

تهیه و شناسایی مواد پایه روغنی پلی آلفا اولفینی یک جزئی

ترجمه و تخلص: آمنه رهبر

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

چکیده

در این پژوهش، ماده پایه روغنی پلی آلفا اولفینی (PAO) یک جزئی از تترامر آلفا اولفینی از راه اولیگومرشدن دو مرحله‌ای با استفاده از کاتالیزگرهای به ترتیب متالوسن و زیگلر-ناتا سنتز شده است. ساختار محصول شناسایی و کارایی آن و اثر ساختار مولکولی و ترکیب بر کارایی محصول بررسی شده است. ابتدا آلفا اولفین‌ها با کاتالیزگرهای متالوسنی مختلف دیمر شدند و اثرهای شرایط اولیگومرشدن از قبیل مقدار کاتالیزگر، دما و نسبت Al/Zr بر توزیع وزن مولکولی پلیمرهای حاصل، بررسی شد. گزینش پذیری دیمرشدن به $83/1\%$ رسید و مقدار آلفا اولفین شاخه‌دار $91/7\%$ به دست آمد. در مرحله دوم، دیمر حاصل با کاتالیزگر زیگلر-ناتا پلیمر شد و واکنش دیمرشدن غالب بود. پلی آلفا اولفینی با $89/6\%$ به دست آمد و در $100\text{ }^{\circ}C$ گرانروی حرکتی cSt $6/4$ و شاخص گرانروی 148 بود. سایر نتایج نشان می‌دهند، هر دو پارامتر ساختار مولکولی یعنی طول زنجیر اصلی و طول شاخه‌ها، هنگامی که تعداد و موقعیت شاخه‌ها روی پیکره مولکولی یکسان است، بر خواص PAO اثرگذارند. همچنین مشخص شد، با افزایش طول زنجیر اصلی و طول شاخه‌ها، گرانروی سینماتیک و شاخص گرانروی نیز افزایش می‌یابد، در حالی که نقطه ریزش کاهش می‌یابد. با وجود این، زمانی که طول زنجیر اصلی، تعداد شاخه‌ها و طول آن‌ها یکسان باشد، وجود کربن‌های نوع چهارم در زنجیر اصلی، شاخص گرانروی را کاهش و نقطه ریزش را افزایش می‌دهد.



آمنه رهبر

واژگان کلیدی

یک جزئی،
تترامر آلفا اولفینی،
پلی آلفا اولفین،
ساختار و خواص

منبع:

Dong S.Q., Mi P.K., Xu S., Zhang J., and Zhao R.D., Preparation and Characterization of Single-Component Poly- α -olefin Oil Base Stocks, *Energy Fuels*, **33**, 9796–9804, 2019.

مقدمه

روغن های پلی آلفا اولفینی (PAOs)، آلکان های شاخه دار با شاخص گرانروی ≥ 120 هستند که با اولیگومر شدن آلفا اولفین های خطی (عمدتا C_6-C_{12}) به دست می آیند. در حال حاضر، کاتالیزگرهای به کار رفته برای اولیگومر شدن آلفا اولفین ها عموماً اسیدهای لوئیس، انواع زیگلر-ناتا، متالوسن ها، پایه کرومی ها و مایعات یونی هستند [۱،۲]. از میان آن ها، کاتالیزگرهای متالوسنی از فعالیت کاتالیزی بسیار زیاد، یکنواختی خوب پلیمر و ساختارهای قابل کنترل برخوردارند، در نتیجه آن ها به کاتالیزگرهای متداول برای سنتز PAO های با کیفیت زیاد تبدیل شده اند [۳]. در واقع، اولیگومر شدن های کاتالیزی آلفا اولفین ها عموماً به مخلوطی با توزیع وزن مولکولی پهن و PAO های چند جزئی منجر می شود که برای برآورده کردن نیاز به مواد پایه روغنی با گرانروی مطلوب اجزای آن باید جداسازی شوند. بنابراین، توسعه فرایندی برای تهیه مستقیم PAO های یک جزئی و مطالعه سامانمند (systematically) ارتباط میان خواص و اجزای ساختار از نقطه نظر مولکولی بسیار حائز اهمیت است [۴-۶].

Kissin و Schwab [۷] اولیگومر شدن ۱-هگزن و ۱-دکن را با استفاده از کاتالیزگر $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ /متیل آلومینیم اکسان (MAO) بررسی کردند. آن ها دریافتند، با افزایش دما از 70°C به 90°C ، مقدار دیمر از ۶۰٪ به ۷۱٪ افزایش می یابد. Ritter و Alt [۸] از کاتالیزگر متالوسن برای اولیگومر شدن ۱-پنتن و ۱-هگزن با گزینش پذیری دیمر شدن بیش از ۹۰٪ استفاده کردند. در واقع، دیمر می تواند با استفاده از کاتالیزگرهای AlCl_3 و $\text{EtAlCl}_2/\text{SiO}_2$ دوباره وارد واکنش دیمر شدن دوم شود تا در نهایت اولیگومری با مقدار تترامر حدود ۸۰٪ به دست آید. بر مبنای پژوهش Kissin، گروه Nifant'ev اولیگومر شدن دیمر ۱-دکن را با سامانه کاتالیزگر $\text{tert-BuCl/EtAlCl}_2$ توسعه دادند [۹]. هنگامی که واکنش در 30°C به مدت ۲ h ساعت انجام شد، بازده تبدیل دیمر بیش از ۹۵٪ و مقدار تترامر ۸۴٪ بود. افزون بر این، حنیف پور و همکاران [۱۰] از $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ برای کاتالیز اولیگومر شدن ۱-هگزن استفاده کردند. آن ها آرایش مندی را بررسی و واکنش پایش پلیمر شدن و ساختارهای غیر اشباع پلیمرهای حاصل را مطالعه کردند. سجادی و همکاران [۱۱] از سامانه کاتالیزی $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ برای کاتالیز اولیگومر شدن ۱-هگزن، ۱-اکتن و ۱-دکن استفاده کردند. آن ها افزون بر مطالعه ریزساختار زنجیر محصول، ارتباط میان نوع مونومر هوموپلیمر PAO و CH_2/CH (نسبت مساحت زیر پیک S1/S2 در $^1\text{HNMR}$) را با استفاده از تجزیه و تحلیل وزن

