

سنتز پلی نفتیل اتیلن از مومهای واحد پلی اتیلن پتروشیمی اراک و تعیین کارایی آن به عنوان کاهش دهنده دمای ریزش روغنهای روان کننده

Synthesis of Polynaphthylethylene as Pour Point Depressant for Lubricating Oils from Polyethylene Wax
Obtained from Polyethylene Unit of Arak Petrochemical Industry

منصور کیانپور

پژوهشگاه مواد و انرژی، تهران، صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۴۷۷۷

دریافت: ۷۶/۶/۷۷، پذیرش: ۷۶/۶/۱۱

چکیده

در این پژوهش، دو نمونه کاهش دهنده دمای ریزش روغنهای روان کننده از نوع پلی نفتیل اتیلن از طریق واکنش تراکمی فریدل-کرافتس پلی اتیلن کلردار شده با نفتالین سنتز و عملکرد آنها بررسی شده است. نتایج آزمایشها نشان می دهد که نمونه پلیمری تهیه شده از پلی اتیلن که ۲۹ درصد کلردار شده است می تواند دمای ریزش روغنهای روان کننده پایه ۴۰ و ۱۰ را تقریباً همانند پارافلوی - ۱۴۹ کاهش دهد.

واژه های کلیدی: روغن روان کننده، کاهش دهنده دمای ریزش، پلی نفتیل اتیلن، موم پلی اتیلن، واکنش تراکمی فریدل-کرافتس

Key Words: lubricating oil, pour point depressant, polynaphthylethylene, polyethylene wax, Friedel-Crafts condensation reaction

مقدمه

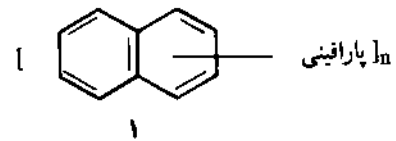
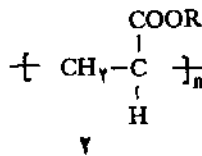
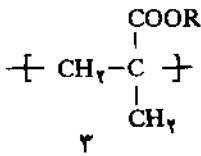
هرگاه، نمونه ای از روغنهای روان کننده کم کم سرد شود، گرانروی آن بتدریج افزایش می یابد تا حدی که تشکیل بلورهای موم آغاز می شود. اگر کار منبع سرما ادامه پیدا کند، روغن بسیار سفت می گردد، تا جایی که منعقد می شود و دیگر به عنوان یک ماده روان کننده قادر به انجام کار خود نخواهد بود. تغییرات حاصل بر اثر سرد شدن روغن به سه صورت زیر خواهد بود:

الف - انجماد،

ب - انجماد با تشکیل رسوب پارافین درشت بلور،

ج - انجماد با تشکیل درشت بلورهایی که متورم شده و باقیمانده روغن را به صورت تله در خود جای می دهند.

شرایط ایجاد این تغییرات در روغنها بستگی به تاریخچه گرمایی، سرعت سرد شدن و نیز به ماهیت مولکولهای تشکیل دهنده آنها دارد. بسیاری از روغنها باید در دماهای پایین کارایی خود را به عنوان ماده روان کننده در موتورها حفظ کنند و در نتیجه لازم است که دمای ریزش این مواد پایین آورده شود تا بتوان به خاصیت مطلوب آنها در دماهای پایین در مناطق سردسیر دست یافت [۱]. دمای ریزش در روغنها پایینترین دمایی است که روغن بتواند فقط به وسیله گرانش به صورت کاملاً روان و سیال در آید. برای این منظور، موادی به عنوان کاهش دهنده دمای ریزش به روغنها اضافه می شود تا از تشکیل بلورهای موم جلوگیری کند، یا موجب کوچک شدن اندازه آنها شود. از دو نوع مواد پلیمری برای این منظور استفاده می شود. گروه نخست شامل



(دمای ذوب: 80°C). گاز کلر از سازمان آب تهران تهیه و مستقیماً در واکنش مربوطه مصرف شد. همگنان پیش از انجام واکنش فریدل-کرافتس تقطیر و به صورت تازه به مصرف رسید.

