

بسم الله الرحمن الرحيم



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران مرکزی

دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)

گرایش شیمی آلی

عنوان :

سنتز ZDDP به عنوان ماده افزودنی آنتی اکسیدان و ضدسایش در  
روانکارها و بررسی عوامل مؤثر بر آن

استاد راهنما :

سرکار خانم دکتر مرجانه صمدی زاده

پژوهشگر:

شیرین علیزاده

تابستان ۹۳

# تقدیم

تقدیم به پدرم که در تمامی لحظات زندگی ام یار و یاورم بوده و در دوران کارشناسی ارشد با تمامی مشکلات پشت و یاورم بود .

و تقدیم به مادر خوبم که در این دوره مهربانی اش را گوارای وجودم کرد تا بتوانم این راه را  
پیمایم

# تشکر و قدر دانی

سپاس و ستایش ام را به پیشگاه خداوندی هدیه می نمایم که قدرت اندیشه را در سایه مهر و محبت خویش به من عطا فرمود. خدایی که مرا در تمامی لحظات زندگی یاری رساند و فرصتی بخشید تا بتوانم از نعمت دانایی بهره مند شوم. پروردگاری که در این راه انسان های فرهیخته ای را همراهم ساخت تا از دانش و محبت شان، بهره مند شوم. از این رو مراتب تشکر و سپاس خویش را از استاد گرام سرکار خانم دکتر مرجانه صمدی زاده به محضر ارجمندشان تقدیم می دارم. در همین جا از کسانی که در تهیه و تنظیم پروژه با من همکاری کردند به خصوص جناب آقای مهندس کشاورزی (مدیر واحد کنترل کیفیت نفت پارس) - جناب آقای مهندس گودرزی (کارشناس کنترل کیفیت نفت پارس) و تمامی دوستانی که من را یاری نمودند کمال تقدیر و تشکر را می نمایم.



## به نام خدا منشور اخلاق پژوهش

بیاباری از خداوند سبحان و اعتماد بر این که عالم محضر خداست و همواره ناظر بر اعمال انسان و به منظور پاس داشت مقام بلند دانش و پژوهش و نظریه‌ایست جایگاه دانشگاه در اتمای فرهنگ و تمدن بشری، مادیان و انجمن و اعصاب بهیات علمی و اندیشه‌های آزاد اسلامی متعهد می‌گردیم اصول زیر را در انجام فعالیت‌های پژوهشی مد نظر قرار داده و از آن تخطی نکنیم:

- ۱- اصل برانست: التزام بر برانست جویی از حرکات رفتار غیر حرادی و اعلام موضع نسبت به کسانی که حوزه علم و پژوهش را به سائبه‌های غیر علمی می‌آلایند.
- ۲- اصل رعایت انصاف و امانت: تعهد به اجتناب از حرکات جانب داری غیر علمی و حفاظت از اموال، تجهیزات و منابع در اختیار.
- ۳- اصل ترویج: تعهد به رواج دانش و اسامه نتایج تحقیقات و انتقال آن به همکاران علمی و دانشجویان به غیر از مواردی که منع قانونی دارد.
- ۴- اصل احترام: تعهد به رعایت حریم ها و حرمت ها و انجام تحقیقات و رعایت جانب تعد و خود داری از حرکات حرمت شکنی.
- ۵- اصل رعایت حقوق: التزام به رعایت کامل حقوق پژوهشگران و پژوهشگران (انسان، حیوان و نبات) و سایر صاحبان حق.
- ۶- اصل راز داری: تعهد به صیانت از اسرار و اطلاعات محرمانه افراد، سازمان ها و کشورهای دیگر و نهاد های مرتبط با تحقیق.
- ۷- اصل حقیقت جویی: تلاش در راستای پی جویی حقیقت و وفاداری به آن و دوری از حرکات پنهان سازی حقیقت.
- ۸- اصل مالکیت مادی و معنوی: تعهد به رعایت کامل حقوق مادی و معنوی دانشگاه و کلیه همکاران پژوهش.
- ۹- اصل منافع ملی: تعهد به رعایت مصالح ملی و در نظر داشتن پیشبرد و توسعه کشور و کلیه مراحل پژوهش.

اینجانب شیرین علیزاده دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد نا پیوسته به شماره دانشجویی ۹۱۰۸۵۰۸۴۴ در رشته شیمی آلی که در تاریخ ۹۳/۶/۲۹ از پایان نامه خود تحت عنوان : سنتز ZDDP به عنوان ماده افزودنی آنتی اکسیدان وضد سایش در روانکارها و بررسی عوامل مؤثر بر آن با کسب نمره ۱۸/۵ و درجه عالی دفاع نموده ام بدینوسیله متعهد می شوم :

۱- این پایان نامه حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران ( اعم از پایان نامه ، کتاب ، مقاله و ... ) استفاده نموده ام ، مطابق ضوابط و رویه های موجود ، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در فهرست ذکر و درج کرده ام .

۲- این پایان نامه قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی ( هم سطح ، پایین تر یا بالاتر ) در سایر دانشگاهها و موسسات آموزش عالی ارائه نشده است .

۳- چنانچه بعد از فراغت از تحصیل ، قصد استفاده و هرگونه بهره برداری اعم از چاپ کتاب ، ثبت اختراع و ... از این پایان نامه داشته باشم ، از حوزه معاونت پژوهشی واحد مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم .

۴- چنانچه در هر مقطع زمانی خلاف موارد فوق ثابت شود ، عواقب ناشی از آن را بپذیرم و واحد دانشگاهی مجاز است با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات رفتار نموده و در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام هیچگونه ادعایی نخواهم داشت .

نام و نام خانوادگی : شیرین علیزاده

تاریخ و امضاء :

درتاریخ: ۹۳/۶/۲۹

دانشجوی کارشناسی ارشد خانم شیرین علیزاده از پایان نامه خود دفاع نموده و با

نمره ۱۸/۵ بحروف هجده ونیم با درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت.

امضاء استاد راهنما

دانشده : علوم پایه

\*\*\*\*\*

( این چکیده به منظور چاپ در پژوهش نامه دانشگاه تهیه شده است )

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| نام واحد دانشگاهی : تهران مرکزی                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | کد                                     |
| واحد: ۱۰۱                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | کد شناسایی پایان نامه : ۱۰۱۳۰۳۰۸۹۲۲۰۰۵ |
| عنوان پایان نامه : سنتز ZDDP به عنوان ماده افزودنی آنتی اکسیدان و ضدسایش در روانکارها و بررسی عوامل مؤثر بر آن                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                        |
| نام و نام خانوادگی دانشجو : شیرین علیزاده                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | تاریخ شروع پایان نامه : ۹۲/۱۱/۱        |
| شماره دانشجویی : ۹۱۰۸۵۰۸۴۴                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | تاریخ اتمام پایان نامه : ۹۳/۶/۲۹       |
| رشته تحصیلی : شیمی آلی                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                        |
| استاد / استادان راهنما : دکتر مرجانه صمدی زاده                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                        |
| استاد / استادان مشاور:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                        |
| چکیده پایان نامه (شامل خلاصه، اهداف، روش های اجرا و نتایج به دست آمده) :                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                        |
| <p>باتوجه به پیشرفت علم روانکاری و گستره وسیعی از مواد افزودنی در روانکارها پرداختن به تمام آنها کار مشکلی است. در این پایان نامه یک نوع ماده افزودنی ضد سایش و آنتی اکسیدان ، به نام دی آلکیل دی تیو فسفات روی را مورد بررسی قرار دادیم . سنتز دی آلکیل دی تیو فسفات روی (ZDDP) از دو مرحله تشکیل شده است . در مرحله اول الکل با پنتا سولفید فسفر واکنش داده و دی آلکیل دی تیوفسفریک اسید تولید می کند . در مرحله دوم اسید به دست آمده با اکسید روی ، خنثی شده و محصول نهایی به دست می آید . در این تحقیق ۶ نوع محصول با انواع الکل ها ، شامل ایزو بوتانول ، ایزو آمیل الکل ، هگزانول و ایزو اکتانول سنتز گردیده است . برای شناسایی ماده های سنتز شده از روش طیف سنجی مادون قرمز ( IR ) استفاده می گردد و همچنین ماده مورد نظر را با روغن پایه های SN 150 و SN500 مخلوط کرده و تست RBOT برای اکسیداسیون و FOUR BALL برای سایش را برای آن انجام دادیم و تست های کیفی آن را مطابق با استاندارد مورد نظر اندازه گیری می کنیم . درنتیجه RUN6 سنتز شده آنتی اکسیدان وضد سایش بهتری از نمونه خارجی است.</p> |                                        |

☐ نظر استاداراهنما برای چاپ در پژوهش نامه دانشگاه مناسب است

☐ مناسب نیست

تاریخ و امضا :

## فهرست مطالب

| عنوان                                          | صفحه |
|------------------------------------------------|------|
| <b>فصل اول : مقدمه</b>                         |      |
| ۱-۱- مقدمه                                     | ۲    |
| ۲-۱- روانکاری                                  | ۲    |
| ۳-۱- انواع روانکاری                            | ۲    |
| ۱-۳-۱- روانکاری با لایه ضخیم                   | ۲    |
| ۱-۲-۳- روانکاری با لایه نازک                   | ۳    |
| ۱-۳-۳- روانکاری مرزی                           | ۳    |
| ۱-۳-۴- روانکاری خشک                            | ۳    |
| ۱-۳-۵- روانکاری غلطان                          | ۳    |
| ۱-۴-۱- روان کننده ها                           | ۴    |
| ۱-۴-۱-۱- روان کننده گازی                       | ۴    |
| ۱-۴-۲- روان کننده مایع                         | ۴    |
| ۱-۴-۳- روان کننده های نیمه جامد                | ۴    |
| ۱-۴-۴- روان کننده های جامد                     | ۴    |
| ۱-۵- مهمترین وظایف یک روغن روانساز             | ۵    |
| ۱-۶- خصوصیات روغن روانکاری                     | ۵    |
| ۱-۷- انواع روانکارها                           | ۶    |
| ۱-۸- تعریف اولیه و آشنایی با ساختار روغن موتور | ۷    |
| ۱-۸-۱- روغن پایه                               | ۷    |

|             |                                                      |
|-------------|------------------------------------------------------|
| ۱۰-۱-۸-۱    | دسته بندی روغن های پایه براساس خواص فیزیکی و شیمیایی |
| ۱۰-۱-۸-۲    | انواع روغن ها                                        |
| ۱۱-۱-۸-۳    | انواع روغن پایه های معدنی                            |
| ۱۲-۱-۸-۴    | روغن پایه های سنتزی                                  |
| ۱۹-۲-۸-۲    | مواد افزودنی روغن                                    |
| ۱۹-۱-۲-۸-۱  | پاک کننده ها و معلق کننده ها                         |
| ۱۹-۲-۲-۸-۲  | بهبود دهنده شاخص گرانیروی                            |
| ۲۰-۳-۲-۸-۱  | مواد ضد اکسیداسیون                                   |
| ۲۰-۴-۲-۸-۱  | مواد ضد سائیدگی                                      |
| ۲۰-۵-۲-۸-۱  | مواد ضد خوردگی و ضد زنگ زدگی                         |
| ۲۰-۶-۲-۸-۱  | مواد پائین آورنده نقطه ریزش                          |
| ۲۱-۷-۲-۸-۱  | مواد ضد کف                                           |
| ۲۱-۸-۲-۸-۱  | مواد افزودنی فشار بالا                               |
| ۲۱-۹-۱      | دسته بندی روغن ها در صنعت                            |
| ۲۱-۹-۱-۱    | ویسکوزیته روغن                                       |
| ۲۳-۱۰-۱-۱   | آنتی اکسیدانها                                       |
| ۲۳-۱۰-۱-۱-۱ | انواع آنتی اکسیدانها                                 |
| ۲۴-۱۰-۱-۱-۱ | ترکیبات سولفور                                       |
| ۲۵-۱۰-۱-۱-۲ | ترکیبات فسفر                                         |
| ۲۶-۱۰-۱-۱-۳ | ترکیبات سولفور و فسفر                                |
| ۲۶-۱۰-۱-۱-۴ | مشتقات آمین ها و فنل                                 |
| ۲۷-۱۰-۱-۱-۵ | انواع دیگر آنتی اکسیدانهای اولیه                     |
| ۲۸-۱۰-۱-۱-۶ | آنتی اکسیدان های مس                                  |
| ۲۸-۱۰-۲     | مکانیسم آنتی اکسیدانی روغن های روانکار               |

- ۳-۱۰-۱- کاتالیست های فلزی مؤثر در تخریب روغن
- ۴-۱۰-۱- تأثیر آنتی اکسیدان ها بر روی روانکارها
- ۵-۱۰-۱- تأثیر بازدارنده آنتی اکسیدان ها در اکسیداسیون روغن های روانکاری

## فصل دوم : تئوری

- ۱-۲- مقدمه
- ۲-۲- معرفی
- ۳-۲- سنتز و تولید
- ۴-۲- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی
- ۵-۲- معایب و فواید استفاده ZDDP در صنعت
- ۶-۲- پایداری گرمایی و آبکافت
- ۷-۲- بازدارندگی اکسیداسیونی ZDDP
- ۸-۲- تشکیل فیلم فشارپذیر و ضدسایش ZDDP
- ۹-۲- تعاریف مورد نیاز در روش های انجام شده
- ۱-۹-۲- اسیدیته
- ۲-۹-۲- طیف سنجی مادون قرمز (IR)

## فصل سوم : مواد و روش ها

- ۱-۳- مقدمه
- ۲-۳- دستگاه های مورد استفاده
- ۳-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده
- ۴-۳- سنتز ایزو بوتیل - ایزوآمیل دی تیو فسفات روی (ZDDP)
- ۵-۳- سنتز دی هگزیل دی تیوفسفات روی (ZDDP)
- ۶-۳- سنتز دی ایزو اکتیل دی تیو فسفات روی (ZDDP)
- ۷-۳- سنتز ایزو اکتیل - هگزیل دی تیو فسفات روی (ZDDP)
- ۸-۳- سنتز ایزوآمیل - هگزیل دی تیو فسفات روی (ZDDP)
- ۹-۳- سنتز ایزو اکتیل - ایزوبوتیل دی تیو فسفات روی (ZDDP)
- ۱۰-۳- تست های کیفی روغن
- ۱۱-۳- روش آزمون اندازه گیری ویسکوزیته در  $40^{\circ}C$
- ۱۲-۳- روش آزمون اندازه گیری خوردگی مس
- ۱۳-۳- روش آزمون اندازه گیری اسیدیته
- ۱۴-۳- روش آزمون اندازه گیری درصد روی

## فصل چهارم : تجزیه و تحلیل داده ها

|    |                                                                              |
|----|------------------------------------------------------------------------------|
| ۶۱ | ۱-۴- مقدمه                                                                   |
| ۶۱ | ۲-۴- بررسی طیف FT-IR ایزو بوتیل - ایزو آمیل دی تیو فسفات روی (RUN1)          |
| ۶۳ | ۳-۴- بررسی نمودار RBOT (اکسیداسیون ) ایزو بوتیل - ایزو آمیل دی تیو فسفات روی |
| ۶۴ | ۴-۴- بررسی طیف FT- IR دی هگزیل دی تیوفسفات روی ( RUN 2 )                     |
| ۶۵ | ۵-۴- بررسی نمودار RBOT ( اکسیداسیون ) دی هگزیل دی تیو فسفات روی              |
| ۶۶ | ۶-۴- بررسی طیف FT- IR دی ایزو اکتیل دی تیوفسفات روی (RUN 3)                  |
| ۶۷ | ۷-۴- بررسی نمودار RBOT (اکسیداسیون ) دی ایزو اکتیل دی تیو فسفات روی          |
| ۶۸ | ۸-۴- بررسی طیف FT-IR ایزواکتیل- هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN 4)                |
| ۶۹ | ۹-۴- بررسی نمودار RBOT ( اکسیداسیون ) ایزواکتیل - هگزیل دی تیوفسفات روی      |
| ۷۰ | ۱۰-۴- بررسی طیف FT-IR ایزوآمیل - هگزیل دی تیو فسفات روی ( RUN5 )             |
| ۷۱ | ۱۱-۴- بررسی نمودار RBOT ( اکسیداسیون ) ایزوآمیل- هگزیل دی تیو فسفات روی      |
| ۷۲ | ۱۲-۴- بررسی طیف FT-IR ایزواکتیل - ایزوبوتیل دی تیوفسفات روی ( RUN 6 )        |
| ۷۳ | ۱۳-۴- بررسی نمودار RBOT ( اکسیداسیون ) ایزواکتیل - ایزوبوتیل دی تیوفسفات روی |
| ۷۴ | ۱۴-۴- بررسی نمودار RBOT ( اکسیداسیون ) ROLL- XC306                           |
| ۷۵ | ۱۵-۴- جدول نتایج آزمایشات بر روی روغن پایه با ۱٪ ZDDP                        |

## فصل ۵ : نتیجه گیری و پیشنهادها

|    |                 |
|----|-----------------|
| ۷۸ | ۱-۵- نتیجه گیری |
| ۷۸ | ۲-۵- پیشنهاد ها |

## فهرست منابع و مآخذ

|    |               |
|----|---------------|
| ۸۲ | چکیده انگلیسی |
|----|---------------|

## فهرست جداول

|    |                                                                     |
|----|---------------------------------------------------------------------|
| ۹  | جدول ۱-۱- ترتیب رده بندی روغن پایه بر اساس انجمن نفت آمریکا         |
| ۱۳ | جدول ۱-۲- انواع روغن های سنتزی                                      |
| ۴۶ | جدول ۱-۲- ارتباط فعالیت ساختار ZDDP                                 |
| ۴۹ | جدول ۱-۳- مواد استفاده شده در سنتز و خصوصیات آن                     |
| ۷۵ | جدول ۱-۴- آزمایشات انجام شده مطابق با استانداردهای مرجع بر روی ZDDP |
| ۷۶ | جدول ۲-۴- مشخصات روغن پایه به کار رفته در آزمایشات                  |

## فهرست شکل ها(نمودارها)

### صفحه

### عنوان

|    |                                             |
|----|---------------------------------------------|
| ۶  | شکل ۱-۱- انواع روانکار ها بر اساس کاربرد    |
| ۱۴ | شکل ۲-۱- تولید هیدروکربن های سنتزی با اتیلن |
| ۱۵ | شکل ۱-۳- دی (۲-اتیل هگزیل) آدیپات           |

|    |                                                                             |
|----|-----------------------------------------------------------------------------|
| ۱۶ | شکل ۴-۱- دی اون دسیل (۲و۴- تری متیل) آدیپات                                 |
| ۲۵ | شکل ۵-۱- انواع آنتی اکسیدان یاتاقان سولفوری                                 |
| ۳۳ | شکل ۱-۲- حجم داده سایش برای روغن های تست شده                                |
| ۳۴ | شکل ۲-۲- ساختار ZDDP                                                        |
| ۳۵ | شکل ۲-۲- طیف IR به دست آمده از ZDDP                                         |
| ۳۵ | شکل ۳-۲- نمک بازی روی                                                       |
| ۳۸ | شکل ۴-۲- آنیون S,O- دی آلکیل دی تیو فسفات                                   |
| ۳۸ | شکل ۵-۲- S,S,O- تری آلکیل دی تیو فسفات تولید می شود                         |
| ۳۹ | شکل ۶-۲- مهاجرت دوگانه آلکیل از اکسیژن به سولفور                            |
| ۳۹ | شکل ۷-۲- آنیون S,S- دی آلکیل دی تیوفسفات                                    |
| ۵۷ | شکل ۱-۳- حمام ویسکوزیته و ویسکومتر                                          |
| ۵۸ | شکل ۳-۲- میزان خوردگی تیغه مسی بیان شده در استاندارد ASTM D130              |
| ۵۹ | شکل ۳-۳- دستگاه بورت اتوماتیک متروم                                         |
| ۶۱ | شکل ۱-۴                                                                     |
| ۶۲ | شکل ۲-۴- طیف FT-IR مربوط به ایزو بوتیل- ایزو آمیل دی تیوفسفات روی (RUN1)    |
| ۶۳ | شکل ۳-۴- نمودار RBOT مربوط به ایزو بوتیل - ایزو آمیل دی تیوفسفات روی (RUN1) |
| ۶۴ | شکل ۴-۴- طیف FT-IR مربوط به دی هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN2)                 |
| ۶۴ | شکل ۵-۴                                                                     |
| ۶۵ | شکل ۶-۴- نمودار RBOT مربوط به دی هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN2)               |
| ۶۶ | شکل ۷-۴- طیف FT-IR مربوط به دی ایزو اکتیل دی تیوفسفات روی (RUN3)            |
| ۶۶ | شکل ۸-۴                                                                     |
| ۶۷ | شکل ۹-۴- نمودار RBOT مربوط به دی ایزو اکتیل دی تیوفسفات روی (RUN3)          |
| ۶۸ | شکل ۱۰-۴- طیف FT-IR مربوط به ایزو اکتیل - هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN4)      |
| ۶۸ | شکل ۱۱-۴                                                                    |
| ۶۹ | شکل ۱۲-۴- نمودار RBOT مربوط به ایزو اکتیل - هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN4)    |
| ۷۰ | شکل ۱۳-۴- طیف FT-IR مربوط به ایزو آمیل- هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN5)        |
| ۷۰ | شکل ۱۴-۴                                                                    |
| ۷۱ | شکل ۱۵-۴- نمودار RBOT مربوط به ایزو آمیل - هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN5)     |
| ۷۲ | شکل ۱۶-۴- طیف FT-IR مربوط به ایزو اکتیل - ایزو بوتیل دی تیوفسفات روی (RUN6) |
| ۷۲ | شکل ۱۷-۴                                                                    |

شکل ۴-۱۸- نمودار RBOT مربوط به ایزو اکتیل - ایزو بوتیل دی تیوفسفات روی (RUN6)

شکل ۴-۱۹- نمودار RBOT مربوط به XC306-ROLL

# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱- مقدمه

فناوری روانکاری از زمان بسیار دور پیدایش آن، بیش از سه هزار سال پیش، تا کنون دستخوش مراحل تکامل زیادی بوده است. هرچه این فناوری تکامل بیشتری می یابد، تاثیر کیفیت روغن پایه ها بر کیفیت و کارایی روانکار نهایی بیشتر می شود. در این تحقیق به بیان انواع روغن پایه و خواص فیزیکی و شیمیایی آن می پردازیم.

## ۱-۲- روانکاری

علم تسهیل حرکت نسبی سطوح در تماس بایکدیگر را روانکاری تعریف کرده اند. روانکارها در قدیم تنها به یک منظور و آن هم کاهش اصطکاک و به حداقل رساندن سایش بین قطعات متحرک بکار می رفتند ولی آنچه که امروزه تحت عنوان روغن جهت روانکاری و یا کاربردهای مخصوص دیگر همچون دستگاه های هیدرولیک، سیستم های حرارتی، عایق الکتریکی و یا برش فلزات بکار می رود می باید دارای ویژگیهای عدیده ای باشد. با افزایش روز افزون کاربرد ماشینها، سطح انتظار از روانکارها نیز تغییر کرد و از سال ۱۹۴۰ که این تغییرات صورت گرفت، انتظارات مردم از روغن ها نیز افزایش یافت. زیرا اندازه یاتاقان ها و سرعتشان بیشتر شده و قطعات متحرک با خلاصی کمتری نسبت به قبل کار می کنند، در نتیجه روانکارها بهبود یافتند و در این حین فاکتورهای مانند مواد افزودنیهای روغن، قابلیت چند ویسکوزیته بودن و یا روغن های چهارفصل توسعه یافت.

## ۱-۳- انواع روانکاری

### ۱-۳-۱- روانکاری با لایه ضخیم

در این نوع روانکاری از تماس مستقیم سطوح که در حرکت نسبی هستند به وسیله لایه ضخیمی از روان کننده سیال روغن به طور کامل جلوگیری می شود. به این ترتیب ضخامت لایه روغن باید حداقل چندین برابر مجموعه ناصافی های سطوح متکی برهم بوده و فشار هیدرولیکی لایه روغن چنان باشد که در مجموع با نیروی وارده بر سطوح متکی بر یکدیگر برابری و مقابله نماید. روانکاری لایه ضخیم به دو دسته تقسیم می شود.

- روانکاری هیدرواستاتیک : در این روش تشکیل لایه روغن و ایجاد فشار هیدرولیک در لایه برای توازن بار وارده به یاتاقان به وسیله یک منبع فشار خارجی مثلاً پمپ انجام می گیرد .

- روانکاری هیدرودینامیک : که در آن تشکیل لایه ضخیم روغن و ایجاد فشار هیدرولیک در لایه برای توازن بار وارده بر یاتاقان به علت سرعت نسبی سطوح متکی بر هم و شکل هندسی مناسب آنها ایجاد می شود .

### ۱-۳-۲- روانکاری با لایه نازک

در روانکاری با لایه نازک اگرچه فیلم نازکی از روان کننده در بین سطوح متکی بر هم وجود دارد ولی به علت بار زیاد ، سرعت کم و یا شکل هندسی نامناسب ، جداسازی سطوح از یکدیگر به طور کامل انجام نمی شود . در این نوع روانکاری پستی و بلندیهای میکروسکوپی سطوح در یکدیگر تداخل کرده و از تشکیل جریان یکنواخت و خطی روان کننده جلوگیری می کند . به این ترتیب فقط قسمتی از بار وارده به وسیله فشار هیدرولیک و قسمتی به وسیله تماس نقطه ای سطوح با یکدیگر متوازن می شود .

### ۱-۳-۳- روانکاری مرزی

هنگامی اتفاق می افتد که به علت وجود فشار ، تمامی نیروی وارده به وسیله لایه ای بسیار نازک در حد ابعاد مولکولی از یک سطح به سطح دیگر منتقل می شود .

### ۱-۳-۴- روانکاری خشک

در این مورد اغلب ، روان کننده جامد بوده و تماس دو سطح با یکدیگر کامل است (در یاتاقانهای ژورنال ، کف گرد و کشویی) یا تماس خطی و یا تماس نقطه ای است .

### ۱-۳-۵- روانکاری غلطان

در این روانکاری عامل انتقال بار ، عنصر غلطان ( غلطک یا ساچمه ) مابین دو سطح یاتاقان می باشد . در این نوع روانکاری علاوه بر شرایط روانکاری لایه نازک و مرزی روانکاری هیدرودینامیک همراه با تغییر فرم سطوح در تماس نیز انجام می شود و روانکاری الاستوهیدرودینامیک را ایجاد می نماید.

### ۱-۴-۱- روان کننده ها

روان کننده های مورد مصرف در دنیای صنعتی امروز را از نظر حالت می توان در چهار رده روان کننده های گازی ، روان کننده های مایع ، روان کننده های نیمه جامد و بالاخره روان کننده های جامد دسته بندی نمود .

### ۱-۴-۱- روان کننده گازی

به خصوص هوا برای روانکاری در کاربردهایی که سرعت بسیار زیاد و بار کم و ثبات شعاعی محور گردان مورد نظر باشد یا شرایط غیر عادی درجه حرارت و یا وجود پرتوهای هسته ای ایجاب کند ، مورد استفاده قرار می گیرد . مثالهای عملی کاربرد گاز و هوا به عنوان روان کننده ، روانکاری اولتراسانتریفیوژها ، ماشینهای سنگ زنی دقیق با سرعت زیاد ، چرخ مته دندانپزشکی و گازگردانه های راکتورهای اتمی است .

#### ۱-۴-۲- روان کننده مایع

طیف وسیعی از سیالات از گازهای مایع تحت فشار تا انواع روغنهای سنتتیک را در بر می گیرد . کاربرد روان کننده های مایع در روانکاری به روش هیدرودینامیک با لایه ضخیم یا لایه نازک روان کننده است و به همین دلیل رایج ترین نوع روان کننده مورد استفاده می باشد . مهمترین و پرمصرف ترین روان کننده مایع ، روغن معدنی حاصل از پالایش نفت خام است . روان کننده های مایع شامل روغنهای طبیعی ، حیوانی و گیاهی که خود مصارف بخصوصی از نظر روانکاری دارند نیز می باشد .

#### ۱-۴-۳- روان کننده های نیمه جامد

شامل گریس و چربیهای جامد و موم در مواردی که آب بندی محل روانکاری برای استفاده از روان کننده مایع مشکل است و یا شرایط کار سبک و غیر مداوم و یا عدم دسترسی و یکبار روانکاری از نوع الاستوهیدرودینامیک حکم فرماست ، بکار می روند . گریس که پرمصرف ترین روان کننده نیمه جامد است خود متشکل از یک روغن نفتی یا سنتتیک و یک پر کننده یا سفت کننده است .

#### ۱-۴-۴- روان کننده های جامد

برای روانکاری در شرایط بخصوص کار مانند خلاء کامل یا بار و حرارت زیاد و در مواردیکه روانکاری حدی (روانکاری مرزی) وجود دارد به کار می روند . انواع روان کننده های جامد شامل گرافیت ، میکا ، تالک ، سولفیدمولیبدنیم ، اکسید سرب ، گل گوگرد و انواع پلاستیک است .

#### ۱-۵- مهمترین وظایف یک روغن روانساز

۱- روانکاری : به حداقل رساندن اصطکاک و ساییدگی قطعات در حین کار ، با تشکیل لایه روغن با ضخامت مناسب بین قطعات متحرک .

۲- انتقال حرارت : انتقال حرارت ایجاد شده از سطوح مورد نظر و خنک کردن قطعات متحرک

۳- ضربه گیری : یکی از ویژگی های مهم روغن ، گرفتن ضربات در حین انجام اعمال مکانیکی بر روی قطعات است ، بدین معنی که فیلم روغن از تأثیر ضربه های قطعات بریکدیگر جلوگیری می نماید.

۴- حفاظت از سطوح : روغنهای روان ساز باید بتوانند سطوح قطعات فلزی را در مقابل زنگ زدگی و خوردگی شیمیایی محافظت کنند .

۵- آب بندی : آب بندی قطعات از ویژگیهای مهم روغن است . برای مثال روغن موتور با تشکیل لایه ای از روغن بین رینگ پیستون و سیلندر در احتراق داخلی موتورها ، از فرار گازهای متراکم شده جلوگیری می نماید .

۶- معلق نگه داشتن و حمل ذرات : روغنهای روان ساز باید بتوانند ذرات ناشی از سائیدگی قطعات و مواد ناشی از تجزیه روغن و سوخت را به صورت معلق نگه دارند و با خود حمل کنند .

## ۱-۶- خصوصیات روغن روانکاری

۱- روغن اصطکاک و سایش را کاهش می دهد

خراشیدگی و سایش در اثر تماس سطح دو فلز متحرک بوجود می آید . این پدیده همچنین می تواند در اثر خوردگی اسیدی ، زنگ زدن و سائیده شدن توسط آلودگیهای موجود در روغن نیز حادث شود . برای جلوگیری از تماس فلز با فلز، روغن باید دارای ویسکوزیته و ضخامت کافی برای ایجاد یک فیلم یا بالشتک بین قطعات متحرک باشد و بتواند این وضعیت را در دماهای مختلف حفظ کند . هرچند که با گذشت زمان ، دما نیز بالا می رود ولی نباید ویسکوزیته از مقدار لازم بالاتر باشد زیرا در موقع استارت زدن و یا شروع حرکت نیز باعث بروز مشکل می شود .