مولکولی محصول یافتند که ایده جدیدی درباره ارتباط میان ساختار مولکولی PAO، ترکیب و کارایی به دست داد. هر دو گروه Kissin و Nifant'ev دریافتند، کاتالیزگرهای اسید لوئیس قابلیت بسیار کمتری را برای کنترل پیکربندی تترامری در واکنش های دیمر شدن دیمرها نسبت به قابلیت کنترل متالوسن ها یا سامانه زیگلر-ناتا دارند و تترامرهای حاصل مخلوط ایزومرها هستند [۱۲،۱۳]. تا آنجا که اطلاع داریم، گزارش های کمی درباره تهیه دقیق تترامرهای α -اولفینی با ساختارها و نسبت های ویژه وجود دارد. افزون بر این، مطالعات کمی درباره ساختار مولکولی، ترکیب و خواص PAO ها وجود دارد.

در این پژوهش، روش جدیدی برای سنتز تترامرهای آلفا اولفینی یک جزئی برای تهیه PAO ها ارائه شده است. PAO یک جزئی از راه اولیگومر شدن دو مرحله ای با استفاده از کاتالیزگرهای متالوسن و زیگلر-ناتا تهیه و اثر ساختار مولکولی و ترکیب PAO ها بر کارایی آن ها بررسی شده است. نتایج نشان می دهد، هنگامی که طول زنجیر اصلی، تعداد و طول شاخه ها یکسان باشد، وجود کربن های چهارتایی در زنجیر اصلی باعث کاهش شاخص گرانروی PAO و افزایش نقطه ریزش می شود.

تجربی

مواد

مواد اصلی استفاده شده در این پژوهش بدین شرح است: تولوئن با خلوص تجزیه ای که در مجاورت فلز سدیم به مدت ۲۴ h با استفاده از بنزوفنون به عنوان شناساگر بازروانی شد؛ آلفا اولفین از درجه پلیمر شدن (۹۵٪) که با سوانگاری خالص سازی شده و پس از آبدایی به مدت ۴۸ h، از سدیم هیدرید تقطیر شد؛ محلول تولوئنی $1/5 \text{ mol/L}$ متیل آلومینوکسان (MAO)؛ تیتانیم تتراکلرید (۹۹٪)؛ محلول تولوئنی 1 mol/L دی اتیل آلومینیم کلرید؛ کاتالیزگر متالوسنی Cp_2ZrCl_2 (I) و کاتالیزگرهای متالوسنی (II) [۱۴]، (III) [۱۵]، (IV) [۱۶]، (V) [۱۷] و (VI) [۱۸] که طبق روش کار قبلاً گزارش شده، سنتز شدند.

تهیه دیمر

تمام کارهای تجربی تحت جو آرگون انجام شد. در یک بالن سه دهانه، ۵۰ mL آب مقطر تازه ریخته و سپس $1/5 \text{ M}$ محلول MAO اضافه شد. واکنش با افزودن محلول تولوئن دارای مقدار معینی کاتالیزگر متالوسن و گرمادهی آن تا دمای واکنش، آغاز

جدول ۱- دمای جوش و زمان اقامت در GC اولیگومرها.

هگزامر	پنتامر	تترامر	تریمر	دایمر	ویژگی	آلفا اولفین
-	۰/۲-۱۹۰	۰/۲-۱۴۵	۰/۵-۱۲۰	۸۰-۷	دمای جوش (°C)-در فشار (mmHg)	۱-هگزرن
۱۹/۶	۱۶/۸	۱۳/۷	۸/۷	۶/۴	زمان بازداری GC	
-	۰/۲-۲۴۲	۰/۸-۲۱۲	۰/۸-۱۶۶	۰/۸-۱۰۵	دمای جوش (°C)-در فشار (mmHg)	۱-اکتن
۲۵/۳	۲۲/۷	۱۹/۵	۱۴/۵	۶/۴	زمان بازداری GC	
-	۰/۲-۲۹۰	۰/۳-۲۳۵	۰/۳-۱۸۲	۰/۵-۱۲۵	دمای جوش (°C)-در فشار (mmHg)	۱-دکن
۳۰/۰	۲۷/۵	۲۴/۳	۱۹/۳	۱۳/۶	زمان بازداری GC	

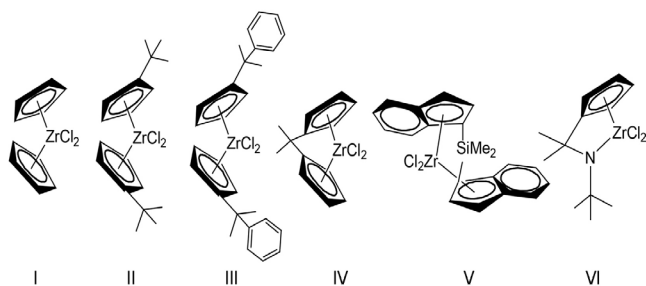
به عنوان حلال و TMS به عنوان استاندارد داخلی، با زاویه پالس ۹۰° در دمای محیط ثبت شدند.