دستگاهها

برای تهیه طیفهای زیر قرمز از دستگاه طیف نورسنج پرکین المر مدل ۷۸۲ استفاده شده است.

برای انجام واکنش کلردار کردن پلی اتیلن از لامپ بخار جیوه‌ای مدل RS۲G ساخت شرکت کپ استفاده شده است.

تعیین وزن مولکولی متوسط (M_w) پلی اتیلن با استفاده از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) و به وسیله دستگاه واترز مدل ۱۵۰C میسر گردید.

اشاره می‌شود که تمام واکنشها و عملیات مربوط به این پژوهش در زیر هود کاملاً مناسب انجام شده است. راکتور نورشیمیایی بطور کامل به وسیله کاغذ آلومینیم استار و از هرگونه تماس مواد میانی یا نهایی با پوست یا استنشاق آنها نیز خودداری شده است.

روشها

ستز پلی اتیلن کلردار شده

ستز این پلیمر (۵) مطابق مرحله اول طرح ۱ انجام گرفت. برای این کار، حدود ۶۰۰ g موم پلی اتیلن پتروشیمی اراک (۴) و ۲۰ g بلورهای ید داخل راکتور ۴ دهانه از جنس پیرکس مجهز به همزن مکانیکی با تیغه‌های شیشه‌ای، ورودی و خروجی گاز و دماسنج قرار داده شد. دمای راکتور بتدریج به وسیله حمام روغنی تا حدود 100°C افزایش یافت. در این دما موم پلی اتیلن روان می‌شود و سپس گاز کلر، که از طریق یک کپسول از دو استوانه گازشوی خالی عبور می‌کند، وارد موم مذاب گردید، در حالی که مخلوط به آهستگی بهم زده می‌شد. به محض ورود گاز کلر به داخل راکتور، لامپ UV با استار کامل روشن و به راکتور تابانیده شد. سرعت جریان گاز کلر به داخل راکتور به نحوی تنظیم گردید که دمای مخلوط واکنش از 110°C تجاوز نکند. بعد از سپری شدن ۳ ساعت، جریان گاز کلر قطع گردید و مشخص شد که وزن محتویات راکتور ۱۷ درصد افزایش یافته است. محتویات راکتور (نمونه ۱/۱) به صورت مومی نرمتر از ماده اولیه مربوط است. همین

پلیمرهای آلکیل دار آروماتیکی (۱) است که جذب سطحی بلورهای موم به هنگام تشکیل آنها می‌شود و از تشکیل بلورهای موم جلوگیری می‌کند. گروه دیگر شامل پلی آکریلاتها (۲) یا پلی متاکریلاتها (۳) است که با موم هم بلور شده و در نتیجه شبکه بلورهای موم را مختل می‌سازد [۲].

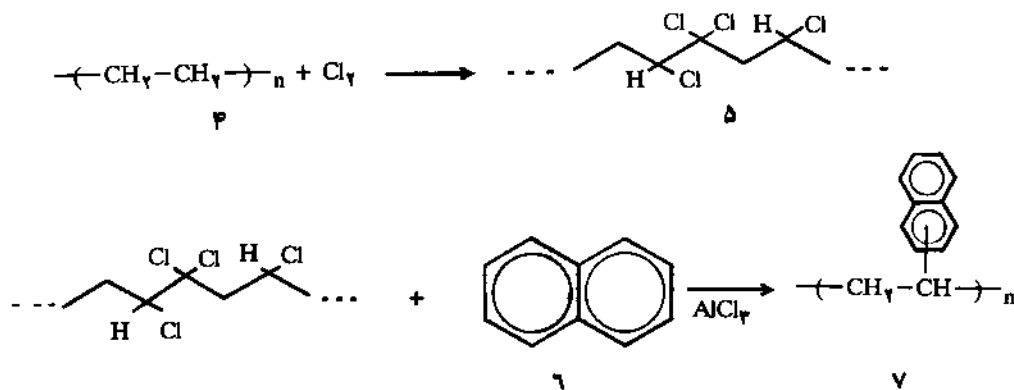
گروههای R در پلی آکریلاتها و پلی متاکریلاتها حداقل دارای ۱۲ کربن در زنجیرند تا بتوانند براحتی در روغنهای پارافینی حل شوند. اینگونه مواد افزودنی قادرند به مقدار ۱ درصد یا حتی کمتر دمای ریزش روغنهای روان‌کننده را تا حد 30°C کاهش دهند، اما معمولاً کاهش $17-11^\circ\text{C}$ مدنظر است [۳].

