

# سنتر روی دی آلکیل دی تیو فسفات‌ها به عنوان ماده افزودنی به روغن موتور و بررسی ویژگی‌های آنتی اکسیدانی و ضد سایشی آن‌ها

مرجانه صمدی‌زاده\*<sup>+</sup>، شیرین علیزاده

گروه شیمی، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

شهریار کشاورز

دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

**چکیده:** باتوجه به پیشرفت دانش روانکاری و گستره وسیعی از مواد افزودنی در روانکارها پرداختن به این شاخه از فناوری اهمیت ویژه‌ای دارد. در این پژوهش یک نوع ماده افزودنی ضد سایش و آنتی اکسیدان، به نام روی دی آلکیل دی تیو فسفات مورد بررسی قرار گرفت. سنتر روی دی آلکیل دی تیو فسفات شامل دو مرحله است، که در مرحله اول الکل با فسفر پنتا سولفید واکنش می‌دهد دی آلکیل دی تیو فسفریک اسید تولید شود. در مرحله دوم اسید به دست آمده با روی اکسید، خنثی می‌شود تا فراورده‌ی پایانی به دست آید. در این پژوهش شش نوع فراورده با انواع الکل‌ها، شامل ایزو بوتانول، ایزو آمیل الکل، هگزانول و ایزو اکتانول سنتر شدند و شناسایی مواد سنتر شده با استفاده از روش طیف سنجی فرسوخ انجام شد. این مواد با روغن‌های پایه SN ۱۵۰ و SN ۵۰۰ مخلوط شدند تا آزمون‌های اکسایش و سایش روی آن‌ها انجام گیرد. آزمون‌های کیفی مطابق با استاندارد انجام شدند. نتیجه‌ها با نتیجه‌های به دست آمده از نمونه وارداتی مقایسه شد که از بین تمام فراورده‌ها، ششمین نمونه سنتر شده، آنتی اکسیدان و ضد سایش بهتری است.

**واژه‌های کلیدی:** روانکار؛ ضد سایش؛ آنتی اکسیدان؛ روی دی آلکیل دی تیو فسفات؛ ماده افزودنی.

**KEYWORDS:** Lubricant; Antiwear; Antioxidant; Zinc Dialkyldithiophosphate; Additive.

## مقدمه

تمیز کردن آن‌ها، کنترل سیالیت روان کننده و چندین ویژگی دیگر از جمله مواردی هستند که توسط مواد افزودنی در روان کننده ایجاد و یا تقویت می‌شود [۱]. در نتیجه روانکارها نقش مهمی را در اقتصاد ملی، به ویژه در شرایط ذخیره سازی انرژی و ماده بازی می‌کنند. نسبت به افزایش تقاضا، بهبود ویژگی روانکارها موفقیت تولید کننده را به دنبال خواهد داشت [۲].

روان کننده‌ها موادی هستند که به منظور کاهش اصطکاک و جلوگیری از سایش سطح به کار می‌روند. به منظور بهبود ویژگی‌های روان کننده‌ها از موادی کمک گرفته می‌شود که به نام مواد افزودنی شناخته شده‌اند. کنترل اکسایش روان کننده، بالا بردن مقاومت سایشی سطح و کاهش میزان خوردگی آن، جلوگیری از تشکیل رسوب‌های گوناگون بر روی سطح‌ها و

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: drm.samadizadeh@gmail.com

روی دی آلکیل دی تیو فسفات به عنوان افزودنی در روغن کارانجا<sup>(۲)</sup> با بهبود ویژگی‌های ضد اصطکاکی و ضد سایشی همراه بوده و نیز فیلم سایشی تشکیل شده تحت روانکاری مرزی از افزودنی های روی دی آلکیل دی تیو فسفات به تنهایی یا با نسبت‌های گوناگون در روانکارها در مقاله‌های گوناگونی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۶-۷]. در این مقاله نتیجه‌های آزمایش‌های به دست آمده از افزودن این ماده به روغن‌های معدنی و روغن پایه موتورهای نشان داده شده است.