نتایج و بحث

اثر کاتالیزگرهای متالوسن بر اولیگومر شدن ۱-دکن

برای مطالعه اثرهای کاتالیزگرها بر اولیگومر شدن ۱-دکن، کاتالیزگرهای متالوسنی I تا VI (شکل ۱) انتخاب شدند. اثر نوع کاتالیزگر و شرایط اولیگومر شدن بر اولیگومر شدن ۱-دکن بررسی شد. نتایج در جدول ۲ نشان داده شده اند. نتایج نشان می دهد، ساختار کاتالیزگر متالوسنی اثر بسزایی بر واکنش پلیمر شدن دارد. در شرایط یکسان، سرعت تبدیل مونومر به ترتیب $V > VI > I > IV > II > III$ که برای IV تا ۸۳/۴٪ و برای V حداقل ۱۰/۲٪ است. این نتایج ناشی از اثر ممانعت های فضایی متفاوت و اثرهای الکترونیکی ترکیب متالوسن است.

کاتالیزگر V دارای ساختار پل Si است و بازوها با تکه مولکولی Me_2Si به دو گروه سولفیدریل متصل هستند. در نتیجه، برای نفوذ زنجیر در حال رشد فضای داخلی کمتری دارد و بنابراین به



شکل ۱- ساختار کاتالیزگرهای استفاده شده.

می شود. با گذشت ۳ h، واکنش با افزودن محلول هیدروکلریک اسید-اتانول پایان یافت و محصول با صاف کردن و شست و شوهای پیاپی با باز و آب، جداسازی شد. اتانول، تولوئن و مونومرهای واکنش نکرده با تقطیر محصول در فشار اتمسفری خارج شدند. دایمر با تقطیر در فشار کاهش یافته به دست آمد. خواص پایه (دمای جوش و زمان بازداری GC) پلیمرهای اولیگومرها در جدول ۱ نشان داده شده است. تقطیر بر مبنای دمای جوش و ترکیب درصد محصول با سوانگاری گازی (GC) تایید شد.

تهیه تترامر آلفا اولفینی

تمام کارهای تجربی تحت جو آرگون انجام شد. در یک بالن سه دهانه، ۶۰ g دایمر آلفا اولفینی ریخته و سپس مقدار معینی کمک کاتالیزگر به آرامی همراه با همزدن افزوده شد. پس از رسیدن به دمای واکنش $TiCl_4$ اضافه شده و پس از گذشت ۳ h، مخلوط واکنش با محلول هیدروکلریک اسید-اتانول سرد می شود. مراحل جداسازی محلول و سایر مواد مانند بخش قبلی انجام می شود.

روش های تجزیه و تحلیل اولیگومر

گرانروی حرکتی (kinematic viscosity) PAO ها در ۴۰ و ۱۰۰°C با گرانروی سنچ GBT-265 اندازه گیری و شاخص گرانروی و نقطه ریزش (pour point) به ترتیب مطابق با استانداردهای ASTM D2270 و ASTM D97 محاسبه شد. ترکیب درصد اولیگومرهای حاصل با سوانگاری گازی-جرمی (GC-MS) با استفاده از دستگاه مدل Agilent 7890A GC/5975C MSD با شناساگر یونش شعله هیدروژن و استاندارد داخلی بررسی شد. همچنین، از رزونانس مغناطیسی هسته برای مطالعه ریزساختار اولیگومرهای حاصل استفاده شد. طیف های 1H NMR و ^{13}C NMR با دستگاه Bruker AVANCE-6 با استفاده از $CDCl_3$

جدول ۲- اثر نوع کاتالیزگر و شرایط واکنش بر اولیگومر شدن ۱-دکن الف.

ردیف	کاتالیزگر	مقدار کاتالیزگر (μmol)	Al/Zr (mol/mol)	دما ($^{\circ}\text{C}$)	بازده پس از ۳ h (%)	دیمر در محصول ^ب (%wt)
۱	I	۱۰	۳۰۰	۷۰	۸۱/۰	۶۱/۳
۲	II	۱۰	۳۰۰	۷۰	۲۰/۳	۳۸/۶
۳	III	۱۰	۳۰۰	۷۰	۱۳/۰	۴۸/۵
۴	IV	۱۰	۳۰۰	۷۰	۵۷/۶	۸۳/۴
۵	V	۱۰	۳۰۰	۷۰	۹۲/۳	۱۰/۲
۶	VI	۱۰	۳۰۰	۷۰	۸۴/۳	۶۸/۶
۷	VI	۳۰	۳۰۰	۷۰	۸۴/۴	۷۰/۵
۸	VI	۵۰	۳۰۰	۷۰	۸۹/۴	۷۲/۶
۹	VI	۹۰	۳۰۰	۷۰	۸۸/۵	۸۲/۳
۱۰	VI	۹۰	۲۰۰	۷۰	۸۰/۳	۸۱/۹
۱۱	VI	۹۰	۱۰۰	۷۰	۷۷/۲	۸۱/۶
۱۲	VI	۹۰	۵۰	۷۰	۷۶/۶	۸۰/۶
۱۳	VI	۹۰	۵۰	۸۰	۸۳/۲	۸۳/۱
۱۴	VI	۹۰	۵۰	۹۰	۵۶/۸	۸۷/۰
۱۵	VI	۹۰	۵۰	۱۰۰	۳۶/۹	۸۹/۲

الف شرایط واکنش: ۵۰ mL از ۱-دکن، زمان ۳ h تحت فشار معمولی و MAO کمک کاتالیزگر؛^ب تعیین شده با GC.

می یابد. افزایش دمای واکنش موجب افزایش واکنش های انتقال به زنجیر می شود و نفوذ و اولیگومر شدن مونومر را آسان می کند. البته افزایش دما بیش از یک مقدار معین، موجب غیرفعال شدن کاتالیزگر می شود.