پارافلو (Paraflo) که اصطلاحاً یک پلی آلکیل نفتالین نامیده می‌شود، کاهش دهنده دمای ریزش رایجی برای روغنها به شمار می‌رود. این ماده که در واقع هیدروکربنی بلند زنجیر است و نمی‌توان آن را پلیمر نامید [۴] از واکنش تراکمی یک موم نفتی کلردار شده با نفتالین از طریق واکنش فریدل-کرافتس بدست می‌آید و اضافه شدن یک یا دو درصد از آن به روغنهای پایه از بلوری شدن روغنها تا حد 30°C جلوگیری می‌کند [۳]. مومهای پلی اتیلنی، که از ضایعات واحد پلی اتیلن پتروشیمی اراک بحساب می‌آیند، در واقع پلی اتیلنهایی با جرم مولکولی پایین‌اند و می‌توان آنها را در محلول یا به صورت مذاب تا حدودی کلردار کرد [۵-۹] و سپس محصول پلی اتیلن کلردار شده را با نفتالین طی یک واکنش فریدل-کرافتس ترکیب کرد [۱۰، ۱۱]. محصول پلیمری بدست آمده که در واقع یک پلی نفتیل اتیلن است، همان خاصیت پارافلو را به عنوان کاهش دهنده دمای ریزش روغنهای روان‌کننده دارا خواهد بود.

تجربی

مواد

موم پلی اتیلنی و روغنهای پایه ۴۰ و ۱۰ بترتیب از واحد پلی اتیلن پتروشیمی اراک و پالایشگاه تهران تهیه شدند. ید از شرکت مرک آلمان تهیه و به صورت بلورهای تازه مصرف شد. آلومینیم کلرید از کارخانه مرک تهیه و به صورت پودر تازه و فعال مصرف شد. نفتالین پیش از انجام واکنشها در دی اتیل اتر خشک، متبلور و سپس خشک شد



طرح ۱ - مسیر سنتر پلی نفتیل اتیلن.

نتایج طیف سنجی IR نمونه به قرار زیر است (شکل ۲):
 IR (KBr, cm^{-1}): ۳۰۴۰-۲۸۶۰ (کششی CH)، ۱۶۳۰، ۱۶۰۰،
 ۱۵۰۰، ۱۴۴۰، ۱۳۷۰، ۱۲۸۰، ۱۱۴۰، ۱۰۲۰، ۹۶۰، ۸۹۰،
 ۸۴۵، ۸۱۰، ۷۴۰، ۴۸۰.

واکنش فوق برای نمونه ۱/۲ تکرار شد. برای این منظور
 ۸/۱۴ g پلی اتیلن کلردار شده (نمونه ۱/۲)، ۵۰ ml هگزان،
 ۸/۷۳ g نفتالین و ۴/۳۴ g آلومینیم کلرید مصرف گردید که از
 آن ۱۱/۶ g محصول به صورت پودر سفید رنگ پلیمری بدست آمد
 (نمونه ۲/۲). طیف IR این نمونه همانند نمونه ۲/۱ بود که فقط در
 نسبت شدت جذب بیکها با نمونه اول متفاوت است.

