jako komponenty syntetycznych środków smarnych. Produkty zawierające PAG znajdują zastosowanie tam, gdzie nie jest możliwa aplikacja środków smarnych pochodzenia mineralnego bądź nie daje ona satysfakcjonujących rezultatów. Środki smarne na bazie PAG stosowane są jako oleje przekładniowe, sprężarkowe, oleje stosowane w przemyśle tekstylnym, środki smarne dla przemysłu spożywczego, czynniki

chłodnicze, ciecze do obróbki metali i płyny hamulcowe [8, 15]. Jednym z istotnych obszarów zastosowań glikoli polialkilenowych są ciecze pełniące w układach hydraulicznych rolę nośników energii i napędu [12]. Roztwory wodne PAG są praktycznie niepalne. Dzięki temu zastosowanie środków smarnych zawierających takie układy jest możliwe w obszarach, w których konieczne jest spełnienie kryteriów dotyczących niepalności.

### Klasyfikacja cieczy hydraulicznych

Klasyfikacja trudnopalnych cieczy hydraulicznych ujęta została w normie ISO 6743-4:1999, w Polsce istniejącej jako PN-EN ISO 6743-4:2003 *Środki smarowe, oleje przemysłowe i produkty podobne (klasa L). Klasyfikacja. Część 4: Grupa H (Układy hydrauliczne)*. Według tej normy ciecze hydrauliczne trudnopalne podzielone zostały na 6 kategorii (tablica 1).

Tablica 1. Klasyfikacja trudnopalnych cieczy hydraulicznych [11]

Rodzaj cieczy	Skład	Zawartość wody
HFAE	emulsja typu olej w wodzie	powyżej 80%
HFAS	wodne roztwory związków chemicznych	powyżej 80%
HFB	emulsja typu woda w oleju	40%
HFC	roztwory wodne polimerów	powyżej 35%
HFDR	ciecze syntetyczne niezawierające wody składające się z estrów fosforanowych	bezwodne
HFDU	ciecze syntetyczne niezawierające wody o innym składzie	bezwodne

### Charakterystyka niepalnych cieczy typu HFC i HFC-E zawierających PAG

W układach hydraulicznych maszyn i urządzeń pracujących w szczególnie trudnych warunkach, w których istnieje ryzyko zapalenia się cieczy hydraulicznej na skutek jej kontaktu z otwartym płomieniem czy iskrą elektryczną, stosowane są ciecze wodno-glikolowe typu HFC lub HFC-E. Ich zastosowanie eliminuje ryzyko zagrożenia pożarowego [12].

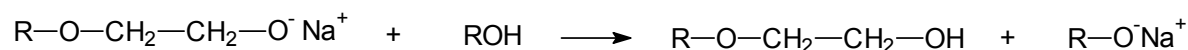
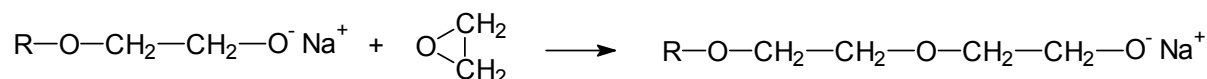
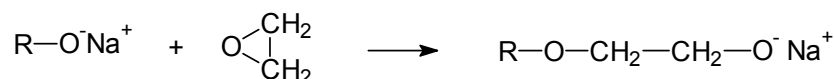
Ciecze HFC stanowią wodne roztwory glikoli niskocząsteczkowych, polialkilenoglikoli oraz dodatków uszlachetniających [2, 14]. Woda demineralizowana, stanowiąca od 35% do 50% całkowitej masy cieczy, stosowana jest jako komponent cieczy HFC ze względu na wymóg niepalności. Ponadto układy zawierające wodę są bardziej podatne na biodegradację [5]. Glikole niskocząsteczko-

