سنتز پلی‌استر بازدارنده زنگ‌زدگی با استفاده از ۲-دودسین-۱-ئیل-سوکسنیک اسید برای روغن توربین

Synthesis of a Polyester from 2-Dodecen-1-yl-succinic Acid as a Rust Inhibitor for Turbine Oil

منصور کیانپور، آذرمیدخت حسین‌نیا
پژوهشگاه مواد و انرژی
دریافت: ۷۴/۹/۴، پذیرش: ۷۴/۱۱/۲۵

چکیده

ترکیب ۲-دودسین-۱-ئیل-سوکسنیک اسید از راه واکنش مالئیک‌انیدرید با ۱-دودسین و آبکافت انیدرید حاصل تهیه شد. از ترکیب این اسید با اتیلن اکسید پلی‌استری بدست آمد که در روغنهای پایه قابل حل است. نتایج نشان می‌دهد که روغن توربین دارای این ماده ضدزنگ محافظ خوبی برای قطعات فولادی و آهنی در مقابل زنگ‌زدگی است و در درازمدت از پایداری خوبی برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: سنتز، بازدارنده زنگ‌زدگی، پلی‌استر، روغن توربین، ۲-دودسین-۱-ئیل-سوکسنیک اسید
Key Words: synthesis, rust inhibitor, polyester, turbine oil, 2-dodecen-1-yl-succinic acid

مقدمه

زنگ آهن واژه‌ای است که برای مواد پایه آهنی به کار می‌رود. این مواد در واقع شامل فریک هیدروکسید است که طبق واکنش زیر تشکیل می‌شود:

$$۴Fe + ۳O_۲ + ۶H_۲O \longrightarrow ۴Fe(OH)_۳ \qquad (۱)$$

در شرایطی آهن زنگ می‌زند که دو واکنش اکسایشی زیر روی دهد و اکسیژن و آب نیز وجود داشته باشند تا در نهایت واکنش ۱ انجام شود:

$$Fe \longrightarrow Fe^{+۲} + ۲e^- \qquad (۲)$$

$$Fe^{+۲} \longrightarrow Fe^{+۳} + e^- \qquad (۳)$$

به عبارت دیگر، اگر آهن در آب بدون اکسیژن یا اتمسفر بدون آب که فقط شامل اکسیژن است قرار گیرد زنگ نخواهد زد. مقدار آب لازم در واکنش ۱ برای ایجاد زنگ آهن کم است و به همین علت، آهن در مجاورت ذرات آب موجود در اتمسفر نیز زنگ می‌زند.

در سیستمهای گردش روغنهای توربین و همچنین روغنهای دنده توربین که در تماس با قطعات آهنی یا فولادی است همواره مقداری آب، گرچه به مقدار کم، از طریق هوا وارد می‌شود که می‌تواند به مرور زمان بر این قطعات اثر کند و سرانجام باعث زنگ‌زدگی و از بین رفتن آنها شود. برای جلوگیری از زنگ‌زدن این قطعات، موادی به عنوان ضدزنگ به روغنهای توربین اضافه می‌شود که قادرند از نفوذ آب به لایه روان‌کننده جلوگیری کرده و در نتیجه از قطعات یاد شده در مقابل حملات آب و اکسیژن، که به زنگ زدن آنها منجر می‌شود، محافظت کنند.

ضدزنگها موادفعال در سطح‌اند که به‌صورت یک‌لایه محافظ جذب سطوح آهنی یا فولادی می‌شوند و آنهارا ازحملات رطوبت مصون نگاه‌می‌دارند (شکل ۱). برای محافظت بهتر از قطعات به‌هنگام استفاده از روغنهای توربین معمولا مقدار زیادی ضدزنگ مصرف می‌شود که باتوجه به مقدار کم آب موجود در سیستمهای گردش روغن توربین، کارایی این مواد بازدارنده به بهترین وجه افزایش می‌یابد [۳-۱]. این‌گونه بازدارنده‌ها معمولا از یک قسمت غیرقطبی، مانند آلکیلها یا آلکنیلهای بلند زنجیر تشکیل شده‌اند که در روغن پایه قابل حل‌اند و قسمت قطبی آنها مانند اسیدها و استرها جذب سطح قطعه می‌شود (شکل ۱). درمجموع مولکول بازدارنده با دارابودن زنجیرهای بلند غیرقطبی آلکیل و غیره ازقطبیت کمی برخوردار است تابتواند در روغن پایه محلول باشد.