آزمایش تکرار شد، ولی این بار زمان عبور گاز کلر از درون موم مذاب
 به دو برابر، یعنی ۶ ساعت، افزایش یافت. افزایش وزن پلی اتیلن کلردار
 شده این بار به ۲۹ درصد بالغ شد که به صورت موم شیری رنگ، ولی
 سفت تر از نمونه ۱/۱ است (نمونه ۱/۲). هر دو نمونه بدون هیچ گونه
 عملیات خالص سازی وارد مرحله دوم مسیر سنتر شدند.

نتیجه طیف سنجی IR نمونه ۱/۱ به قرار زیر است (شکل ۱):
 IR (CHCl_3 فیلم، cm^{-1}): ۲۹۸۰-۲۸۷۰ (کششی CH)، ۱۴۵۰،
 ۱۲۹۴، ۱۰۲۰، ۹۰۰، ۷۶۰، ۶۶۸ (C-Cl کششی).

طیف IR نمونه ۱/۲ از لحاظ طول موج و شکل ظاهری بیکها
 شبیه به نمونه ۱/۱، ولی با نسبت شدت جذب متفاوت است.

نتایج و بحث

پیش از ادامه بحث تاکید می شود که هدف این پژوهش مقایسه کارایی
 کاهش دهنده دمای ریزش با پارافلوی - ۱۴۹ است که به عنوان یک ماده
 وارداتی برای این منظور در روغنها به مصرف می رسد. آزمایشها با ماده
 اولیه ای که خصوصیات آن در جدول ۱ آمده است آغاز شده و بعد از

جدول ۱ - مشخصات موم پلی اتیلنی پتروشیمی اراک.

رنگ ظاهری ^۱	سفید کدر
محدوده دمای ذوب ($^{\circ}\text{C}$) ^۲	۱۰۱-۱۱۰
چگالی در ۲۳°C (g/cm^3)	۰/۹۲
گرانروی در ۱۴۹°C (cp) ^۳	۲۲۰
سختی در ۲۵°C (نفوذپذیری) ^۴	۱
سختی در ۶۰°C (نفوذپذیری) ^۴	۹
وزن مولکولی متوسط (M_w)	۸۷۰۰

ASTM D-۸۸ ۳

ASTM D-۱۵۰۰ ۱

ASTM D-۱۳۲۱ ۴

ASTM D-۱۲۷ ۲

سنتر پلی نفتیل اتیلن

سنتر این پلیمر (۷) مطابق مرحله دوم طرح ۱ انجام شد. برای این سنتر
 ۸/۱۴ g پلی اتیلن کلردار شده (نمونه ۱/۱)، ۳۰ ml هگزان و
 ۵/۱۲ g نفتالین در داخل بالن سه دهانه ای مجهز به همزن مکانیکی،
 چگالنده و دماسنج قرار گرفت و به مدت ۱۵ دقیقه بهم زده شد. به
 محلول حاصل زیر اتمسفر خنثی بتدریج ۲/۶ g آلومینیم کلرید با
 بهم زدن متوالی اضافه گردید. چون واکنش گرماده است، هر بار میزان
 اضافه شدن آلومینیم کلرید طوری تنظیم شد که دمای مخلوط واکنش از
 70°C تجاوز نکند. پس از اضافه شدن تمام آلومینیم کلرید، مخلوط
 واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای 70°C بهم زده شد. مخلوط بسیار
 غلیظ و تیره رنگی حاصل شد که با احتیاط و با بهم زدن متوالی کم کم به
 مخلوط آب و کلریدریک اسید رقیق اضافه شد و سپس به وسیله
 ۳ x ۱۰۰ ml دی اتیل اتر استخراج شد. بعد از جدا کردن لایه آلی و
 شستشوی آن با ۳ x ۵۰ ml آب و سپس آبزدایی با MgSO_4 ، حلال در
 زیر خلاء تبخیر شد. وزن پودر سفید رنگ پلیمری حاصل ۹/۵ g
 بوده است (نمونه ۲/۱).