### بخش تجربی

#### مواد و روشها

#### دستگاه های مورد استفاده

بورت خودکار Metrohm

دستگاه jasco FT-IR مدل ۴۱۰

ترازو، گرم‌کن و همزن و سانتیفریوژ Labofugei

#### مواد شیمیایی مورد استفاده

تولوئن، ۲- پروپانول، اسید نیتریک ۰/۵N، هگزآمین، دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید<sup>(۳)</sup> ۰/۰۱N پارانفتل بنزن ۰/۰۳۵N، پتاس، ایزوبوتانول، ایزو آمیل الکل، ایزو اکتانول، ۱- هگزانول، فسفر پنتاسولفید و روی اکسید.

#### سنتز روی دی آلکیل دی تیو فسفات

سنتز این ماده به صورت دو مرحله‌ای است (شکل ۲). در مرحله‌ی اول واکنش ۴ مول الکل یا مخلوطی از الکل‌ها شامل ۵۰٪ الکل کوچک‌تر (ایزو بوتانول، ایزو آمیل الکل) و ۵۰٪ الکل بزرگ‌تر (هگزانول، ایزو اکتانول) را درون بشر ریخته و سپس ۱ مول فسفر پنتا سولفید به آهستگی به آن افزوده می‌شود (دمای مخلوط تا ۸۰°C بالا می‌رود) تا O.O - دی آلکیل فسفرو دی تیو نیک اسید<sup>(۴)</sup> سنتز شود. پس از آن مخلوط واکنش به مدت یک ساعت بر روی گرم‌کن با دمای ثابت ۹۰°C در حال هم‌زدن قرار می‌گیرد. محلول سبز رنگ تولید شده با سانتیفریوژ جدا می‌شود. برای محاسبه بازده، ۰/۵ گرم از محلول تولیدی جدا می‌شود تا میزان اسیدیتته آن اندازه‌گیری شود. در مرحله دوم برای

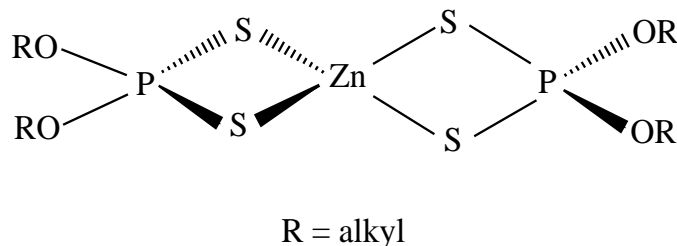
نتیجه‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد که افزودن مقدار کمی از روی دی آلکیل دی تیو فسفات، می‌تواند روشی بهبود بخش و مؤثر برای عملکرد بیش‌تر روانکارها مورد استفاده با سیال‌ها باشد [۳]. روی دی آلکیل دی تیو فسفات یکی از افزودنی‌های آنتی اکسیدانی مؤثر در روانکارهاست که برای احتراق درونی موتورها و گیربکس‌ها و همچنین به عنوان افزودنی‌های ضدسایشی / فشار پذیر<sup>(۱)</sup> مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴-۲]. به طور کلی روی دی آلکیل دی تیو فسفات به صورت مایعی به رنگ طلایی با گرانیوی همانند با محلول‌های غلیظ سنگین موجود است که در آب محلول نبوده و چگالی آن بیش‌تر از آب است. در محیط زیست آبی ته نشین شده اما به سادگی در روغن و هیدرو کربن‌ها با وزن مولکولی پایین مانند بنزین حل می‌شود. فشار بخار و در نتیجه بوی خیلی کمی دارد اما وقتی در معرض گرما قرار می‌گیرد، همانند با سوخت لاستیک، بوی گوگرد می‌دهد به مقدار کم در روغن‌های روانکار موجود است، به همین دلیل بوی آن در طول کارکرد عادی چشمگیر نیست. عنصرهای فسفر، روی و گوگرد موجود در ساختار مولکولی تا حدی ویژگی‌های روی دی آلکیل دی تیو فسفات را توجیه می‌کند. فسفر نقش کاتالیزگر داشته، و نمک روی تولید شده توسط روی دی آلکیل دی تیو فسفات در حالت اصطکاکی باعث خوردگی الکترولیتی می‌شود. پیوند فسفر، سولفور و روی حفاظت سایشی روی دی آلکیل دی تیو فسفات از موتور را ممکن می‌سازد. روی دی آلکیل دی تیو فسفات که از اجزای کلیدی روغن‌های موتور مدرن است، تنها کسری از کل روغن موتور را تشکیل داده و تا به امروز درخواست خودروسازان از صنعت نفت برای از بین بردن آن، و یا کم‌ترین کاهش آن به ۰/۰۵ درصد بی نتیجه مانده است. صنعت نفت کم کردن مقدار روی دی آلکیل دی تیو فسفات به زیر ۰/۰۸ درصد را نامساعد تشخیص داده و هیچ افزودنی ضد سایشی برای حذف یا کاهش این ماده تاکنون معرفی نکرده است [۵]. عملکرد روان‌کنندگی به ویژگی‌های فیلم سایشی و شرایط روانکاری وابسته است. این فیلم‌ها به آسانی قابل تشکیل نیستند، اما با افزودن افزودنی آلی، مانند ترکیب‌های مولیبدن تشکیل و عملکرد سایشی فیلم را می‌توان بهبود بخشید [۶]. اگر چه روغن‌های گیاهی در مقایسه با روغن‌های معدنی هم زیست تخریب‌پذیر و هم تجدید شنی هستند اما برخی از آن‌ها ویژگی‌های صنعتی رضایت بخشی ندارند. عملکرد