تجزیه و تحلیل ساختاری دیمر آلفا اولفین

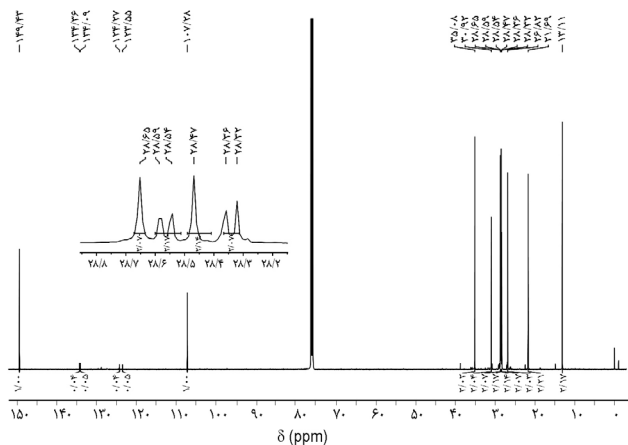
در شرایط بهینه، آلفا اولفین با کاتالیزگر VI اولیگومر شده و پس از تقطیر در خلأ و جداسازی دیمر، مقدار و ساختار آن تعیین شد. جدول ۳ و شکل های ۲ و ۳ نتایج GC و ^{13}C NMR را نشان

حذف هیدروژن β تمایل دارد [۱۷]. بر اساس مطالعات انجام شده [۱۹-۲۱]، زاویه α (CEN-Zr-CEN) در کاتالیزگر IV، 116.7° بوده که نسبتاً کوچک است. کاتالیزگر VI ساختار بازی دارد و فضای درخور توجهی حول مرکز فعال برای دسترسی مونومر به آن وجود دارد [۱۸]. افزون بر ساختار کاتالیزگر، عامل مهم دیگر نسبت Al/Zr است. هر چه این نسبت بزرگ تر باشد، مقدار آلکیل آلومینیم در MAO بیشتر می شود، مراکز فعال پایدارتری شکل می گیرند و به تبع آن بازده افزایش می یابد. از طرفی، چون MAO یک عامل انتقال به زنجیر است، در مقادیر زیاد آن، درصد دیمر کاهش

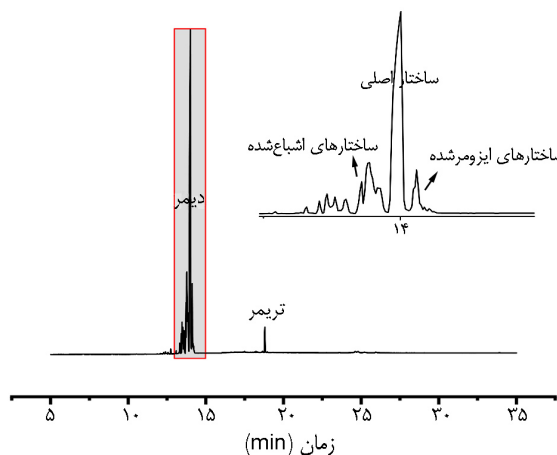
جدول ۳- اولیگومر شدن آلفا اولفین ها و خواص دیمرها الف.

آلفا اولفین	بازده پس از ۴ h (%)	دیمر در (%wt)		آلفا اولفین در (%wt)	
		محصول ^ب	جداساز ^پ	دیمر ^ت	جداساز ^ث
۱-هگزن	۸۵/۰	۸۷/۳	۹۲/۸	۹۰/۹	۸۴/۴
۱-اکتن	۸۹/۸	۸۵/۵	۹۴/۴	۹۲/۶	۸۷/۴
۱-دکن	۸۳/۲	۸۳/۱	۹۴/۱	۹۱/۷	۸۶/۳

الف شرایط واکنش: ۵۰ mL آلفا اولفین، ۹۰ μmol کاتالیزگر VI، Al/Zr=۵۰:۱، دما 60°C و زمان ۳ h؛ ب و پ تعیین شده با GC و ت با ^{13}C NMR؛ ث dx=c-e.



شکل ۳- طیف ^{13}C NMR دیمر ۱-دکن.



شکل ۲- سوانگاشت GC دیمر ۱-دکن.

سیگنال سایر کربن ها (C_6 , C_7 , C_8) در $28/36$ و $28/47$, $28/59$ دیده می شوند [۲۲، ۲۳].

از آنجا که واکنش با افزودن محلول اسید-تانول پایان یافته است، بنا بر این مقادیر بسیار کوچکی آلکان در محصول وجود دارد که در شکل ۲ (GC) دیده می شود. از این رو، براساس انتگرال سطح زیر پیک ها، آلفا اولفین های شاخه ای وینیلیدین $91/7\%$ محاسبه شدند. سازوکاری را برای دیم شدن آلفا اولفین ها پیشنهاد کرده است.

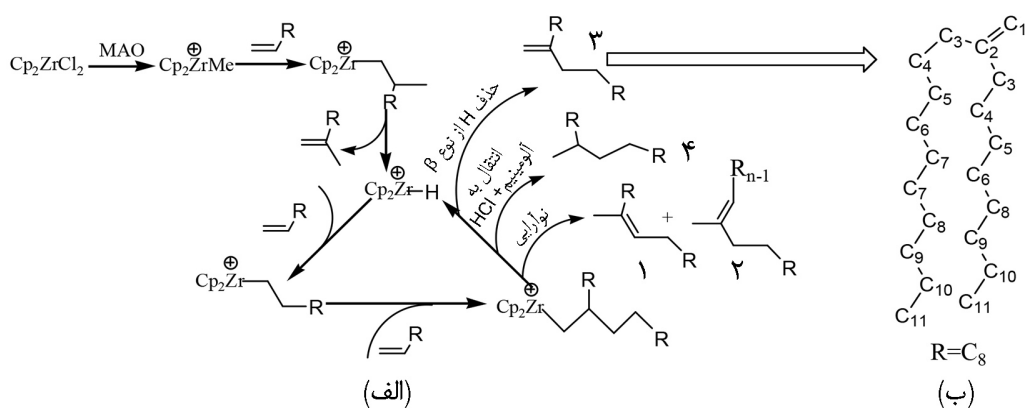
در این طرح، برگمن نقش MAO را به عنوان یک ماده آلکیل کننده و به عنوان آنیون پایدار ساز گونه های فعال در نظر گرفته است. همچنین فرض شده است، کلر باید در مخلوط واکنش وجود داشته باشد تا بتوان به گزینش پذیری دیم شدن زیاد دست یافت [۲۴، ۲۵].