we zapewniają dobre właściwości niskotemperaturowe. Glikole wysokocząsteczkowe odgrywają rolę modyfikatorów lepkości (zagęszczaczy), tj. umożliwiają otrzymanie cieczy hydraulicznej w pożądanej klasie lepkości i zapewnienie odpowiednich właściwości smarnych [3, 4]. Ponadto w skład cieczy HFC wchodzi dodatki smarnościo-we (przeciwzatarciowe i przeciwzużyciowe) oraz dodatki: antykorozyjne, biobójcze i przeciwpienne [7]. Ciecze typu HFC mogą być stosowane przy ciśnieniach roboczych nawet powyżej 200 barów, w zakresie temperatur od  $-20^{\circ}\text{C}$  do  $+60^{\circ}\text{C}$ . Stosowanie tych cieczy przy wyższych temperaturach jest niemożliwe ze względu na ryzyko odparowania wody. Ciecze wodno-glikolowe stosowane są głównie w przemyśle hutniczym (huty stali i aluminium), w kuźniach, odlewniczych maszynach ciśnieniowych, w górnictwie węglowym i w marynarce [6, 8].

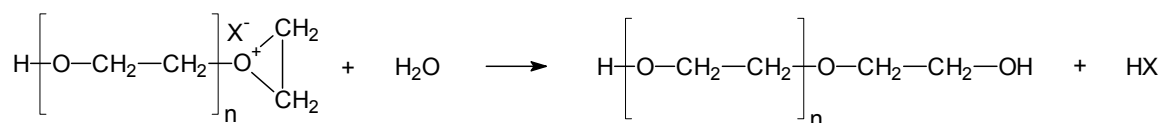
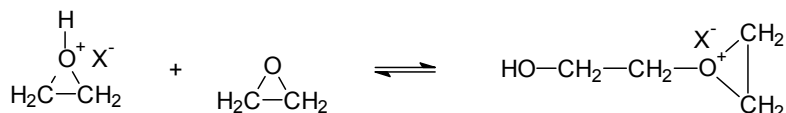
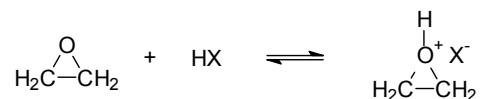
Ciecze HFC-E są nowoczesnym rodzajem płynów o składzie analogicznym do cieczy typu HFC i o zawartości wody mniejszej niż 35%. W porównaniu z cieciami typu HFC wykazują jednak obniżoną trudnopalność. Ciecze te stosowane są w obszarach, gdzie istnieje wysokie ryzyko wystąpienia pożaru oraz zanieczyszczenia wód głębinowych, gruntowych czy powierzchniowych. Ciecze typu HFC-E charakteryzują się doskonałymi właściwościami przeciwzużyciowymi oraz niewielkim stopniem ekotoksyczności. Ponadto w nieznacznym stopniu oddziałują na materiały, z których wykonane są uszczelnienia i mają wysoki stopień biodegradowalności. Ciecze HFC-E są doskonałą alternatywą dla cieczy typu HFC do zastosowania w układach hydraulicznych, w których od cieczy wymaga się bardzo dobrych właściwości smarnych. Mogą być stosowane w zakresie temperatur od  $-20^{\circ}\text{C}$  do  $+80^{\circ}\text{C}$  [13].

### Otrzymywanie PAG

Polialkilenoglikole (PAG) są wysokocząsteczkowymi substancjami otrzymywanymi na drodze polimeryzacji cyklicznych eterów (najczęściej tlenków: etylenu, propylenu, rzadziej butylenu). Polimeryzacja cyklicznych eterów przebiega z otwarciem pierścienia oksiranowego wobec inicjatorów typu: alkoholanów i karboksylanów metali alkalicznych ( $\text{RO}^-\text{Na}^+$ ,  $\text{RCOO}^-\text{Na}^+$ ), a także słabych zasad (aminy lub fosfiny) (polimeryzacja anionowa):



oraz wobec związków protonowych i nieorganicznych kwasów Lewisa ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ) (polimeryzacja kationowa):