۲- روغن قطعات متحرک را خنک نگه می دارد

وظیفه اصلی روغن موتور ، خنک کردن پیستون است و این امر توسط انتقال گرما از طریق فیلم روغن به دیواره سیلندر و در نهایت ، انتقال حرارت به سیستم خنک کننده انجام می شود . همچنین مقداری از گرما نیز از انتهای پیستون به میل لنگ انتقال می یابد . هدایت حرارتی دو روغن با ویسکوزیته یکسان معادل همدیگر است ولی روغن باید در برابر حرارت پایدار باقی بماند و هنگامی که با سطوح داغ تماس پیدا می کند تجزیه نشود .

۳- روغن سطوح را در مقابل خوردگی حفاظت می کند

برای انجام واکنشهای اکسیداسیون و خوردگی فلز در صورتی که اکسیژن و یا آب با سطح فلز تماس نداشته باشد امکان خوردگی وجود ندارد ، مگر اینکه ترکیبات خود روغن تشکیل یک محیط غیر خنثی را بدهند . پس روغن با حایل شدن بین بخارات آب موجود در سیستم و سطح فلز از خوردگی سطوح فلزی می کاهد .

۴- روغن به آب بندی سیلندر کمک می کند

در حین احتراق ، فشار درون سیلندر به بیش از  $1000 \text{ psi}$  (  $7000$  کیلو پاسکال ) می رسد . روغن به رینگ پیستونها کمک می کند تا با ایجاد یک فیلم روغن بین پیستون و دیواره های سیلندر ، در این فشار آب بندی سیلندر را ممکن کند .

۵- روغن قطعات را تمیز نگه می دارد

برخلاف عقیده عوام ، روغن باعث پاکیزه شدن اجزاء متحرک می شود . در صورتی که روغن بموقع تعویض نشود ، افزودنیهای روغن خواص خود را از دست داده و اکسیداسیون روغن پایه باعث تشکیل ترکیبات مضر

می شود . با فیلتر کردن مناسب ، عمر مفید روغن افزایش می یابد ، البته تعدادی از آلاینده های روغن قابلیت حل شدن در روغن را دارند و از درون فیلتر هم عبور می کنند . این آلاینده ها شامل ذرات سوخت ، اسیدهای خورنده و آب می باشند . روغن باید از تشکیل این مواد جلوگیری کند و در صورتی هم که تشکیل شده باشند ، باید آنها را به صورت معلق در درون خود بصورت سوسپانسیون در آورد تا در مجاری و لوله های روغن ته نشین نشوند [ ۱ ] .

## ۷-۱- انواع روانکارها

طرح شماتیک زیر تقسیم بندی انواع روانکارها بر حسب نوع کاربرد را نمایش می دهد .



شکل ۱-۱- انواع روانکارها بر اساس کاربرد

همانطور که مشاهده می کنید روانکارها را در یک نگاه کلی می توان به دو دسته بزرگ روانکارهای خودرو و روانکارهای صنعتی تقسیم کرد . روانکارهای صنعتی نیز به سه دسته عمده روغنهای صنعتی ، گریسها و روانکارهای ویژه دیگر مثل روانکارهای فلزکاری و ... تقسیم می شوند . در این تحقیق به بررسی روانکارهای خودرو مثل روغن موتور می پردازیم . [۲]

## ۸-۱- تعاریف اولیه و آشنایی با ساختار روغن موتور

### ۸-۱-۱- روغن پایه

روغن پایه که بخش عمده ی روغن موتور را تشکیل می دهد روانکاری قسمت های متحرک را انجام می دهد تا اصطکاک کاهش یابد . انواع روغنهای پایه که در تولید روغنهای مختلف استفاده می گردند عبارتند از :

گروه I: از روغن های معدنی<sup>۱</sup> مرسوم مشتق شده از پالایش جزئی نفت خام انتخاب می شوند . فرآیند حلال ، اولین بار در سال ۱۹۳۰ برای بهبود عمل روغن پایه استفاده می شد ، و هنوز امروزه برای تولید ماده اولیه روانکار گروه I استفاده می شود . در حالی که در برخی روغن های موتوری در بازار ماده اولیه گروه I را استفاده می کنند ، ولی آنها عموماً به صورت کاربردی کمتر استفاده می شوند [۳] . در این نوع روغن پایه میزان گوگرد بیشتر از ۳/۰ درصد بوده و هیدروکربن های اشباع شده آنها کمتر از ۹۰ درصد می باشد و

<sup>۱</sup> Mineral oil

شاخص گرانروی<sup>۲</sup> آنها بین ۸۰-۱۲۰ است. مواد آروماتیک از جمله ترکیبات دیگری است که در این نوع روغن پایه ها یافت می شود. به دلیل تاثیر منفی مواد آروماتیک در عملکرد روانکارها و کاهش شاخص گرانروی این ترکیبات عموماً بوسیله فرآیند تولید روغن پایه از برش نفتی (لوبکات) جدا می شود. در جهان بیش از ۱۲۰ واحد تولیدی سالانه حدود ۴۰ میلیون متر مکعب (حدود ۶۵ درصد کل تولید روغن های پایه) جهان را تولید می کنند [۴].

گروه II: با توسعه تکنولوژی پالایش هیدروژن زدایی و کراکینگ با هیدروژن، بالاترین تصفیه کنندگی، کمترین باز استوکس<sup>۳</sup> پارافینی، یا روغن ها مرسوم می شوند. در حالی که روغنهای پایه معدنی مرسوم با وسعت بزرگتری تصفیه می شوند، این فرآیند هیدروژنی روغنهای پایه هنوز نسبت به حضور ناخالصی های نامطلوب محدودیت عملکرد دارد. روغن پایه رایج گروه II در روغن های موتوری پایه معدنی به طور جاری در بازار قابل دست رس هستند و در خصوصیات روانکاری با نسبت خوبی دارند عمل می کنند [۳]. میزان درصد گوگرد موجود در روغن پایه گروه II کمتر از ۲/۰ درصد و مواد هیدروکربنی اشباع شده آنها بیشتر از ۹۰ درصد و شاخص گرانروی آنها در حدود ۸۰-۱۲۰ می باشد.

روغن پایه گروه II به واسطه نزدیک بودن مشخصات، به عنوان جایگزین روغن های پایه گروه I تلقی می شوند [۴].

گروه III: روغنهای پایه گروه III اگرچه سنتزی هستند در فرآیند واکنش با هیدروژن استفاده می شوند اما در خطر با دمای بالا یا زمان های بالا فرآیند هستند. این فرآیند با هیدروفرآوری شدید، با روغنهای غیر مرسوم، بهبود بخشی پایداری اکسیداسیون بالایی دارند و در دمای پایین عمل می کنند. اما هنوز محتوی برخی ناخالصیهای نامطلوب اند که نمی توان جدا کرد. این کیفیت بالای روغن های پایه گروه III اکنون به طور گسترده در شمال آمریکا قابل دست رس اند، زیرا آنها می توانند در برخی شرکت های سازنده روغنهای گروه II تولید شوند. با توجه به مشخصه هایی از جمله شاخص گرانروی بالاتر از ۱۲۰ و میزان فراریت پایین آنها، اصولاً در تولید روغن های موتوری بنزینی کاربرد وسیعی دارند.

گروه IV: انجمن نفت آمریکا روغنهای موتوری سنتزی ساخته شده با پلی آلفا اولفین را به عنوان طبقه خاصی از روغن پایه استوکس طبقه بندی می کنند. دوره (سنتزی) را به طور کلی برای ارجاع به گروه IV (پلی آلفا اولفین<sup>۴</sup>) و روغن پایه استوکس گروه V داده اند. با رشد بازار پلی آلفا اولفین، برخی تولیدات روغنهای پایه شروع به ساخت روغنهای معدنی گروه III کرده اند که معادل عملکرد با پلی آلفا اولفین تهیه شده هستند و به عنوان روغنهای سنتزی توزیع می شوند. در ۱۹۹۰، قانونی توسط اتحادیه ملی تجارت از دفتر دیوان عالی تجارت مشخصات روانکارهای سنتزی که شامل محصولاتی با عملکرد بالای ساخته شده با روغن پایه استوکس گروه III بودند را منتشر کرد.

گروه V: این روغنهای پایه ویژه، با کمی استثنا، ذخایر شیمیایی طرح شده ای هستند که در هیچ دسته های که قبلاً ذکر شده نمی افتند. انواع مثال های ذخایر گروه V، استرها، پلی گلیکول ها و سیلیکون ها

<sup>2</sup> Viscosity Index

<sup>3</sup> Stocks base

<sup>4</sup> PAO

روغن های پایه نفتیکی و GTL ها هستند . از خصوصیات بارز روغن های پایه این گروه ویسکوزیته پایین ، نقطه ریزش پایین و سیالیت مناسب در دماهای پایین است که در روغن های موتور و موجب صرفه جویی در مصرف سوخت و کاهش میزان انتشار آلاینده های وارد شده به محیط زیست می شود [ ۳ ، ۴ ] .

#### ۱-۸-۱- دسته بندی روغن پایه ها بر اساس خواص فیزیکی و شیمیایی

روغن پایه ها تفاوت زیادی با یکدیگر در اجزاء مولکولی و در نتیجه در خواص فیزیکی و شیمیایی (به عنوان مثال خواص گرانروی- دما) دارند . به همین دلیل در سال ۱۹۹۳ انجمن نفت آمریکا<sup>۵</sup> یک سیستم تقسیم بندی روغن طراحی و همه روغن پایه ها را بر اساس درصد وزنی ترکیبات سیر شده ، درصد وزنی گوگرد و شاخص گرانروی به ۵ گروه تقسیم کرده است که در جدول زیر آمده است . باید توجه داشت که روغن پایه فقط بر اساس خواص فیزیکی و شیمیایی دسته بندی می شود و نه بر اساس روش تولید این بدان معناست که روش تولید به تنهایی بیانگر سطح کیفیت روغن پایه نمی باشد . برای بهبود کیفیت روغن پایه باید درصد ترکیبات سیر نشده و گوگرد موجود در آن کاهش و شاخص گرانروی روغن را افزایش داد . برای دست یافتن به این هدف ، از فرآیندهای مختلف پالایش استفاده می شود . ولی امروزه انواع مختلف روغن های پایه در صنعت روانکاری استفاده می شوند که هر کدام روش های تولید خاص خود را دارند [۲]

بطور کلی دسته بندی روغن های پایه به شرح زیر است :

| جدول رده بندی روغن های پایه توسط API |                                             |                 |              |                   |
|--------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------|--------------|-------------------|
| گروه                                 | درصد وزنی ترکیبات سیر شده                   | درصد وزنی گوگرد | شاخص گرانروی | روش تولید         |
| I                                    | <۹۰                                         | >۰/۳            | ۱۲۰ - ۸۰     | تصفیه بوسیله حلال |
| II                                   | ≥۹۰                                         | ≤ ۰/۳           | ۱۲۰ - ۸۰     | هیدروفرآوری       |
| III                                  | ≥۹۰                                         | ≤ ۰/۳           | ≥۱۲۰         | هیدروفرآوری شدید  |
| IV                                   | پلی آلفاآلوفین ها (PAOs)                    |                 |              |                   |
| V                                    | همه روغن های پایه به غیر از گروه های ۱ تا ۴ |                 |              |                   |
|                                      |                                             |                 |              | روش های مختلف     |

#### جدول ۱-۱- ترتیب رده بندی روغن پایه بر اساس انجمن نفت آمریکا

<sup>۵</sup> API

از داده های جدول بالا به نظر می رسد که با حرکت از گروه I به III درصد پارافین ها بیشتر می شود . روغن پایه های گروه I با II متفاوت است و گروه III به طور قابل ملاحظه ای دارای ناخالصی کمتری می باشد (کمتر از ۳۰ ppm گوگرد و کمتر از ۱۰٪ ترکیبات سیرنشده) و روغن پایه های این گروه (گروه III) به حدی خالص هستند که تقریباً بی رنگ هستند . روغن های گروه III ، روغن های نامتداول یا روغن پایه های دارای شاخص گرانروی بسیار بالا<sup>۶</sup> نیز نامیده می شوند. گروه IV شامل پلی آلفاآولفین ها می شود که به صورت خالص و همچنین مخلوط با روغن های پایه معدنی ، برای شرایط روانکاری ، به کار برده می شوند . گروه V شامل دیگر روغن پایه هایی که همچنین در برگیرنده روغن پایه های نفتنیک ، روغنهای پارافینیک با شاخص گرانروی متوسط و مایعات سنتزی مانند استرها ، سیلیکون ها ، پلی گلیکول ها و روغنهای گیاهی می باشد [۲] .

#### ۱-۸-۲-انواع روغنها

در حال حاضر روغنهای موتوری بر اساس روغنهای پایه مورد استفاده در تولید آنها و افزودنی ها به ۳ نوع کلی تقسیم می شوند : الف : معدنی ب : سنتتیک ج : نیمه سنتتیک  
الف - معدنی :

روغنی است که بر پایه نفت خام ساخته می شود و همان روغنی است که سالها ست در خودروها بکار برده می شود . این روغنها به صورت عمده با روغنهای پایه گروه I تهیه می شوند . گاهی ممکن است فرایند ملایمی مانند هیدروژن زدایی برای بهبود کیفیت این روغنها انجام شود . با کیفیت ترین روغنهای معدنی از محصول هیدروکراکینگ یا هیدرو ایزومراسیون مواد اولیه پالایشگاهی تهیه می شوند که در گروه III روغنهای پایه ی انجمن نفت آمریکا جای دارند . شرکتهایی مانند چورون و شل فرایند کاتالیستی تبدیل مواد اولیه پالایشگاهی را تحت فشار و حضور هیدروژن به روغنهای معدنی با کیفیت توسعه دادند . در سال ۲۰۰۵ تولید مواد پایه گروه III به روش GTL یا گاز به مایع آغاز شد که محصول عملکردی کاملاً مشابه پلی آلفا اولفینها رو داشت . گروه III روغنهای پایه تنها در آمریکا جزء روغنهای سینتتیک حساب می شوند (به احتمال زیاد به خاطر کیفیت بالای تولید) .

ب - سنتتیک :

روغنهای سینتتیک روغنهایی هستند که به صورت مصنوعی ساخته شده اند . روغنهای ساخته شده بر پایه پلی آلفا اولفینها که گروه IV روغن پایه در انجمن نفت آمریکا را شامل می شوند و روغنهایی هستند که از ترکیبات شیمیایی یا پلیمراسیون هیدروکربنها اولفین ها تولید می شوند و نه با تصفیه نفت خام ، این نوع روغن ، اولین بار برای موتورهای جت بکار گرفته شد که بدلیل مزایایی که این نوع روغن نسبت به نوع معدنی داراست در سالیان اخیر مصرف آن در خودروها نیز فزونی یافته است . روغنهای سنتتیک که بر پایه پلی آلفا اولفین یا به اختصار PAO ساخته می شود و مقادیر کمی هم استر در خود دارد ، دارای کارایی و مقبولیت بیشتری است . روغنهای ساخته شده بر پایه استرهای سنتزی - دی استرها - پلی اول استرها-

<sup>6</sup> VHVI

نفتالن های آلکیل دارشده - بنزن های آلکیل دار شده که گروه V روغن پایه ی انجمن نفت آمریکا می باشند و جزء روغنهای سیننتیک غیر از PAO هستند .

ج - نیمه سنتتیک :

مخلوطی از روغنهای معدنی با حداکثر ۳۰٪ روغن سیننتیک است . این نوع روغن کیفیت روغنهای سنتتیک را ندارد اما در شرایط سخت ، نظیر دماهای بالا و یا بار زیاد عملکرد بهتری نسبت به نوع معدنی داراست و قیمت آن نیز کمی بیشتر از معدنی هاست . روغنهای پایه گروههای I و II و III همراه با افزودنیهای مختلف ، استرها و پلی آلفا اولفینهای گروه IV در ساخت روغنهای نیمه سیننتیک بکار می روند . گروه III روغن پایه گاهی سیننتیک نامیده می شوند ولی به واقع جزء با کیفیت ترین روغنهای پایه معدنی هستند [۴] .

### ۱-۸-۱-۳- انواع روغن پایه های معدنی

روغن پایه های معدنی که بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند ، شامل دو گروه روغن های پارافینیک و نفتنیک اند که از تصفیه نفت خام به دست می آیند .

الف : روغن های پایه پارافینیک

امروزه بسیاری از روانکارهای مورد استفاده در ماشین آلات در جهان از روغن های پارافینیک ساخته می شوند . این روغن ها ، هیدروکربن های اشباع شده ای هستند که از به هم پیوستن هیدروژن و کربن تشکیل شده اند . این روغن ها را هیدروکربن های نرمال (زنجیرهای راست زنجیر بلند) و هیدروکربن های ایزو (شاخه دار) تشکیل می دهند . ممکن است در ساختمان این روغن ها مقادیری روغن های نفتنیک نیز وجود داشته باشد . از آنجا که مولکول های پارافین می توانند تولید کریستال های واکس در دمای پایین بکنند ، در نتیجه روغن های پارافینیکی موتور را با یک فیلم واکس می پوشانند و در موتور تشکیل رسوب می دهند . از این رو بسیاری از مردم معتقدند که عبارت پارافینیک مترادف و هم معنی با واکس است . در صورتی که اینطور نیست و همانطور که گفته شد ، روغن پارافینیک مخلوطی از هیدروکربن های مختلف است و قسمت عمده واکس موجود در آنها توسط فرآیند واکس زدایی از روغن خارج می شود . در مقایسه با روغن های نفتنیک ، روغن های پارافینیک دارای خواص زیر هستند :

- مقاومت بالاتر در مقابل اکسیدشدن

- نقطه ریزش بالاتر

- شاخص گرانروی بالاتر

- فراریت کم و در نتیجه نقطه اشتعال بالاتر

- وزن مخصوص پایین

ب : روغن های پایه نفتنیک :

روغن های نفتنیک هیدروکربن های حلقوی سیرشده یک یا چند حلقه ای می باشند . هر حلقه می تواند دارای ۵ تا ۶ کربن باشد . این روغن ها در مقایسه با روغن های پارافینیک دارای خواص زیر هستند :

- مقاومت نه چندان خوب در مقابل اکسیدشدن

- نقطه ریزش پایین تر به دلیل نداشتن واکس

- شاخص گرانروی پایین تر

- فراریت بالاتر و در نتیجه نقطه اشتعال پایین تر

- چگالی نسبی بالاتر

- خاصیت حل کنندگی بهتر

روغنهای نفتیک به طور کلی برای محدوده دمایی کم و هنگامی که نقطه ریزش پایین مورد نیاز باشد ، مخصوصا در روغن های هیدرولیک ، روغن سردکننده ها ، روغن های فرآیند تولید لاستیک ، روغن های فلزکاری به خوبی در روانکارهای سیلندر برای موتورهای بزرگ و گریس ها قابل استفاده می باشند .

#### ۱-۸-۴- روغن پایه های سنتزی

روغن های سنتزی یا مصنوعی ، روغن هایی هستند که از طریق متصل کردن یک یا چند جزء آلی مشخص با وزن مولکولی کم ، در شرایط کنترل شده سنتز یا ساخته می شوند . این ترکیب شدن که در شرایط کنترل شده فیزیکی و شیمیایی انجام می شود ، باعث می شود روغن سنتزی حاصل ، خواص مشخصی داشته باشد که از پیش مورد نظر بوده است . یعنی روغن های سنتزی ، روغن های از پیش طراحی شده ای هستند که ساختار و ترکیب شیمیایی آنها طوری است که می توان روغن به دست آمده را روغن مطلوب نامید . ویژگی های روغن های نفتی وابسته به نوع نفت خام و عملیات پالایش است . روغن های نفتی اجزاء شیمیایی خود را چه مطلوب و چه نا مطلوب از نفت خامی که از آن توسط فرآیند پالایش بدست آمده اند ، به ارث می برند . نفت خام ، با توجه به موقعیت جغرافیایی و زمین شناختی محل استخراج نفت ، حاوی هزاران ترکیب شیمیایی نا مطلوب می باشد که فرآیند پالایش نمی تواند همه آنها را حذف کند . اسیدهای خورنده ، واکس ها ، فلزات سنگین ، آسفالتین ها ، نفتن ها و آروماتیک ها و به همان اندازه تعداد بیشمار از ترکیبات سولفور ، کلر و نیتروژنه در محصول نهایی باقی می ماند . ترکیبات یاد شده در مجموع دارای خصوصیات مناسب برای کاربرد روانکاری در اغلب استفاده ی موتوری و صنعتی نمی باشند . بنابراین برای روغن کاری در شرایط سخت و غیر متعارف که در آن روغن های نفتی دارای کارایی لازم نمی باشند ، از روغن های سنتزی استفاده می شود . روغنهای معدنی برخلاف مزایایی چون در دسترس بودن و قیمت نسبی پایین تر ، دارای معایبی چون اکسیدشدن ، و از دست دادن گرانروی در دماهای بالا، منفجرشدن در معرض عوامل اکسید کننده قوی و جامد شدن در دماهای پایین هستند . برای نمونه در موتورهای جت ، روان سازهای با فشار بخار کم و در صنایع غذایی و داروسازی روانکارهایی با سمیت پایین مورد نیاز هستند . این موضوع باعث گسترش روان سازهای سنتزی شده است که می توانند گستره دمایی و فشاری قابل توجهی را بدون تغییر در ساختار ، تحمل کنند و در عین حال خطر آتش سوزی را نیز کاهش دهند . از آنجایی که بعضی از روغن ها با ساختار شیمیایی بسیار شبیه ، دارای ویژگی های شیمیایی نا همگون هستند و همچنین بعضی ترکیب های متفاوت دارای خواص روغن کاری مانند هم هستند ، گروه بندی روغن پایه های سنتزی با در نظر داشتن همزمان ساختار شیمیایی و ویژگی های شیمیایی ، کاری مشکل است . با

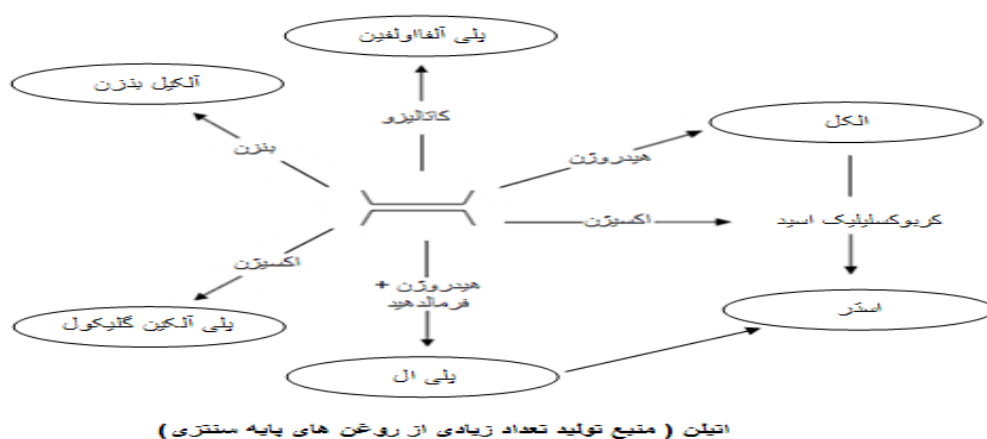
توجه به این ناهماهنگی ، در سال ۱۹۹۳، شابکین<sup>۷</sup> در کتابی که در مورد روان سازهای سنتزی نوشته است ، روغن پایه های سنتزی را به شرح زیر دسته بندی کرده است :

|                      |                             |                        |                                    |
|----------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------------------|
| آروماتیک های<br>آکیل | کلروتری فلوئورواتیلن        | آلیفاتیک های<br>حلقوی  | دی آکیل کربنات ها                  |
| استرها               | پرفلوئوروآکیل پلی<br>استرها | استرهای فسفات          | فسفازین ها                         |
| پلی آلفاآلوفین ها    | پلی بوتن ها                 | پلی آلکین گلیکول<br>ها | سیلاهییدروکربن ها و<br>سیلوکسان ها |

جدول ۱-۲- انواع روغن های سنتزی

#### ۱- هیدروکربن های سنتزی :

هیدروکربن های سنتزی ، به طور همزمان در ایالات متحده و آلمان توسعه داده شده اند ، در آلمان نیاز به روغن های با کارایی در دمای پایین و کمبود منابع نفتی باعث ایجاد انگیزه برای کار روی هیدروکربن های سنتزی بوده است . امروزه می دانیم که تمام هیدروکربن های سنتزی و سایر روانکارهایی که از لحاظ اقتصادی مهم هستند را می توان از اتیلن سنتز کرد (شکل ۱-۲). البته اتیلن خود یکی از مهمترین محصولات پتروشیمی است که به طور عمده با استفاده از روش مولکول شکنی با بخار آب تولید می شود .



شکل ۱-۲- تولید هیدروکربن های سنتزی با اتیلن

#### ۲- پلی آلفاآلوفین ها ( PAO's ) :

<sup>7</sup> Shubkin

نامگذاری این دسته از هیدروکربن های سنتزی به عنوان پلی آلفا اولفین ها به این علت است که این هیدروکربن ها معمولا از چندپارش آلفا-دکن<sup>۸</sup> و یا مخلوطی از چند آلفا اولفین با طول رشته حداقل ۶ و یا حداکثر ۱۲ اتم کربن تهیه می شوند. چندپارهای به دست آمده از آنها، همانند هیدروکربن های پارافینی شاخه دار و سیرشده هستند. پلی آلفا اولفین ها شماری از ویژگی های یک روانکار هیدروکربنی ایده آل را که می توان آنها را با در نظر گرفتن ساختار شیمیایی، پیش بینی کرد، برآورده می سازند. گرانیروی آلکان های راست زنجیر با افزایش طول زنجیر به شدت افزایش می یابد. این روند در مورد نقطه ریزش و شاخص گرانیروی نیز صادق می باشد. شاخه های جانبی بلند ویژگی تغییرات گرانیروی با دمای روانکار (V-T) را بهبود می بخشد. با توجه به این تغییرات، پلی آلفا اولفین ها دارای برتری هایی از جمله محدودیت گستره دمای جوش، دمای ریزش بسیار پایین، شاخص گرانیروی بیشتر از ۱۳۵ برای همه درجه های روغن با گرانیروی سینماتیکی بیشتر از ۲ سانتی استوک در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد، هستند. فراریت پلی آلفا اولفین ها در مقایسه با روغن های نفتی با ویسکوزیته یکسان کمتر می باشد و همچنین این روغن های پایه سنتزی دارای مقادیر بسیار کمی از ترکیبات سیرنشده و آروماتیک چند حلقه ای می باشند. میزان ناخالصی های سولفور و نیتروژن در این روغن ها بسیار ناچیز می باشد ولی اکسیداسیون آنها نسبت به روغن نفتی پایین تر است. پاسخ دهی و سازگاری پلی آلفا اولفین ها به آنتی اکسیدان ها و همیاری آنها به EP/AW ها، نسبت به فرآورده های نفتی بهتر است.

از طرف دیگر قطبیت کم این ترکیبات باعث حلالیت کمتر افزودنی های قطبی در این محصولات می شود. این مسئله می تواند مشکلاتی برای تورم و بادکردن آب بند ها و درزبندها ایجاد کند. امروزه پلی آلفا اولفین ها به طور وسیعی به عنوان روغن های اتومبیل مورد استفاده قرار می گیرند. این در حالی است که استفاده مرسوم آنها تا بیش از این در صنایع هوافضا و کاربردهای طولانی مدت بوده است. این روغن ها معمولا با یکی از استرهای آلی ترکیب شده و به عنوان روغن های پایه در روغن های یاتاقان، روغن های دنده، قابل استفاده در دماهای بالا و روانکارهای توربین های گاز کوچک مورد استفاده قرار می گیرند.

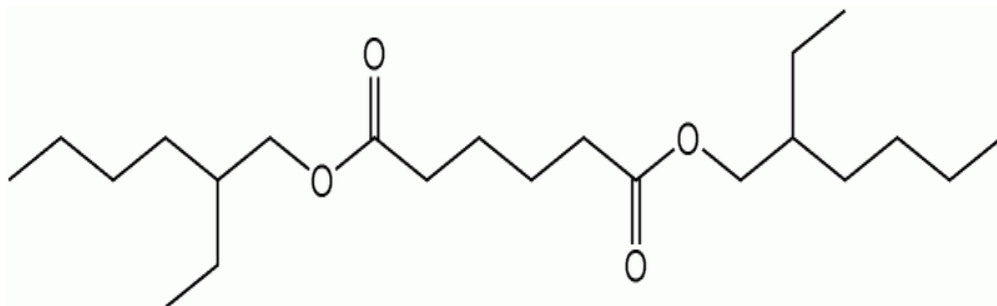
### ۳- استرهای اسیدهای کربوکسیلیک :

روغن های بر پایه استر برای استفاده در موتورهای جت در طول جنگ جهانی دوم ساخته شدند. از آنجا که گروه های کربوکسیلیک دارای ممان دو قطبی بزرگی هستند، باعث کاهش فراریت و افزایش نقطه اشتعال این روغن های روانکار می شوند. از طرفی به خاطر این که پیوند های گروه COO از پایداری حرارتی بیشتری نسبت به پیوند C-C برخوردار هستند، وجود این گروه ها در ساختار شیمیایی روغن باعث پایداری حرارتی آن می شود. قابلیت حل کنندگی، روان سازی و زیست تخریب پذیری مزایای دیگری هستند که وجود گروه های کربوکسیلیک باعث آن می شوند. معایبی که حضور این گروه در روغن باعث آن می شود عبارتند از: پائین آمدن پایداری آبکافتی و واکنش دادن با فلزها و آلیاژهای حاوی مس و سرب. استرهای دی کربوکسیلیک اسید، عبارتند از استرهایی که از واکنش کربوکسیلیک اسیدهای دو عامله و

<sup>8</sup> Oligomerization of  $\alpha$ -decene

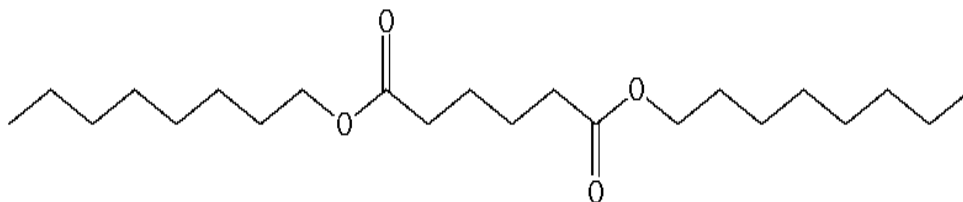
الکل ها بدست می آیند . این استرها را، دی استر نیز می نامند . دو نوع از این مولکول های استری برای استفاده در روانکارها بسیار مناسب هستند :

- استرهای حاصل از الکل های شاخه دار نوع اول با دی کربو کسلیک اسیدهای راست زنجیر (مانند شکل ۱-۳)



شکل ۱-۳- دی (۲-اتیل هگزیل) آدیپات

- استرهای حاصل از الکل های راست زنجیر نوع اول با دی کربو کسلیک اسیدهای راست زنجیر (مانند شکل ۱-۴)



شکل ۱-۴- دی اون دسیل (۲و۲و۴- تری متیل) آدیپات

دی استرهای راست زنجیر، دارای رفتار V-T بهتر و شاخص گرانروی بالاتری نسبت به روغن های معدنی هستند . با افزایش میزان شاخه دار شدن این ویژگی ها دچار افت می شوند ولی با این حال خواص آنها دردمای پائین بهبود می یابند . استرها با کمترین میزان شاخه ای شدن ، دارای مهمترین خواص هستند . بویژه استرهایی که در ساختار شیمیایی شان گروه های متیل در همسایگی گروه کربو کسلیک قرار می گیرند . استرهایی که در اطراف گروه های کربو کسلیک دارای ممانعت فضایی هستند (استرهای محافظت شده) از پایداری حرارتی و آبکافتی مناسبی برخوردار می باشند . با کمک کربو دی ایمیدها ، پایداری آبکافتی می تواند بیشتر هم بشود . در دماهای پائین گرانروی استرها از یک تابع زمانی پیروی می کند و مواد افزودنی می توانند تأثیر منفی بر روی گرانروی و نقطه ریزش داشته باشند . با بکارگیری متآکریلات ها به عنوان بهبود دهنده های شاخص گرانروی ، می توان به مقادیری بین ۱۷۰ تا ۱۸۰ برای

شاخص گرانروی دست پیدا کرد. همچنین بکارگیری استرهای پیچیده به عنوان بهبود دهنده های شاخص گرانروی باعث

می شود که با میزان کمتری از تخریب مولکولی ناشی از تنش برشی مواجه باشیم. گرچه ظرفیت تحمل بار استرها بطور عمومی دو برابر ظرفیت تحمل بار روغن های نفتی است، ولی مواد افزودنی معمولاً برای بهبود کارایی فشار پذیری به استرها افزوده می شوند. دی استرها بدون تأثیر منفی بر روی گرانروی در دمای پائین یا رفتار نیوتونی روغن موتورها، می توانند رفتار V-T این روغن ها را بهبود بخشند. این روغن ها برای موتورهای دیزل نیز مناسب می باشند. این استرها همچنین به عنوان افزودنی های روان کننده برای گریس ها و ارتفاع دهنده های سطح سازگاری پلی آلفا اولفین ها با کشپارها، اهمیت زیادی پیدا کرده اند. استرهای پلی اول، استرهای هستند که از واکنش اسیدهای کربوکسیلیک با الکل های چند عامله بدست می آیند.