موادی که معمولا به عنوان ضدزنگ به روغنهای توربین اضافه می‌شود شامل اسیدهای آلی با قطبیت کم مانند آلکیل سوکسنیک اسیدها یا آمینهای آلی است [۶-۴]. ترکیبات آلکنیل سوکسنیک اسید مدتهاست که برای این منظور مصرف می‌شوند. این مواد بدون خاکسترند، یعنی پس از سوختن چیزی از خود برجای نمی‌گذارند. ولی، نقص عمده آنها ناپایداری در درازمدت است [۷].

در این مقاله تهیه پلی‌استری با استفاده از ۲-دودسین-۱-ئیل-سوکسنیک اسید (دودسنیل سوکسنیک اسید) به عنوان ماده ضدزنگ روغنهای توربین گزارش می‌شود که نه تنها همانند ترکیبات آلکنیل سوکسنیک اسید بازدارنده زنگ‌زدگی موثری است، بلکه در درازمدت هم از پایداری خوبی برخوردار است.

تجربی

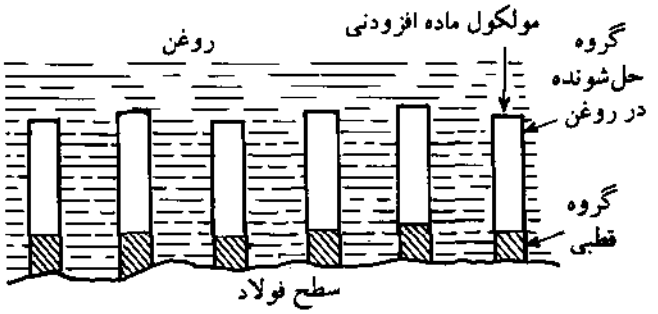
مواد

ترامرپروپیلن (۱-دودسین)، ترامر سنگین و روغن پایه (۱۰ SAE) از پالایشگاه تهران تهیه و بدون تخلیص مصرف شدند. بقیه مواد اولیه و حلالهای دوتریم‌دار از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

دستگاهها

طیفهای FTIR به وسیله دستگاه بروکر مدل SF ۸۸ و طیفهای ^{1}HNMR به وسیله دستگاه واریان مدل T ۶۰ و حلال TMS به عنوان استاندارد خارجی برداشت شد.

تعیین متوسط عددی وزن مولکولی ($\bar{M}_n$) و متوسط وزنی وزن مولکولی ($\bar{M}_w$) پلی‌استر حاصل با استفاده از روش کروماتوگرافی ژل‌تراوایی (GPC) و به وسیله دستگاه واترز مدل C ۱۵۰ میسر گردید.



شکل ۱ـ استفاده از مواد ضدزنگ برای محافظت سطوح آهنی و فولادی در مقابل حملات ذرات آب [۲].

برای این منظور از حلال THF استفاده شد. حجم تزریقی نمونه‌ها برابر ۱۰۰ μL، دمای ستون ۳۰ °C و سرعت جریان حلال ۱/۵ mL/min بوده و از ستونهای ۵۰۰، 10^3، 10^4 و 10^5 A° نوع میکرواستراژل استفاده شده است.