Inicjatory reakcji mogą być związkami mono-, di-, tri- lub polifunkcyjnymi. Reakcje otrzymywania PAG są silnie egzotermiczne (22,6 kcal/mol). Ze względu na ryzyko wystąpienia reakcji ubocznych, wydzielające się ciepło musi być usuwane z układu reakcyjnego [9]. W zależności od zastosowanego inicjatora polimeryzacji oraz czynnika powodującego zakończenie wzrostu łańcucha polimeru poprzez dezaktywację centrum aktywnego na jego końcu, produkt

finalny może mieć różne grupy końcowe. Kopolimery tlenku etylenu i propylenu, będące komponentami cieczy hydraulicznych, mogą być syntezowane jako kopolimery blokowe lub statystyczne. Te ostatnie stosowane są jako środki smarne, a ich struktura jest następująca:



gdzie A, B – mery.

### Właściwości polialkilenoglikoli

Polialkilenoglikole charakteryzują się następującymi właściwościami:

- szerokim zakresem lepkości,
- doskonałą charakterystyką lepkościowo-temperaturową (średnio wskaźnik lepkości wynosi 200, a dla wysokolepkich PAG nawet 400),
- niskimi temperaturami płynięcia,
- wysoką temperaturą zapłonu,
- dobrą smarnością,
- niską toksycznością,
- wysoką odpornością na ścinanie,
- w zależności od budowy – rozpuszczalnością lub brakiem rozpuszczalności w wodzie,
- niepalnością w roztworach wodnych [10].

Właściwości polialkilenoglikoli zależą od warunków ich syntezy, budowy i ilości oksiranów biorących udział w syntezie oraz ciężaru cząsteczkowego. Zarówno monofunkcyjne inicjatory polimeryzacji (np. butanol), jak i dwufunkcyjne (np. glikol etylenowy lub propylenowy) pozwalają na otrzymanie produktów o liniowych łańcu-

chach. Natomiast tri- i polifunkcyjne inicjatory dają produkty o łańcuchach rozgałęzionych. Wybór inicjatora polimeryzacji determinuje także rodzaj grup funkcyjnych na końcach łańcucha polimeru, które również mają wpływ na właściwości PAG. Tablica 2 przedstawia zależność pomiędzy strukturą chemiczną a lepkością i wartością wskaźnika lepkości przykładowych polialkilenoglikoli [9].

Tablica 2. Wpływ grup końcowych na lepkość i wartość wskaźnika lepkości PAG [9]

Struktura chemiczna	Lepkość w 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	Wskaźnik lepkości
HO(CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O) <sub>2</sub> H	9,607	137
HO(CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O) <sub>3</sub> Me	9,816	179
MeO(CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O) <sub>2</sub> Me	9,760	214

Rodzaj surowca zastosowanego do syntezy także ma wpływ na właściwości PAG. Polimery tlenku etylenu charakteryzują się bardzo dobrą mieszalnością z wodą i wysoką lepkością. Natomiast polimery tlenku propylenu mają

Tablica 3. Właściwości polialkilenoglikoli w zależności od budowy [9]

Typ oksiranu	Grupa końcowa	Średni ciężar cząsteczkowy [g/mol]	Lepkość kinematyczna w 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	Lepkość kinematyczna w 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	Wskaźnik lepkości	Temperatura płynięcia [°C]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Rozpuszczalność w oleju	Rozpuszczalność w wodzie
EO	OH/OH	300	5,9	36	118	-10	1,125	nie	tak
PO	OH/OH	425	4,6	33	26	-45	1,007	-	-
BO	OH/OH	500	5,1	44,3	3	-30	0,975	tak	tak
EO	OH/OH	600	11,0	72	154	22	1,126	nie	tak
PO	Bu/OH	910	8,3	44	180	-48	0,9831	-	nie
PO	OH/OH	1 200	13,5	91	161	-40	1,007	-	nie
EO/PO	Bu/OH	-	4,8	101	174	-57	1,0127	-	tak
EO/PO	Bu/OH	-	11,0	56,1	210	-37	1,0359	-	tak
BO	Bu/OH	1 500	15,8	117,1	153	-30	0,961	tak	nie
BO	OH/OH	2 000	24,7	234,7	142	-26	0,970	tak	nie
EO/PO	OH/OH	20 000	25	168	192	-32	1,017	-	-