از دهه ی ۱۹۳۰ نئوپنتیل گلیکول (۲و۲- دی متیل- ۱و۳- پروپان دی ال)، تری متیل- اولتان و- پروپان (۱و۱- تریس هیدروکسی متیل)- اتان و- پروپان) وپنتا اریتریترول (۲و۲- بیس (هیدروکسی متیل)- ۱،۳- پروپان دی ال) به عنوان پایه های الکلی این استرها شناخته می شده اند. در کنار پایداری حرارتی و پایداری در برابر اکسیداسیون، این استرها دارای خواص خوب V-T، روان سازی مناسب و خواص گرانروی فوق العاده در دمای پائین هستند. از دهه ی ۱۹۶۰ استرهای پلی اول به عنوان روانکارهای دمای بالا مورد توجه قرار گرفته اند. این روغن ها در موتورهای جت با سرعت بالا، به کار می روند.

#### ۴- فسفات استرها:

فسفات استرها از سال ۱۹۲۰ به صورت تجاری تولید شده اند و به عنوان افزودنی های روان کننده، نرم کننده و سیالات پایه سنتزی برای روغن های هیدرولیک و کمپرسور مورد استفاده قرار می گیرند. اولین مصرف این مواد در روانکاری به صورت افزودنی های ضد سایش بوده است. پیشرفت های بعدی در سیستم های کنترل هیدرولیک، بخصوص در جنگ جهانی دوم، فسفات استرها را به عنوان سیالات هیدرولیک با کمترین قابلیت اشتعال پذیری معرفی کرد. استرهای اسید ارتو فسفریک دارای فرمول عمومی  $OP(OR)_3$  هستند که در آن R یک گروه آلکیلی یا آریلی و یا مخلوطی از ترکیبات آریل و آلکیل می باشد. فسفات استرها بیشتر در مواردی به کار می روند که از غیر قابل اشتعال بودن آنها بیشترین استفاده صورت گیرد. چون در مقایسه با دیگر سیالات پایه این سیالات نسبتاً گران می باشند. تولید اولیه این استرها با استفاده از برش های بدست آمده از تقطیر باقیمانده قطران ذغال سنگ، انجام می شده است. فسفات استرها که از برش های قطران ذغال سنگ بدست می آیند را فسفات استرهای طبیعی و موارد دیگر این ترکیبات را که از مواد اولیه ای با خلوص بالا تهیه می شوند را فسفات استرهای سنتزی می گویند. تعداد زیادی از فسفات استرهای مدرن، سنتزی می باشند و از مواد مشتق شده از فراورده های پتروشیمی تهیه می شوند. خواص فیزیکی فسفات استرها با توجه به ترکیب درصد مخلوط و نوع استخلاف های آلی، وزن مولکولی و تقارن ساختاری آنها تغییر می کند. فسفات استرها گستره ای از مایعاتی با گرانروی کم و محلول در آب تا جامداتی

غیر محلول و دیرگداز را در بر می گیرند . کاربرد استرهای فسفات بیشتر به دلیل خواص اشتعال پذیری کم و روان کنندگی خوب آنها است . ولی این کاربردها با توجه به پایداری حرارتی ، پایداری آبکافت ، شاخص گرانروی و خواص دمای پایین آنها ، محدود می شوند . از نظر پایداری آبکافتی ، آریل استرها برتری دارند . افزایش طول زنجیر و درجه شاخه دار شدن گروه آلکیل ، پایداری آبکافتی را بطور چشمگیری بهبود می بخشد .

## ۵- پلی آلکیلن گلیکول ها

اولین پلی آلکیلن گلیکول های مناسب برای روانکاری در طول جنگ جهانی دوم تهیه شده اند . پلی آلکیلن گلیکول ها از واکنش اپوکسید ها (معمراً اتیلن و پروپیلن اسید) و ترکیباتی که دارای هیدروژن فعال هستند ( مثلاً الکل و آب ) در حضور یک کاتالیست قلیایی ( مانند سدیم یا پتاسیم هیدروکسید) بدست می آیند . پلی آلکیلن گلیکول ها دارای حداقل یک گروه هیدروکسیل در یک سر مولکولشان هستند . بنابراین می توان آنها را الکل به حساب آورد . تعداد گروه های هیدروکسیل را می توان با بکارگیری آب یا آغازگرهای چند عاملی افزایش داد . همانطور که می دانیم الکل ها (عامل های هیدروکسیل) در واکنش به اسیدها تولید استر و در واکنش با اولفین ها و اسیدهای معدنی قوی ، تولید اثر می کنند . از آنجا که پیوند کربن- اکسیژن از پیوند کربن- کربن قویتر است ، پلی آلکیلن گلیکول ها خواص حل کنندگی متفاوتی نسبت به هیدروکربن ها از خود نشان می دهند . با افزایش تعداد واحد ها ی اتیلن اکسید در ساختار پلی آلکیلن گلیکول ها ، امتزاج پذیری آنها با آب افزایش می یابد . انحلال پذیری این ترکیبات در آب به دلیل برقرار شدن پیوند هیدروژنی بین هیدروژن مولکول آب و جفت الکترون های غیر پیوندی اکسیژن در واحد اتیلن اکسید است . محلول هایی که از انحلال پلی آلکیلن گلیکول ها در آب بدست می آیند ، عملاً اشتعال ناپذیر هستند و همچنین این ترکیبات خاصیت نمک گیری دارند که بستگی به محتویات هیدروکسیلی آنها این ویژگی با افزایش وزن مولکولی و تعداد پیوند های اتری کاهش می یابد . از طرفی ترکیبات پلی آلکیلن گلیکول به طور کلی در هیدروکربن ها ی آروماتیک قابل حل هستند . نقطه ریزش پلی آلکیلن گلیکول های با وزن مولکولی کم که دارای ۵۰ درصد پروپیلن اکسید هستند ، می تواند تا  $65^{\circ}\text{C}$  - پایین برود . گروه های متیل جانبی عامل اصلی در جلوگیری از گسترش کریستالیزاسیون هستند . از طرف دیگر نوع خالص پلی اتیلن گلیکول های با وزن مولکولی بالا، جامداتی مومی شکل با نقطه ریزش نزدیک  $4^{\circ}\text{C}$  + هستند . محدوده گرانروی سینماتیک پلی آلکیلن گلیکول ها در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  از ۸ تا ۱۰۰۰۰۰ سانتی استوک است . نمودار رفتار V-T روغن های پلی آلکیلن گلیکول ، نشان می دهد که گرانروی این ترکیبات چه در دماهای پایین و چه در دماهای بالا دارای مقادیر زیادی است . مقدار شاخص گرانروی (VI) پلی آلکیلن گلیکول ها حول و حوش ۲۰۰ می باشد . البته پلی اتیلن گلیکول های با جرم مولکولی زیاد می توانند شاخص های گرانروی حداکثر تا ۴۰۰ نیز داشته باشد . افزودنی های ضد زنگ و فشارپذیر (EP) برای استفاده در پلی آلکیلن گلیکول ها

باید دارای مقاومت قابل توجهی در برابر آب باشند. ماهیت قطبی پلی آلکیلن گلیکول ها، تمایل زیادی در این ترکیبات برای چسبیدن به سطح فلز ایجاد می کند. براین اساس لایه های نازک روانکار در فشارهای سطحی بالا نیز بدون تغییر باقی می ماند. این خاصیت در روانکارها و سیالات تراشکاری به کار می آید. این ترکیبات از آنجا که به راحتی توسط شستشو با آب پاک می شوند، انتخاب مناسبی برای استفاده در کاربردهایی است که نیاز به شستشو هست و روغن های دیگر محدودیت استفاده دارند. کم بودن مقدار سمیت پلی آلکیلن گلیکول ها، مزیتی است برای این ترکیبات که امکان استفاده از آنها در صنایع دارویی، غذایی، آرایشی و توتون و تنباکو را فراهم می سازد [۲].

#### ۱-۸-۲- مواد افزودنی روغن

به دلیل آنکه روغن پایه حاصل از پالایش نفت خام هنوز ویژگیهای لازم برای استفاده در موتور خودروهای مدرن و ماشین آلات صنعتی را به طور کامل دارا نیست، موادی به آن افزوده می شود تا در روغن مقاومت لازم برای شرایط سنگین کار، حرارت و فشار زیاد موتور ایجاد شود. مهمترین موادی که به منظور تأمین ویژگیهای مناسب به روغن پایه افزوده می شوند عبارتند از:

#### ۱-۸-۲-۱- پاک کننده ها و معلق کننده ها<sup>۹</sup>

در طی فرآیند احتراق، مقدار زیادی ذرات دوده و مواد ناشی از احتراق ناقص پدید می آید. این ذرات در روغن غیر محلول هستند و موجب تشکیل رسوب بر روی قطعات شده و حتی ممکن است باعث چسبندگی رینگ و پیستون شوند. مواد افزودنی پاک کننده و معلق کننده به اکثر روغنهای روان ساز برای از بین بردن رسوبات فوق اضافه می گردد. هرچه مقدار این افزودنی بیشتر باشد روغن از قدرت پاک کنندگی بیشتری برخوردار است و در عمل روغن سریعتر سیاه می شود و هرچه میزان این دو ماده افزودنی کمتر باشد رنگ روغن دیرتر سیاه می شود ولی احتمال ته نشین شدن رسوبات و آسیب رسیدن به موتور افزایش می یابد. بنابراین سیاه شدن سریع روغن در هنگام کار برخلاف تصور دلیل نامرغوب بودن آن نیست.

#### ۱-۸-۲-۲- بهبود دهنده شاخص گرانروی<sup>۱۰</sup>

مولکولهای مواد افزودنی بالا برنده شاخص گرانروی دارای پلیمرهای زنجیری دراز هستند و نسبت به مولکولهای روغن خیلی بزرگترند بطوری که در دمای پایین تقریباً بصورت کلوئیدی در روغن پراکنده می شوند و هرچه دمای روغن بالا رود با حل شدن، کاهش گرانروی روغن را جبران می کنند. این مواد بیشتر در روغنهای چند درجه ای (مالتی گرید) استفاده می شوند.

<sup>۹</sup> Dispersant & Detergent

<sup>۱۰</sup> VI-Improver

#### ۱-۸-۲-۳- مواد ضد اکسیداسیون<sup>۱۱</sup>

بعضی از ترکیبات موجود در روغن بر اثر حرارت زیاد موتور و تماس دائم با هوا و مجاورت با فلزات مختلف موتور ، در معرض اکسیداسیون مداوم قرار گرفته و به موادی از قبیل پراکسیدها و ترکیبات آلی دیگر تبدیل می شوند . برای جلوگیری از اکسید شدن روغن مواد افزودنی ضد اکسیداسیون به آن اضافه می شود .

#### ۱-۸-۲-۴- مواد ضد سائیدگی<sup>۱۲</sup>

در شرایط کار سخت ، اجزای موتور شامل سوپاپ ها ، بادامک ها ،... دچار سائیدگی می شوند . مواد ضد سائیدگی از چنین ضایعاتی جلوگیری می نمایند . استفاده از این مواد به منظور ایجاد لایه مقاومی از مواد شیمیایی مابین قطعات متحرک و ثابت می باشد تا از تماس مستقیم فلز با فلز و در نتیجه سائیدگی جلوگیری کند .

#### ۱-۸-۲-۵- مواد ضد خوردگی و ضد زنگ زدگی<sup>۱۳</sup>

بطور کلی روغنهای معدنی قابلیت محافظت و جلوگیری از خوردگی و زنگ زدگی را دارند ، اما در هنگام عمل به علت وارد شدن آب به صورت قطره در داخل روغن ، زنگ زدگی و خوردگی رخ می دهد . برای جلوگیری از این پدیده ، به اکثر روغنها مواد افزودنی ضد خوردگی و ضد زنگ زدگی افزوده می شود . در ضمن مواد افزودنی قلیایی می توانند اسیدهای ناشی از عمل احتراق را ( در موتورهای احتراق داخلی) که موجب خوردگی و زنگ زدگی نیز هستند ، از بین ببرند .

#### ۱-۸-۲-۶- مواد پایین آورنده نقطه ریزش<sup>۱۴</sup>

این مواد به منظور پایین آوردن نقطه ریزش به روغن افزوده می شوند تا راه اندازی و روشن کردن موتور در هوای بسیار سرد امکان پذیر گردد . یعنی این مواد ذرات پارافین را در دمای پایین به صورت معلق در روغن نگه داشته و از بسته شدن روغن (جامد شدن ) جلوگیری می نمایند .

#### ۱-۸-۲-۷- مواد ضد کف<sup>۱۵</sup>

<sup>11</sup> Anti- Oxidant

<sup>12</sup> Anti- Wear

<sup>13</sup> Anti-Corrosion& Anti-Rust

<sup>14</sup> Pour Point Deperssants

هنگام کار دستگاه های صنعتی و موتور ، به علت سرعت زیاد قطعات و ایجاد تلاطم ، هوای وارد شده در روغن باعث تشکیل کف در آن می شود . برای جلوگیری از این پدیده و پیشگیری از آسیب دیدن قطعات ناشی از عدم روغن کاری مناسب ، مواد ضد کف به روغن افزوده می شود .

#### ۸-۲-۸ - مواد افزودنی فشار بالا

افزودن این مواد باعث می شود که در مواقعی که دو سطح فلزی در یک محدوده کاملاً مشخص از نظر دامنه با هم درگیرند و لازم است که یک روغن در فشار بالا بین دو سطح قرار بگیرد ، روغن عملکرد مطمئنی را از خود نشان دهد . این مواد باعث کاهش اصطکاک ، عدم سایش ، خراشیدگی و فرسایش نیز می شوند .

#### ۹-۱ - دسته بندی روغن هادر صنعت

در صنعت روانکاری به منظور شناخت و کاربرد صحیح روغن ها از دو گونه طبقه بندی استفاده می شود .  
الف) طبقه بندی روغن ها برحسب درجه گرانشی  
ب) طبقه بندی روغن ها برحسب سطوح کیفیت و استانداردهای مربوطه [۱] .

#### ۹-۱-۱ - ویسکوزیته روغن ها

ویسکوزیته یا گرانشی ، یک مشخصه فیزیکی سیال است ، که نشان دهنده ی مقاومت آنها در برابر جریان داشتن می باشد . به طور مثال آب دارای ویسکوزیته پایینتر و عسل دارای ویسکوزیته بالاتری است ، ویسکوزیته مایعات تابعی است از دماست . بدین معنی که با افزایش دما ویسکوزیته کم و با کاهش دما ویسکوزیته افزایش می یابد . روغن ها با ویسکوزیته های مختلف برای شرایط آب و هوایی مختلف تولید می شوند ، استفاده از روغن با ویسکوزیته بالا در زمستان ، روانکاری موتور را تا زمان گرم شدن به تاخیر انداخته و در این مدت روغن به تمامی قسمتهای موتور نخواهد رسید و حتی می تواند به تدریج به قطعات موتور آسیب برساند . همچنین استفاده از روغن با ویسکوزیته پایین در تابستان نیز باعث سایش قطعات موتور می گردد . به منظور اینکه روغن موتور ، روانکاری خوبی انجام دهد باید توانایی عمل و تشکیل فیلم بر روی قطعات موتور را تحت شرایط دمایی مختلف دارا باشد . روغن های موتوری از لحاظ گرید یا درجه ویسکوزیته به دو دسته تقسیم می شوند .

روغن مونو گرید : روغنی است که فقط توانایی کار کردن در یکی از دمای بالا یا پایین را دارد .  
روغن مالتی گرید : این روغن ها که به چهار فصل معروف می باشند ، توانایی کارکرد در دمای بالا و پایین را توامان داراست .

<sup>15</sup> Anti-Foam

وجود روغنهای چهار فصل<sup>۱۶</sup> یا همان چند ویسکوزیته ، نیاز به تغییر روغن ، به نسبت تغییر فصل یا شرایط آب و هوایی را تا حدودی بر طرف نموده است ، اما استفاده از تنها یک نوع روغن چهار فصل از نوع معدنی برای تمامی فصول نیز با توجه به دلایلی که در ادامه توضیح داده خواهد شد ، پیشنهاد نمی شود . انجمن مهندسين خودرو ( SAE ) برای راحتی کار ، میزان ویسکوزیته روغن را بوسیله یکسری اعداد ، طبقه بندی نموده . این طبقه بندی برای روغن موتور بین ۰ تا ۶۰ می باشد . روغن های تابستانی که در دماهای بالا از غلظت کافی برخوردار هستند ، اعداد ویسکوزیته ای در حد ۳۰ تا ۶۰ داشته ( هر چه هوا گرمتر باشد ، باید از روغن با عدد ویسکوزیته بالاتر استفاده شود ) و روغن موتور های زمستانی که در دماهای پایین براحتی جریان می یابند ، اعداد ویسکوزیته ای ما بین ۰ تا ۲۵ را دارا هستند ( هر چه هوا سردتر باشد ، باید از روغن با عدد ویسکوزیته پایین تر استفاده شود ) . برای تشخیص راحت تر بعد از عدد ویسکوزیته روغنهای زمستانی حرف W درج می گردد که مخفف Winter می باشد ، همچنین دلیل آنکه این طبقه بندی توسط ابداع شده ، همیشه قبل از درج عدد ویسکوزیته مخفف نام این انجمن ( SAE )<sup>۱۷</sup> نیز نوشته می شود . روغنهای مالتی گرید با افزودن پلیمر به روغن پایه تولید می شوند ، این پلیمرها به روغن اجازه می دهند تا در دماهای مختلف ویسکوزیته های مختلفی داشته باشد ، در هوای سرد پلیمرها زنجیره های کوتاهتری را دارند و باعث جریان یافتن راحت تر روغن می گردند و در گرما پلیمرها شروع به تشکیل زنجیره های بلند نموده و روغن غلیظ می گردد . این امر باعث می شود روغن در تمامی شرایط آب و هوایی از غلظت لازم برخوردار باشد ، که علاوه بر افزایش عمر موتور ، تا حدی باعث کاهش مصرف سوخت نیز خواهد شد . روغنهای منو گرید در حال از رده خارج شدن می باشند و تنها کاربرد این نوع روغن در مورد خودروهای سواری ، برای موتور خودروهای می باشد که دارای گرم کن<sup>۱۸</sup> روغن می باشند . در روغنهای چهار فصل کد SAE به صورت دو جزئی است ، که عدد اول که به همراه حرف W می باشد ، گرید ویسکوزیته آن روغن در دماهای پایین و عدد دوم گرید ویسکوزیته آن روغن در دماهای بالا است . آنچه که باید در استفاده از این نوع روغنهای معدنی بخصوص در مناطق سردسیر مد نظر قرار گیرد ، انتخاب روغن با کمترین فاصله بین دو گرید ویسکوزیته است ؛ بدین معنا که در زمستان با توجه به کمترین دمای منطقه سکونتتان و در تابستان با توجه به گرمترین دما ، روغن مطلوب را انتخاب نمایید و از استفاده از روغنهایی که از دماهای بسیار بالا تا دماهای بسیار پایین را پوشش می دهند ، بپرهیزید ، چرا که پلیمرهای موجود در این نوع روغن بسیار زیاد می باشند و این پلیمرها پس از مدتی شکسته شده و با رسوبات موجود در روغن ترکیب می شوند ، که این امر می تواند باعث چسبیدن رینگ و یا مشکلاتی از این قبیل شود [۴] .

## ۱-۱۰- آنتی اکسیدانها

<sup>16</sup> Multi Grade

<sup>17</sup> Society of Automotive Engineers

<sup>18</sup> Heater

پایداری یک روانکار در مقابل تنشهای حرارتی از اهمیت فراوانی برخوردار است. در غیر این صورت وجود اکسیژن و بعضی از مواد تسریع کننده اکسیداسیون می تواند موجب تخریب شیمیایی روانکار در کوتاه مدت گردد. اسیدهای حاصل از اکسیداسیون روانکار به نوبه خود موجب خوردگی شدید سطوح فلزی می شود. با اضافه نمودن آنتی اکسیدانها به روانکار ضمن جلوگیری از اکسیداسیون زودرس در روغن، بر عمر مفید روانکار در سیستم به نحو چشمگیری افزوده می شود. آنتی اکسیدانها مواد افزودنی هستند که باعث غیرفعال شدن سطوح فلزی، تجزیه پراکسیدها و جلوگیری از پیشرفت اکسیداسیون روغن می شوند. به عبارت دیگر به یکی از پراکسیدهای آلی موجود در روغن واکنش نشان داده و زنجیره واکنش ها را قطع می کنند. آنتی اکسیدانها معمولاً در روغن های موتوری، دنده، توربین، کمپرسور، هیدرولیک، فلزکاری و گریس مورد استفاده قرار می گیرند.

### ۱-۱۰-۱- انواع آنتی اکسیدانها

قبل از بررسی مکانیسم اکسیداسیون هیدروکربنها، تحقیقات دارند به سمت درک این می روند که روغنهای مختلف با مقاومت بیشتر اکسیداسیون از دیگر روغنهای تهیه شود. سرانجام تفاوت طبیعی اتفاق افتاده این بود که آنتی اکسیدان هایی شناخته شد که تنوع آن بستگی به منبع خام یا فن های پالایش دارد. برخی از این آنتی اکسیدانهای طبیعی که پیداشدند با گروه های عاملی شامل تحمل بار نیتروژنی یا سولفوری است. بنابراین تعجب ندارد که افزودنی های حتمی استفاده شده با بیان خصوصیات برای روغن، مثل تحمل بار شیمیایی سولفور، به پیداشدن پایداری اضافی آنتی اکسیدان ها می انجامد. کشف افزودنیهای سولفوردار شده پایداری اکسیداسیونی را فراهم می کند که توسط خصوصیات مشابه شناخته شده در فنل دنبال می شد. برخی آمینها و نمکهای فلزی اسیدهای محتوی سولفور یا فسفر بعدی به عنوان مقاوم اکسیداسیون بیان می شوند. یکی از بیشترین اهمیت ظاهری روغن های روانکاری این است که بیشترین پایداری اکسیداسیون را دارند. در معرض قرارگرفتن هیدروکربن ها با اکسیژن و گرما فرآیند اکسیداسیون را تسریع خواهد کرد. احتراق درون موتور مرکزواکنش شیمیایی عالی برای کاتالیز فرآیند اکسیداسیون است. همچنین، قسمت های فلزی موتور مثل مس و آهن، به عنوان کتالیستهای اکسیداسیون عمل می کنند. بنابراین روغن های موتور احتمالاً مستعد بیشتر اکسیداسیون از دیگر روانکار کاربردی است. هرچند، هر روغن روانکاری در معرض هوا و گرما سرانجام اکسید می شود.

طبقه بندی اصلی آنتی اکسیدانهای آلی و آلی فلزی محلول درروغن

۱- ترکیبات سولفور

۲- ترکیبات فسفر

۳- ترکیبات سولفور - فسفر

۴- ترکیبات آمین آروماتیک

۵- ترکیبات فنلی

۶- ترکیبات نمک قلیلی خاکی - آلی

۷- ترکیبات اورگانیک

۸- ترکیبات آلی مس

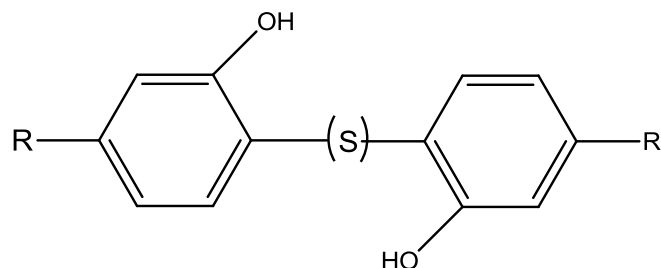
۹- ترکیبات آلی مولیبدن

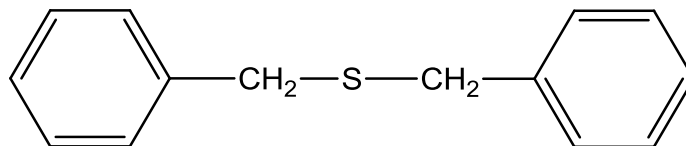
### ۱-۱۰-۱- ترکیبات سولفور

یکی از نزدیکترین رویدادهای توصیف شده گرما دادن روغن معدنی با سولفور ، تولید روغن غیراکسیدشده است . لذا ، اشکال اصلی این دست آورد خوردگی بالای روغن سولفوردارنده با مس است . ترکیبات آنتی اکسیدان و بازدارنده خوردگی توسط سولفوردارشدن روغن توسعه یافته است . مشابه آن ، ترپنها و پلی بوتن ها که با سولفور واکنش می دهند . پارافین با تهیه ترکیبات سولفور دارند توسعه میابند . انواع ساختارچندین ترکیبات سولفور در شکل نمایش داده شده . سولفیدهای آروماتیک و آلیفاتیک موجود ، دیگر طبقه افزودنی مورد استفاده به عنوان بازدارنده های اکسیداسیون و خوردگی هستند . آروماتیهای محتوی سولفور مانند دی بنزیل سولفید ، دی زایلیل دی سولفید ، یا دی ستیل سولفید هستند . بیشترین ترکیبات کمپلکس مشابه نوع آلکیل فنل سولفید اند . آلکیل فنل ها ، مثل مونو یا دی بوتیل ، آمیل ، یا اکتیل فنل دارند با مونو یا دی کلرید سولفور واکنش داده تشکیل مونو یا دی سولفید می دهند . سولفیدهای آروماتیک مثل بنزیل سولفید به سولفور با اتم های کربن درگروه های کنار آلکیل می چسبند ، در حالی که آلکیل فنل سولفید علاوه بر سولفور با اتم کربن در حلقه های آروماتیک می چسبند . دراصل ، ساختار نوع سولفید آلکیل فنل نشان

می دهد که خصوصیات آنتی اکسیدانی بالایی در بیشتر روانکارها دارد . گروه های هیدروکسیل در سولفیدهای آلکیل فنل ممکن است با فلزات واکنش دهد تا تشکیل فئات های فلزی محلول روغن را بدهد . این فئاتهای فلزی نقش پاک کننده و آنتی اکسیدان را بازی می کنند . عملکرد چندگانه افزودنی آنتی اکسیدان فشار پذیر توسط سولفوردارشدن نوربورنن ، ۵- وینیل نوربورنن دی سیکلو پنتادی ان ، یا دیمر متیل سیکلو پنتادی ان تهیه می شود .

ترکیبات هتروسیکل مثل دی سولفید n - آلکیل ۲- تiazولین در ترکیب با نمکهای روی دی آلکیل دی تیو فسفریک اسید (ZDDP) آنتی اکسیدان عالی آزمایشگاهی تست موتور را دارند تهیه می کنند . بتا تیو دی آلکانول مشتق شده از موقعیت های شامل اکسیژن و سولفور با آنتی اکسیدانی عالی در سیالات حمل و نقل خودرویی دارند یافت می شوند . دی هیدرو بنزوتیوفن ها نوظهور با تقطیر آریل تیول ها و ترکیبات کربونیل کم ارزش در یک مرحله تهیه می شوند ، بهره بالای این فرآیند افزودنیهای آنتی اکسیدان و ضدسایش مؤثر را ایجاد می کند .





شکل ۱-۵- انواع آنتی اکسیدان یاتاقان سولفوری

### ۱-۱۰-۲- ترکیبات فسفر

عملکرد خوب فسفر به عنوان بازدارنده آنتی اکسیدان در روغن ها زود در علم روانکاری شناخته شد . استفاده عنصر فسفر برای کاهش تشکیل لجن در روغن ها توصیف می شود . هرچند ، عنصر فسفر ، شبیه عنصر سولفور اثرات جانبی خوردگی با بیشتر فلزات غیر آهنی و آلیاژها را دارد ، بنابراین به ندرت در روغن ها به این شکل ترکیب می شود . تا اندازه ای ترکیبات آلی فسفر محلول روغن ترجیح داده می شود . آلکیل و آریل فسفیت ها ، مثل تری بوتیل فسفیت و تری فنیل فسفیت ، آنتی اکسیدان مؤثر در برخی روغن های پایه نفتی است و بیشترالگوها دارد در چنین موقعیت هایی رواج پیدا می کند . ترکیبات فسفری که طبیعی اتفاق افتاده اند مثل لسیتین به عنوان آنتی اکسیدان ها به کار می روند ، و بیشتر نوشته ها در این مواد یا به تنهایی یا در ترکیب با دیگر افزودنیها رواج میابند . لسیتین عموماً فسفاتید تولید شده به عنوان محصولات جانبی از فرآیند خام روغن های گیاهی است . نمک های آلومینیم ، کلسیم ، یا باریم آلکیل فسفریک اسیدها نوع دیگر ترکیب فسفر هستند که خصوصیات آنتی اکسیدانی را ارائه می دهند .

### ۱-۱۰-۳- ترکیبات سولفور - فسفر

بعد از گستره متنوعی از هردوترکیبات سولفور و فسفر که آنتی اکسیدان تهیه شده محافظ برای هیدروکربن ها شناخته شده بودند ، مرحله بعدی در توسعه آنتی اکسیدان های ترکیبات آلی محلول روغن شامل هردو سولفور و فسفر به کار گرفته می شود . در حقیقت آنتی اکسیدان های شامل هر دو سولفور و فسفر معمولاً بیشترین تأثیر و مؤثر در گستره متنوعی از روغن پایه استوکس آنهایی است که فقط محتوی فسفر یا سولفور اند ، و خیلی روغن های عمومی که دارند استفاده می شوند یک نوع یا نوع دیگری از این افزودنیهای نوع سولفور - فسفر را دارند . یک طبقه گسترده مورد استفاده از افزودنی سولفور - فسفر دی آلکیل دی تیوفسفات هاست .