بر مبنای این تجزیه و تحلیل، ساختار غیراشباع (ساختارهای ۱-۳) و اشباع (ساختار ۴) در شکل ۴-الف به ترتیب از انتقال هیدروژن بتا و انتقال زنجیر به کمک کاتالیزگر و قسمت کوچکی از جزء غیراشباع، به دلیل بازآرایی زنجیر به دست آمده اند. همان طور

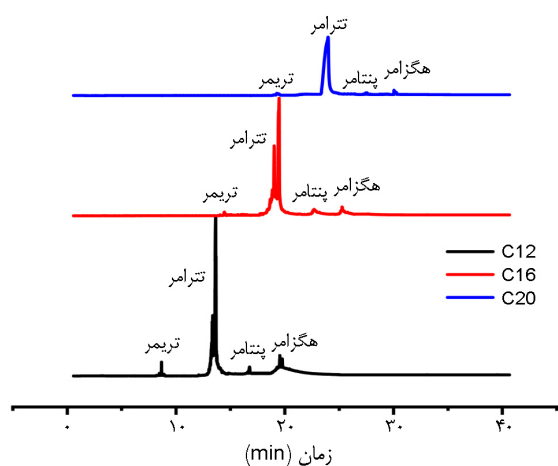
می دهند. همان طور که از سوانگاشت GC پیداست، اولیگومر شامل مقدار کمی تریمر (۵/۹٪) و بقیه دیمر است. به طور کلی، پیک دیمر باریک تر است و جزء ایزومر شده کمتری وجود دارد.

همان طور که در شکل ۳ دیده می شود، سه جفت پیک مربوط به کربن های پیوند دوگانه در محدوده $110-150$ ppm وجود دارد. در میان آن ها، پیک های ظاهر شده در $107/28$ و $149/43$ ppm سیگنال های وینیل ($-C=CH_2$) در ساختار سر به دم بوده و دو پیک دیگر مربوط به کربن پیوند دوگانه در وینیل سه جانشینی ($-C=C(CH_3)-$) هستند. در محدوده $4/4-5/6$ ppm در نمودار ^1H NMR نیز دو پیک در $4/69$ و $5/12$ دیده می شود که مربوط به گروه های غیراشباع است.

در نمودار ^1H NMR، سیگنال های C_3 ($\alpha-CH_2$)، C_4 ($\beta-CH_2$) و C_5 ($\gamma-CH_2$) متصل به کربن نوع چهارم (C_2) در $26/82$ ، $35/08$ و $28/65$ ظاهر شده اند. پیک مربوط به کربن انتهایی (متیل انتهای زنجیر) C_9 ، C_{10} ، C_{11} در $13/11$ ، $26/69$ و $30/92$



شکل ۴- (الف) سازوکار دیم شدن متالوسنی آلفا اولفین و (ب) ساختار مولکولی اصلی C20.



شکل ۵- سوانگاشت‌های اولیگومرهای سنتزی C12، C16 و C20 تولیدشده با کاتالیزگر $\text{TiCl}_4/\text{Et}_2\text{AlCl}$ ، 60 g واکنشگر، $2/4\text{ g}$ TiCl_4 ، $0/5$ Al/Ti ، دما 60°C و زمان 3 h .

تریمر $0/3\%$ ، پنتامر $3/3\%$ و هگزامر $6/8\%$ است. از این تجزیه چنین برمی آید که تریمر و پنتامر در محصولات از تریمری تولید می شوند که ابتدا در دایمر وجود داشته است، اما در مرحله اول جدا شده و تترامر فراوانی بیشتری دارد. به طور هم زمان مشاهده شد، با افزایش تعداد کربن، درصد هگزامر به تدریج افزایش یافته است و پلیمرهای بزرگ تر تولید نشده اند. مدل کوزی (Cossee) سازوکار جای گیری زنجیر و مهاجرت اولفین کاتالیز شده با کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا را نشان می دهد.

به طور کلی اعتقاد بر این است، مختصات Ti به عنوان یک هشت وجهی کوئوردینه می شود و رشد زنجیر بسیار تک سوارایش مستلزم محدود بودن مواضع فعال در دو رأس مجاور از چهار رأس است، جایی که اولین پیوند C-C زنجیر پلیمری در حال رشد می تواند به صورت $2,1$ جای گیری کند. اگرچه دسترسی محدود و آسان مونومر به مرکز Ti با گزینش پذیری انانتیوسطحی (enantiofacial) هنوز تحت فشار عرضی زیاد، پدیده نفوذ انجمادی و حتی حرکت های صورتبندی ممانعت شده رخ می دهد [27]. تک سوارایشی پلیمر آلفا اولفین با افزایش وزن مولکولی زیاد می شود و مراکز فعال ایجادکننده زنجیرهای پلیمری با وزن مولکولی کم، بسیار فراوان تر و کم فعال تر از مراکز ایجادکننده زنجیرهای با وزن مولکولی زیاد هستند. بنابراین می توان گفت، کاتالیزگر زیگلر-ناتا گزینش پذیری زیادی در پلیمر شدن اولفین های شاخه دار دارای پیوندهای دوگانه وینیلیدین ممانعت شده بزرگ، نشان می دهد و گزینش پذیری با ازدیاد طول زنجیر افزایش می یابد. اثرهای کاتالیزگرهای مختلف و