روشها

سنتز ۲-دودسین-۱-ئیل-سوکسنیک انیدرید

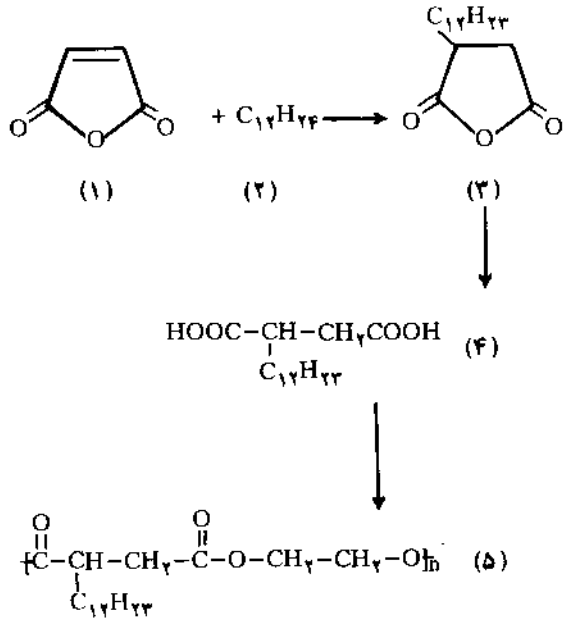
در یک بالن ۱۵۰ mL سه دهانه مجهز به دماسنج، چگالنده و همزن مکانیکی، ۹/۸ g (۰/۱ mol) مالئیک انیدرید و ۱۶/۷ g (۰/۱ mol) ۱-دودسین اضافه شد و سپس دمای مخلوط بتدریج همراه با همزدن پی‌درپی تا ۱۸۰ °C افزایش یافت. مخلوط ابتدا در دماهای بین ۶۰ تا ۷۰ °C به دو فاز مایع و بتدریج با بالا رفتن دما تا ۱۸۰ °C به یک فاز مایع تبدیل شد و کم‌کم رنگ آن نیز تیره گردید. مایع حاصل به مدت ۶ ساعت در این دما به هم زده و سپس سرد شد. پس از تبلور مجدد جامد بدست آمده در دی‌اتیل‌اتر، سرانجام ۷ g (۲۶٪) ۲-دودسین-۱-ئیل-سوکسنیک انیدرید بدست آمد (شکل ۲). دمای ذوب این نمونه حدود ۴۰ تا ۴۱ °C اندازه‌گیری شد. اشاره می‌شود که دمای ذوب این ماده نیز در همین حدود گزارش شده است [۸]. نتایج طیف‌سنجی IR نمونه به قرار زیر است:

IR (KBr, cm^{-1}):

۳۱۵۰-۲۹۰۰ (CH)، ۱۸۵۰-۱۸۰۰ (C=O انیدرید)، ۱۶۰۰ (C=C)، ۱۲۶۰، ۱۲۵۰، ۱۲۴۰، ۱۰۴۰، ۱۰۵۰، ۹۰۰، ۸۴۰، ۷۰۰، ۵۵۰، ۴۰۰.

سنتز ۲-دودسین-۱-ئیل-سوکسنیک اسید

مخلوط ۷g (۰/۰۲۶ mol) ترکیب دودسنیل‌سوکسنیک‌انیدرید، ۱۰ g (۰/۲۵ mol) سدیم هیدروکسید و ۷۰ mL آب در دمای ۶۰ °C به



شکل ۲ـ مسیر تهیه پلی‌استر: (۱) مالئیک انیدرید، (۲) ۱-دودسین (ترامرپروپیلن) خطی و شاخه‌ای، (۳) دودسنیل سوکسنیک انیدرید، (۴) دودسنیل سوکسنیک اسید و (۵) پلی[اتیل(۲-دودسین-۱-ئیل) سوکسنات].

مدت یک‌ساعت بهم زده شد. پس از سردشدن مخلوط، ۵۰ mL الکل ۹۵% به آن اضافه و مخلوط صاف گردید. رسوب حاصل به وسیله ۲۰ mL الکل مطلق شسته و در آون ۸۰ °C به‌مدت ۲ ساعت خشک شد.