### ۱-۱۰-۴- مشتقات آمین ها و فنل

یک دسته از افزودنیهای آنتی اکسیدان ، آمینهای آروماتیک هستند که به عنوان آنتی اکسیدانهای اولیه نام برده می شوند . آلکیل دی فنیل آمینها از این دسته افزودنیها است . گالیک اسید ، پیروگالول ، دی بوتیل رزورسینول ، هیدروکوئینون ، دی فنیل آمین ، فنیل آلفا نفتیل آمین ، و بتا نفتول مثال هایی از مشتقات آمین و فنل محلول در روغن هستند که در روغنهای توربین و روان کننده دنده استفاده می شوند . در روغن

های موتور این نوع ترکیبات تأثیر کمی را نشان می دهند. دیگر مشتقات آمین ها و فنل تترامتیل دی آمین دی فنیل متان و آلزارین با درجه کمی آنتی اکسیدانی برای روغنهای موتور استفاده می شوند. در بسیاری از فرمولاسیون های روغن، از مخلوطی از آنتی اکسیدانها که اثر تقویتی روی هم دارند استفاده می شود. همین امر باعث بالا رفتن سطح کارایی و طول عمر بیشتر روغن می شود. برای مثال مخلوط کمپلکس آمین را با محصول واکنش پنتا سولفید پلی بوتن فسفر محصول واکنش را گزارش می کنند دیگر مخلوط گزارش شده کمپلکس مشتقات فنل مثل آلزارین در ترکیب با آلکیل فنل سولفید و ماده افزودنی پاک کننده است [۵].

#### ۱-۱-۵- انواع دیگر آنتی اکسیدانهای اولیه

مسدود کردن منبع انرژی یک روش، اما فقط مؤثر برای روانکارها ی استفاده شده در تنش پایین و دمای مناسب است. هرچند، بیشتر ذرات برای کاربردهای روانکار هستند، تله اندازی ناخالصی های کاتالیزی و رادیکال های هیدروکربنی، رادیکال آلکیل پروکسی و هیدروپروکسیدها را تخریب می کند. این می تواند از طریق استفاده رادیکال تنظیم کننده، پراکسید تجزیه کننده، و فلزی که برای کاهش امکان وقوع واکنشهای الکتروشیمیایی در تانک سیستم به سوخته های هیدروکربنی افزوده می شود به دست آید.

۱- رادیکالهای تنظیم کننده<sup>۱۹</sup> رباینده

رادیکالهای تنظیم کننده به عنوان آنتی اکسیدانهای اولیه شناخته شده اند و یک اتم هیدروژن آزاد می کنند و خود نیز به صورت رادیکال در می آیند و آنگاه با رادیکالهای آلکیل یا پر اکسی واکنش می دهند و در نتیجه از واکنشهای رادیکال زنجیری جلوگیری می کنند. فنولیک غیر آزاد و آمینهای آروماتیک دو دسته از آنتی اکسیدانهای اولیه برای روغن هستند. انتقال هیدروژن از اتم اکسیژن یا نیتروژن به شکل های رادیکال کوئینون یا کوئینین ایمین اند که مکانیسم زنجیری رادیکال را حمایت نمی کنند [۶].

#### ۲- تجزیه کننده پراکسیدها

تجزیه کننده پراکسیدها به عنوان آنتی اکسیدانهای ثانویه شناخته شده اند. ترکیبات سولفور و یا فسفر آلکیل هیدروپروکسیدها را در زنجیر رادیکالی با الکل در حالی که اکسید می شوند در مسیر فداکارانه ای کاهش می دهند. فسفیت ها، ZDDP و تیواترها مثال هایی از طبقه شیمیایی مختلف آنتی اکسیدان های ثانویه هستند که باعث متلاشی شدن پر اکسید می شوند. بعضی از آنتی اکسیدانها ی نوع دوم نقش غیر فعال کردن یونهای غیر فلزی ناشی از بدنه موتور را به عهده دارند. روشهای غیر فعال کردن یونهای فلزی برای اینکه تبدیل به کاتالیست نشوند به دو طریق انجام می شود.

<sup>19</sup> SCAVENGER

۱- استفاده از لیگاندهای کمپلکس دهنده که با یونهای فلزی کمپلکس می دهد و باعث جلوگیری از نقش کاتالیزوری یونهای فلزی می شود .

۲- عوامل تشکیل یک فیلم به دو روش عمل می کند . ابتدا ، روی سطح فلز تشکیل و مانع ورود یونهای فلزی به روغن می شود . دوم ، آنها کمترین حمله خوردگی سطح فلز را توسط محدود کردن دسترسی شیمیایی گونه های خورنده با سطح فلز انجام می دهند [ ۶ ، ۷ ] .

#### ۱-۱-۶- آنتی اکسیدان های مس

یکی از متنوع ترین بازدارنده های سولفور توسعه یافته کمپلکس های گروه سولفور- مس را تشکیل می دهند که توسط سولفوردارشدن انواع اصلی ترکیبات آلی غیراشباع در حضور مس است . کمپلکس محلول در روغن ترکیبات شامل هم سولفور و مس تشکیل می شوند ، عمل آنها به عنوان بازدارندگی مؤثر در انواع اصلی روغن پایه استوکس است . چندین مقاله استفاده مس ، که معمولاً یک پیش برنده اکسیداسیون و کاتالیزور در برخی تستهای اکسیداسیون آزمایشگاهی است توصیف می کند . محتویات روان کننده ۵/۰ و ۱۰/۰ قسمت توسط وزن ZDDP دی هیدروکربونیل دی تیو فسفات و از ppm ۶۰ تا ۲۰۰ مس است [۵] . با تنوع کاربرد آنتی اکسیدان ها شامل آمین ها ، فنل ها ، ZDDP نوع دوم و نمکهای مس ، تنها مخلوط با نمک مس دارای نتایج قابل قبول در برابر تست اکسیداسیون خواهد شد با دیگر افزودنی ها ویسکوزیته به شدت افزایش می یابد . نتایج تست موتور نشان می دهد که زیر ppm ۶۰ مس افزایش در ویسکوزیته افزایش می یابد ، درحالی که بزرگتر از ppm ۲۰۰ مس قطعه ها و بالابرنده ها به شدت ساییده می شوند ، نمک مس جانشین مشتقات سوکسینیک انیدرید سرانجام محتوی یک گروه کربوکسیلیک آزاد شده ، وقتی درون موتور گذاشته می شود ، تستهای خوردگی ، زنگ زدگی ، اکسیداسیون موتور تأیید می شود [ ۸ ] .

#### ۱-۱-۲- مکانیسم آنتی اکسیدانی روغن های روانکار

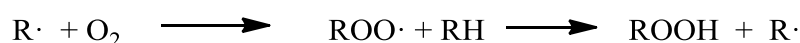
روانکار مایع خودرویی در هوا بسته به تعداد عواملی شامل گرما ، فشار شدید و حضور فلز ، اکسیداسیون را انجام می دهند . این نتیجه در تجزیه روغن پایه استوکس روانکار و ماده افزودنی می تواند به سختی ، محدود کننده حیات کارایی و تأثیر سیال شود . اکسیداسیون از طریق سه مرحله فرایند شناخته شده شامل ، آغازی ، انتشار ، پایانی اتفاق می افتد . در مرحله آغازی ، یکی از عوامل درونی باعث رادیکال آزاد (یا جفت نشدن الکترون) به تولید یکی از انواع آلی (R) که قسمتی از روان کننده است می انجامد . این فرآیند شامل شکسته شدن یک پیوند با اتم هیدروژن و نشان داده شده در معادله ۱-۱ می باشد .

معادله ۱-۱



رادیکال آزاد گونه ی واکنش پذیر بالا در صورتی می تواند با اکسیژن به شکل رادیکال پراکسید واکنش دهد که از طریق واکنش با بیشتر اجزای روانکار بتواند رادیکال های بیشتری تولید کند . این مرحله در معادله ۲-۱ نشان داده شده که به عنوان انتشار و منجر به تجزیه بیشتر روانکار می شود .

معادله ۲-۱



سرانجام دو گونه رادیکال ترکیب شده و به شکل ترکیب پایدار در می آید . این به عنوان مرحله پایانی مطرح می شود زیرا رادیکال های آزاد آن از سیستم حذف می شوند ، که در معادله ۳-۱ نشان داده شده [۹] .

معادله ۳-۱



### ۱-۱۰-۳- کاتالیستهای فلزی موثر در تخریب روغن

فلزات ساییده شده از بدنه موتور به عنوان یک کاتالیست در مرحله آغازین اکسیداسیون نقش بسزایی دارند و هیدرو پراکسیدها را در مرحله انتشار تجزیه می کنند . این کار توسط مکانیسم اکسایش - کاهش انجام می شود. اکسیداسیون با افزایش درجه حرارت افزایش می یابد . این واکنش در درجه حرارت بالای ۷۰ درجه سانتیگراد قابل توجه است و برای هر ۱۰ درجه بالاتر از ۷۰ درجه سانتیگراد ، اکسیداسیون دو برابر می شود . البته نباید فراموش کنیم که روغنهای در درجه حرارت پایین هم اکسید می شوند . در دمای پایین اکسیداسیون منجر به ایجاد پراکسید ، الکل ، آلدئید ، کتون و آب می شود ، در حالیکه در دمای بالا تولید لجن می کند و باعث افزایش ویسکوزیته روغن می شود.

### ۱-۱۰-۴- تأثیر آنتی اکسیدانها بر روی روانکارها

پارافین ها مقاومت بیشتر و آروماتیک ها مقاومت کمتری در برابر اکسیداسیون دارند . از طرفی بر اثر اکسیداسیون روانکارها ، آلدئیدها و ترکیبات اسیدی تولید می شود و وجود این ترکیبات در روغن ، موجب خوردگی ، افزایش ویسکوزیته ، ایجاد لاک ، رسوبات قیری و دیگر ترکیبات غیرقابل حل می شود . برخی از متخصصان روش های پالایشی هیدروکراکینگ و برخی روش های تولید روغن با حلال را در کاستن از پیامدهای نامطلوب اکسیداسیون روغن توصیه می کنند .

روش هیدروکراکینگ :

در روش های هیدروکراکینگ کلیه ترکیبات غیرمفید حذف شده و به علت نبود باندهای دوگانه ، اکسیداسیون کمتر اتفاق می افتد . در این روش گوگرد و نیتروژن موجود در روغن پایه نیز که حالت آنتی

اکسیدان طبیعی دارند حذف می شود و مقاومت آن کمتر می شود. بنابراین برای رفع مشکل، به این گونه روغن‌ها مواد آنتی اکسیدان اضافه می شود تا در برابر اکسیداسیون مقاوم تر شوند. به طور کلی در اغلب روغن‌های معدنی، اکسیداسیون، بر اثر یک رشته واکنش‌های زنجیره‌ای به وجود می آید که ناشی از وجود پراکسیدهای آلی است. در حال حاضر چند نوع آنتی اکسیدان در ساخت روغن‌های معدنی رایج است که عبارتند از: ترکیبات گوگرددار، ترکیبات فسفر دار، آمین‌های آروماتیک، ترکیبات فنلی، ترکیبات ZDDP و ترکیبات آلی فلزی مس دار [۶].

#### ۱-۱۰-۵- تأثیر بازدارنده آنتی اکسیدان‌ها در اکسیداسیون روغن‌های روانکاری

اکسیداسیون معمولاً و یسکوزیته روغن را افزایش می دهد و نتیجه در تشکیل ترکیبات زیر:

- رزین‌ها که شامل ترکیبات اکسیژن هستند، محلول در روغن اند و می توانند منجر به تشکیل لاک شوند.
- لاک‌ها، کمی رنگی اند، نسبتاً پلاستیک، و می توانند تشکیل رسوب بر قسمت‌های متنوع موتور دهند (ذرات بر روی دامنه پیستون)
- ترکیبات نامحلول آسفالتی، وقتی است که پسماند احتراق و متراکم شدن آب از لجن در روغن بپیوندند.

ترکیبات اسیدی و هیدروپروکسیدها، که ممکن است پیش برنده خوردگی باشد، همانند سکوه‌های اتصال آلیاژی سخت است. بنابراین، افزایش مواد افزودنی آنتی اکسیدان به روغن‌های روانکاری مانع تشکیل همه رزین‌ها، لاک‌ها و ترکیبات اسیدی می شود. تناسبی بین دو سرعت افزایش ویسکوزیته و اسیدیته در فرآیند اکسیداسیون وجود ندارد. سرعت افزایش ویسکوزیته در جهت تناسب با سرعت تجزیه پروکسیدهای آلی است. مطالعه مکانیسم مواد افزودنی آنتی اکسیدانی روغن‌های توربینی هواپیمایی آن نشان می دهد که این آنتی اکسیدان‌ها با ترکیبات رادیکال‌های اکسیژنی واکنش می دهند، با تشکیل مشتقات آنتی اکسیدان N-اکسید و بنابراین مقدار اسیدها، الکل‌ها، استرها در این واسطه‌ها کاهش می یابد. هرچند، هر روغن روان کننده در معرض با هوا و گرما عاقبت اکسید می شود. آنتی اکسیدان‌ها مواد افزودنی کلیدی هستند که محافظ روانکار از تجزیه اکسیداسیونی هستند، اجازه ملاقات سیال با ابزارات آسیب پذیر برای استفاده در موتور‌ها و کاربردهای صنعتی را می دهند [۷].

# فصل دوم

## تئوری

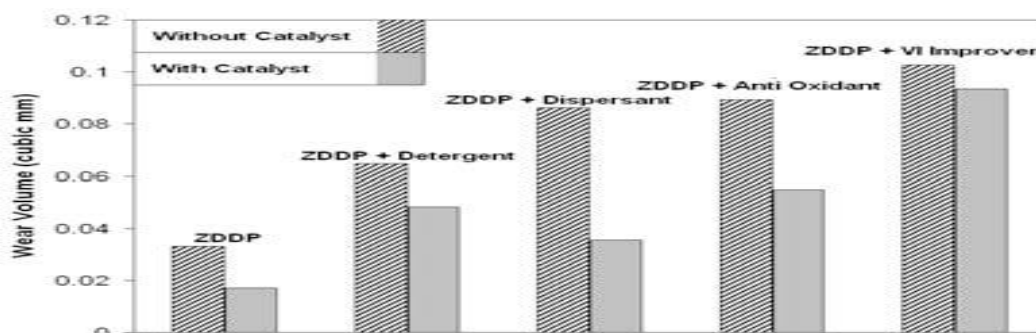
## ۲-۱- مقدمه

دی الکیل دی تیو فسفات روی ( ZDDP ) به طور گسترده به عنوان یکی از مواد افزودنی ضد سایش مهم شناخته شده در ۵۰ سال گذشته می باشد ، با گستردگی استفاده در بسیاری از کاربردهای روانکاری است . ZDDP ، خصوصیات آنتی اکسیدانی عالی و تشکیل فیلم خوبی دارد ، و به همین دلیل است که هنوز اجزای اصلی ضد سایش های انتخاب شده برای فرمولاسیون روانکار هاست .

## ۲-۲- معرفی

با بالارفتن قدرت موتورها ، نیاز برای افزودنی ها با جلوگیری رویداد سایش اهمیت بیشتری می یابد . موتورهای ابتدایی به آهستگی بارگیری می شوند و باید در برابر فشار برروی قسمت های یاتاقان مقاوم باشند . حفاظت خوردگی ازفلزات قسمت های یاتاقان<sup>۱</sup> یکی از احتیاجات ابتدایی برای روغنهای موتوری است . متأسفانه ، افزودنیهای استفاده شده برای حفاظت قسمتهای یاتاقان معمولاً خصوصیات ضدسایشی کمی دارند . این عوامل ضدسایش ترکیباتی مثل اسیدهای کربوکسیلیک زنجیر بلند از نمکهای سرب و اغلب در ترکیبات با مواد محتوی سولفور استفاده شده می باشند . ترکیبات سولفور- فسفر محلول روغن و ترکیبات کلردار شده همچنین به خوبی به عنوان عامل ضدسایش عمل می کنند . هرچند ، بیشترین اهمیت پیش رفتن شیمی ضدسایش در طول ۱۹۳۰ و ۱۹۴۰ با کشف دی الکیل دی تیوفسفات روی (ZDDP) ایجاد شد . این ترکیبات ابتدایی برای جلوگیری از خوردگی قسمتهای یاتاقان استفاده شده اند اما بعدها یافتند که خصوصیات استثنایی ضد سایشی و آنتی اکسیدانی دارند . مکانیسم آنتی اکسیدانی ZDDP کلیدی بر توانایی کاهش خوردگی قسمتهای یاتاقان است ، درحالی که مانع شدن ZDDP برای تشکیل پراکسیدها ، از خوردگی قسمتهای یاتاقان Cu/ Pb توسط اسیدهای آلی جلوگیری می کند [۵] . چندین عوامل مؤثر بر سایش ، فشار تماس ، شماره چرخه ، دما ، دامنه حرکت ، فرکانس سختی سطوح ، ضریب اصطکاک ، روان کننده ، نوع روغن پایه و دیگر پارامتر های محیط زیستی بشری است [۱۰] .

نمودار زیر میزان سایش ZDDP با انواع مواد افزودنی را نشان می دهد [۱۱] .

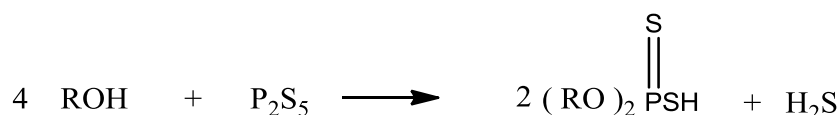


شکل ۱-۲- حجم داده سایش برای روغن های تست شده

### ۳-۲- سنتز و تولید

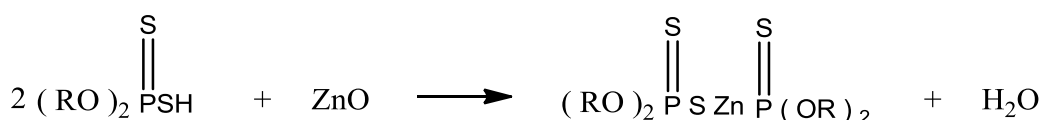
اولین طرح داده شده دی آلکیل دی تیو فسفات روی در ۵ دسامبر، ۱۹۴۴ توسط هرت فرولر از شرکت اتحادیه روغن کالیفرنیا در لس آنجلس داده شد. عملکرد چندگانه ZDDP با کشف فرولر سریعاً مورد توجه قرار گرفت. افزایش قابل توجهی هم در مقاومت خوردگی و اکسیداسیون روانکارها ی تست شده با ترکیبات جدید در سطح ۱۰/۱-۰/۱٪ واکنش نشان داد. سنتز اولیه فرولر شامل واکنش ۴ مول الکل با یک مول پنتاسولفید فسفر بود که به تولید دو مول از حدواسط دی آلکیل دی تیو فسفات اسید و یک مول هیدروژن سولفید می انجامد.

معادله ۱-۲



به دنبال خنثی سازی اسید با یک مول اکسید روی :

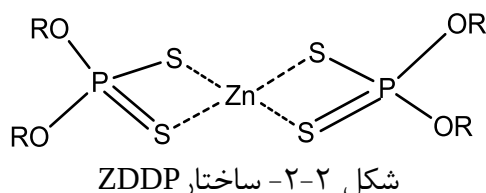
معادله ۲-۲



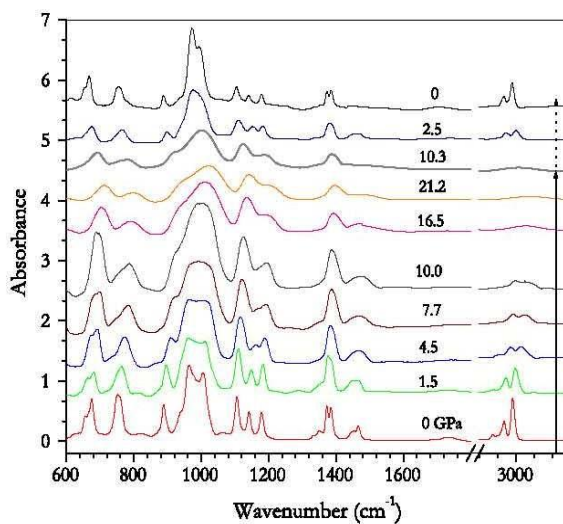
این مسیر یکسان سنتز، هنوز امروزه در تولید دی آلکیل دی تیو فسفات استفاده می شود.  $\text{P}_2\text{S}_5$ ، جامد اشتعال پذیری است که از دمای بالای واکنش بین عنصر سولفور و فسفر تولید شده تهیه شده است. برای تولید ZDDP،  $\text{P}_2\text{S}_5$  را در ظرفهای پوشش آلومینیومی محتوی ۵۰۰ تا ۷۲۰۰ پوند قرار می دهند.

### ۴-۲- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی

دی آلکیل دی تیوفسفات روی یک ترکیب آلی فسفر با چهار اتم سولفور متصل به یک اتم روی است ، به صورت تتراهدرال ، حالت هیبریدی  $sp^3$  دارد [۵] . دی آلکیل دی تیوفسفات روی شامل پیوند روی با دی فسفر دی تیوئیک اسید با آلکیل یا آلکاریل استرگروه های تعویض پذیر است . گروه های آلکیل هیدروکربن های اشباعی هستند که در طول مختلف از  $C_3 - C_{12}$  است . طبقه بندی شیمیایی ZDDP می تواند به ۱۲ محصول تقسیم شود که درنوع ساختار آن قسمت مشابهی دارند مانند شکل زیر [۱۲] .



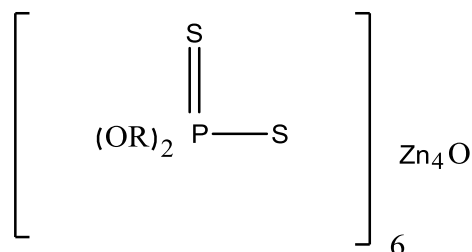
طیف IR به دست آمده از ZDDP پیک هایی از  $3000 \text{ cm}^{-1}$  تا  $2920 \text{ cm}^{-1}$  را نشان می دهد که مربوط به ارتعاشات کششی C-H است و  $2873 \text{ cm}^{-1}$  متناسب با ارتعاشات کششی نامتقارن  $CH_3$  و پیک های  $1400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1300 \text{ cm}^{-1}$  متناسب با  $CH_2$  خمشی نامتقارن ( $1466 \text{ cm}^{-1}$  و  $1452 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $1373 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1385 \text{ cm}^{-1}$  و  $1374 \text{ cm}^{-1}$ ) خمشی نامتقارن  $CH_3$  می باشد . مناطق طیف از  $1220 \text{ cm}^{-1}$  تا  $920 \text{ cm}^{-1}$  برای پیوند C-O-P می باشد و در  $880 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-C بسته به گروه الکیل می باشد و پیک های  $700 - 600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به کششی P=S می باشد [۱۳] .



شکل ۲-۲- طیف IR به دست آمده از ZDDP

طیف رامان ZDDP نشان دهنده یک طول پیوند متقارن قوی P-S نزدیک  $540 \text{ cm}^{-1}$  و عدم حضور پیوند رامان قوی حدود  $660 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده آرایش تقارن اتصال سولفور- روی در ساختار ۲-۲ داده شده است . باند قوی IR در  $600 \text{ cm}^{-1}$  با نقطه گذاری در امتداد P=S بیشترین همسانی را با امتداد  $PS_2$  نامتقارن در طیف رامان نوری دارد [۱۴] . مولکول های خنثی ZDDP به صورت مونومر ، دایمر ، یا الیگومر دقیقاً نشان دادند که حالت ZDDP ، کریستالی یا مایع بودن آن ، بستگی به غلظت ZDDP در حلال ، و

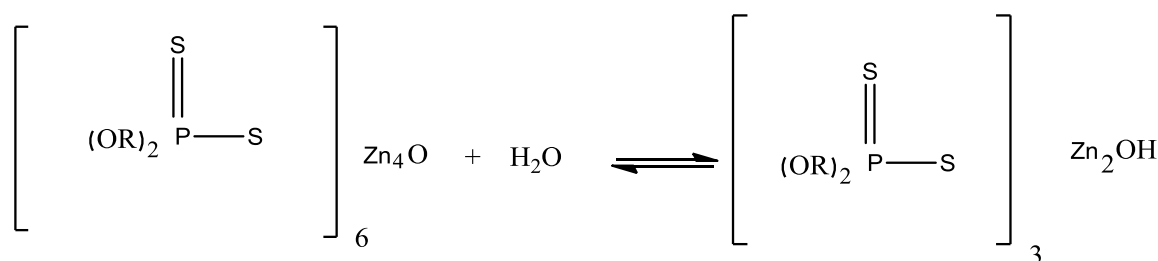
حضور ترکیبات اضافی دارد . ساختار پیشنهادی برای تترامر در مورد دی ایزو بوتیل دی تیو فسفات روی خنثی در هگزان توسط پراکندگی نوری دینامیکی تشخیص داده می شود [۵] . تحت شرایط فوق بازی ، وقتی نسبت دی آلکیل دی تیو فسفات اسید به اکسید روی کمتر از ۲:۱ بود ، نمک بازی روی ، همراه با نمک خنثی سنتز خواهد شد .



شکل ۲-۳- نمک بازی روی

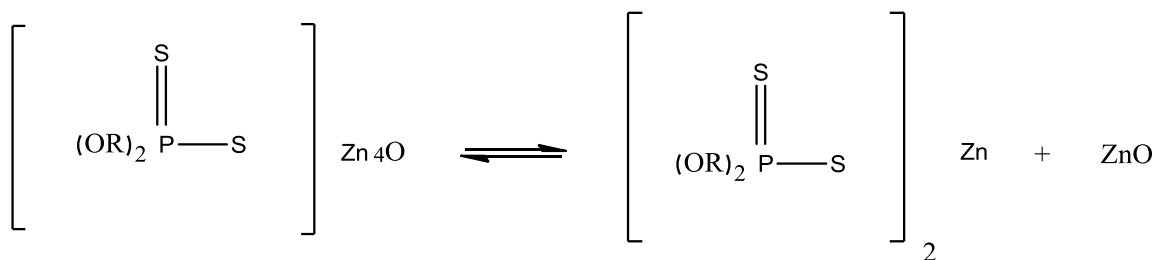
نمک بازی اتم روی چهار ضلعی است . یک اتم اکسیژن مرکزی با همراهی لیگاندهای  $(\text{RO})_2\text{P}_2\text{S}_2$  که هر گوشه ای از چهارضلعی را احاطه کرده . با تحلیل کریستالوگرافی ، نمکهای بازی خالص روی دارند نزدیک پیوندهای تعادلی Zn-P-S استقرار می یابند . طیف رامان نیز دارد تقارن کششی P-S را نشان می دهد ، همینطور آرایش کئوردینه شدن سولفور - روی متقارن را برای ZDDP های بازی اثبات می کند در حضور آب ، که در طول تولید رایج ZDDP مواجه خواهیم شد ، نمک بازی روی در تعادل با نمک بازی روی دوگانه که در معادله زیر می بینیم خواهد بود .

معادله ۲-۳



مقدار استوکیومتری اضافی اکسید روی استفاده شده در تولید رایج ZDDP مخلوط بالاتری از نمک بازی روی (یا نمک دوگانه روی ) و نمک خنثی را می دهد ، نسبت آن بستگی به مقدار اضافی اکسید روی استفاده شده و وزن مولکولی گروه آلکیل در گیر شده دارد ، تاجایی که گروههای آلکیل کوتاه منجر به پیش روی تشکیل بیشتر نمک بازی روی می شود . برخی تحقیقات فرض کردند که تعادلی بین نمک خنثی و بازی وجود دارد که در زیر می بینید .

معادله ۲-۴



اما تفاوت عملکرد های نمایش داده شده بین دو نمک ها با ملاحظه با سایش دلالت بر این خواهد داشت که موقعیت پیچیده زیادی ممکن است وجود داشته باشد [۱۵]. وقتی دما افزایش می یابد نمک های بازی ZDDP در حلال به طور پیوسته به کمپلکسهای خنثی و اکسید روی تجزیه می شوند. دی آلکیل دی تیو فسفاتهای روی خالص با گروه های آلکیل از ۴ کربنها یا کمتر، در دمای محیط جامد هستند (به استثنای sec - butyl، که در دمای اتاق نیمه جامد است) و میل به محدود شدن یا نامحلولی در فرآورده های نفتی پایه استوکس را دارند. دی آلکیل دی تیو فسفات روی با گروه های آلکیل یا آریل بالای پنج کربنه ها در دمای محیط مایع هستند. با به کار بردن الکل های کم خرج تر و بیشتر الکل های وزن مولکولی پایینتر که به آسانی قابل دست رس اند، و محصولات محلول در روغنی که تاحالا تولید شده، تولیدکنندگان تجاری مخلوطی از وزن مولکولی بالا (برای مثال، بزرگتر از چهار کربنه ها) و الکل های وزن مولکولی پائین را برای به دست آوردن توزیع آماری از محصولات با توجه به مقدار کمتر از ZDDP های وزن مولکولی پائین خالص استفاده می کنند. دیگر روش های که همچنین برای افزایش مقدار الکل های وزن مولکولی پائین تر در توسعه ZDDP استفاده می شود، شامل افزودن آمونیوم کربوکسیلات برای جلوگیری از رسوب و استفاده از آلکیل های سوکسینامید به عنوان عامل کمپلکسی انحلال پذیر می باشد.

## ۲-۵- معایب و فواید استفاده ZDDP در صنعت

اشکال افزایش استفاده ZDDP، سمیت گاز خروجی خودرو کاتالیز شده فسفر و کاهش در راندمان CO، سوخت ناقص هیدروکربن ها و تغییر NO<sub>x</sub> توسط هر دو سولفور در ZDDP می باشد [۱۶]. به اضافه با رقابت جایگزینی ZDDP، تحت قانون های رایج آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا، محتویات فسفر روغن های موتور وسایل مسافری عموماً در حد ۰/۱ درصد وزنی است، در نتیجه روان کننده ها محتوی ۱/۲ درصد ZDDP در تمام فرمولاسیون روغن های موتور است [۱۷].

دی الکیل دی تیو فسفات روی مواد افزودنی روغن های روانکاری است. بیشترین استفاده آن در روغن های روان کاری صنعتی مدرن است. عملکرد اصلی آن در روغن ها شامل زیر است:

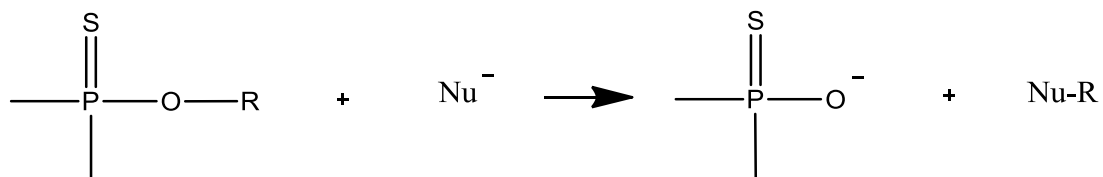
- ۱- برای جلوگیری سایش بین سطوح موتور
- ۲- برای خدمات به عنوان سرد کننده یا واسطه های انتقال گرماست
- ۳- کمک به درزبندی در رینگ های فشرده شده
- ۴- با مواد تعلیق کننده، بنابراین به تمیزی موتور کمک می کند. ZDDP ها استفاده اصلیشان برای خصوصیات آنتی اکسیدانی و توانایی شان برای جلوگیری از سایش می باشد [۱۸].