که شکل ۴-الف نشان می دهد، گروه وینیل ($\text{C}=\text{CH}_2$) (ساختار ۳) در $2,1$ جای گیری کرده و با حذف هیدروژن بتا پایان یافته است. گروه سه جانیشینی وینیل ($\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$) (ساختارهای ۱ و ۲) نیز بدین منوال به دست آمده است. آلکان (ساختار ۴) نیز در $2,1$ جای گیری کرده و با سردایش سریع و افزودن محلول اتانول-اسید، واکنش به پایان رسیده است.

تحت شرایط تجربی و روش های تجزیه ای یکسان، دایمر ۱-هگز (C12) که از تقطیر در خلأ به دست آمده، شامل تریمر ۱-هگز (C12) و دایمر ۱-اکتن شامل تریمر ۱-اکتن و دایمری با ساختار مشابه شکل ۴ است. همان طور که در جدول ۳ آمده، زمانی که بازده بیش از 80% نگه داشته شود، گزینش پذیری دایمر شدن بیش از 83% بوده و به طرز شگفت آوری مقدار آلفا اولفین در دایمر بیش از 90% است. این موضوع روشن می کند، کاتالیزگر VI در شرایط مزبور در دایمر شدن بسیار گزینش پذیر بوده و محصول از نظر ساختاری بسیار یکنواخت است. از این رو، می توان به عنوان ماده اولیه برای تولید PAOهای با شاخص گرانروی زیاد، از آن استفاده کرد.

دایمر شدن دایمرهای آلفا اولفینی

محصول آلفا اولفینی کاتالیز شده با متالوسن، دایمری با وزن مولکولی کم است که برای استفاده مستقیم به عنوان روغن پایه روانساز مناسب نیست. این دایمرهای آلفا اولفینی از مخلوط حاصل جدا شده و برای تولید اولیگومرهای سنگین تر با کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا یا کاتیونی دوباره واکنش داده می شوند [26]. نمودارهای $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ نشان می دهند، جزء دایمر جدا شده، تقریباً تنها شامل یک جزء با پیوند دوگانه انتهایی وینیل ($\text{C}=\text{CH}_2$) بوده که شاخه ای از گروه وینیلیدین است و این نوع از آلفا اولفین می تواند دوباره پلیمر شود. دایمرهای هترومری (اولفین های داخلی) و آلکان های اشباع در اولیگومر شدن مجدد شرکت نمی کنند. اجزای جدا شده مخلوط اولیگومرها با استفاده از سامانه کاتالیزی $\text{TiCl}_4/\text{Et}_2\text{AlCl}$ دومرتبه وارد واکنش پلیمر شدن شدند و نتایج GC محصول در شکل ۵ دیده می شود.

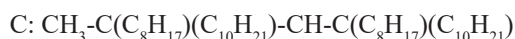
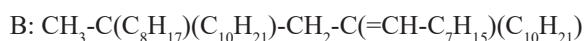
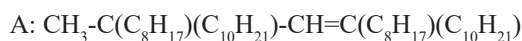
این شکل نشان می دهد، جزء جرمی تترامر ۱-هگز (C24) در محصول به دست آمده از اولیگومر شدن C12 برابر $81/8\%$ و تریمر $2/0\%$ ، پنتامر $4/1\%$ و هگزامر $12/1\%$ است. جزء جرمی تترامر ۱-اکتن (C32) در محصول اولیگومر شدن C16 برابر $85/3\%$ ، تریمر $2/9\%$ ، پنتامر $3/2\%$ و هگزامر $8/6\%$ است. جزء جرمی تترامر ۱-دکن (C40) در محصول اولیگومر شدن C20 برابر با $89/6\%$

جدول ۴- اثر کاتالیزگرهای مختلف و شرایط واکنش بر اولیگومر شدن دیمر الف.

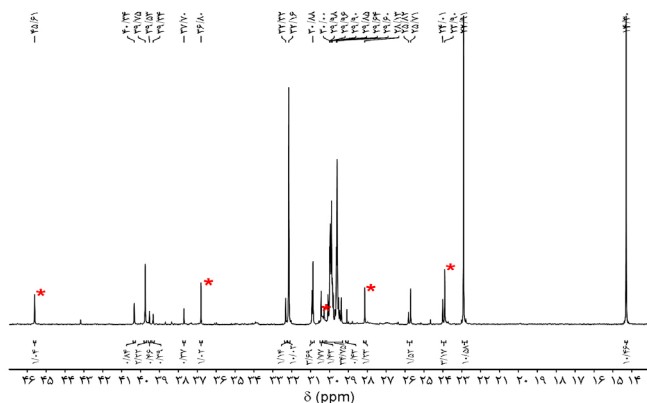
ردیف	کاتالیزگر	Al/Ti	دما (°C)	بازده پس از ۳ h (%)	KV ⁴⁰ (cSt)	KV ¹⁰⁰ (cSt)	شاخص گرانروی
۱	TiCl ₄ /Et ₂ AlCl	۰/۵	۶۰	۵۱/۸	۳۹/۰	۷/۰	۱۴۱
۲	TiCl ₄ /Et ₂ AlCl	۰/۵	۹۰	۶۷/۵	۲۸/۹	۵/۷	۱۴۲
۳	TiCl ₄ /Et ₂ AlCl	۰/۵	۶۰	۶۴/۳	۴۶/۵	۷/۷	۱۳۳
۴	TiCl ₄ /Et ₂ AlCl	۰/۲۵	۶۰	۳۸/۹	۲۸/۹	۵/۶	۱۳۶
۵	TiCl ₄ /Et ₂ AlCl	۰/۵	۶۰	۷۲/۲	۳۳/۲	۶/۴	۱۴۸
۶	TiCl ₄ /Et ₂ AlCl	۰/۷۵	۶۰	۷۶/۶	۳۴/۸	۶/۶	۱۴۸
۷	TiCl ₄ /Et ₂ AlCl	۱/۰	۶۰	۷۴/۴	۵۰/۱	۸/۶	۱۴۹
۸	TiCl ₄ /Et ₂ AlCl	۱/۲۵	۶۰	۷۱/۹	۶۶/۰	۱۰/۷	۱۵۲
۹	AlCl ₃	-	۴۵	۷۸/۷	۵۳/۲	۸/۱	۱۲۲
۱۰	TiCl ₄ /Et ₃ Al	۰/۵	۶۰	۵۰/۳	۵۴/۵	۹/۲	۱۵۱
۱۱	TiCl ₄ /Et ₂ AlCl	۰/۵	۶۰	۸۱/۷	۱۱/۱	۲/۸	۹۲
۱۲	TiCl ₄ /Et ₂ AlCl	۰/۵	۶۰	۸۲/۸	۲۱/۰	۴/۵	۱۳۰