جامد شیری رنگ حاصل که وزنش ۶/۲ g بود در ۲۰۰ mL آب حل شد و محلول حاصل به وسیله محلول HCl رقیق تا pH برابر ۲ اسیدی گردید. جامد صمغ مانندی بدست آمد که پس از حل شدن در دی‌کلرومتان برای جداسازی ناخالصیها با ۳×۱۰۰ mL آب شستشو داده شد. بعد از جداسازی فاز آلی و آبزدایی با $MgSO_4$ بی‌آب و تبخیر حلال در خلاء ۳/۵ g (۴۷%) دودسنیل سوکسنیک اسید بی‌شکل بدست آمد که دمای ذوب آن حدود ۸۱ تا ۸۴ °C بود. اشاره می‌شود که دمای ذوب این ماده برابر ۸۶ °C گزارش شده است [۸]. نتایج طیف‌سنجی IR نمونه به قرار زیر است:

IR (KBr, cm^{-1}):

۲۸۰۰-۲۹۰۰ (CH)، ۱۷۰۰ (اسیدی C=O)، ۱۴۰۰، ۱۲۰۰، ۹۰۰، ۸۰۰.

سنتز پلی‌استر پلی[اتیل(۲-دودسین-۱-ئیل) سوکسنات]

۲۸/۵ g (۰/۱ mol) دودسنیل سوکسنیک اسید تا دمای ۸۵ °C گرم شد. سپس به مذاب حاصل، ۸/۸ g (۰/۲ mol) اتیلن‌اکسید در مدت نیم‌ساعت به آهستگی و بتدریج با بهم‌زدن پی‌درپی اضافه گردید. پس از اضافه کردن تمام اتیلن‌اکسید، مخلوط حاصل در دمای ۸۵ °C به مدت یک ساعت نگهداشته شد. سپس محصول به حال خود گذاشته شد تا دمای آن کاهش یابد و به دمای معمولی برسد. وزن پلی‌استر حاصل ۳۱/۵ g بود. پس از حل‌کردن پلیمر در استونیتریل، محلول بتدریج وارد هگزان شد و رسوب حاصل صاف و جداسازی شد. وزن پلی‌استر خالص پس از خشک شدن ۲۶ g بوده است. نتایج طیف‌سنجی FTIR و ^{1}HNMR پلی‌استر (به ترتیب شکلهای ۳ و ۴) به قرار زیر است:

FTIR (KBr, cm^{-1}):

۲۹۲۰-۲۸۷۰ (CH)، ۱۷۳۶ (استری C=O)، ۱۴۶۸، ۱۴۵۰، ۱۲۱۲، ۱۱۷۲، ۹۵۳.

^{1}HNMR, ($CDCl_3$, ppm):

۵/۴ (q, 1H,−CH=)، ۴/۲ (d, 1H,=CH−)، ۳/۷ (s, 4H, $-O-CH_2-CH_2-$)، ۱/۹ (m,2H,$-CH_2-CO-$)، ۲/۵ (m,1H, $-\underset{|}{C}O-CH-$)، ۱/۳ (s,18H, $-CH_2-$)، ۰/۹ (t, 3H,$-CH_3$).