دی الکیل در روغن های موتور به عنوان آنتی اکسیدان و ضدسایش به کار می روند . ZDDP های اولیه و ثانویه هردو در فرمولاسیون روغنهای موتور استفاده می شوند . عموماً در ترکیب با پاک کننده ها و تعلیق کننده ها ( نمک های سولفونات یا فئات قلیایی خاکی ، پلی آلکیل سوکسینیک آمین یا انواع متفرق کننده مونیک ) استفاده می شود [۵] .

## ۲-۶- پایداری گرمایی و آبکافت

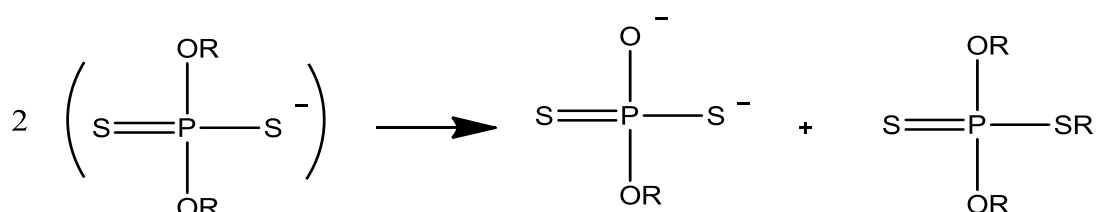
مطالعه تجزیه گرمایی ZDDP در بیشتر خصوصیات تریبولوژی<sup>۲۰</sup> ZDDP که میتوان توسط اثرات محصولات تجزیه ای آن توصیف کرد اهمیت دارد . دی آلکیل دی تیو فسفات روی در روغن ، بسته به گرمای تجزیه شدن ، ترکیبات فراری مثل اولفین ، آلکیل دی سولفید ، و آلکیل مرکاپتان بیرون می دهد . رسوب سفید همچنین تشکیل خواهد شد که تعیین می کند پیرو فسفات روی محتوی سولفور کمتری است . فاز روغن شامل مقادیر متفاوتی از S,S,S- تری آلکیل تترا تیو فسفات ، S,S,O- تری آلکیل تری تیو فسفات و S,O,O- تری آلکیل دی تیو فسفات است که به زنجیره آلکیل و مقدار تجزیه ای وابسته می باشد . محصولات تجزیه ای ZDDP ساخته شده از الکل های آلکیلی نوع دوم ، الکل های آلکیلی نوع اول راست زنجیر ، و الکل های آلکیلی نوع اول شاخه دار در اندازه مشابهی ظاهر می شوند اما تفاوت در نسبت ها ی آنهاست . این عملکرد یک مکانیسم مشابه برای هردو تجزیه ZDDP نوع اول و دوم دارد . O- آلکیل تیوفسفات استرها عامل الکیل دار کننده قوی هستند . گروه R-O-P- مستعد حمله نوکلئوفیل اند ، بنابراین یک نوکلئوفیل آلکیل دار و آنیون تیوفسفات تولید می شود . نوکلئوفیل اولیه واکنش توسط حمله بر روی کربن آلفا وارد می شوند . این وابستگی سینتیکی را بر روی ساختار آلکیل را نشان می دهد .

### معادله ۲-۵



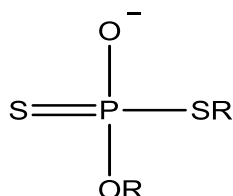
ممانعت فضایی به دست آمده از نوکلئوفیل اینجا عامل کنترل کننده بزرگ سرعت را بازی خواهد کرد . تنها نوکلئوفیل اولیه موجود خود دی تیو فسفات است . تجزیه شدن توسط یک آنیون دی تیو فسفات حمله کننده دیگر ، در اتم روی یکسان ممکن است آغاز شود .

### معادله ۲-۶



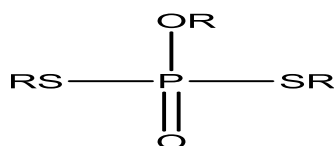
<sup>20</sup> tribology

بنابراین پیامد دی آنیون شدن حمله های تری استر ، تولید آنیون S,O- دی آلکیل دی تیو فسفات می باشد



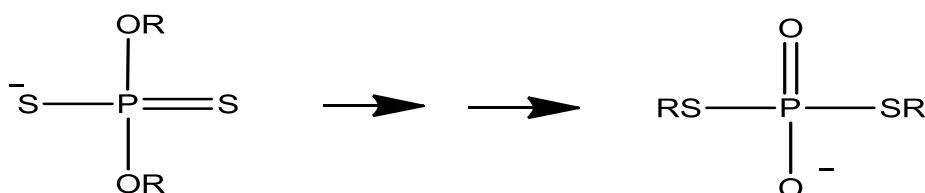
شکل ۲-۴- آنیون S,O- دی آلکیل دی تیو فسفات

باعث مهاجرت گروه آلکیل از اکسیژن به سولفور می شود . این آنیون بنابراین ، در مسیر قابل مقایسه ای با آنیون دی آلکیل دی تیو فسفات ، با خودشان در حمله نوکلئوفیل واکنش می دهند . با اثرانتقال آلکیل دیگر از اکسیژن به سولفور S,S,O- تری آلکیل دی تیو فسفات تولید می شود .



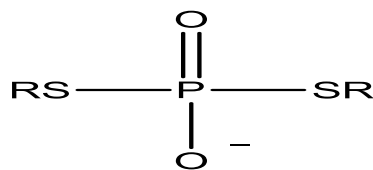
شکل ۲-۵- S,S,O- تری آلکیل دی تیو فسفات تولید می شود

سری تأثیر واکنش های بالا مهاجرت دوگانه آلکیل از اکسیژن به سولفور می باشد .



شکل ۲-۶- مهاجرت دوگانه آلکیل از اکسیژن به سولفور

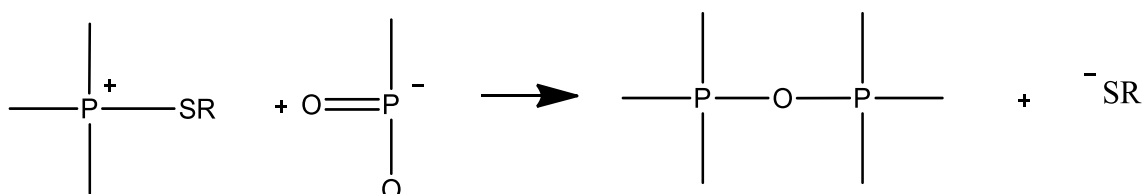
گازهای اصلی متناسب با تجزیه ZDDP ، دی آلکیل سولفید (RSR) ، آلکیل مرکاپتان (RSH) ، و اولفین می باشد . نسبت مقدار هر کدام بسته به گروه آلکیل در ZDDP نوع اول ، نوع دوم دارد [۶] . در حضور آنیون مرکاپتان (RS<sup>-</sup>) از حد واسط مرکاپتید روی ((Zn (RS<sub>2</sub>)) ، S,S,O- تری آلکیل دی تیو فسفات با مرکاپتان واکنش خواهد داد و به تولید آلکیل مرکاپتان و ساختار زیر می انجامد .



شکل ۷-۲- آنیون S، S- دی آلکیل دی تیوفسفات

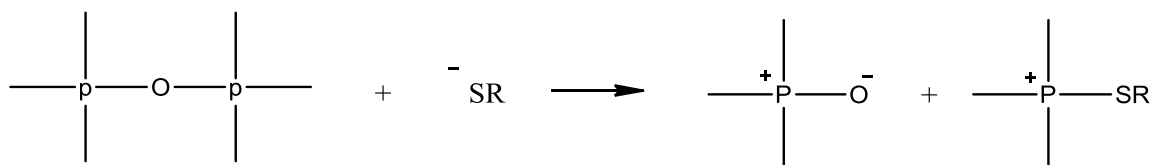
فسفریل اکسیژن نوکلئوفیلی (P=O) بنابراین به دیگر اتم فسفر حمله کرده به تولید پیوند P-O-P به صورت معادله زیر می انجامد .

معادله ۷-۲

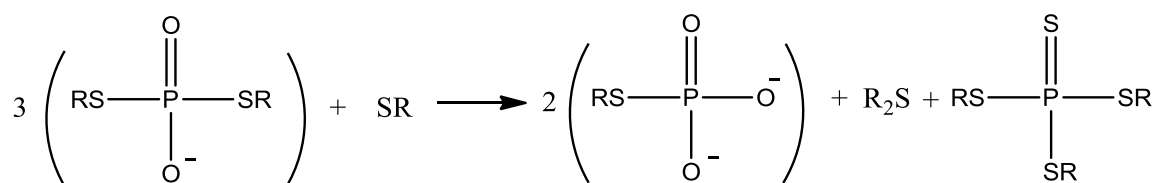


پیوند P-O-P آنیون مرکاپتید بعدی در محل P-O اصلی جدا شده ، با یک سری تغییرات از یک اتم اکسیژن به یک اتم سولفور بین دو اتم فسفر می رود .

معادله ۸-۲



این ارتقاء دادن به یک سری واکنش برای تبدیل شکل ۷-۲ به S,S,S- تری آلکیل تترا تیو فسفات ، دی آلکیل سولفید ، و S- آلکیل تیو فسفات دی آنیونی نشان داده شده در معادله ۹-۲ :



دی آلکیل سولفید و محصولات تجزیه ای S,S,S- تری آلکیل تترا تیو فسفات محلول در روغن هستند . محصول تجزیه ای S- آلکیل تیو فسفات همچنین می تواند توسط روش حمله نوکلئوفیل فسفریل و حذف آنیون مرکاپتید موجود در واکنش ۷-۲ با خودش واکنش دهد . این فرآیند ادامه می یابد تا مولکول پیرو و پلی پیرو فسفات روی با محتوی سولفور کمتر تشکیل شود . زنجیره ادامه می یابد تا محصول بواسطه محلول

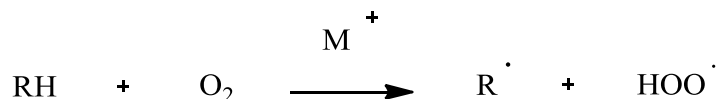
به صورت رسوب درآید. دی آلکیل دی تیو فسفات های روی ساخته شده از الکلهای نوع اول شاخه دار در مدل مشابهی تجزیه می شوند، اگرچه در سرعت آهسته تر بیشتر است. می توان توسط این حقیقت که کربن آلفا گروه آلکیل نوع اول شاخه دار ممانعت فضایی بیشتری از گروه آلکیل نوع اول بدون شاخه دارد توضیح داد، کربن بتا کمتر در معرض حمله نوکلئوفیل، توسط واکنش ۲-۵ توصیف شده قرار خواهد گرفت. افزایش ممانعت فضایی که از کربن بتا شاخه دار مشتق شده، همچنین میزان موفقیت حمله آنیون مرکاپتید در شاخه دار شدن آلکیل پیوند R-O-P را، در کمتر شدن تشکیل دی آلکیل سولفید و بهره بالاتری از محصولات جانبی مرکاپتان و الفین (از طریق رقابت پروتون دار شدن و یا حذف واکنش با آنیون مرکاپتید) ایجاد می کند. طولانی شدن بیشتر زنجیره آلکیل کمترین تأثیر قطعی در پایداری گرمایی آلکیل شاخه دار شده در کربن بتا، نسبت به ممانعت فضایی بزرگتر مشتق شده از کربن آخری دارد. تجزیه ZDDP های آلکیلی نوع دوم، اگرچه مشابه با تجزیه نوع اول است، نشان می دهد که تشکیل اولفین با قطعیت بیشتری است. افزایش در حذف بیشتر جانشینی نوکلئوفیلی در ZDDP های نوع دوم بیشتر از نوع اول است. توسط این حقیقت به آسانی می توان توضیح داد که حذف توسط افزایش جانشینی آلکیل اطراف پیوند دوگانه تشکیل شده سرعت می یابد. بنابراین، گروه های آلکیل نوع دوم مساعد تجزیه گرمایی درونی اولفین ها و فسفات اسیدهایی است که در معرض مبادله سولفور - اکسیژن مورد توجه در بالا است. دی آلکیل دی تیو فسفات های روی آریلی، نسبت به پایداری حلقه آروماتیک، مستعد حمله نوکلئوفیل نیست، بنابراین، تجزیه گرمایی آغازی واکنش توصیف شده در واکنش ۲-۵ نمی تواند اتفاق بیفتد. تشکیل اولفین از حذف اسید کاتالیز شده ی واکنش همچنین نمی تواند اتفاق بیفتد. ZDDP هایی که آریلی هستند، بنابراین، خیلی پایدار گرمایی اند. سرعت دی آلکیل دی تیو فسفات های روی متنوع در شرایط پایداری گرمایی، آریل < آلکیل نوع اول شاخه دار < آلکیل نوع اول < نوع دوم < نوع سوم است. مقدار متنوعی از محصولات تجزیه ای بسته به داده گرما و زنجیره آلکیل یا آریل در جهت کنترل مقدار شدید فشار و حفاظت سایشی ZDDP تهیه شده در این رویداد داده شده است. هیدرولیز دی آلکیل دی تیو فسفات های روی با گسستگی پیوند کربن - اکسیژن تیو فسفات استر، با آنیون هیدروکسید، جانشین گروه ترک کننده آنیون تیو فسفات می شود. پایداری حدواسط کاتیونی آلکیل، به راحتی به اتفاق این جدایی تعیین می شود. کاتیون آلکیل نوع دوم با راحتی بیشتر و پایداری بیشتر تشکیل می شود تا کاتیون آلکیل نوع اول، بنابراین هیدرولیز ZDDP نوع دوم با راحتی بیشتری از ZDDP نوع اول اتفاق می افتد. برای مورد ZDDP آریلی، پیوند کربن - اکسیژن

نمی تواند شکسته شود، و محل حمله هیدرولیتیکی پیوند اکسیژن - فسفور با جانشینی آنیون فنوکسید با آنیون هیدروکسید می باشد. ترتیب پایداری هیدرولیتیکی برای نوع اول < نوع دوم < نوع آریلی است [۱۹].

## ۷-۲- بازدارندگی اکسیداسیونی ZDDP

روغن های پایه استفاده شده در انحطاط روانکارها ، توسط واکنش کاتالیزی خودکار به عنوان اکسیداسیون خودکار شناخته شده است . مراحل اولیه اکسیداسیون توسط یک واکنش آهسته فلز کاتالیز شده با اکسیژن به شکل یک رادیکال آزاد آلکیل و رادیکال آزاد هیدروپروکسی که در زیر دیده می شود مشخص می شود .

معادله ۲-۱۰



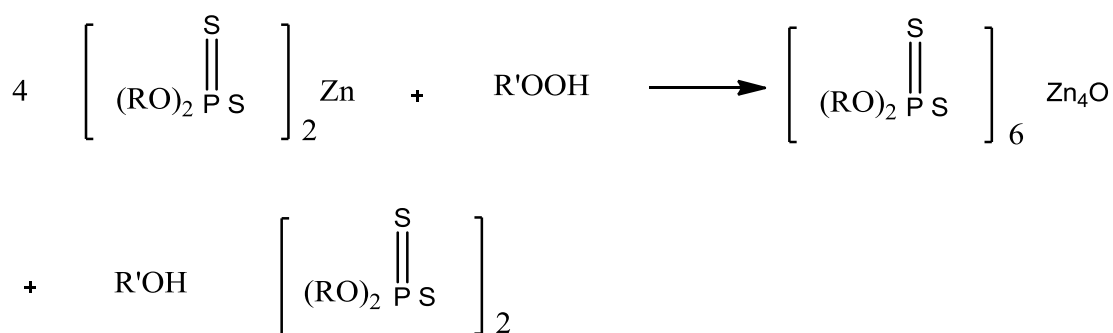
این واکنش توسط واکنش رادیکال آزاد آلکیل با اکسیژن به شکل رادیکال آلکیل پروکسی انتشار می یابد . این رادیکال بیشتر با روغن پایه هیدروکربنی به شکل آلکیل هیدروپروکسید و دیگر رادیکال آلکیل که درواکنش زیر دیده می شود واکنش می دهد .

معادله ۲-۱۱



این ترتیب اولیه توسط شاخه دار شدن زنجیره و اتمام واکنش تشکیل محصولات اکسیداسیون با وزن مولکولی بالا دنبال می شود [ ۵ ] . عملکرد آنتی اکسیدانی دی آلکیل دی تیو فسفات روی به وابستگی آن برای رادیکال های پروکسی و هیدروپروکسیدها ، در یک برهمکنشی با الگوی کمپلکسی نسبت داده می شود . مرحله اکسیداسیون آغازی ZDDP توسط هیدرو پروکسید ، واکنش سریعی شامل تشکیل نمک بازی ZDDP اکسایشی دیده شده در واکنش زیر می باشد .

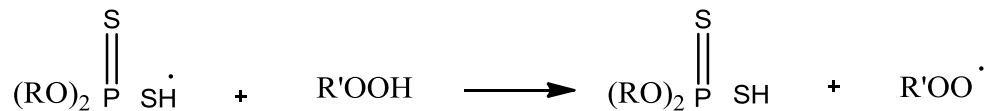
معادله ۲-۱۲



در این واکنش معکوس ، یک مول آلکیل هیدروپروکسید با چهار مول ZDDP خنثی به یک مول ZDDP بازی و دو مول رادیکال دی آلکیل دی تیو فسفریل (که واکنش متعاقباً تولید دی سولفید است) می انجامد [۲۰] . سرعت آهسته تجزیه هیدروپروکسید در طول یک دوره القایی مدتی است که روی بازی به ZDDP خنثی و اکسید روی تجزیه گرمایی می شود . این بوسیله واکنش بیشتر ZDDP خنثی با هیدرو پروکسید است که با تولید بیشتر دی آلکیل دی تیو فسفریل دی سولفید و بیشتر ZDDP بازی دنبال می شود . وقتی

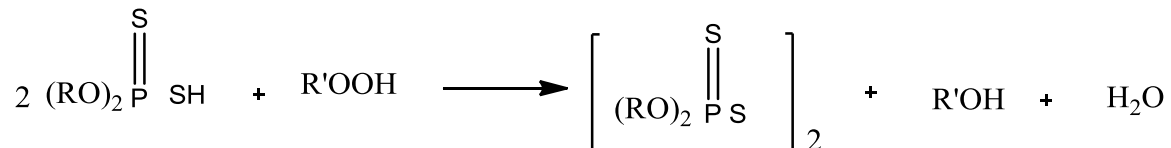
غلظت ZDDP بازی به اندازه کافی کم شود ، سرعت نهایی تجزیه هیدروپروکسید غالب شده نمک خنثی در رادیکال دی آلکیل دی تیو فسفریلی که با خودش واکنش نداده به شکل دی سولفید اتفاق خواهد افتاد ، اما واکنش با هیدروپروکسید ، به شکل دی آلکیل دی تیو فسفریک اسید می باشد که در واکنش زیر دیده می شود .

معادله ۲-۱۳



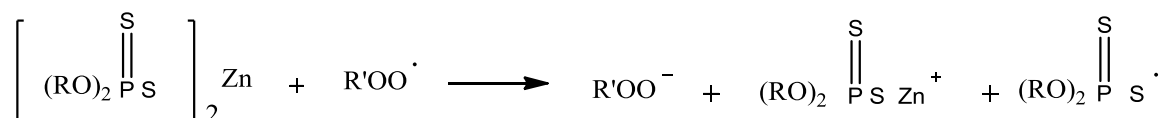
دی آلکیل دی تیو فسفریک اسید بنابراین به سرعت با آلکیل هیدروپروکسید واکنش می دهد ، محصولات اکسیداسیونی که در واکنش های زنجیری اکسیداسیون غیر فعال هستند را تولید می کند .  
شمای ساده واکنش برای کاهش هیدروپروکسید در زیر دیده می شود .

معادله ۲-۱۴

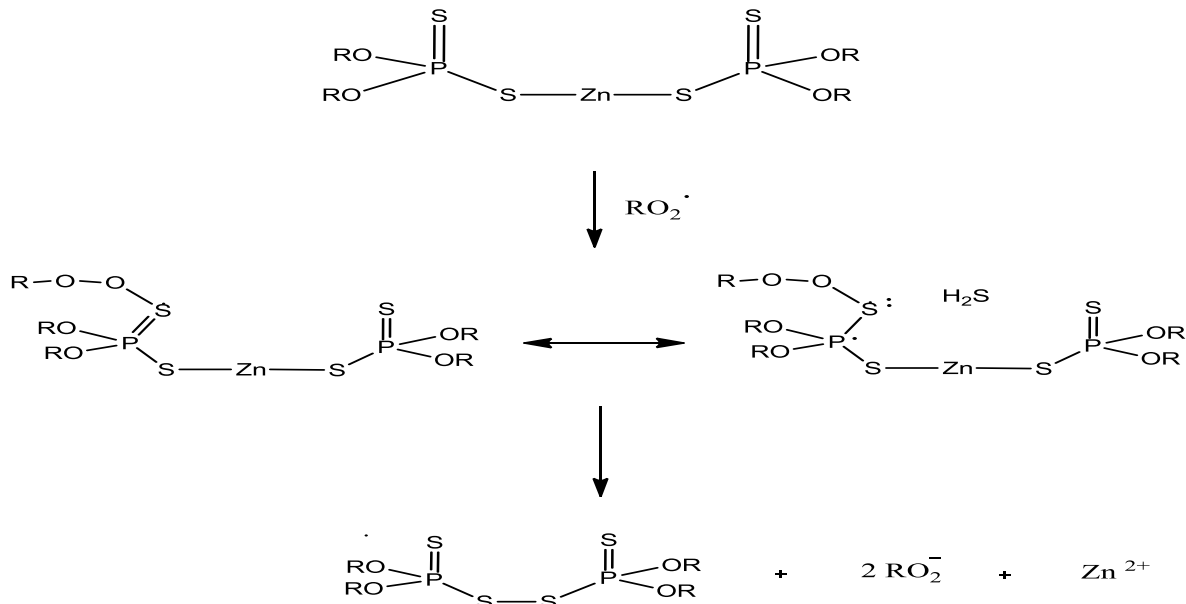


محصولات اکسیداسیون شامل دی سولفید نامبرده در بالا ، مانند مونو و تری سولفید و ترکیبات به شکل  $(RO)_n (RS)_{3-n} P=O$  می باشد . این محصولات فعالیت کمی را به عنوان بازدارنده های اکسیداسیون یا ضدسایش نشان می دهند . فرآیند آنیونی که بیشتر دی آلکیل دی تیو فسفریک اسید تولید می کند در زیر به دنبال واکنش ۲-۱۳ دیده می شود [۵] .

معادله ۲-۱۵



ZDDP خنثی همچنین با رادیکال های آلکیلی واکنش می دهد . این مکانیسم انتقال الکترون است که شامل پایداری حدواسط پروکسی می شود . حمله رادیکال پروکسی ثانویه منجر به دیمری شدن درون مولکولی رادیکال دی تیو فسفات نتیجه شده از تشکیل دی سولفید دی آلکیل دی تیو فسفریل نشان داده شده در واکنش ۲-۱۶ می باشد .



فراهم کننده مسیر آسان برای هیدرولیز، حدواسط رادیکالی اتم فلزروی است، بنابراین دی سولفید توسط خودش مقداری عملکرد آنتی اکسیدانی دارد [۲۱]. دی آلکیل دی تیو فسفات روی نه تنها به عنوان بازدارنده اکسیداسیون عمل می کند بلکه با تله گذاری رادیکال های آلکیل، بنابراین مکانیسم زنجیری واکنش را آهسته می کند، اما همچنین توسط تخریب آلکیل پروکسیدهای بزرگ، بازدارنده تشکیل رادیکال های آلکیل است. تعریف تجربی نسبی گنجایش آنتی اکسیدانی سه طبقه اصلی ZDDP نشان می دهد، ZDDP نوع دوم < نوع اول > آریلی است. ZDDP های تجاری هم مخلوط نمک های بازی و هم خنثی هستند. در دماهای بالا، که ممکن است در آزمون اکسیداسیون اتفاق بیافتد، ZDDP بازی به ZDDP خنثی تبدیل می شود. وقتی دما پایین تر است، تعادل به سمت تشکیل ZDDP بازی برمی گردد، تشخیص غلظت ZDDP بازی به عملکرد دماست. حلال استفاده شده و حضور افزودنی های دیگر همچنین می تواند در این تعادل نقشی ایفا کند.

## ۲-۸- تشکیل فیلم فشار پذیر و ضدسایش ZDDP

دی آلکیل دی تیو فسفات ها به عنوان عامل های اصلی ضدسایش عمل می کنند اما خصوصیات خفیف فشار پذیری را نیز نشان می دهند. ZDDP به عنوان عامل ضدسایش، تحت شرایط مخلوط شدن رونکار با فیلم نازک روغن جداکننده قسمت های فلزی کار می کند. ناهمواری سطح، اگرچه، فیلم مایع به طور متناوب وارد شود، تماس فلز - فلز افزایش می یابد. واکنش ZDDP با این سطح ناهموار به کاهش این تماس می انجامد. همچنین، وقتی بار به اندازه کافی زیاد باشد که فیلم روغن فرو بریزد، ZDDP با تمام سطوح فلزی واکنش می دهد تا مانع جوش خوردگی و کاهش سایش شود. فیلم نازک ضدسایش و موقعیتش به صورت مستقیم وابسته به دما و ساییدگی موجود در سطح هستند. در دمای پائین در ابتدا،

جذب ZDDP به درون سطح فلزی برگشت پذیر است . با افزایش دما ، تجزیه کاتالیتیکی ZDDP با دی آلکیل دی تیو فسفریل دی سولفید اتفاق می افتد ، که با دی سولفید به درون سطح فلز جذب می شود . هیچ یک از مطالعات تجزیه ای توضیح مختصری از اندازه فیلم و موقعیتش برای انواع متفاوت از تماس فلز با فلز در صنعت روانکاری و خودرویی پیدا نکرده است . در اصل فیلم ضدسایش/فشارپذیر ZDDP را با تجزیه لایه های متنوع محصولات تجزیه ای می توان بیان کرد که ZDDP با فلز واکنش می دهد و سطح روان کننده ای را می سازد . تجزیه لایه ها به دما بستگی دارد . اولین فرآیند که اتفاق می افتد ، سولفور (از محصولات تجزیه گرمایی ZDDP ) با در معرض قرار گرفتن فلز واکنش می دهد و منجر به تشکیل لایه نازک سولفید آهن می شود . بعد ، واکنش های فسفات با تولید لایه های غیر شفاف از زنجیر کوتاه اورتو و با مشارکت کوچک سولفور فسفات ها ایجاد می شود . زنجیره فسفات در امتداد سطح بزرگتر می شود ، با کمترین طول زنجیر که نزدیک به ۲۰ واحد فسفات است . در دورترین منطقه خارجی فیلم ضدسایش ، زنجیره فسفات شامل بیشتر و بیشتر لیگاندهای آلی ، سرانجام به سمت روشی می رود که برای منطقه ای شامل محصولات تجزیه ای ZDDP آلی و تنزل یافته خود ZDDP است . ضخامت فیلم آنالیز شده به کوچکی ۲۰ نانومتر مورد استفاده فیلم خیلی نازک تداخل سنج و به بزرگی ۱ میکرون مورد استفاده گنجایش الکتریکی است [۵ ، ۲۲] . دیگر مکانیسم سایش پیدا شده برای بازدارندگی توسط دی آلکیل دی تیوفسفات روی سایش ایجاد شده از واکنش آلکیل هیدروپروکسیدها با سطح فلز است . پیدا شده که سرعت سایش قطعه بادامک<sup>۲۱</sup> موتورهای خودرویی به طور مستقیم وابسته به غلظت آلکیل هیدرو پروکسید است . هدف مکانیسم در جهت حمله هیدرو پروکسید ( تولید شده با احتراق سوخت و اکسیداسیون روغن ) در خنک کردن فلز می باشد ، که باعث اکسیداسیون اتم آهن از حالت بار خنثی به  $Fe^{+3}$  ، توسط واکنش با ۳ مول آلکیل هیدروپروکسید توسط واکنش ۲-۱۷ و ۲-۱۸ توصیف شده می باشد .



نشان می دهد رادیکال های پروکسی و الکوکی بسیار کمتر به سطح فلز حمله ور می شوند تا هیدروپروکسیدها . تعیین کرده اند که رادیکال آزاد تنظیف کننده ها ، مثل فنل ها با ممانعت فضایی ، مؤثر در کنترل این نوع سایش موتور است . امکان توضیح دلیل عمل ضدسایش ZDDP مستقیماً وابسته به عملکرد آنتی اکسیدانی آن به ترتیب ZDDP نوع دوم < ZDDP نوع اول < ZDDP آریلی با میل بیشتری متناسب با ترتیب پایداری گرمایی ( آریل < نوع اول < نوع دوم ) می باشد [۲۳] . تاریخچه و مکانیسم عمل ZDDP در کاربرد مواد افزودنی روغن روانکارهای یاد آوری شده همچنین خدماتی به عنوان آنتی

<sup>21</sup> cam Lobes

اکسیدانی انجام می دهد که مکانیسم آن همچنین ذکر شد . بیشتر تحقیقات در هدایت کاربرد روانکارهای خودرویی توسعه یافته اند [۱۲] .

| مخلوط<br>آلکیل | نوع دوم<br>آلکیل | نوع اول<br>آلکیل | پارامترها          |
|----------------|------------------|------------------|--------------------|
| متوسط          | کمترین           | خوب              | پایداری گرمایی     |
| خوب            | بهترین           | متوسط            | پایداری هیدرولیتیک |
| بسیار خوب      | بهترین           | خوب              | *محافظت ضد سایشی   |

جدول ۱-۲- ارتباط فعالیت ساختار ZDDP

## ۹-۲- تعاریف مورد نیاز در روشهای انجام شده

### ۹-۲-۱- اسیدیته :

میلی گرم پتاسیم هیدروکساید لازم جهت خنثی کردن اسیدهای چرب آزاد در یک گرم روغن

### ۹-۲-۲- طیف سنجی مادون قرمز ( IR )

طیف سنجی مادون قرمز ، روشی برای شناسایی مولکولها و بخصوص گروه عاملی مولکولهاست. هر ماده ای ، طیف مادون قرمز مخصوص به خود دارد و همانند اثر انگشت ، مختص خود مولکول می باشد. دستگاهی که

طیف جذبی یک ترکیب را حاصل می‌کند، یک دستگاه طیف سنج مادون قرمز یا به عبارت دقیقتر یک اسکیتروفتومتر خوانده می‌شود .

دو نوع دستگاه طیف سنج مادون قرمز در آزمایشگاههای شیمی آلی بطور معمول مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ دستگاههای تفکیکی (پراکندگی) و تبدیل فوریه (FT) هر دو دستگاه ، طیفهای ترکیبات را در محدوده  $4000\text{ cm}^{-1}$  تا  $400\text{ cm}^{-1}$  فراهم می‌کنند. گرچه هر دو دستگاه ، طیفهای تقریباً یکسانی را برای یک ترکیب مشخص ارائه می‌دهند، ولی طیف سنج مادون قرمز FT ، طیف مادون قرمز را به مراتب سریعتر از دستگاههای تفکیکی تولید می‌کنند .