EO – tlenek etylenu; PO – tlenek propylenu; BO – tlenek butylenu; OH/OH – dwie grupy hydroksylowe; Bu/OH – grupa butylenowa/grupa hydroksylowa

bardzo dobre właściwości niskotemperaturowe i wysoki wskaźnik lepkości. Polimery zawierające w swojej cząsteczce zarówno tlenek etylenu, jak i tlenek propylenu (kopolimery tlenku etylenu i propylenu) mają bardzo wysoki wskaźnik lepkości i dobre właściwości niskotemperaturowe. Ilość tlenków alkilenowych stosowanych w reakcjach syntezy PAG ma wpływ na ciężar cząsteczkowy produktu finalnego i tym samym na jego lepkość. Polialkilenoglikole stosowane jako środki smarne mają lepkość kinematyczną

w 40°C w zakresie 20–1000 mm<sup>2</sup>/s. Stosunek ilości tlenu etylenu do tlenu propylenu w makrocząsteczce ma wpływ na temperaturę płynięcia i rozpuszczalność w wodzie. Średni ciężar cząsteczkowy PAG ma zasadniczy wpływ na jego lepkość. Tablica 3 przedstawia zależność właściwości polialkilenoglikoli od rodzaju surowca zastosowanego do syntezy oraz grup końcowych i średniej masy cząsteczkowej otrzymanego polimeru, natomiast tablica 4 – właściwości smarne przykładowych polialkilenoglikoli.

Tablica 4. Właściwości smarne PAG [9]

Typ PAG	Ciężar cząsteczkowy	Wskaźnik lepkości	Temperatura płynięcia [°C]	Średnia średnica skazy* [mm]	Obciążenie zespawania** [kG]	Współczynnik tarcia
EO/PO	500	161	–46	0,53	120–140	0,15
PO	700	179	–44	0,53	160–180	0,19
EO/PO	1300	218	–42	0,44	180–200	0,11
PO	1300	193	–35	0,57	120–140	0,12

EO – tlenek etylenu; PO – tlenek propylenu

\* Badanie wykonane zgodnie z normą DIN 51350

\*\* Badanie wykonane pod obciążeniem równym 200 N

### Wpływ budowy polialkilenoglikoli na ich właściwości użytkowe

Rodzaj otrzymanych w trakcie syntezy polialkilenoglikoli determinuje ich właściwości, istotne pod kątem zastosowania ich jako komponentów cieczy hydraulicznych.

Parametrem umożliwiającym wykorzystanie polialkilenoglikoli jako komponentów cieczy wodno-glikolowych jest ich rozpuszczalność w wodzie. Jest ona uzależniona od stosunku liczby merów tlenu etylenu do merów tlenu propylenu w cząsteczce PAG i warunkowana występowaniem wiązań wodorowych pomiędzy wolnymi parami elektronowymi atomów tlenu w łańcuchu polimerowym a cząsteczkami wody. Wraz ze zwiększającą się ilością cząstek tlenu etylenu wbudowanych w makrocząsteczkę zwiększa się rozpuszczalność polimeru w wodzie. Rozpuszczalność polialkilenoglikoli w wodzie jest uzależniona od ich średniego ciężaru cząsteczkowego – im mniejszy, tym rozpuszczalność PAG w wodzie większa. Najlepiej rozpuszczalne w wodzie są kopolimery tlenu etylenu i propylenu, w których stosunek masowy komonomerów mieści się w zakresie od 1:1 do 4:1. Jednak wszystkie rodzaje polialkilenoglikoli wykazują tzw. odwróconą rozpuszczalność w wodzie – wraz ze wzrostem temperatury ich rozpuszczalność w wodzie maleje, co wynika z osłabienia wiązania wodorowego w warunkach podwyższonej temperatury.

Do komponowania cieczy typu HFC i HFC-E koniecz-

ne jest stosowanie polialkilenoglikoli charakteryzujących się niskimi temperaturami płynięcia. Polimery o większej zawartości tlenu propylenu w cząsteczce wykazują niskie temperatury płynięcia, nawet rzędu –50°C. Spowodowane jest to występowaniem rozgałęzień łańcucha głównego, które zatrzymują proces krystalizacji [10].