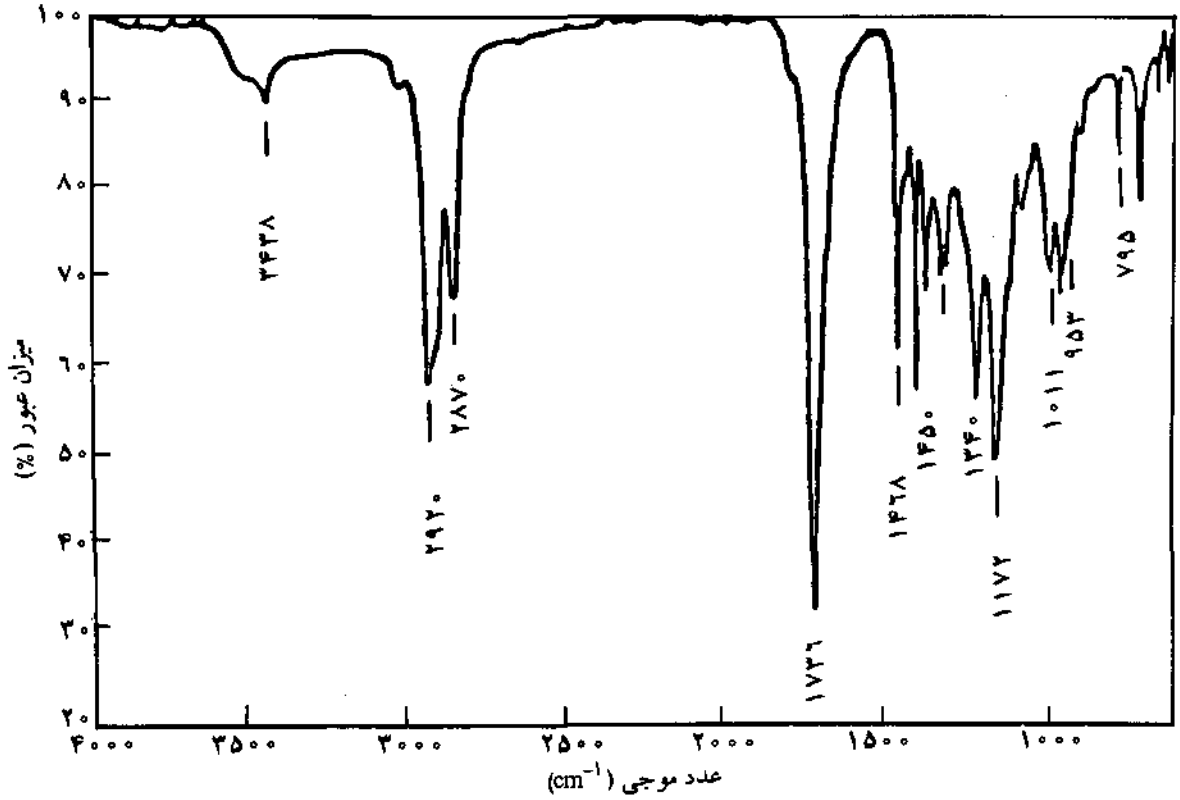
۲۰ g از پلی‌استر در ۲۵ mL ترامر سنگین حل شد و محلول بدست آمده با ۴۰۰ mL روغن پایه ۱۰ رقیق شد. سپس روی روغن توربین حاصل چند آزمایش انجام گرفت که در بخش بعدی به آنها اشاره می‌شود.

نتایج و بحث

اولفینها با مالئیک انیدرید از راه واکنش شبه دیلز-آلدر در دماهای بین ۱۸۰ تا ۲۰۰ °C ترکیب می‌شوند [۹]. آبکافت این انیدرید در محیط بازی به وسیله طیف‌نمایی FTIR ردیابی و میسر می‌شود. بدین‌ترتیب که نوار ۱۸۲۰ cm^{-1} مربوط به کربونیل انیدریدی حذف و نوار ۱۷۰۰ cm^{-1} کربونیل اسیدی ظاهر می‌گردد. در طیف FTIR پلی‌استر موردنظر (شکل ۳) مشاهده می‌شود که نوار کربونیل در ۱۷۳۶ cm^{-1} ظاهر می‌شود که دال بر تبدیل کامل اسید به استر در واکنش استری‌شدن و تشکیل پلی‌استر است.

علاوه بر شواهد موجود در طیفهای FTIR، در شکل ۴ وجود یک پیک یکتایی در ۳/۷۰ ppm معادل دو پروتون و پیک یکتایی دیگری در ۱/۹ ppm معادل ۲ پروتون در طیف ^{1}HNMR پلی‌استر علاوه بر پیکهای دیگر، دال بر تکمیل واکنش پلیمرشدن است.