(۱) AW/EP

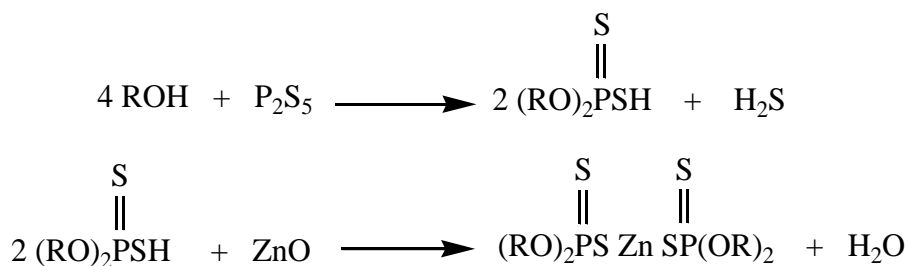
(۲) Karanja

(۳) DTPA

(۴) DPDA



شکل ۱- ساختار ZDDP.



شکل ۲- مرحله‌های سنتز ZDDP.

۵- آزمایش اندازه‌گیری اکسایش (روش آزمون ASTM D2272)

۶- آزمایش سایش (روش آزمون ASTM D2785)

۷- آزمایش جوش خوردگی (روش آزمون ASTM D4172)

### نتیجه‌ها و بحث

#### بررسی طیف FT-IR

پیک‌های ظاهر شده از  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-H و پیک‌های ظاهر شده در  $1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی  $\text{CH}_3$  و  $\text{CH}_2$  است. همچنین پیک‌های ظاهر شده در  $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی P-O-C و  $665 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی P=S و  $840 - 860 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی C-C می‌باشد. در شکل ۳ طیف FT-IR مربوط به فراورده ششم آورده شده است.

#### بررسی نمودار اکسایش روی دی آلکیل دی تیو فسفات

نمودار اکسایش، معرف مقدار پایداری ماده سنتز شده نسبت به اکسایش، برحسب دقیقه است. در این نمودار میزان فشار برحسب بار، در مقابل زمان بر حسب دقیقه نشان داده شده است.

خنثی نمودن اسید باقی مانده تولیدی، بر روی گرم‌کن قرار می‌گیرد و روی اکسید به آن افزوده می‌شود، این واکنش گرماده است. محلول سفید رنگ نیم ساعت در حال هم خوردن روی گرم‌کن و مدتی در دمای اتاق به حال خود باقی می‌ماند. در نتیجه محلول شفاف زرد رنگ که همان ماده مورد نظر (شکل ۱) است با سانتریفیوژ جدا شد و به میزان یک درصد از آن در روغن پایه حل می‌شود تا آزمون‌های لازم بر روی آن انجام گیرد.

#### آزمون‌های کیفی روغن

کنترل کیفیت تمام فراورده‌ها مطابق با استاندارد مرجع که در زیر به آن‌ها اشاره شده انجام گرفته است.