Polialkilenoglikole zasadniczo wykazują niewielką zależność lepkości od temperatury. Wzrost wskaźnika lepkości obserwowany jest wraz ze wzrostem stopnia rozgałęzienia cząsteczki. W stosunku do homopolimerów tlenu propylenu homopolimery tlenu etylenu mają wyższą lepkość i wysoką wartość wskaźnika lepkości, jednak charakteryzują się dodatnimi temperaturami płynięcia. Natomiast homopolimery tlenu propylenu oraz kopolimery tlenu propylenu i etylenu mają niskie temperatury płynięcia. Kopolimery zawierające większą liczbę cząsteczek tlenu etylenu w stosunku do tlenu propylenu również charakteryzują się wyższą lepkością i wyższym wskaźnikiem lepkości.

Polialkilenoglikole charakteryzują się dobrą stabilnością termooksydacyjną, warunkującą niezmiennosc ich właściwości w trakcie eksploatacji. Jeżeli dochodzi do degradacji PAG, to powstające produkty są lotne lub rozpuszczalne i podczas eksploatacji nie tworzą niepożądanych osadów. Ponadto ich odporność na starzenie popra-

wia się po zastosowaniu dodatków z grupy antyutlenia- czy. Częsteczki PAG o szkielecie rozgałęzionym charak- teryzują się większą stabilnością termooksydacyjną (po- lialkilenotriole wykazują mniejsze zmiany lepkości oraz mniejsze zmiany liczby kwasowej niż polialkilenodiole). Kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu charakte- ryzują się większą stabilnością termooksydacyjną niż ho- mopolimery tlenków propylenu. Wzrost zawartości tlenku

etylenu w strukturze kopolimeru powoduje wzrost ich sta- bilności termooksydacyjnej. Wraz ze wzrostem średniego ciężaru cząsteczkowego PAG wzrasta ich stabilność ter- mooksydacyjna. Bardzo dobre właściwości smarne PAG (duże powinowactwo do metali) spowodowane są ich po- larnością. Nawet przy wysokich ciśnieniach warstwa PAG ściśle przylega do powierzchni metalu, zapobiegając jego nadmiernemu zużyciu [1, 9].

### Przykłady glikoli i polialkilenoglikoli wchodzących w skład dostępnych na rynku niepalnych cieczy hydraulicznych

W celu zapewnienia odpowiednich właściwości nisko- temperaturowych cieczy hydrauliczne typu HFC zawiera- ją w swoim składzie około 35% glikolu niskocząsteczko- wego lub mieszaniny kilku poliglikoli niskocząsteczko- wych. Mogą być stosowane następujące glikole: mono- etylenowy, dietylenowy, trietylenowy, propylenowy, buty- lenowy, gliceryna, digliceryna lub oligogliceryna. Istotne jest, że wybór polioliu ma wpływ na klasyfikację produktu finalnego, jak i na jego palność, która przy doborze cie-

czy trudnopalnych ma szczególne znaczenie. Polialkile- noglikole, pełniące w cieczach HFC i HFC-E rolę zagęsz- czacza i wpływające korzystnie na smarność produktu fi- nalnego, w swoich łańcuchach zawierają przeważającą ilość cząsteczek tlenku etylenu. Są to kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu typu statystycznego o stosun- ku zawartości tlenku etylenu do propylenu 4:1 i średnim ciężarze cząsteczkowym od około 6000 g/mol do około 25 000 g/mol [8, 9].