الف شرایط واکنش: ۶۰ g آغازگر، فشار معمولی، زمان ۳ h؛ مقدار TiCl₄ برابر با ۲٪ جرمی مونومر است. ب واکنش در ۲۰ mL n-هگزان انجام شد. ت واکنشگر ۴۰ g و g=AlCl₃ ۲/۴.

ساختار زیر از نمودار قابل شناسایی هستند:



این ساختارها در شکل ۷ نشان داده شده اند. موقعیت سیگنال های مربوط به هر گروه بدین ترتیب است: گروه متیل انتهایی در ۱۴/۳۰ ppm، گروه α-CH₂ (CH₃CH₂-) در ۲۲/۹۱ ppm، گروه γ-CH₂ (CH₃CH₂CH₂-) در ۳۲/۱۶ ppm.



شکل ۶- طیف CNMR اولیگومر C40.

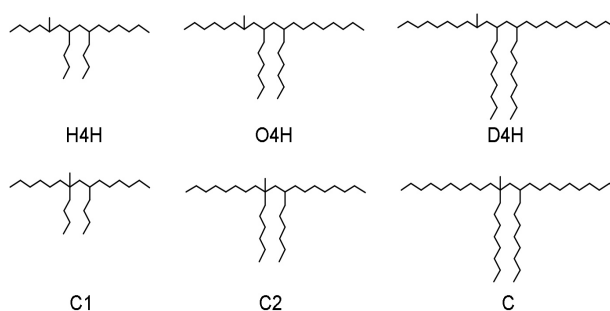
شرایط اولیگومر شدن دیمرها در جدول ۴ آورده شده است.

اغلب اولیگومرهای حاصل شاخص گرانروی و گرانروی حرکتی مناسبی دارند. اثر طول زنجیر بر رابطه گرانروی-دما را می توان از نقطه نظر تریبولوژی توضیح داد. با افزایش طول زنجیر اصلی، شاخص گرانروی و گرانروی حرکتی افزایش می یابند. علت آن افزایش برهم کنش های میان مولکول ها و چسبندگی بین مایع و دیواره جامد است. بنابراین، اختلاف بین سرعت حرکت لایه های داخلی و خارجی افزایش یافته و مقاومت اصطکاکی در میان لایه های مجاور مایع به واسطه این تفاوت سرعت، افزایش می یابد. در نتیجه، گرانروی روغن به تبع ازدیاد تعداد اتم های کربن، افزایش می یابد [۲۸، ۲۹].

شناسایی ساختاری و خواص تترامرها

اصلاح پس اولیگومر شدن (post-oligomerization) با استفاده از سامانه کاتالیزگر TiCl₄/Et₂AlCl انجام شد و نتایج در شکل ۵ و جدول ۴ آمده است. این اطلاعات مشخص می کند، دیمر آلفا اولفین می تواند با گزینش پذیری نسبتا زیاد، به محصولی با درجه اولیگومر شدن بیشتر تبدیل شود. نتایج GC نشان می دهد، تترامر حاصل شامل سه ایزومر بسیار مشابه است.

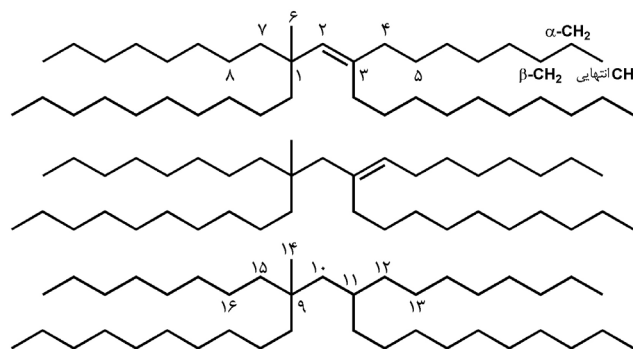
طیف C NMR تترامر نیز در شکل ۶ نشان داده شده است. سه



شکل ۸- ساختارهای C، C₁، C₂، H₄H، O₄H، و D₄H

اطلاعات جزئی تر از این ساختارها در جدول ۵ فهرست شده اند. همان طور که در این جدول دیده می شود، ساختار A با جای گیری ۲،۱ رشد و با حذف هیدروژن β پایان یافته است. ساختار B با حذف هیدروژن β به طور مکان گزین (برای شکل گیری تغییرات در پیوند دوگانه) ایجاد شده است. طبق قوانین ترمودینامیک، واکنش حذف، به زنجیرهای با طول کوتاه تر تمایل دارد. ساختار آلکانی C نیز با جای گیری ۲،۱ رشد و با هیدروژن زدایی پایان یافته است. آلفا اولفین های با طول زنجیرهای متفاوت، تقریباً گزینش پذیری یکسان در پایانش زنجیر دارند و در تمام آن ها نسبت ها تقریباً ۰/۰:۱۵/۳۰:۰/۵۵ است. پس از هیدروژن دارشدن، این سه ایزومر کاملاً مثل هم می شوند که با نام های C، C₁ و C₂ در شکل ۸ آمده است.