۱- اندازه گیری اسیدیته روغن (روش آزمون ASTM D974)

۲- اندازه گیری گرانروی ۴۰ درجه روغن (روش آزمون

(ASTM D445)

۳- اندازه‌گیری درصد روی در روغن (روش آزمون شل

(SMS))

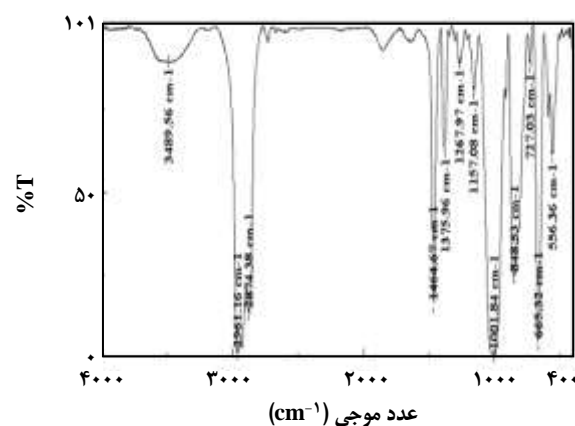
۴- آزمایش اندازه گیری خوردگی مس (روش آزمون

(ASTM D130))

جدول ۱- گستره طیف FT-IR گرفته شده برای مشتقات ZDDP.

نام نمونه	ارتعاش‌های کششی C-H cm <sup>-1</sup>	ارتعاش‌های خمشی CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> cm <sup>-1</sup>	ارتعاش‌های خمشی P-O-C cm <sup>-1</sup>	ارتعاش‌های کششی P = S cm <sup>-1</sup>	ارتعاش‌های کششی C-C cm <sup>-1</sup>	محتوی
۱	۲۹۶۰	۱۳۸۹-۱۴۶۶	۱۰۰۵	۶۶۵	۸۴۷	ایزو آمیل الکل، ایزو بوتانول
۲	۲۸۶۰-۲۹۵۵	۱۳۸۱-۱۴۶۴	۹۹۳	۶۶۳	۸۵۷	هگزانول
۳	۲۸۶۱-۲۹۶۰	۱۳۸۰-۱۴۶۲	۱۰۰۸	۶۶۴	۸۵۴	ایزواکتانول
۴	۲۸۶۱-۲۹۵۹	۱۳۸۱-۱۴۶۴	۹۹۸	۶۶۵	۸۵۹	ایزو اکتانول، هگزانول
۵	۲۸۶۸-۲۹۵۸	۱۳۸۵-۱۴۶۶	۹۹۱	۶۶۵	۸۵۸	هگزانول، ایزو آمیل الکل
۶	۲۸۷۴-۲۹۶۱	۱۳۷۶-۱۴۶۵	۱۰۰۱	۶۶۵	۸۴۸	ایزو اکتانول، ایزو بوتانول

سیر کاهشی نمودار میزان افت فشار را نشان داده و این زمان به عنوان زمان پایداری اکسایش گزارش می‌شود. زمان پایداری اکسایش نمونه‌های سنتز شده از ۹۱ دقیقه تا ۲۷۳ دقیقه متغیر بود که با توجه به استاندارد، این نمونه‌ها از نظر آزمایش اکسایشی مورد تأیید می‌باشند. نمودار اکسایش فرآورده‌ی ششم که بهترین نتیجه را داشته به همراه نمونه وارداتی آورده شده است. (شکل ۴ و ۵)



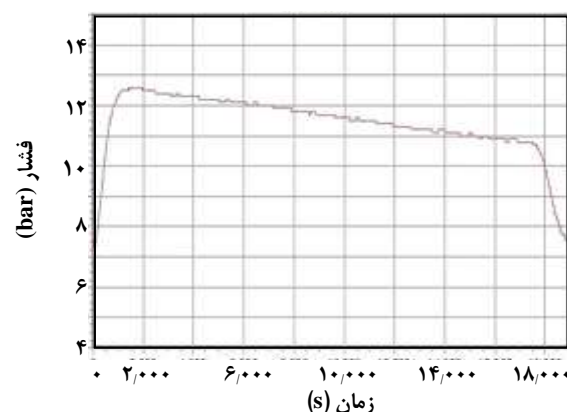
شکل ۳- طیف FT-IR مربوط به روی ایزو اکتیل - ایزو بوتیل دی تیوفسفات (فرآورده ششم).