### Podsumowanie

W układach hydraulicznych, w których wymagane jest stosowanie niepalnych cieczy hydraulicznych, najczęściej używane są cieczy typu HFC, rzadziej ich zmodyfikowa- na odmiana, tzw. cieczy HFC-E. Oba typy cieczy zawiera- ją w swoim składzie wodę, glikole, poliglikole oraz odpo- wiednie dodatki. Różnią się jednak zawartością wody, co rzutuje na różnice w ich niektórych parametrach użytko- wych. Kluczowymi komponentami cieczy HFC i HFC-E, obok wody, są glikole niskocząsteczkowe i glikole polial-

kilenowe. Te ostatnie to kopolimery tlenku etylenu i tle- nu propylenu, w których najczęściej stosunek tlenku etyle- nu do tlenku propylenu w makrocząsteczkach wynosi 3 do 4 części masowe tlenku etylenu na 1 część masową tlenku propylenu. Rodzaj i liczba zastosowanych merów oraz od- powiednie warunki syntezy pozwalają na otrzymanie PAG o strukturze, która umożliwi ich zastosowanie jako kom- ponentów niepalnych cieczy hydraulicznych nowej genera- cji przeznaczonych do użytkowania w górnictwie.

### Literatura

- [1] Beran E.: *Wpływ budowy chemicznej bazowych olejów smarowych na ich biodegradowalność i wybrane właści- wości eksploatacyjne*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Po- litechniki Wrocławskiej, 2008.
- [2] Greaves M. R. (na rzecz Dow Global Technologies Inc.): *Water-glycol hydraulic fluid compositions*. Nr pub. US 2010/0197539, 5.08.2010.
- [3] Kanamori H. (na rzecz Idemitsu Kosan Co., Ltd.): *Wa- ter-glycol hydraulic fluid*. United States Patent 5021181, 4.06.1991.
- [4] Khemchandani G., Greaves M.: *Novel Polyakylene Glycol- Based Hydraulic Fluids*. „Iron and Steel Technology” 2010, December, s. 66–71.
- [5] Kreuz J.: *Kamień milowy w udoskonalaniu trudnopalnych cieczy hydraulicznych*. II Międzynarodowa Konferencja „Teoretyczne i praktyczne aspekty stosowania środków smarnych”, Ustroń 29–31.05.2006, materiały konferen- cyjne s. 37–45.
- [6] Kudowicz A.: *Trudno palne cieczy hydrauliczne*. „Paliwa, Oleje i Smary w Eksploatacji” 2002, nr 103, s. 4–8.
- [7] Kupfer R.: *Hydraulic Fluids, HFC-types based on poly- alkylene glycol*. Clariant International Ltd., 2010.
- [8] Mang T., Dresel W.: *Lubricants and Lubrication*. Wein- heim, Wiley-VCH, 2001.
- [9] Matlock P. L., Brown W. L., Clinton N. A.: *Polyakylene Glycols [w:] Synthetic Lubricants and High Performan- ce Functional Fluids*, Rudnick L. R., Shubkin R. L., New York, Marcel Dekker Inc., 1999.
- [10] Mortier R. M., Fox M. F., Orszulik S. T.: *Chemistry and Technology of Lubricants*. Springer Science + Bussiness Media B.V., 2010.
- [11] Norma ISO 6743-4:1999 *Lubricants, industrial oils and*



*related products (class L) Classification, Part 4: Family H (Hydraulic systems).*

- [12] Słanina F.: *Eksploatacja cieczy hydraulicznych HFA, HFC i HFC-E zawierających wodę*. „Hydraulika i Pneumatyka” 2008, nr 2, s. 23–28.
- [13] Steinmecz F.: *Wymagania jakościowe stawiane trudnopalnym cieczom hydraulicznym*. III Międzynarodowa Konferencja „Teoretyczne i praktyczne aspekty stosowania środków smarnych i eksploatacyjnych w górnictwie”, Ustroń 16–18.04.2008, materiały konferencyjne, s. 59–77.
- [14] Totten G. E., Westbrook S. R., Shah R. J.: *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing*. ASTM International, West Conshohocken, 2003.

- [15] Zhang Ch. H., Zhao Y. Ch., Bjorling M., Wang Y., Luo J. B., Prakash B.: *EHL Properties of Polyalkylene Glycols and Their Aqueous Solutions*. „Tribology Letters” 2012, vol. 45, s. 379–385.



Mgr inż. Anna REMBIESA-ŚMISZEK – asystent w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Absolwentka Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, specjalności Technologia Ropy i Gazu.