# فصل سوم

## مواد و روش ها

### ۳-۱- مقدمه

در این قسمت روش سنتز مشتقات دی آلکیل دی تیو فسفات روی با مواد و دستگاه های مورد استفاده در آن آورده شده است .

### ۳-۲- دستگاه های مورد استفاده

دستگاه بورت اتوماتیک metrohm ، دستگاه FT- IR مارک jasco مدل ۴۱۰ ، ترازو ، هیتروهمزن ، سانتریفوژ مارک labofugei ، و سایر لوازم آزمایشگاهی

### ۳-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده :

جدول زیر مواد استفاده شده در سنتز ZDDP با خصوصیات آنها آورده شده است .

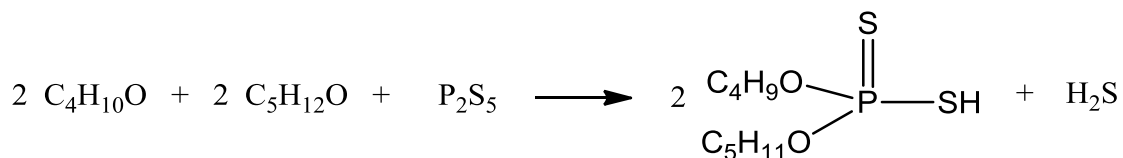
| نام ماده        | شکل ظاهری                       | فرمول مولکولی                    | جرم مولکولی                | نقطه جوش   | چگالی                   | نقطه اشتعال | ویسکوزیته               |
|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------|-------------------------|-------------|-------------------------|
| ایزوبوتانول     | مایع بی رنگ                     | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O | ۷۴/۱۲۲ g/mol               | ۱۰۷/۸۹ °C  | ۰/۸۰۲ g/cm <sup>3</sup> | ۲۸ °C       | mPa.s ۳/۹۵<br>۲۰ at °C  |
| ایزو آمیل الکل  | مایع شفاف<br>بی رنگ             | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O | ۸۸/۱۴۸ g/mol               | ۱۳۱/۱ °C   | ۰/۸۱۰ g/cm <sup>3</sup> | ۴۳ °C       | ۳/۶۹۲ mPa.s at<br>۲۰ °C |
| ۱-هگزانول       | مایع شفاف<br>بی رنگ             | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O | ۱۰۲/۱۷ g.mol <sup>-1</sup> | ۱۵۵-۱۵۹ °C | ۰/۸۱۳ g/cm <sup>3</sup> | ۵۹ °C       | -                       |
| ایزو اکتانول    | مایع شفاف<br>بی رنگ             | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O | ۱۳۰/۲۲ g/mole              | ۱۷۴ °C     | ۰/۸۳۳ g/cm <sup>3</sup> | ۷۱/۱۱۱ °C   | -                       |
| پنتاسولفید فسفر | پودر جامد<br>زرد مایل به<br>سبز | P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>    | ۲۲۲/۳ g/mole               | ۵۱۴-۵۲۵ °C | -                       | -           | -                       |
| اکسید روی       | پودر جامد<br>سفید               | ZnO                              | ۸۱/۳۸ g/mole               | -          | -                       | -           | -                       |

جدول ۳-۱- مواد استفاده شده در سنتز و خصوصیات آن

### ۳-۴- سنتز ایزو بوتیل - ایزو آمیل دی تیو فسفات روی (RUN1)

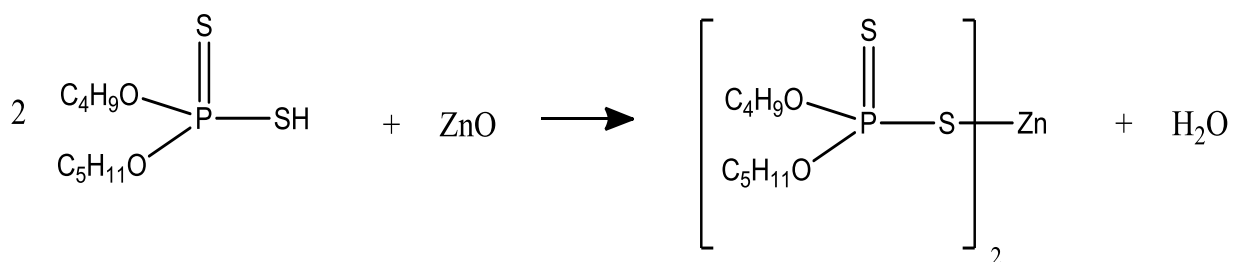
سنتز این ماده به صورت دو مرحله ای است .

مرحله اول : ابتدا ۴۵/۶۸ گرم ایزوبوتانول و ۵۴/۳۲ گرم ایزو آمیل الکل را درون بشر ریخته و بر روی هیتز با دمای ۵۰ درجه می گذاریم ، کم کم به آن ۵۰ گرم پنتا سولفید فسفر می افزائیم ، با افزودن پنتا سولفید فسفر دمای واکنش بالا می رود به ۷۰- ۸۰ درجه می رسد (واکنش گرماده ) . بعد از افزودن پنتا سولفید فسفر، می گذاریم مواد یک ساعت بر روی هیتز بماند و بعد محلول سبز رنگ تولید شده را با سانتریفوژ جدا کرده ، در نتیجه ۰/۵ گرم از دی تیوفسفریک اسید تولید شده را برداشته و برای محاسبه راندمان میزان اسیدیته آن را اندازه می گیریم .  
واکنش مرحله اول :



مرحله دوم : برای خنثی سازی باقی مانده اسید تولید شده ، آن را بر روی هیتز، در دمای ۷۰ درجه قرار می دهیم و اکسید روی کم کم به آن می افزائیم تا اسید خنثی شود ( واکنش گرماده ) . محلول سفید رنگ را نیم ساعت بر روی هیتز می گذاریم بماند ، سپس مدتی می گذاریم در دمای محیط بماند تا رسوبات آن ته نشین شود . محلول شفاف زرد رنگ که همان ماده مورد نظر است را با سانتریفوژ جدا می کنیم . به میزان ۱ درصد از ماده را در روغن پایه حل می کنیم و آزمون های لازم را برای آن به عمل می آوریم .

واکنش مرحله دوم :

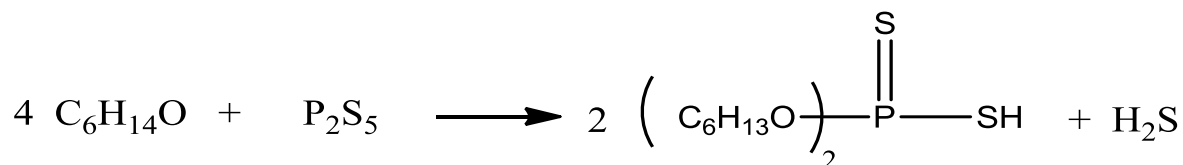


### ۵-۳ - سنتز دی هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN2)

سنتز این ماده به صورت دو مرحله ای است .

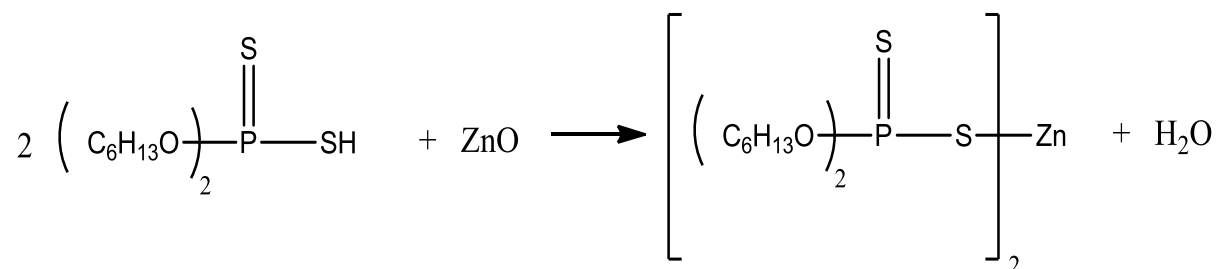
مرحله اول : ابتدا ۱۰۰ گرم هگزانول رادرون بشر ریخته و بر روی هیتز با دمای ۵۰ درجه می گذاریم ، کم کم به آن ۵۶ گرم پنتا سولفید فسفر می افزائیم ، با افزودن پنتا سولفید فسفر دمای واکنش بالا می رود به ۷۰- ۸۰ درجه می رسد (واکنش گرماده ) . بعد از افزودن پنتا سولفید فسفر می گذاریم مواد یک ساعت

برروی هیتر بماند و بعد محلول سبز رنگ را با سانتریفوژ جدا کرده ، در نتیجه ۰/۵ گرم از دی تیوفسفریک اسید تولید شده را برداشته و برای محاسبه راندمان میزان اسیدیته آن را اندازه می گیریم . واکنش مرحله اول :



مرحله دوم : برای خنثی سازی باقی مانده اسید تولید شده ، آن را بر روی هیتر، دمای ۷۰ درجه قرار می دهیم اکسید روی کم کم به آن می افزائیم تا اسید خنثی شود ( واکنش گرماده ) . محلول سفید رنگ را نیم ساعت برروی هیتر می گذاریم بماند سپس مدتی می گذاریم در محیط بماند تا رسوبات آن ته نشین شود . محلول شفاف زرد رنگ که همان ماده مورد نظر است را با سانتریفوژ جدا می کنیم . به میزان ۱ درصد از ماده را در روغن پایه حل می کنیم و آزمون های لازم را برای آن به عمل می آوریم .

واکنش مرحله دوم :

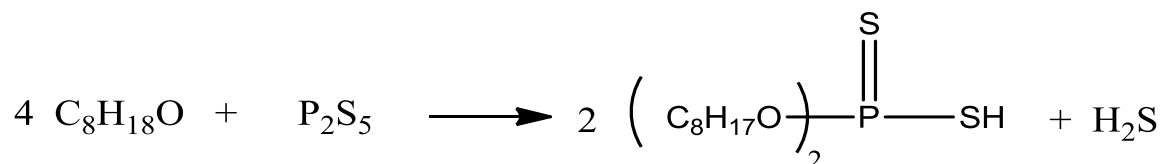


### ۳-۶- سنتز دی ایزو اکتیل دی تیو فسفات روی (RUN3)

سنتز این ماده به صورت دو مرحله ای است .

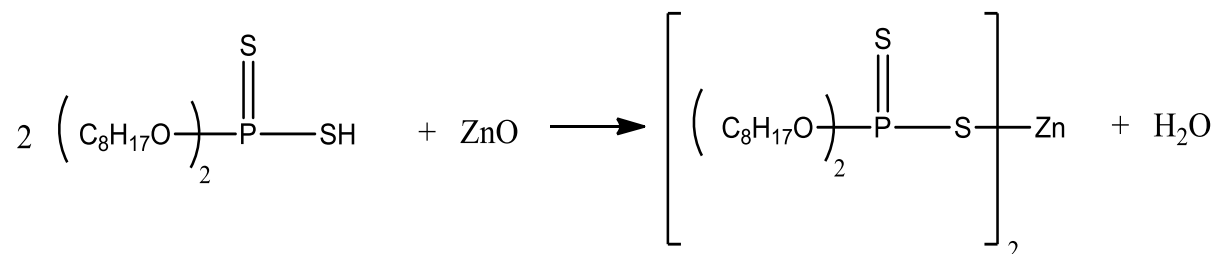
مرحله اول : ابتدا ۱۰۰ گرم ایزو اکتانول را درون بشر ریخته و بر روی هیتر با دمای ۵۰ درجه می گذاریم ، کم کم به آن ۴۵ گرم پنتا سولفید فسفر می افزائیم ، با افزودن پنتا سولفید فسفر دمای واکنش بالا می رود به ۷۰-۸۰ درجه می رسد (واکنش گرماده ) . بعد از افزودن پنتا سولفید فسفر می گذاریم مواد یک ساعت برروی هیتر بماند و بعد محلول سبز رنگ تولید شده را با سانتریفوژ جدا کرده ، در نتیجه ۰,۵ گرم از دی تیوفسفریک اسید تولید شده را برداشته و برای محاسبه راندمان میزان اسیدیته آنرا اندازه می گیریم .

واکنش مرحله اول :



مرحله دوم : برای خنثی سازی باقی مانده اسید تولید شده ، آن را بر روی هیتر، دمای ۷۰ درجه قرار می دهیم اکسید روی کم کم به آن می افزائیم ( واکنش گرماده ) . تا اسید خنثی شود . محلول سفید رنگ را نیم ساعت بر روی هیتر می گذاریم بماند ، سپس مدتی می گذاریم در دمای محیط بماند تا رسوبات آن ته نشین شود . محلول شفاف زرد رنگ که همان ماده مورد نظر است را با سانتریفوژ جدا می کنیم . به میزان ۱ درصد از ماده را در روغن پایه حل می کنیم و آزمون های لازم را برای آن به عمل می آوریم .

واکنش مرحله دوم :

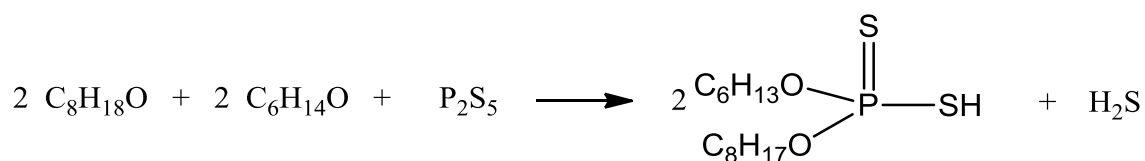


### ۳-۷- سنتز ایزو اکتیل - هگزیل دی تیو فسفات روی (RUN 4)

سنتز این ماده به صورت دو مرحله ای است .

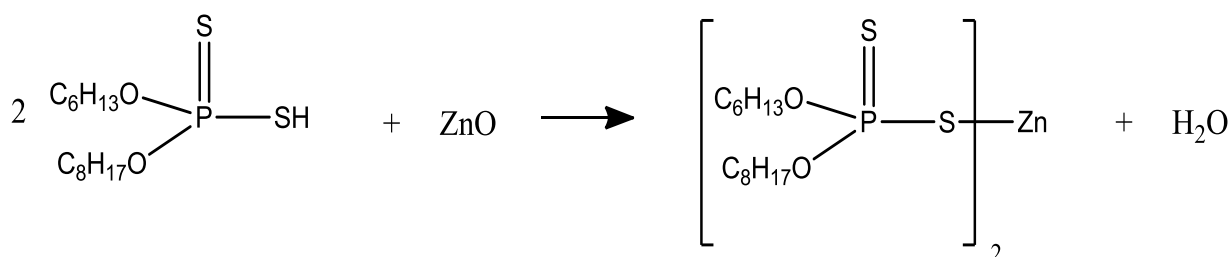
مرحله اول : ابتدا ۴۳/۹۶ گرم هگزانول و ۵۶/۰۴ ایزو اکتانول را درون بشر ریخته و بر روی هیتر با دمای ۵۰ درجه می گذاریم ، کم کم به آن ۵۰ گرم پنتا سولفید فسفر می افزائیم ، با افزودن پنتا سولفید فسفر دمای واکنش بالا می رود به ۷۰-۸۰ درجه می رسد (واکنش گرماده ) . بعد از افزودن پنتا سولفید فسفر می گذاریم مواد یک ساعت بر روی هیتر بماند و بعد محلول سبز رنگ تولید شده را با سانتریفوژ جدا کرده ، در نتیجه ۰/۵ گرم از دی تیوفسفریک اسید تولید شده را برداشته و برای محاسبه راندمان میزان اسیدیته آنرا اندازه می گیریم .

واکنش مرحله اول :



مرحله دوم : برای خنثی سازی باقی مانده اسید تولید شده ، آن را بر روی هیتز، دمای ۷۰ درجه قرار می دهید و اکسید روی کم کم به آن می افزائیم تا اسید خنثی می شود ( واکنش گرماده ) . محلول سفید رنگ را نیم ساعت بر روی هیتز می گذاریم بماند سپس مدتی می گذاریم در دمای محیط بماند تا رسوبات آن ته نشین شود . محلول شفاف زرد رنگ که همان ماده مورد نظر است را با سانتریفوژ جدا می کنیم . به میزان ۱ درصد از ماده را در روغن پایه حل می کنیم و آزمون های لازم را برای آن به عمل می آوریم .

واکنش مرحله دوم :

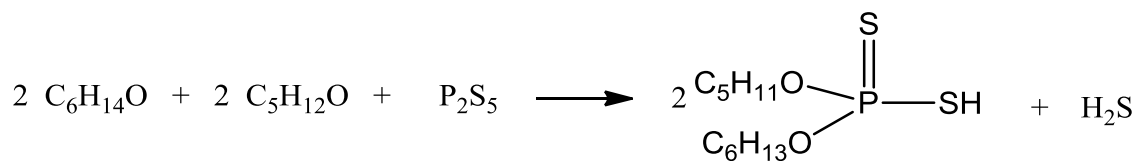


### ۸-۳ - سنتز ایزوآمیل - هگزیل دی تیو فسفات روی ( RUN5 )

سنتز این ماده به صورت دو مرحله ای است .

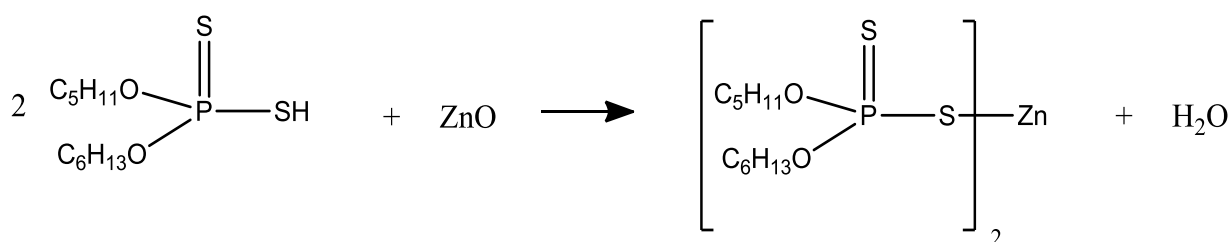
مرحله اول : ابتدا ۴۶/۸۴ گرم ایزو آمیل الکل و ۵۳/۶۸ هگزانول را درون بشر ریخته و بر روی هیتز با دمای ۵۰ درجه می گذاریم ، کم کم به آن ۶۰ گرم پنتا سولفید فسفر می افزائیم ، با افزودن پنتا سولفید فسفر دمای واکنش بالا می رود به ۷۰-۸۰ درجه می رسد (واکنش گرماده ) . بعد از افزودن پنتا سولفید فسفر می گذاریم مواد یک ساعت بر روی هیتز بماند و بعد محلول سبز رنگ تولید شده را با سانتریفوژ جدا کرده ، در نتیجه ۰/۵ گرم از دی تیوفسفریک اسید تولید شده را برداشته و برای محاسبه راندمان میزان اسیدیته آن را اندازه می گیریم .

واکنش مرحله اول :



مرحله دوم : برای خنثی سازی باقی مانده اسید تولید شده ، آن را بر روی هیتر، دمای ۷۰ درجه قرار می دهیم و اکسید روی کم کم به آن می افزائیم تا اسید خنثی شود( واکنش گرماده ) . محلول سفید رنگ را نیم ساعت بر روی هیتر می گذاریم بماند سپس مدتی می گذاریم در دمای محیط بماند تا رسوبات آن ته نشین شود . محلول شفاف زرد رنگ که همان ماده مورد نظر است را با سانتریفیوژ جدا می کنیم . به میزان ۱ درصد از ماده را در روغن پایه حل می کنیم و آزمون های لازم را برای آن به عمل می آوریم .

واکنش مرحله دوم :

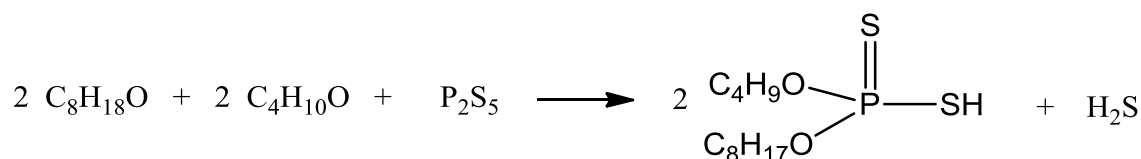


### ۳-۹- سنتز ایزو اکتیل - ایزوبوتیل دی تیو فسفات روی (RUN6)

سنتز این ماده به صورت دو مرحله ای است .

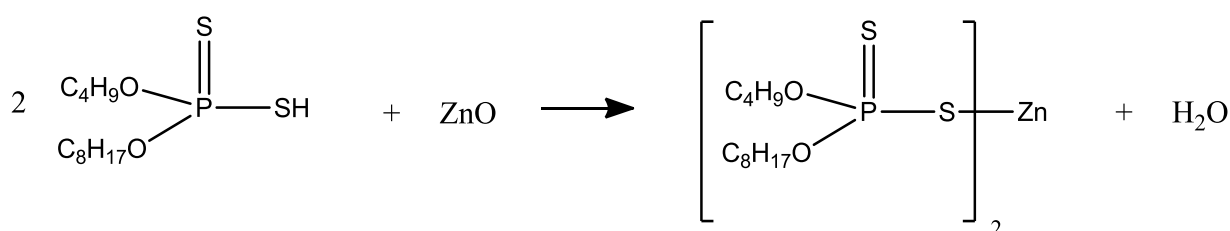
مرحله اول : ابتدا ۶۳/۷۳ گرم ایزو اکتانول و ۳۶/۲۷ گرم ایزوبوتانول را درون بشر ریخته و بر روی هیتر با دمای ۵۰ درجه می گذاریم ، کم کم به آن ۵۶ گرم پنتا سولفید فسفر می افزائیم ، با افزودن پنتا سولفید فسفر دمای واکنش بالا می رود به ۷۰- ۸۰ درجه می رسد (واکنش گرماده ) . بعد از افزودن پنتا سولفید فسفر می گذاریم مواد یک ساعت بر روی هیتر بماند و بعد محلول سبز رنگ تولید شده را با سانتریفیوژ جدا کرده ، در نتیجه ۰/۵ گرم از دی تیوفسفریک اسید تولید شده را برداشته و برای محاسبه راندمان میزان اسیدیته آن را اندازه می گیریم .

واکنش مرحله اول :



مرحله دوم : برای خنثی سازی باقی مانده اسید تولید شده ، آن را بر روی هیتر، دمای ۷۰ درجه قرار میدهیم و اکسید روی کم کم به آن می افزائیم تا اسید خنثی شود ( واکنش گرماده ) . محلول سفید رنگ را نیم ساعت بر روی هیتر می گذاریم بماند سپس مدتی میگذاریم دردمای محیط بماند تا رسوبات آن ته نشین شود . محلول شفاف زرد رنگ که همان ماده مورد نظر است را با سانتریفوژ جدا می کنیم . به میزان ۱ درصد از ماده را در روغن پایه حل می کنیم و آزمون های لازم را برای آن به عمل می آوریم .

واکنش مرحله دوم :



برای محاسبه راندمان تمام واکنشها از رابطه ی زب استفاده می شود .

$$\text{راندمان} = \frac{\text{مقدار اسیدیته عملی اسید بر حسب گرم}}{\text{مقدار اسیدیته تئوری اسید بر حسب گرم}} \times 100$$

### ۳-۱۰- تست های کیفی روغن

تمامی تست های صورت گرفته مطابق با استاندارد مرجع در زیر به آنها اشاره شده است .

۱- دستور العمل آزمایش اندازه گیری اسیدیته روغن ( روش آزمایش ASTM D974 )

۲- دستور العمل آزمایش اندازه گیری ویسکوزیته ۴۰ درجه روغن ( روش آزمایش ASTM D445 )

۳- دستور العمل آزمایش اندازه گیری درصد روی در روغن ( روش آزمایش شل می باشد (SMS) )

۴- دستور العمل آزمایش اندازه گیری خوردگی مس ( روش آزمایش ASTM D 130 )

۵- دستور العمل آزمایش اندازه گیری اکسیداسیون (RBOT) (روش آزمون ASTM D2272 )

۶- دستور العمل آزمایش سایش ( FOUR BALL ) ( روش آزمون ASTM D 2785 )

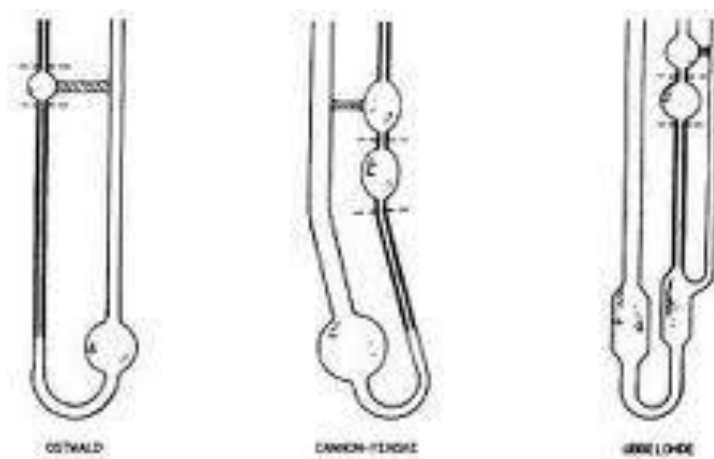
۷- دستور العمل آزمایش جوش خوردگی ( FOUR BALL ) ( روش آزمون ASTM D4172 )

### ۱۱-۳- روش آزمون اندازه گیری ویسکوزیته در $40^{\circ}\text{C}$

برای روش کار ویسکومتر متناسب با ویسکوزیته روغن مورد نظر را انتخاب کرده و آن را از روغن پر می کنیم و درون حمام  $40^{\circ}\text{C}$  درجه قرار می دهیم بعد از تقریباً ۱۵ دقیقه هم دما شدن با محیط حمام ، توسط لوله هوا ، روغن را درون ویسکومتر تا خط نشانه بالا کشیده و زمان طی مسیر بین دو خط نشانه توسط روغن را به وسیله کرنومتر تعیین می کنیم سپس از طریق فرمول زیر میزان گرانش روغن تعیین می شود .

$$V=C .t \quad \text{رابطه ۱-۳:}$$

ویسکوزیته = ضریب ویسکوزیته \* زمان عبور روغن بین دو خط نشانه

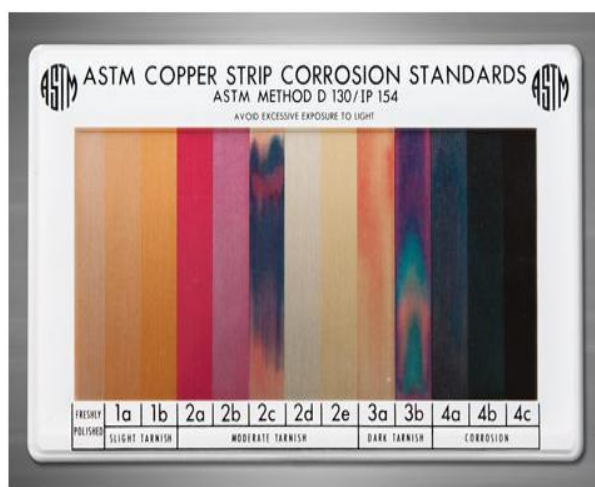




شکل ۳-۱- حمام ویسکوزیته و ویسکومتر

### ۳-۱۲- روش آزمون اندازه گیری خوردگی مس

ابتدا تیغه مسی را با کاغذ سمباده صیقل داده تا سطح کاملاً صیقلی شود بعد از آن تیغه مسی را درون لوله ی شیشه ای انداخته درون آن ۳۰ میلی لیتر نمونه که شامل ZDDP % ۱ با روغن SN500 می ریزیم و لوله ی شیشه ای را درون ظرف تحت فشار گذاشته و سرپوش آن را محکم می بندیم و درون حمام ۱۰۰ درجه قرار می دهیم و می گذاریم به مدت ۳ ساعت بماند بعد از آن ظرف را برداشته و تیغه مسی را از درون لوله شیشه ای بیرون آورده و آن را با حلال شستشو می دهیم و میزان خوردگی آن را مطابق با استانداردهای خوردگی که در شکل زیر آمده بیان می کنیم .



شکل ۳-۲- میزان خوردگی تیغه مسی بیان شده در استاندارد ASTM D130

### ۳-۱۳- روش آزمون اندازه گیری اسیدیت

ابتدا ۵۰ CC تولوئن را درون یک بشر ۱۵۰ cc ریخته و به آن ۴۹/۵ cc پروپانول اضافه می کنیم وبعد ۵۰/۵ cc آب مقطر می افزاییم در مجاورت معرف پارا نفتل بنزن با استفاده از بورت اتوماتیک محلول ۰/۰۳۵ N KOH اضافه کرده تا تغییر رنگ زرد به سبز عمل تیتراسیون را ادامه می دهیم با استفاده از رابطه زیر مقدار اسیدیت آن را محاسبه می کنیم .

رابطه ۳-۲ : ( نمونه )  $W = V \times N \times 56.1$  اسیدیت =

مواد مورد استفاده :

تولوئن ، ۲- پروپانول ، آب مقطر ، پارا نفتل بنزن ، ۰/۰۳۵ N KOH



شکل ۳-۳- دستگاه بورت اتوماتیک متروم

### ۳-۱۴- روش آزمون اندازه گیری درصد روی

وزن مشخصی از روغن را برداشته با تولوئن به حجم ۱۰۰ cc می رسانیم سپس ۵ cc از نمونه به حجم رسانده شده را درون یک بشر ۱۵۰ cc ریخته و ۱۰ cc تولوئن و ۸۵ cc پروپانول به آن اضافه کرده و اجازه می دهیم تا مخلوط کاملاً بهم بخورند سپس ۱۵ cc اسید نیتریک ۰/۵ نرمال با ۵ cc هگزامین (هگزامتیلن تترآمین) به آن اضافه کرده و در مجاورت معرف دی تیزون با محلول DTPA ( دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید ) ۰/۰۱ نرمال تا تغییر رنگ از صورتی به سبز-آبی عمل تیتراسیون را انجام می دهیم . بورت مورد استفاده با اسیدیت یکی است فقط ماده تیترکننده متفاوت است .

(نمونه)  $W \times 2 = (DTPA \times 63.38 \times NDTPA) \times Zn \text{ wt\%}$

مواد مورد استفاده :

تولوئن ، ۲- پروپانول ، اسید نیتریک N ۵/۰ ، هگزامین ، DTPA ( دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید)  
N ۱۰/۰

# فصل چهارم

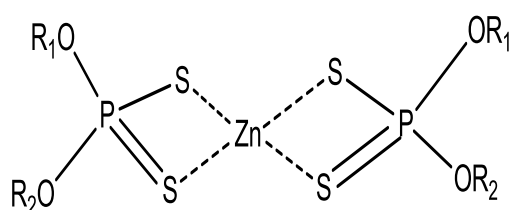
## تجزیه و تحلیل داده ها

### ۴-۱- مقدمه

در این پایان نامه طیف FT-IR برای شناسایی ماده های سنتز شده گرفته شده و به آزمایشات و تست های محصولات بدست آمده از مشتقات ZDDP با روغن پایه می پردازیم . نمونه های سنتزی را با نمونه خارجی ZDDP به نام XC306-ROLL مورد بررسی قرار داده ، نمودار RBOT آن را تفسیر می نماییم . طیف IR-FT ماده های سنتز شده شبیه هم می باشد .