جدول ۲- آزمایشهای کاهش دمای ریزش نمونه‌های ۲/۱، ۲/۲.

درصد کاهش دهنده دمای ریزش در روغن پایه								نوع کاهش دهنده دمای ریزش
۱	۰/۵	۰/۳	۰	۱	۰/۵	۰/۳	۰	
دمای ریزش کاهش یافته (°C)								
روغن پایه ۴۰				روغن پایه ۱۰				
-۲۳۰	-۲۱	-۱۸	-۶	-۳۲	-۲۹	-۲۱	-۹	پارافلوی-۱۴۹
-۱۴	-۱۲	-۱۰	-۶	-۱۸	-۱۴	-۱۱	-۹	نمونه ۲/۱
-۱۹	-۱۷	-۱۴	-۶	-۲۷	-۲۲	-۱۷	-۹	نمونه ۲/۲

ASTM D-۹۷:۱

طیفهای پلی(۱-وینیل نفتالین) به شماره ۵-۱۹۱۹۶ و پلی(۲-وینیل نفتالین) به شماره ۰-۱۹۷۵۳ در مجموعه طیفهای آلدريج است. علاوه بر طیف IR، آزمایش کیفی انجام شده روی نمونه‌های ۲/۱ و ۲/۲ مویید عدم وجود کلر در نمونه‌هاست.

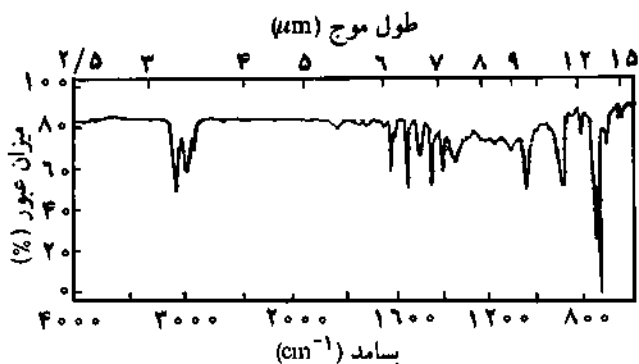
همان‌طور که در منحنی توزیع وزن مولکولی موم پلی‌اتیلنی (شکل ۳) مشاهده می‌شود، این موم (ضایعات واحد پلی‌اتیلنی پتروشیمی اراک) دارای توزیع گسترده وزن مولکولی است که بی‌شک این توزیع در نمونه‌های مختلفی که در واحد پلی‌اتیلن پتروشیمی مذکور تولید می‌شود متفاوت خواهد بود.

مشاهده می‌شود که این موم شامل انواع زنجیرهای پلی‌اتیلنی با جرم مولکولهای مختلف است که از حدود 10^3 آغاز می‌شود و در حدود ۸۰۰۰ به ماکسیمم مقدار خود از لحاظ درصد فراوانی می‌رسد و سپس بتدریج درصد فراوانی آنها تا حدود 10^5 رو به کاهش می‌رود. نسبت درصد فراوانی زنجیرهای پلی‌اتیلنی در این موم در محدوده 10^3 تا 10^4 بر مراتب بیشتر از محدوده 10^4 تا 10^5 است.

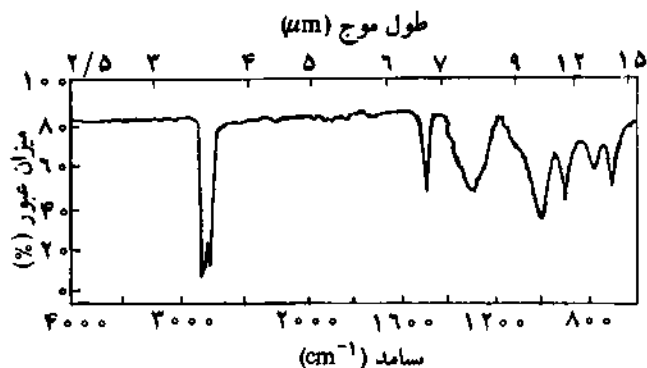
برای تعیین مشخصات موم پلی‌اتیلن از روشهای ASTM استفاده شده که مشخصات مربوط در زیر جدول ۱ فهرست شده است. نتایج آزمایشهای کاهش دمای ریزش نمونه‌های ۲/۱ و ۲/۲ در