چگونگی توزیع وزن مولکولی این پلی‌استر با روش کروماتوگرافی ژل‌تراوایی تعیین و به صورت منحنی وزن مولکولی در برابر درصد فراوانی در شکل ۵ نمایش داده شده است. همان‌طور که از



شکل ۳ـ طیف FTIR پلی استر.

این شکل پیداست، توزیع نایکنواختی در وزن مولکولی این پلی‌استر مشاهده می‌شود. وزن مولکولی حدود ۷/۶ درصد از زنجیرها تقریبا 10^6 و حدود ۱۵/۴ درصد از زنجیرها 10^5 است و وزن مولکولی بقیه، که بالغ بر ۷۷ درصد است، تقریبا بین ۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰ قرار گرفته است. متوسط عددی و وزنی وزنهای مولکولی، یعنی $\bar{M}_n$ و $\bar{M}_w$، با استفاده از این روش در حلال THF و دمای $30^\circ C$ به ترتیب ۵۵۸۶ و ۱۴۴۲۳۰ بدست آمده است. از آنجا که وزن واحد تکرار شونده ($C_{18}H_{30}O_4$) برابر ۳۱۰ است، برای درجه پلیمرشدن (DP) خواهیم داشت:

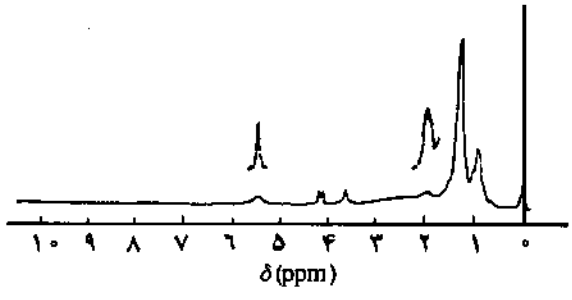
$$DP = \frac{144230}{310} = 464$$

همچنین در این اندازه‌گیری عدد ناهمگنی I ($I=\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$) برابر ۲۵/۷ محاسبه می‌شود که موید توزیع نسبی وزنهای مولکولی در زنجیرهای پلیمری است. افزایش متوسط وزنی وزن مولکولی ($\bar{M}_w$) به علت وجود ۷/۶ درصد از زنجیرهای پلیمری در وزن مولکولی 10^6 و همچنین ۱۵/۴ درصد در وزن مولکولی حدود 10^5 است.

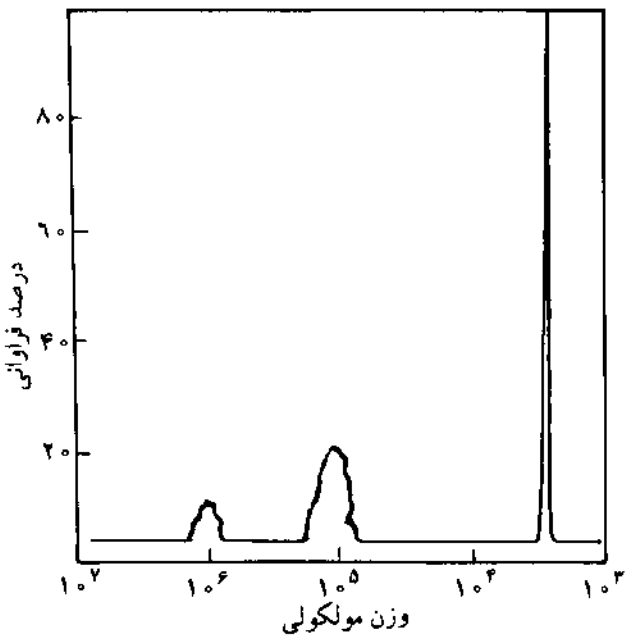
عدد ناهمگنی این پلیمر انحراف قابل توجهی از واحد نشان می‌دهد و می‌رساند که توزیع وزن مولکولی به هیچ وجه به صورت باریک نیست، یعنی طول زنجیرهای پلیمری با هم یکسان نیستند. دلیل این موضوع احتمالا وجود هیدروکربنهای بلند زنجیر ترامرپروپیلن شاخه‌ای علاوه بر خطی است که باعث ناهمگنی زنجیرهای پلیمری می‌شود. در هر حال، روی پلیمر حاصل به عنوان بازدارنده زنگ‌زدگی در روغنهای توربین آزمایشهای مربوط انجام گرفت و کارایی بسیار خوب آن آشکار شد که در بخش بعد به آن اشاره می‌شود.