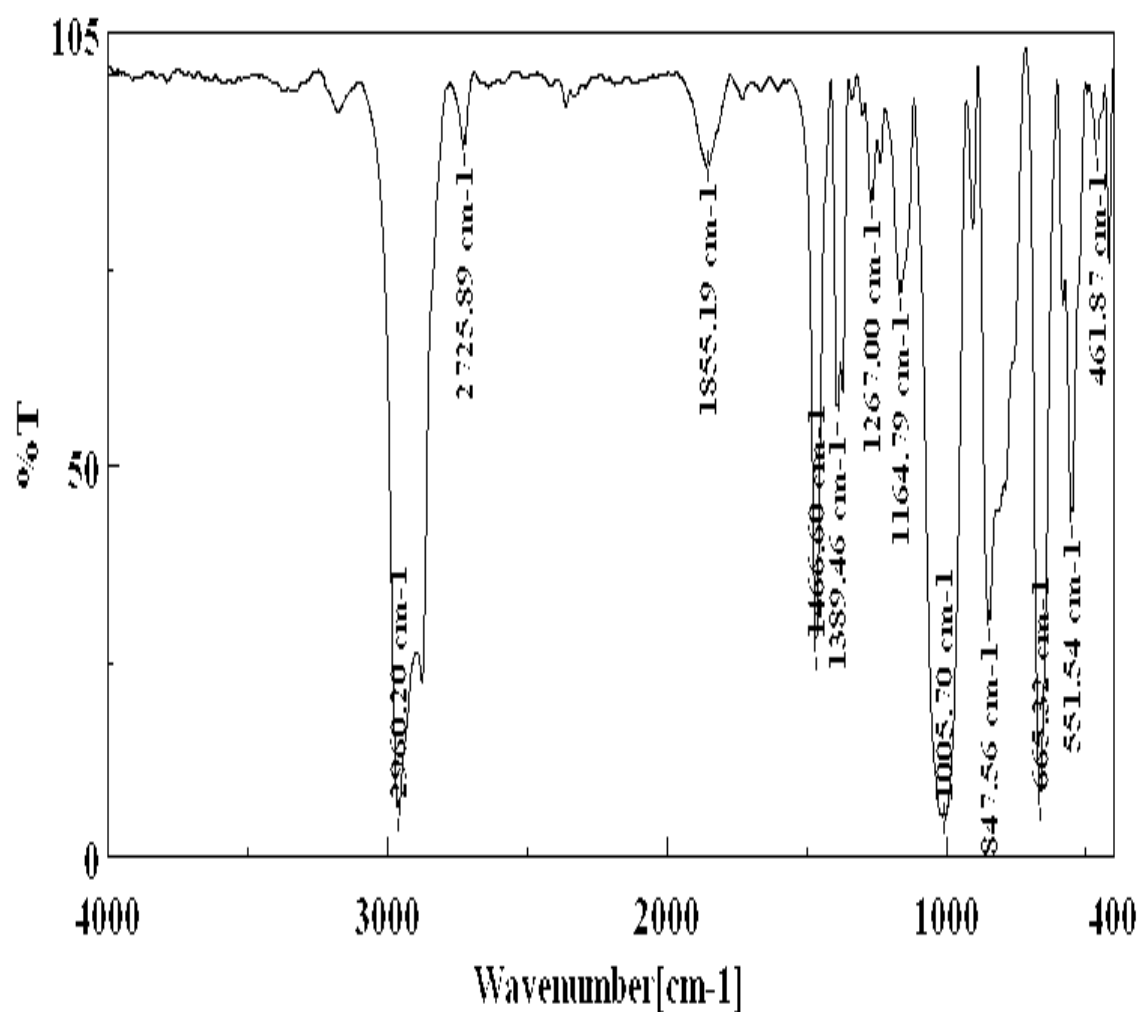
#### ۴-۲- بررسی طیف FT-IR ایزوبوتیل - ایزوآمیل دی تیوفسفات روی ( RUN 1 )

پیک ظاهر شده در  $2960\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک است و پیک های ظاهر شده در  $1466\text{ cm}^{-1}$  و  $1389\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  است. همچنین پیک ظاهر شده در  $1005\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند P-O-C و  $665\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی P=S می باشد و  $847\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-C می باشد.



( $\text{R}_1$ =isobutyl ,  $\text{R}_2$ = iso amyl)

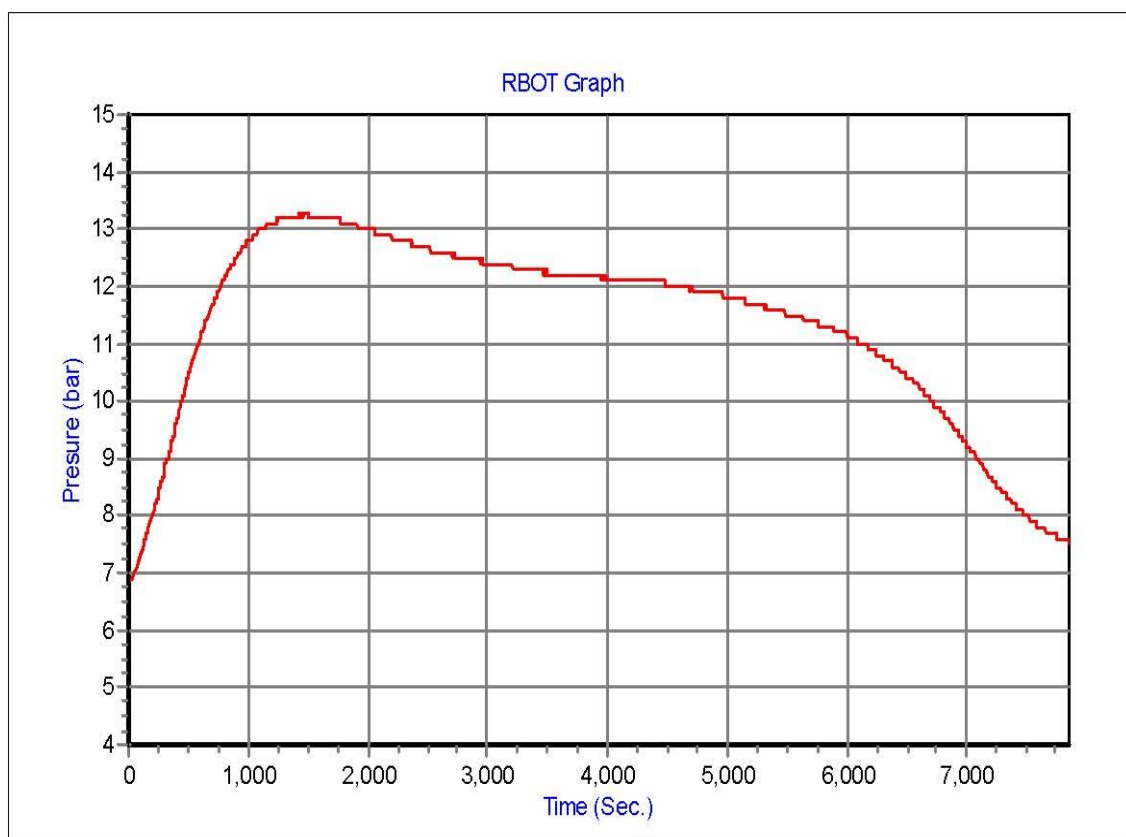
شکل ۴-۱



شکل ۴-۲- طیف FT-IR مربوط به ایزو بوتیل- ایزو آمیل دی تیوفسفات روی (RUN1)

#### ۳-۴- بررسی نمودار RBOT (اکسیداسیون) ایزو بوتیل - ایزو آمیل دی تیو فسفات روی

در این نمودار میزان فشار برحسب بار، در مقابل زمان بر حسب ثانیه نشان داده شده است. در این نمودار مقدار پایداری ماده سنتز شده بر اکسیداسیون، برحسب دقیقه بیان می شود. جایی که نمودار به سمت پایین می رود میزان افت فشار را نشان می دهد و این زمان را به عنوان زمان پایداری اکسیداسیون گزارش می کنند. میزان زمان اندازه گیری این تست ۱۳۰ دقیقه بوده است که با توجه به نمودار، این ماده ۹۱ دقیقه و تا فشار ۱۱/۵۵ بار می تواند در برابر اکسیداسیون پایدار بماند و با توجه به استاندارد این نمونه از نظر تست اکسیداسیونی مورد تأیید می باشد.



**RBOT(min): = 91**

P(set point) -bar: 11.55

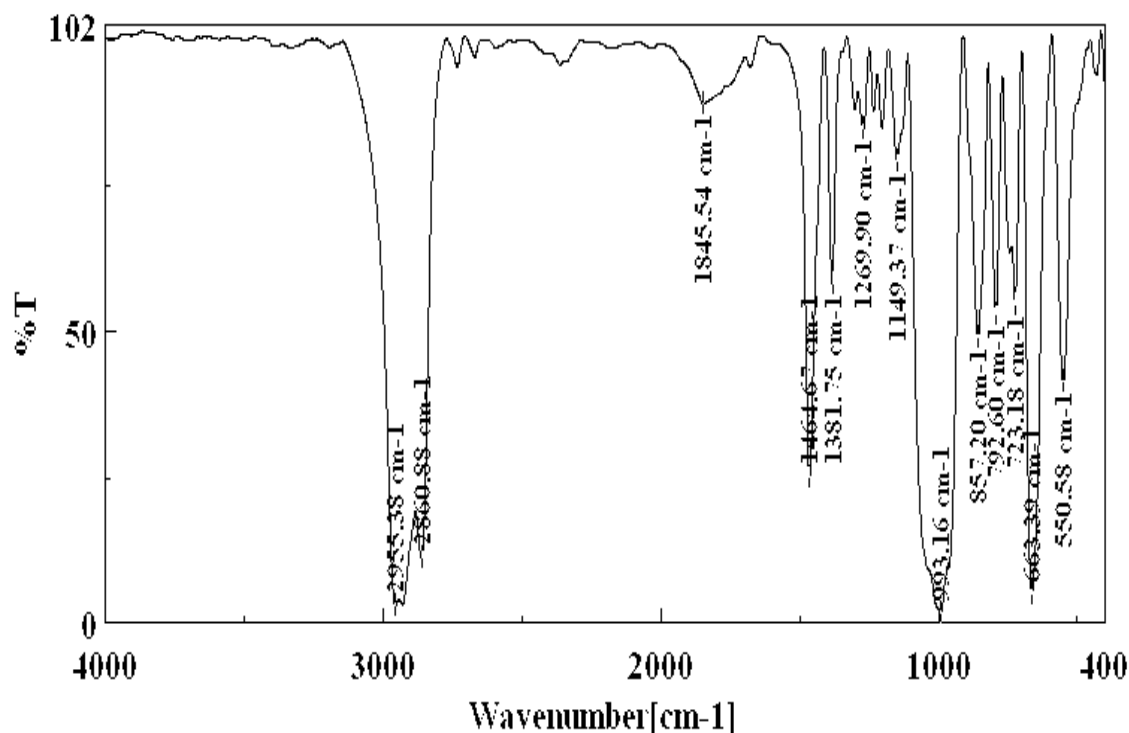
P(Max) -bar: 13.3

Test Time(min) : 130:54 min

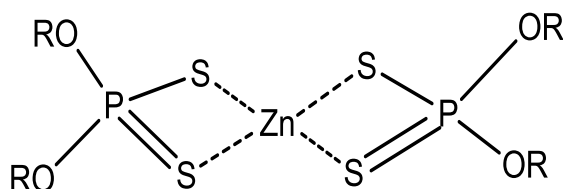
شکل ۳-۴- نمودار RBOT مربوط به ایزو بوتیل - ایزو آمیل دی تیو فسفات روی (RUN1)

#### ۴-۴- بررسی طیف FT-IR دی هگزیل دی تیوفسفات روی ( RUN 2 )

پیک ظاهرشده در  $2955\text{ cm}^{-1}$  و  $2860\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک است و پیک های ظاهرشده در  $1464\text{ cm}^{-1}$  و  $1381\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی  $\text{CH}_3$  و  $\text{CH}_2$  است. همچنین پیکهای ظاهرشده در  $993\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند P-O-C و  $663\text{ cm}^{-1}$  مربوط به P=S می باشد و  $857\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-C می باشد.



شکل ۴-۴- طیف FT-IR مربوط به دی هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN2)

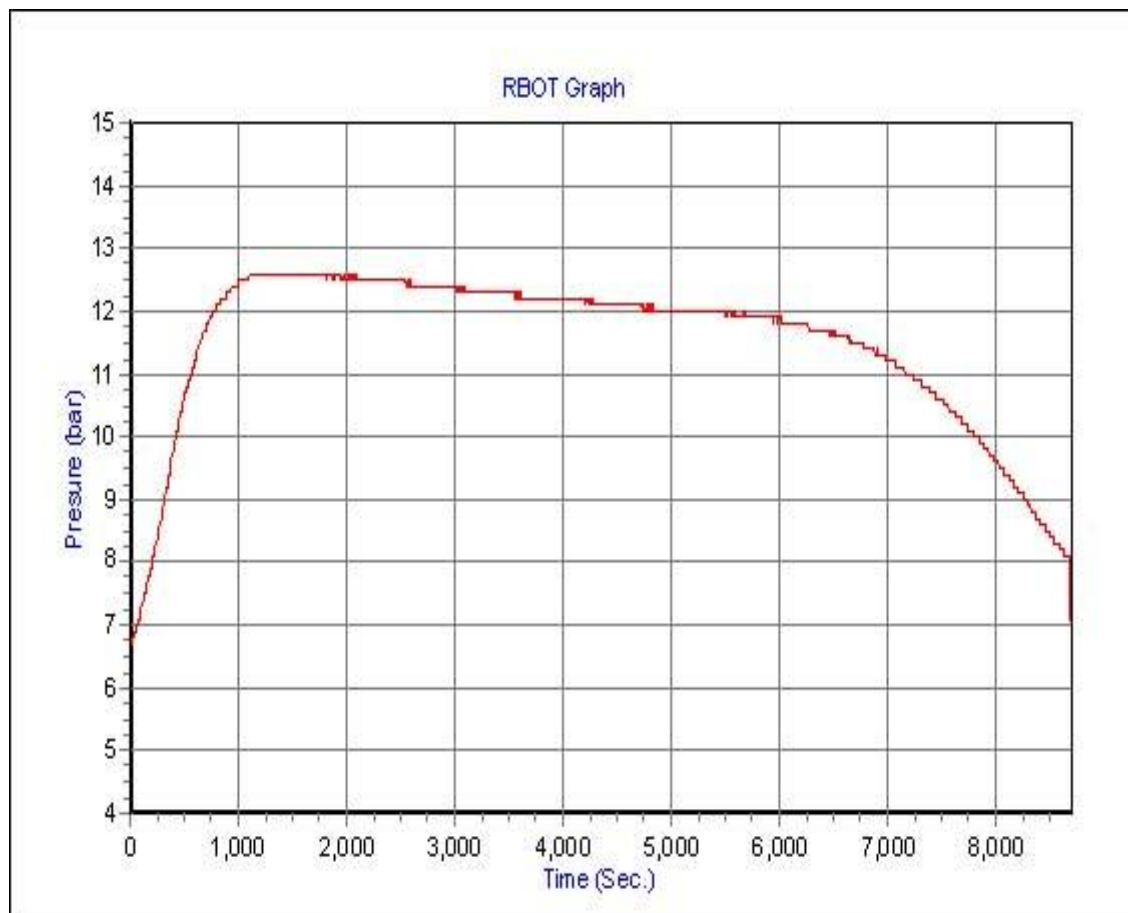


R= Hexyl

شکل ۴-۵

#### ۴-۵- بررسی نمودار RBOT (اکسیداسیون) دی هگزیل دی تیوفسفات روی

در این نمودار میزان فشار برحسب بار ، در مقابل زمان بر حسب ثانیه نشان داده شده است . در این نمودار مقدار پایداری ماده سنتز شده بر اکسیداسیون ، برحسب دقیقه بیان می شود . ، جایی که نمودار به سمت پایین می رود میزان افت فشار را نشان می دهد و این زمان را به عنوان زمان پایداری اکسیداسیون گزارش می کنند . میزان زمان اندازه گیری این تست ۱۴۴ دقیقه بوده است که با توجه به نمودار ، این ماده ۱۲۱ دقیقه و تا فشار ۱۰/۸۵ بار می تواند در برابر اکسیداسیون پایدار بماند و با توجه به استاندارد این نمونه از نظر تست اکسیداسیونی مورد تأیید می باشد.

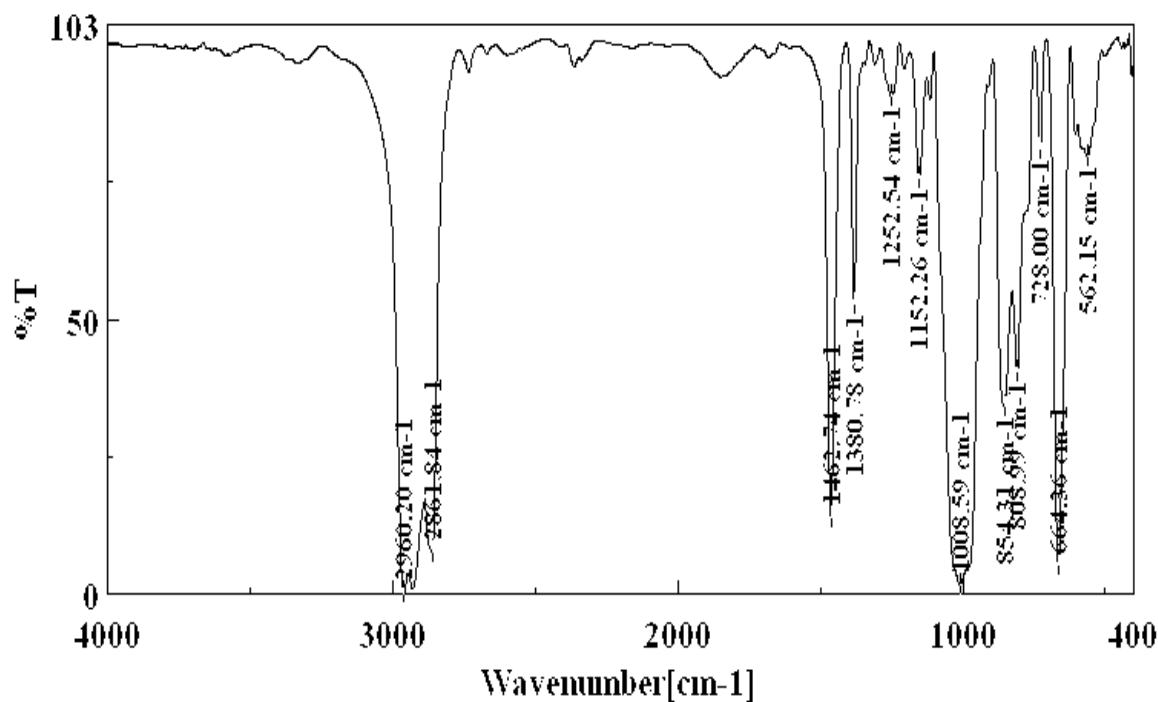


| RBOT(min): =121             |                      |                          |
|-----------------------------|----------------------|--------------------------|
| P(set point) -bar:<br>10.85 | P(Max) -bar:<br>12.6 | Test Time(min):144:47min |

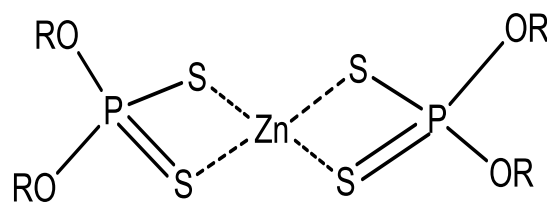
شکل ۴-۶- نمودار RBOT مربوط به دی هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN2)

#### ۶-۴- بررسی طیف FT - IR دی ایزو اکتیل دی تیوفسفات روی (RUN 3)

پیک ظاهر شده در  $2960$  و  $2861$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک است و پیک های ظاهر شده در  $1462$  و  $1380$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  است. همچنین پیکهای ظاهر شده در  $1008$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند P-O-C و  $664$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به P=S می باشد و  $854$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-C می باشد.



شکل ۴-۷- طیف FT-IR مربوط به دی ایزو اکتیل دی تیوفسفات روی (RUN3)

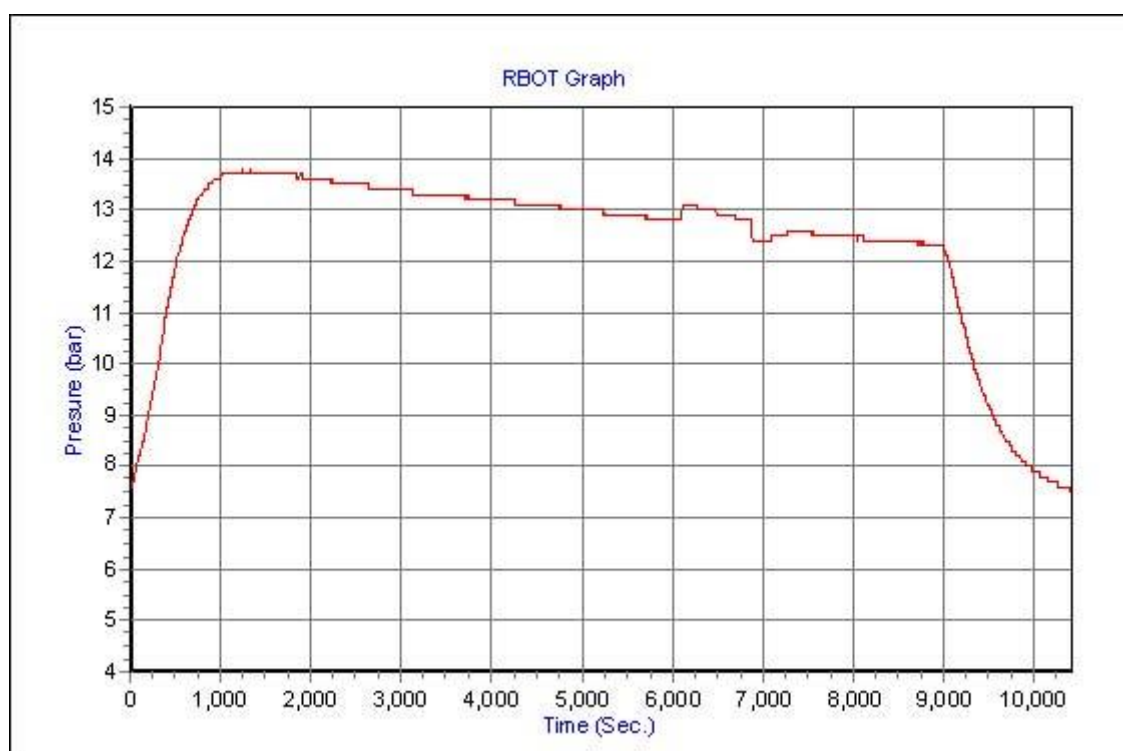


R= iso octyl

شکل ۴-۸

#### ۷-۴- بررسی نمودار RBOT (اکسیداسیون) دی ایزو اکتیل دی تیو فسفات روی

در این نمودار میزان فشار برحسب بار، در مقابل زمان بر حسب ثانیه نشان داده شده است. در این نمودار مقدار پایداری ماده سنتز شده بر اکسیداسیون، برحسب دقیقه بیان می شود. جایی که نمودار به سمت پایین می رود میزان افت فشار را نشان می دهد و این زمان را به عنوان زمان پایداری اکسیداسیون گزارش می کنند. میزان زمان اندازه گیری این تست ۱۷۳ دقیقه بوده است که با توجه به نمودار، این ماده ۱۵۰ دقیقه و تا فشار ۱۲/۰۵ بار می تواند در برابر اکسیداسیون پایدار بماند و با توجه به استاندارد این نمونه از نظر تست اکسیداسیونی مورد تأیید می باشد.

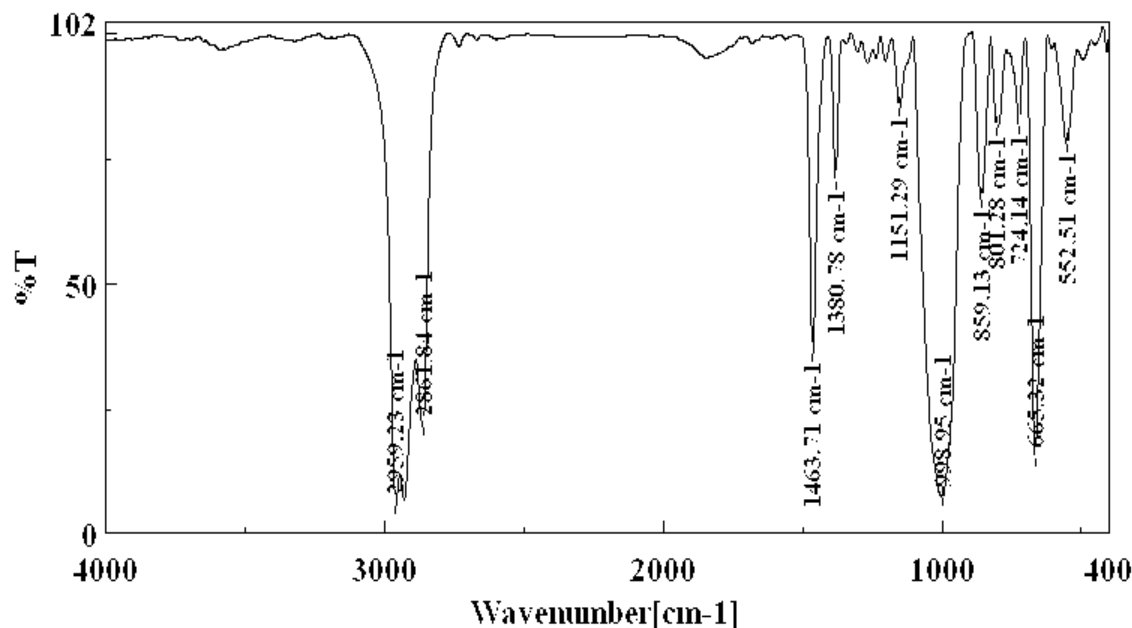


|                                    |                          |                                      |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| <b>RBOT(min):15 0</b>              |                          |                                      |
| <b>P(set point) -bar:</b><br>12.05 | <b>P(Max) -bar:</b> 13.8 | <b>Test Time(min):</b><br>173:22 min |

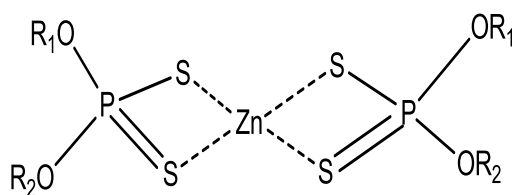
شکل ۴-۹- نمودار RBOT مربوط به دی ایزو اکتیل دی تیو فسفات روی (RUN3)

#### ۸-۴- بررسی طیف FT-IR ایزواکتیل - هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN 4)

پیک ظاهرشده در  $2959\text{ cm}^{-1}$  و  $2861\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک است و پیک های ظاهرشده در  $1464\text{ cm}^{-1}$  و  $1381\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  است. همچنین پیکهای ظاهرشده در  $998\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند P-O-C و  $665\text{ cm}^{-1}$  مربوط به P=S می باشد و  $859\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-C می باشد.



شکل ۴-۱۰- طیف FT-IR مربوط به ایزواکتیل - هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN4)

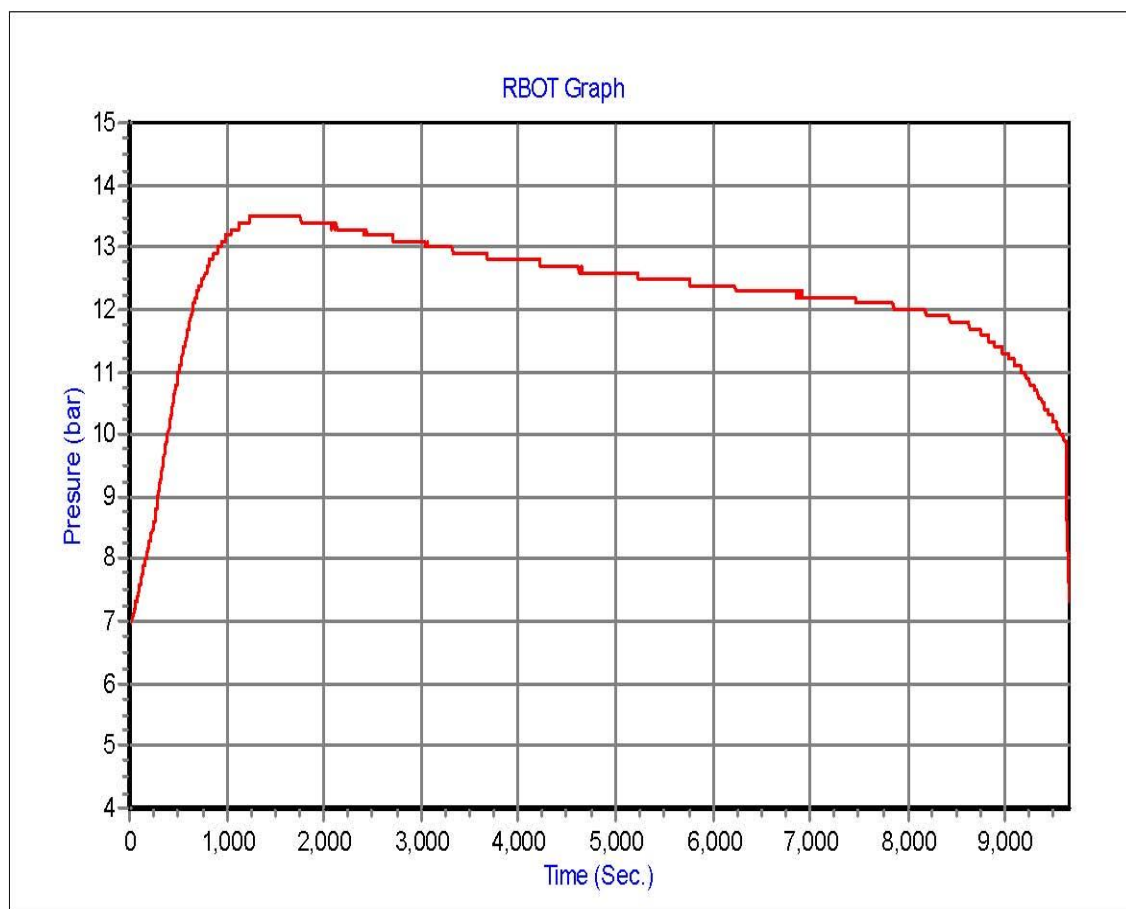


( $R_1$ =iso octyl ,  $R_2$ = hexyl)

شکل ۴-۱۱

#### ۹-۴- بررسی نمودار RBOT (اکسیداسیون) ایزواکتیل - هگزیل دی تیوفسفات روی

در این نمودار میزان فشار برحسب بار ، در مقابل زمان بر حسب ثانیه نشان داده شده است . در این نمودار مقدار پایداری ماده سنتز شده بر اکسیداسیون ، برحسب دقیقه بیان می شود . ، جایی که نمودار به سمت پایین می رود میزان افت فشار را نشان می دهد و این زمان را به عنوان زمان پایداری اکسیداسیون گزارش می کنند . میزان زمان اندازه گیری این تست ۱۶۱ دقیقه بوده است که با توجه به نمودار ، این ماده ۱۴۳ دقیقه و تا فشار ۱۱/۷۵ بار می تواند در برابر اکسیداسیون پایدار و با توجه به استاندارد این نمونه از نظر تست اکسیداسیونی مورد تأیید می باشد .