انجام واکنشهای لازم نتیجه در جدول ۲ فهرست شده است. بنابراین، انجام آزمایشهایی برای خالص‌سازی مواد میانی و نهایی یا طیف‌سنجی برای تعیین ساختار دقیق مواد حاصل بهیچوجه هدف این پژوهش نیست و فقط به انجام طیف‌سنجی زیرقرمز برای شناسایی مواد میانی و نهایی اکتفا شده است.

کلردار کردن موم پلی‌اتیلن با ظاهر شدن پیک کششی C-Cl در 668 cm^{-1} در طیف IR نمونه موم پلی‌اتیلن و حذف پیکهای 1460 ، 1375 و $770-780\text{ cm}^{-1}$ تایید می‌شود. علاوه بر این پیک، طیف زیرقرمز نمونه‌های کلردار شده شامل پیکهای 1294 ، 1020 ، 900 و 760 cm^{-1} است (شکل ۱). این طیف شبیه به طیف زیرقرمز پلی‌اتیلن کلردار شده به شماره ۱۳-۱۸۱۹۴ در مجموعه طیفهای آلدريج است. به همین ترتیب ظاهر شدن پیک در محدوده cm^{-1} $890-740$ (خمشی C-H خارج از صفحه پلی‌آروماتیک) و حذف پیک 668 cm^{-1} (نوار کششی C-Cl) مؤید جانشینی نفتالین به جای کلردر زنجیرهای پلی‌اتیلنی است. لازم به ذکر است که اتصال حلقه‌های نفتالینی می‌تواند به دو صورت α (پیک 810 cm^{-1} مربوط به استخلافهای موقعیت α نفتالین) و β (پیک 845 cm^{-1} مربوط به استخلافهای موقعیت β نفتالین) باشد (شکل ۲). طیف حاصل شبیه به



شکل ۲- طیف زیرقرمز پلی‌نفتیل اتیلن.



شکل ۱- طیف زیرقرمز موم پلی‌اتیلن کلردار شده.

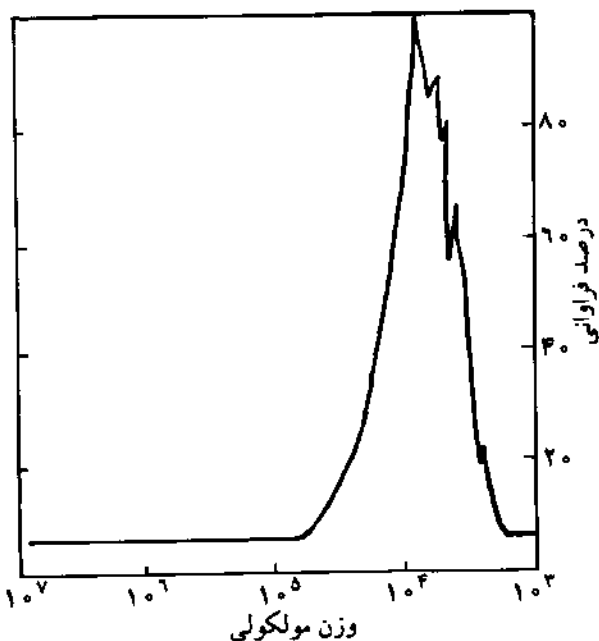
پلی اتیلن، که مخلوطی از زنجیرهای کوتاه و بلند پلی اتیلن بوده و به عنوان ضایعات واحد پلی اتیلن پتروشیمی اراک تلقی می شود، به وسیله گاز کلر، کلردار شده و سپس پلی اتیلن کلردار با نفتالین در یک واکنش فریدل-کرافتس ترکیب شده است. نمونه به کار رفته در این واکنش که در آن کلر به مقدار ۲۹ درصد استخلاف شده از کارایی خوبی به عنوان کاهش دهنده دمای ریزش روغنهای روان کننده برخوردار است و در صورت اضافه شدن ۱ درصد از آن به روغنهای پایه، می تواند دمای ریزش روغنهای پایه ۴۰ را تا دمای ۱۹°C - و پایه ۱۰ را به دمای مقدار ۲۷°C - کاهش دهد.