#### جدول نتیجه‌های آزمایش‌ها بر روی روغن پایه با یک درصد روی دی آلکیل دی تیوفسفات

در این پژوهش فرآورده‌های روی دی آلکیل دی تیوفسفات سنتزی به میزان ۱٪ در روغن پایه ۱۵۰ SN و ۵۰۰ SN مخلوط شد تا آزمایش‌های کیفی آن مطابق با استاندارد مرجع انجام گیرد. نتیجه‌ها، در جدول ۲ جمع آوری شده است. برای آزمون سایش مشتق‌های به دست آمده را با SN ۱۵۰، به دلیل پایداری بهتر آن مخلوط شد و بقیه آزمایش‌ها با مخلوط روغن پایه ۵۰۰ SN انجام گرفت. در جدول ۳ ویژگی‌های روغن پایه آورده شده است.

#### نتیجه‌گیری

با آزمایش‌های انجام شده بر روی مشتق‌های روی دی آلکیل دی تیوفسفات و مقایسه آن با نمونه وارداتی می‌توان به نتیجه‌های زیر دست یافت. از بین مشتق‌های به دست آمده فرآورده‌ی ششم از نظر آنتی اکسیدانی و ضدسایشی از نمونه وارداتی بهتر عمل می‌کند. همچنین هرچه الکل به کار رفته از نوع شاخه‌دار و با تعداد کربن‌های کمتر باشد، عدد اکسایشی کمتر، ولی گرانروی بالاتری خواهد داشت. فرآورده‌ی دوم به دلیل شاخه دار نبودن الکل،



	RBOT(min): 273	
P(set point) -bar: 10.85	P(Max) -bar: 12.6	Test Time(min): 314:32 min

شکل ۴- نمودار اکسایش مربوط به روی ایزو اکتیل - ایزو بوتیل دی تیوفسفات (فرآورده ششم).

جدول ۲- آزمایش‌های انجام شده مطابق با استانداردهای مرجع بر روی مشتق‌های روی دی آلکیل دی تیو فسفات.

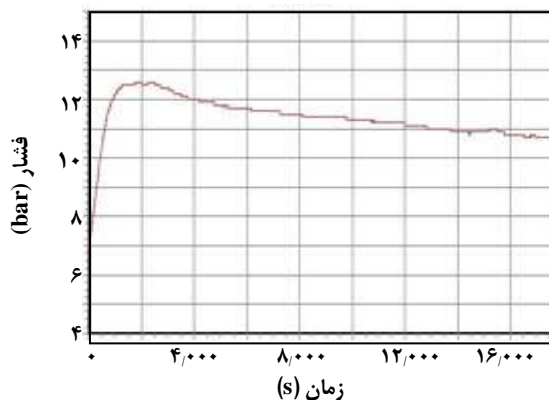
نام نمونه	درصد روی	اسیدیته	اکسایش <sup>(۲)</sup>	چهار ساچمه <sup>(۱)</sup> (سایش)	خوردگی مس	گرانروی ۴۰°C	اسیدیته فسفریک اسید	راندمان
۱	۱۱,۲۰	۲,۰	۹۱ دقیقه	۱۶۰ کیلو بار ۰,۳۱۵ میلی متر	۱a	۳۸۷,۵۷	۲۰,۵,۷	۹۰
۲	۱۲,۶۴	۲,۰۱	۱۲۱ دقیقه	۱۲۶ کیلو بار ۰,۳۱۳ میلی متر	۱a	۶۷,۸۴	۱۶۵,۸۷	۸۸,۲۴
۳	۶,۷۷	۱,۸۴	۱۵۰ دقیقه	۲۰۰ کیلو بار ۰,۳۱۰ میلی متر	۱a	۶۹,۷۶	۱۴۹,۵۱	۹۴,۳۲
۴	۷,۸۴	۱,۶۱	۱۴۳ دقیقه	۲۰۰ کیلو بار ۰,۳۱۲ میلی متر	۱a	۸۸,۶۲	۱۶۸,۳	۹۷,۵
۵	۱۰,۳۶	۲,۰۲	۱۲۲ دقیقه	۲۰۰ کیلو بار ۰,۳۱۳ میلی متر	۱a	۸۸,۵۹	۱۵۴,۴۲	۸۴,۵۳
۶	۹,۹۶	۱,۷۲	۲۷۳ دقیقه	۲۰۰ کیلو بار ۰,۲۹۷ میلی متر	۱a	۱۲۳,۴۰	۱۶۶,۷۲	۸۸,۲۲
نمونه وارداتی	۸,۴	۱,۴	۲۴۰ دقیقه	۲۰۰ کیلو بار ۰,۲۹۸ میلی متر	۱a	۱۶۴,۵۵	-	-