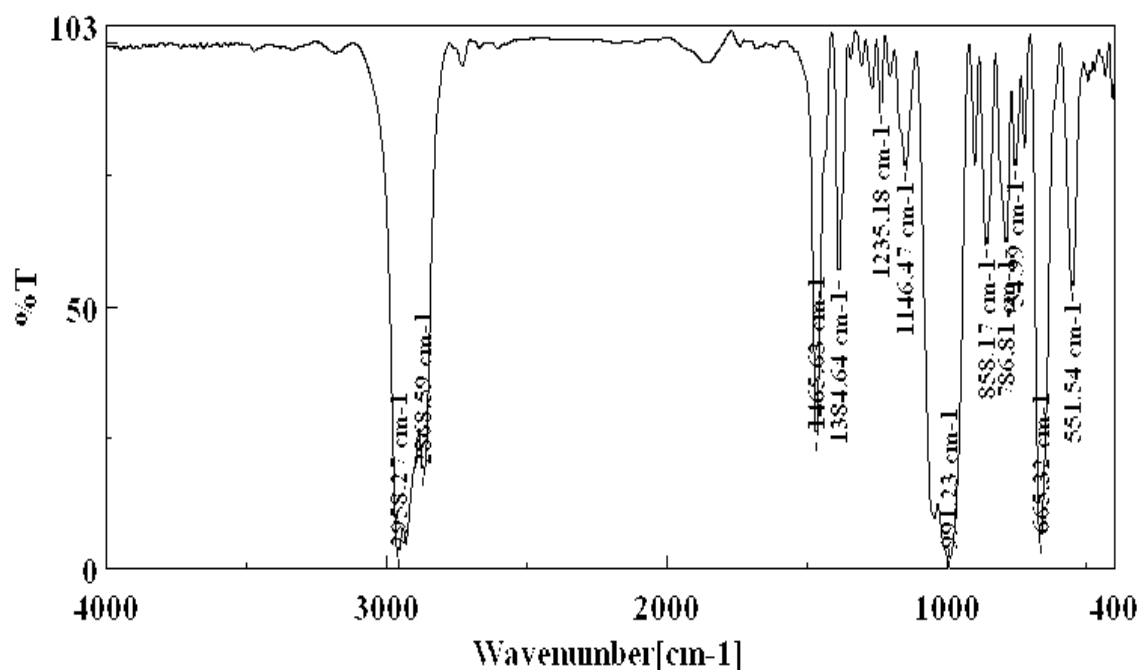


شکل ۴-۱۲- نمودار RBOT مربوط به ایزو اکتیل - هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN4)

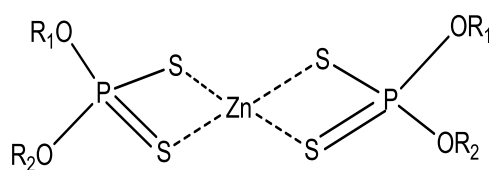
|                          |                   |                           |    |
|--------------------------|-------------------|---------------------------|----|
| RBOT(min): 143           |                   |                           | ۴- |
| P(set point) -bar: 11.75 | P(Max) -bar: 13.5 | Test Time(min): 161:0 min |    |

#### ۱۰- بررسی طیف FT-IR ایزوآمیل - هگزیل دی تیو فسفات روی ( RUN5 )

پیک ظاهرشده در  $2958\text{ cm}^{-1}$  و  $2868\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک است و پیک های ظاهرشده در  $1466\text{ cm}^{-1}$  و  $1385\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  است. همچنین پیکهای ظاهرشده در  $991\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند P-O-C و  $665\text{ cm}^{-1}$  مربوط به P=S می باشد و  $858\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-C می باشد.



شکل ۴-۱۳- طیف FT-IR مربوط به ایزو آمیل- هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN5)



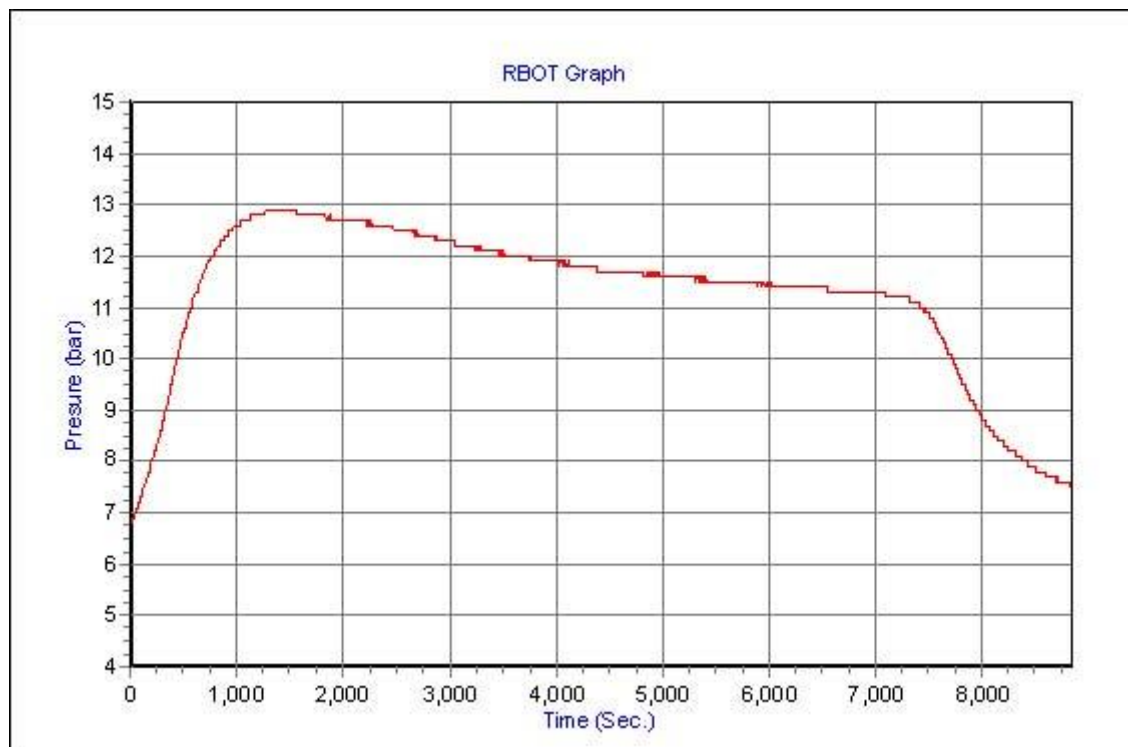
( $R_1$ =iso omyl,  $R_2$ = hexyl)

شکل ۴-۱۴

#### ۴-۱۱- بررسی نمودار RBOT (اکسیداسیون) ایزوآمیل - هگزیل دی تیوفسفات روی

در این نمودار میزان فشار برحسب بار، در مقابل زمان بر حسب ثانیه نشان داده شده است. در این نمودار مقدار پایداری ماده سنتر شده بر اکسیداسیون، برحسب دقیقه بیان می شود.، جایی که نمودار به سمت

پایین می رود میزان افت فشار را نشان می دهد و این زمان را به عنوان زمان پایداری اکسیداسیون گزارش می کنند . میزان زمان اندازه گیری این تست ۱۴۷ دقیقه بوده است که با توجه به نمودار ، این ماده ۱۲۲ دقیقه و تا فشار ۱۱/۱۵ بار می تواند در برابر اکسیداسیون پایدار بماند و با توجه به استاندارد این نمونه از نظر تست اکسیداسیونی مورد تأیید می باشد .



شکل ۴-۱۵- نمودار RBOT مربوط به ایزو آمیل - هگزیل دی تیوفسفات روی (RUN5)

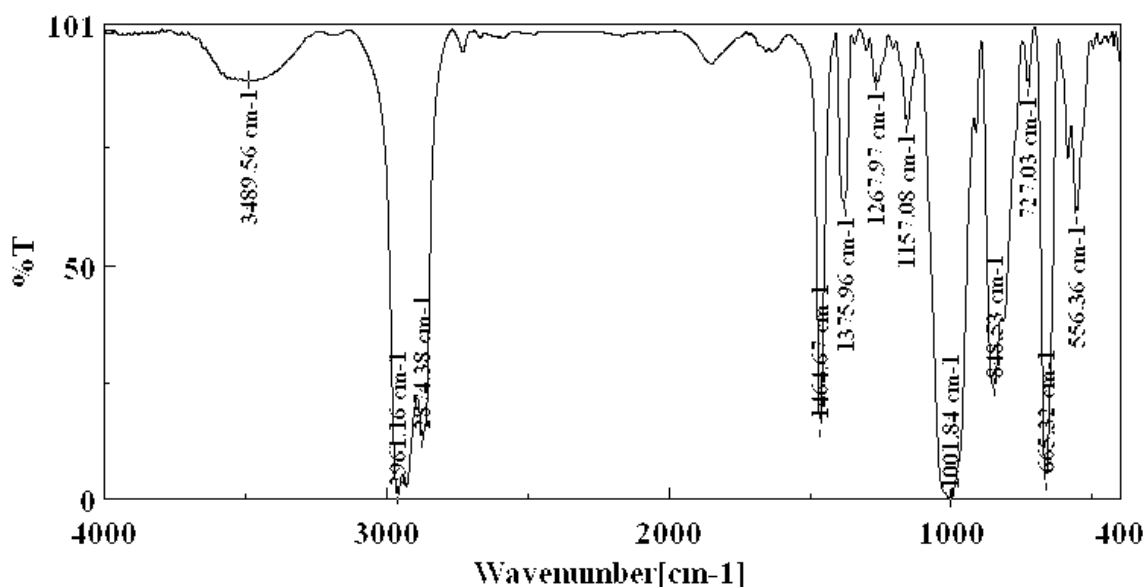
| RBOT(min): 122             |                   |                             |
|----------------------------|-------------------|-----------------------------|
| P(set point)-bar:<br>11.15 | P(Max) -bar: 12.9 | Test Time(min)<br>147:7 min |

۴-

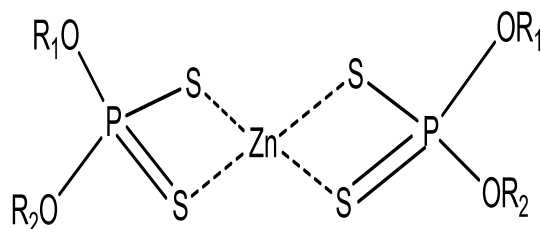
## ۱۲- بررسی طیف FT-IR ایزواکتیل - ایزوبوتیل دی تیوفسفات روی ( RUN 6 )

پیک ظاهر شده  $3489\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی OH است نشان دهنده وجود مقداری آب در محصول است و پیک ظاهر شده در  $2961\text{ cm}^{-1}$  و  $2874$  مربوط به ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک

است و پیک های ظاهر شده در  $1465\text{ cm}^{-1}$  و  $1376\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی  $\text{CH}_3$  و  $\text{CH}_2$  است. همچنین پیکهای ظاهر شده در  $1001\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند P-O-C و  $848\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-C می باشد و پیک  $665\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی P=S می باشد.



شکل ۴-۱۶- طیف FT-IR مربوط به ایزو اکتیل - ایزو بوتیل دی تیوفسفات روی (RUN6)



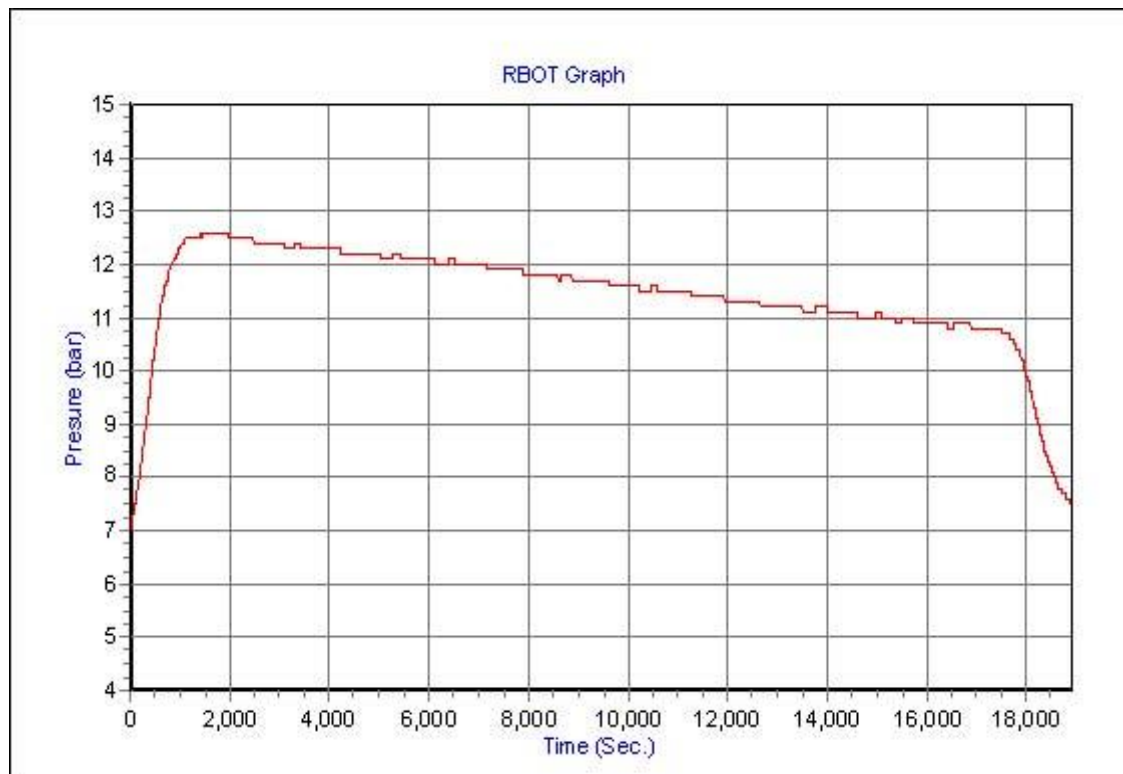
( $R_1$ =iso octyl ,  $R_2$ =iso butyl)

شکل ۴-۱۷

#### ۴-۱۳- بررسی نمودار RBOT (اکسیداسیون) ایزواکتیل - ایزوبوتیل دی تیوفسفات روی

در این نمودار میزان فشار بر حسب بار، در مقابل زمان بر حسب ثانیه نشان داده شده است. در این نمودار مقدار پایداری ماده سنتز شده بر اکسیداسیون، بر حسب دقیقه بیان می شود.، جایی که نمودار به سمت پایین می رود میزان افت فشار را نشان می دهد و این زمان را به عنوان زمان پایداری اکسیداسیون گزارش

می کنند . میزان زمان اندازه گیری این تست ۳۱۴ دقیقه بوده است که با توجه به نمودار ، این ماده ۲۷۳ دقیقه و تا فشار ۱۰/۸۵ بار می تواند در برابر اکسیداسیون پایدار بماند و با توجه به استاندارد این نمونه از نظر تست اکسیداسیونی مورد تأیید می باشد.



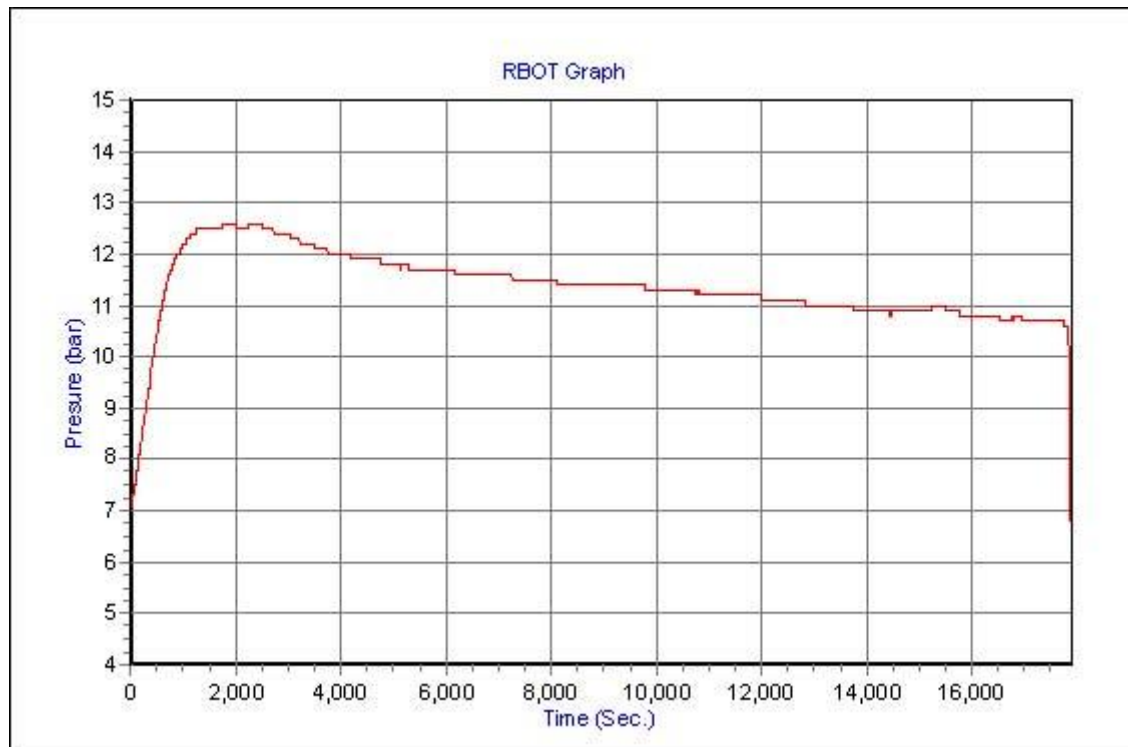
شکل ۴-۱۸- نمودار RBOT مربوط به ایزو اکتیل - ایزو بوتیل دی تیوفسفات روی (RUN6)

|                                    |                          |                                      |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| <b>RBOT(min): 273</b>              |                          |                                      |
| <b>P(set point) -bar:</b><br>10.85 | <b>P(Max) -bar:</b> 12.6 | <b>Test Time(min):</b><br>314:32 min |

#### ۱۴- بررسی نمودار RBOT ( اکسیداسیون ) ROLL- XC306

در این نمودار میزان فشار بر حسب بار ، در مقابل زمان بر حسب ثانیه نشان داده شده است . در این نمودار مقدار پایداری ماده سنتز شده بر اکسیداسیون ، بر حسب دقیقه بیان می شود . ، جایی که نمودار به سمت پایین می رود میزان افت فشار را نشان می دهد و این زمان را به عنوان زمان پایداری اکسیداسیون گزارش می کنند . میزان زمان اندازه گیری این تست ۲۹۷ دقیقه بوده است که با توجه به نمودار ، این ماده ۲۴۰

دقیقه و تا فشار ۱۰/۸۵ بار می تواند در برابر اکسیداسیون پایدار بماند و با توجه به استاندارد این نمونه از نظر تست اکسیداسیونی مورد تأیید می باشد .



شکل ۴-۱۹- نمودار RBOT مربوط به ROLL- XC306

|                                    |                             |                                      |          |
|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|----------|
| <b>RBOT(min): 240</b>              |                             |                                      | ۴-<br>۱۵ |
| <b>P(set point) -bar:</b><br>10.85 | <b>P(Max) -bar:</b><br>12.6 | <b>Test Time(min):</b><br>297:51 min |          |

#### جدول نتایج آزمایشات بر روی روغن پایه با ۱٪ ZDDP

در این تحقیق محصول مشتقات دی آلکیل دی تیو فسفات روی را به میزان ۱٪ در روغن پایه SN150 و

SN 500 اضافه کرده و تستهای کیفی آن را مطابق با استاندارد مرجع اندازه گیری کرده که در جدول زیر نشان داده شده است. فقط برای آزمون RBOT مشتقات به دست آمده را با SN150، به دلیل پایداری بهتر آن ترکیب کرده و بقیه تست ها با SN 500 می باشد.

| راندمان | اسیدیته فسفریک اسید | ویسکوزیته ۴۰°C | خوردگی مس | Four ball <sup>۲۲</sup>        | RBOT <sup>۲۳</sup> | اسیدیته | درصد روی | نام ماده   |
|---------|---------------------|----------------|-----------|--------------------------------|--------------------|---------|----------|------------|
| ۹۰      | ۲۰۵/۷               | ۳۸۷/۵۷ Cst     | ۱a        | ۱۶۰ کیلو بار<br>۰/۳۱۵ میلی متر | ۹۱ دقیقه           | ۲/۰     | ۱۱/۲۰    | RUN1       |
| ۸۸/۲۴   | ۱۶۵/۸۷              | ۶۷/۸۴ Cst      | ۱a        | ۱۲۶ کیلو بار<br>۰/۳۱۳ میلی متر | ۱۲۱ دقیقه          | ۲/۰۱    | ۱۲/۶۴    | RUN2       |
| ۹۴/۳۲   | ۱۴۹/۵۱              | ۶۹/۷۶ Cst      | ۱a        | ۲۰۰ کیلو بار<br>۰/۳۱۰ میلی متر | ۱۵۰ دقیقه          | ۱/۸۴    | ۶/۷۷     | RUN3       |
| ۹۷/۵    | ۱۶۸/۳               | ۸۸/۶۲ Cst      | ۱a        | ۲۰۰ کیلو بار<br>۰/۳۱۲ میلی متر | ۱۴۳ دقیقه          | ۱/۶۱    | ۷/۸۴     | RUN4       |
| ۸۴/۵۳   | ۱۵۴/۴۲              | ۸۸/۵۹ Cst      | ۱a        | ۲۰۰ کیلو بار<br>۰/۳۱۳ میلی متر | ۱۲۲ دقیقه          | ۲/۰۲    | ۱۰/۳۶    | RUN5       |
| ۸۸/۲۲   | ۱۶۶/۷۲              | ۱۲۳/۴۰ Cst     | ۱a        | ۲۰۰ کیلو بار<br>۰/۲۹۷ میلی متر | ۲۷۳ دقیقه          | ۱/۷۲    | ۹/۹۶     | RUN6       |
| —       | —                   | ۱۶۴/۵۵ Cst     | ۱a        | ۲۰۰ کیلو بار<br>۰/۲۹۸ میلی متر | ۲۴۰ دقیقه          | ۱/۴     | ۸/۴      | Roll-XC306 |

جدول ۴-۱- آزمایشات انجام شده مطابق با استانداردهای مرجع بر روی مشتقات دی آلکیل دی تئو فسفات روی

<sup>۲۲</sup> (تست سایش و جوش خوردگی) چهار ساچمه

<sup>۲۳</sup> تست اکسیداسیون

| نقطه ریزش | four ball                      | نقطه اشتعال | رنگ | خوردگی مس | ویسکوزیته<br>۴۰°C | نام روغن |
|-----------|--------------------------------|-------------|-----|-----------|-------------------|----------|
| ۱۲-       | ۱۲۶ کیلو بار<br>۰/۸۱۵ میلی متر | ۲۱۶         | ۱/۵ | ۱a        | ۳۹/۱۸             | SN150    |
| ۶-        | ۱۲۶ کیلو بار<br>۰/۸۱۵ میل متر  | ۲۴۰         | ۳   | ۱a        | ۱۱۳/۳۲            | SN500    |

جدول ۴-۲- مشخصات روغن پایه به کار رفته در آزمایشات

# فصل ۵

## نتیجه گیری و پیشنهاد ها

## ۵-۱- نتیجه گیری :

با آزمایشات انجام شده بر روی مشتقات ZDDP و مقایسه آن با نمونه خارجی می توان به نتایج زیر رسید. از بین مشتقات به دست آمده RUN6 از نظر آنتی اکسیدانی و ضدسایشی از نمونه خارجی اش بهتر عمل می کند . همچنین هرچه الکل به کار رفته از نوع شاخه دار و باتعداد کربنهای کمتر باشد ، عدد اکسیداسیونی کمتر، ولی ویسکوزیته رانشان می دهد . در RUN2 به دلیل شاخه دار نبودن الکل، ZDDP به دست آمده عدد سایشی بالاتری را نشان می دهد . در حالی که وقتی از الکل شاخه دار (RUN3) استفاده شد ، تست سایش بهتری در آن دیده می شود . الکل های به کار رفته در نمونه خارجی ZDDP بنا بر اظهار کمپانی سازنده آن ، ایزو اکتانول و بوتانول نوع دوم می باشد . ما در این تحقیق به جای الکل بوتانول نوع دوم<sup>۲۴</sup> از ایزو بوتانول استفاده کرده و با این تغییر، عدد اکسیداسیونی و سایشی بهتری در آن مشاهده می شود .

## ۵-۲- پیشنهادها :

در سنتز ZDDP می توان موارد زیر را به کار گرفت

۱- در مرحله اول واکنش برای جلوگیری از تشکیل گاز  $H_2S$  در حین واکنش از پمپ خلأ یا گاز نیتروژن استفاده شود.

۲- کلسیم سولفونات یک ماده ی افزودنی پاک کننده و بالا برنده عدد بازی می باشد. با سنتز این ماده ( کلسیم سولفونات) و اضافه نمودن آن همراه با ZDDP به روغن ، می توان محصولی به دست آورد که هم از نظر سایش و هم از نظر کیفیت روغن ، محصول بهتری از ZDDP به تنهایی در روغنهای موتور می باشد.

<sup>24</sup> Secondary -butanol

# منابع و مأخذ

۱- افقی ، مهدی ، سپهری روحانی ، شهرام ، ۱۳۹۰، روانکارها و برینگها : شامل روانکاری و موارد استفاده روانکارها ، روغن ها ، گریس ها ، یاتاقان ها و بلبرینگ ها ، چاپ دوم ، تهران ، انتشارات کارنو ،

ص ۱۴-۲۴

[2] <http://lubescience.com/lube-topics/industrial-lubricants/lubrication-basics.asp> .

[3] <http://forum.p30world.com/showthread.php?t=500323> .

[4] Randles , Karen , Mazur, Linda , Milanes , Carmen , 2007, Review of The Potential Human and Enviromental Health Impacts of Synthetic Motor Oils , California Environmental Protection Agency.

[ 5] R.Rudnick Leslie , 2003, Lubricant Additives Chemistry and Applications , U.S.A , Pp: 1- 40

[6] <http://roghansanat.com/newsdetail/news/25.aspx> .

[7] <http://www.intechopen.com/books/tribology-lubricants-and-lubrication/lubricating-oil-additives> .

[8] Hopkins ,TR ,1985. Copper Salts of Succinic Anhydride Derivatives ,The Lubrizol Corp. U.S.patent 4,552,677 .

[9] Canter, Dr. Neil , 2008 ,Use of Antioxidants in Automotive Lubricants , Tech Beat .

[10] Grahn , Mattias , Naveira-Suarez , Aldara , Pasaribu , Rihard , 2011, Effect of ZDDP on Friction in Fretting Contacts, Wear , 273,1, Pp: 70 –74 .

[11] Parekh , K , Mourhatch , R , Aswath , P.B , 2005 , Zddp - Additive - Catalyst Interactions Engine Oil , Washington , D.C , USA .

[12] Chang , Zen-Yu , Breeden , David , McDonald , Michael , 2011 , Use of Zinc Dialkyl Dithiophosphate as a Lubricant Enhancer for Drilling Fluids Particularly Silicate-Based Drilling Fluids, SPE International , Texas, USA .

[13] S. Tse , John , Yang Song , Zhenxian Liu , (2007) , Effects of Temperature and

Pressure on ZDDP , Tribol Lett , 28 , Pp: 45–49 .

[14] Paddy , JL , et al , 1990 , Zinc Dialkyldithiophosphate Oxidation By Cumen Hydroperoxide : Kineetic Studies By Raman and <sup>31</sup>PNMR Spectroscopy, Trib Trans , 33 , 1 , Pp : 15-20 .

[15] Yamaguchi , ES , 1990 , The Relative Wear Performance of Neutral and Basic Zinc Dithiophosphates in Engines , Trib Trans , 42 ,1, Pp : 90-94.

[16] Greenall , Andrew , Neville , Anne , Morina , Ardian , Sutton , Mike , 2012 , Investigation of The Interactions Between a Novel , Organic Anti-Wear Additive , ZDDP and Overbased Calcium Sulphonate , Tribology International , 46 , Pp: 52-61.

[17] Pereira , Gavin , Munoz-Paniagua , David, Lachenwitzer , Andreas, Kasrai , Masoud , R . Norton , Peter , Capehart , T. Weston , A . Perry , Thomas , Cheng , Yang-Tse , 2007 , A variable Temperature Mechanical Analysis of Zddp-Derived Antiwear Films Formed on 52100 Steel , Wear , 262 , Pp : 461–470 .

[18] M. Barnes , Allyson, D. Bartle , Keith , R.A. Thibon , Vincent , 2001 , A review of Zinc Dialkyldithiophosphates (ZDDPS) : Characterisation and Role in The Lubricating Oil , Tribology International , 34 , Pp: 389–395 .

[19] Coy , RC , Jones , RB, 1979 , The Chemistry of The Thermal Degradation of Zinc Dialkyldithiophosphate Additives , ASLE Trans , 24 , 1 , Pp : 91-97

[20] Rossi , E, Imperoto , L , 1971 , Chim Ind , Milan , 53 , PP : 838-840 .

[21] Burn , AJ , 1966 , The Mechanism of The Antioxidant Action of Zinc Dialkyldithiophosphates , Tetrahedron , 22 , Pp : 2153-2161 .

[22] Tripaldi , G , Vettor , A , Spikes , HA , 1996 , Friction Behavior of Zddp Films in The Mixed Boundary/EHD Regime , SAE Tech , Pp ; 962036 .

[23] Habeeb , JJ, Stover , WH , 1987 , The Role of Hydroperoxides in Engine Wear and The Effect of Zinc dialkyldithiophosphates , A.S.L.E. Trans , 30 , 4 Pp : 419-426 .

## Abstract :

According to the progress of tribology and wide range of additives in lubricants, proceed of all of them are difficult . In this study, for a kind of anti-wear additives and antioxidants, called zinc dialkyl dithio phosphate, has been studied . Synthesis of zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP) consists of two stages. In the first stage, phosphorus pentasulfide reacts with an alcohol to give dialkyldithiophosphoric acid . In the second stage, the acid is neutralized by zinc oxide and the final product is obtained . In this study, six types of products with a variety of alcohols, such as iso-butanol, isoamyl alcohol, hexanol, and iso-octanol were synthesized . To identify the material synthesized by infrared spectroscopy (IR) were used , As well as the desired base oil SN 150 and SN500 was added and the test RBOT for oxidation and FOUR BALL for wear, it did , And qualitative tests were measuring it against the standard view. thus synthesized RUN6, antioxidant and anti-wear better than foreign samples .



# **Islamic Azad University**

**Central Tehran Branch**

**Faculty of Science – Department of Chemistry**

**"M.Sc" Thesis**

**On Organic Chemistry**

**Subject :**

**Synthesis of ZDDP as antioxidant and antiwear additive in**

**lubricants and survey of effective agents on it**

**Advisor :**

**Dr.Marjane samadizadeh**

**Reader :**

-

**By:**

**Shirin alizadeh**

**Summer 2014**