کارایی پلی‌استر سنتز شده به عنوان ضدزنگ

به منظور تعیین کارایی روغن توربین و جعبه دنده تهیه شده



شکل ۴ـ طیف ^1HNMR پلی‌استر.



شکل ۵ـ منحنی توزیع وزن مولکولی پلی‌استر.

که دارای ماده ضدزنگ، یعنی پلی‌استر است، یک لیتر از آن مطابق روش ارائه شده در ASTM مورد آزمایش قرار گرفت و بعد از سپری شدن زمان مشخص در دمای ۶۰ °C هیچ‌گونه علائمی دال بر خوردگی و زنگ آهن روی استوانه و دیسک دستگاه به کار رفته در آزمایش مشخص نشد. اشاره می‌شود که مشاهده لکه‌های زنگ بر روی فولاد در نور معمولی و بدون هیچ‌گونه بزرگ‌نمایی انجام پذیرفته است [۱۰].

نتیجه‌گیری

برای حفاظت از قطعات فولادی توربینها در برابر حملات مقادیر اندک آب، که در روغنهای توربین و غیره وجود دارد، استفاده از بازدارنده ضدزنگ در روغنهای توربین ضرورت پیدا می‌کند. در این مقاله، سنتز پلی‌استری که به آن یک زنجیر بلند آلکنیلی متصل شده است بررسی شد. این ماده بخوبی در روغنهای پایه حل می‌شود. روغن توربین دارای این بازدارنده می‌تواند قطعات فولادی را در برابر آب محافظت کند.

نایکنواختی وزن مولکولی پلیمر حاصل به علت وجود سه‌نوع زنجیرمختلف پلیمری است و نتایج آزمایشهای GPC مشخص می‌کند که قسمت‌اعظم زنجیرهای‌پلیمری دارای وزن‌مولکولی حدود ۵۰۰۰ است.

قدردانی

نمونه ترامر پروپیلن و ترامر سنگین از وزارت نفت تهیه شد. آزمایشهای خوردگی نیز با همکاری واحد خوردگی پژوهشگاه وزارت نفت انجام گرفت که بدین‌وسیله از زحمات ایشان قدردانی می‌شود.

مراجع

1 Phodes A., US. Patent 2,962,443, 1960; Chem. Abstr., **55**, 5940h, 1961.

2 *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York, **14**, 493, 1981.

3 Stanley C. and Elliot C.; Fr. Patent 2,383,228; 1978.

4 Matsuda A., et al., *J. Chem. Soc. Japan*, **58**, 296, 1955; Chem. Abstr., 50, 4032d and 3308b.

5 Baker A.; Br. Patent 2,608,146; 1979.

6 Fontana M. and Greene N.; *Corrosion Engineering*; 2nd ed., McGraw-Hill, USA, 1982.

7 Wynstra J., et al.; *Ind. Eng. Chem.*; **48**, 94, 1956.

8 Daven Porp D. C.; *J. Exp. Bot.*; **18**, 55, 332-470, 1967.

9 Alder K. and Soll H.; *Annalen*; **565**, 57, 1949.

10 ASTM, D3603 (05.03), 1989.