قدردانی

نمونه موم پلی اتیلنی از واحد پلی اتیلن پتروشیمی اراک دریافت شده و آزمایشهای تعیین دمای ریزش روغنها در پژوهشگاه وزارت نفت انجام گرفته است که بدین وسیله از همکاری ایشان تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- 1 Gavlin G., Swire E. and Jones S.; *Ind. Eng. Chem.*; **45**, 2327-35, 1953.
- 2 Mortier R. and Orszulik S.; *Chemistry and Technology of Lubricants*; VCH, USA, 1994.
- 3 Zuidema H.; *The Performance of Lubricating Oils*; 2nd ed., ACS, USA, 1978.
- 4 Seymour R.; *Polymer for Engineering Application*; ASM International; USA, 11, 1990.
- 5 Defieuw G., Groeninckx G. and Reynaers H.; *Polymer*; **30**, 595, 1989.
- 6 Vorenkamp F. J. and Ghalla G.; *Polymer*; **24**, 86, 1988.
- 7 Fettes E. M.; *Crystalline Polymers*; II, Wiley Interscience, USA, 1965.
- 8 Smook M. A., Remington W. and Strain D.; *Polythene*; Wiley Interscience, USA, 1960.
- 9 Brydson J.; *Plastic Materials*; 5th ed., Butterworth, 229-30, 1989.
- 10 Elman B. and Moberg; *J. Organomet. Chem.*; **294**, 117, 1985.
- 11 Schmerling L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **97**, 6134, 1975.



شکل ۳ - منحنی توزیع وزن مولکولی نمونه موم پلی اتیلنی (پتروشیمی اراک) در برابر درصد فراوانی.

جدول ۲ فهرست شده است. این آزمایشها مطابق روش ASTM D ۹۷ و روی روغنهای پایه ۱۰ و پایه ۴۰ انجام گرفته است. در این آزمایشها از پارافلوی - ۱۴۹ به عنوان استاندارد، که به صورت ماده وارداتی در روغنهای پایه به مصرف می رسد، برای مقایسه استفاده شده است. همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، نمونه ۲/۲ از کارایی بیشتری به عنوان کاهش دهنده دمای ریزش روغنها برخوردار است. میزان کلر استخلاف شده در نمونه های ۱/۱ و ۱/۲ (مواد اولیه برای تهیه نمونه های ۲/۱ و ۲/۲)، برتیب ۲۹% و ۱۷% است. تعداد حلقه های نفتالینی بیشتری که در پلیمر نمونه ۲/۲ موجود است، مانع بیشتری برای تشکیل بلورهای موم در روغن بوجود می آورد و در نتیجه اضافه شدن ۱% از این نمونه به روغن پایه ۱۰ می تواند دمای ریزش آن را تا ۲۷°C - پایین آورد که در مقایسه با پارافلوی - ۱۴۹، از کارایی تقریباً مشابهی برخوردار است. روغن پایه ۴۰ دارای غلظت بیشتری در مقایسه با پایه ۱۰ است و لذا انتظار هم می رود که نمونه های سنتر شده در روغنهایی که روانترند از کارایی بیشتری برخوردار باشند.

نتیجه گیری

برای کاهش دمای ریزش روغنهای روان کننده ای که در دماهای پایین بلوری می شوند و کارایی خود را از دست می دهند، استفاده از موادی به نام کاهش دهنده دمای ریزش روغنها ضرورت پیدا می کند. موم