RBOT (۲) : FOUR BALL (۱)

جدول ۳- ویژگی‌های روغن پایه به کار رفته در آزمایش‌ها.

نام روغن	گرانروی ۴۰°C	خوردگی مس	رنگ	نقطه اشتعال	چهار ساچمه	نقطه ریزش
SN۱۵۰	۳۹,۱۸	۱a	۱,۵	۲۱۶	۱۲۶ کیلو بار ۰,۸۱۵ میلی متر	-۱۲
SN۵۰۰	۱۱۳,۳۲	۱a	۳	۲۴۰	۱۲۶ کیلو بار ۰,۸۱۵ میلی متر	-۶

عدد سایشی بالاتری را نشان می‌دهد. در حالی که وقتی از الکل شاخه‌دار در فرآورده‌ی سوم استفاده شد، نتیجه مناسب‌تری در آزمایش سایش دیده شد. الکل‌های به کار رفته در نمونه خارجی بنا بر اظهار شرکت تولید کننده آن، هشت و چهار کربنه می‌باشد. استفاده از مخلوط مساوی دو الکل ایزو اکتانول و ایزوبوتانول در مرحله ششم سنتز منجر به تولید فرآورده‌ای با کیفیت بالاتر شد.



	RBOT(min): 240	
P(set point) -bar: 10.85	P(Max) -bar: 12.6	Test Time(min): 297:51 min

شکل ۵ - نمودار اکسایش مربوط به نمونه وارداتی.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۲۲

## مراجع

- [۱] ژیرایر، مسیحی شابرونیان؛ تقی‌پور، سهراب؛ شکرریز، مرضیه؛ حاجی علی‌اکبری، فروزان؛ خالقی‌نسب، علیرضا؛ سنتز دی‌آلکیل دی‌تیو فسفات روی (ZDDP) و شناسایی ناخالصی‌های همراه، پژوهش نفت، (۵۳): ۱۶: ۶۸ تا ۷۸ (۱۳۸۵).
- [2] Jianchang L., Bingji F., Tianhui R., Yidong Z., *Tribological Study and Mechanism of B–N and B–S–N Triazine Borate Esters as Lubricant Additives in Mineral Oil*, *Tribology International*, **88**: 1-7 (2015).
- [3] Chang Z.Y., Breeden D.L., McDonald M.J., “The Use of Zinc Dialkyl Dithiophosphate as a Lubricant Enhancer for Drilling Fluids Particularly Silicate-Based Drilling Fluids, Society of Petroleum Engineers”, Woodlands , Texas , USA, (2011).
- [4] Morina A., Cen H., Neville A., Pasaribu R., Nedelcu I., *Effect of Water on ZDDP Anti-Wear Performance and Related Tribochemistry in Lubricated Steel/Steel Pure Sliding Contacts*, *Tribology International*, **56**: 47-57 (2012).
- [5] Mahdi I., Garg R., Srivastav A., *ZDDP- An Inevitable Lubricant Additive for Engine Oils*, *International Journal of Engineering Inventions*, **1**(1): 47- 48 (2012).
- [6] Morina A., Neville A., Priest M., Green J.H., *ZDDP and MoDTC Interactions in Boundary Lubrication—The Effect of Temperature and ZDDP/MoDTC Ratio*, *Tribology International*, **39**(12): 1545-1557 (2006).
- [7] Mahipal D., Krishnanunni P., Mohammed Rafeekh P.; Jayadas N.H., *Analysis of Lubrication Properties of Zinc-Dialkyl-Dithio-Phosphate (ZDDP) Additive on Karanja Oil (Pongamia Pinnatta) as a Green Lubricant*, *International Journal of Engineering Research*, **3**(8): 494-496 , (2014).