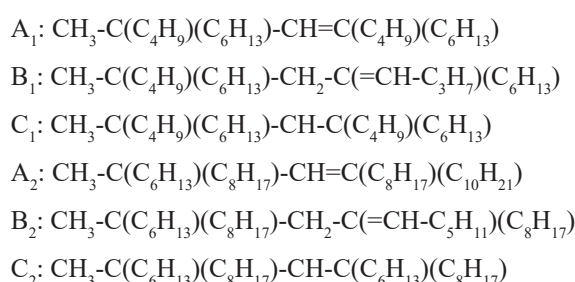
ساختارهای H₄H، O₄H و D₄H در شکل ۸ از اولیگومرشدن مستقیم با کاتالیزگر متالوسن و سه ساختار C، C₁ و C₂ به روش اولیگومرشدن دومرحله ای به دست آمده اند که شرح آن داده شد. تمام این ساختارها شامل دو شاخه طولانی و یک شاخه کوتاه (متیل) هستند، اما موقعیت شاخه متیل در آن ها متفاوت است. با افزایش تعداد کربن، گرانشی حرکتی، شاخص گرانشی و نقطه ریزش افزایش می یابند (جدول ۵، ردیف های ۱، ۳ و ۵ یا ۲، ۴ و ۶). اما در تعداد کربن برابر، وقتی شاخه متیل و شاخه طولانی در موقعیت یکسان روی زنجیر نباشند، گرانشی حرکتی و شاخص گرانشی کاهش و نقطه ریزش افزایش می یابد (جدول ۵، ردیف های ۵-۱). نتایج نشان می دهد، ساختار مولکولی ایده آل PAO ساختاری با تعداد شاخه های کم، طول زنجیر زیاد و توزیع باریک (شبه ستاره) است. ساختارهای خطی به شاخص گرانشی زیاد منجر می شوند، اما عملکرد خوبی در دماهای کم نخواهند داشت. از طرفی، ایزوپارافین ها به ویژه ایزوپارافین با شاخه های طولانی کمترین مقدار نقطه ریزش را نشان دادند و



شکل ۷- ساختارهای A، B، و C اولیگومر C₄₀

(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂) در پیک های هم پوشان (overlapping) در محدوده ۲۹/۳۷-۳۰/۰۸ ppm سیگنال های مربوط به کربن های پیوند دوگانه در ۱۲۹/۱ (اتم کربن نوع چهارم) و ۱۳۷/۵۸ ppm دیده می شوند. سیگنال گروه های α-CH₂ و β-CH₂ که به اتم کربن نوع چهارم متصل هستند در ۴۰/۳۴ ppm و ۳۰/۴۴ ppm ظاهر می شود. تفاوت بین ساختار A و B در موقعیت پیوند دوگانه آن هاست، بنابراین پیک پیوند دوگانه در ساختار B در ۱۳۷/۶۱ و ۱۲۸/۵۶ ppm و پیک های سایر کربن ها در این ساختار در نزدیکی پیک های مزبور برای ساختار A ظاهر می شوند. پیک مربوط به شاخه متیل در ۲۳/۹۰ ppm، کربن نوع چهارم در ۲۵/۷۱ ppm و گروه های α-CH₂ و β-CH₂ متصل به کربن نوع چهارم در ۳۹/۷۵ و ۳۰/۸۸ ppm ظاهر می شوند. پیک های مشخص شده با علامت ستاره در طیف، مربوط به ساختار C هستند و این ساختار را می توان محصول هیدروژن دارشدن ساختارهای A و B دانست. به طور ویژه، سیگنال گروه متیل در ۳۰/۲۹ ppm و سیگنال های گروه های α-CH₂ و β-CH₂ متصل به کربن نوع چهارم در ۴۵/۶۱ و ۲۳/۹۰ ppm دیده می شوند. سیگنال های گروه های α-CH₂ و β-CH₂ متصل به گروه -CH در ۳۶/۸۰ و ۲۸/۱۳ ppm دیده می شود.

با استفاده از شرایط و روش های تجربی یکسان، ساختارهای دیگری برای C₂₄ به این ترتیب شناسایی شد:



جدول ۵- ساختار و عملکرد اولیگومرهای C24، C32 و C40.

ردیف	اولیگومر	نام	تعداد کربن	تعداد کربن زنجیر اصلی ^۳	تعداد کربن زنجیر بلند ^۳	%wt	KV ⁴⁰ (cSt)	KV ¹⁰⁰ (cSt)	شاخص گرانروی	نقطه ریزش (°C)
۱	C24	A1 B1 C1	۲۴	۱۵	۴	۵۵/۸ ۱۵/۵ ۲۸/۷	۱۰/۶	۲/۶	۶۳	-۶۹
۲	H4H ^{الف}	-	-	-	-	۱۰۰	۷/۵	۲/۱	۶۵	-۷۶
۳	C32	A2 B2 C2	۳۲	۱۹	۶	۵۵/۹ ۱۵/۶ ۲۸/۵	۲۰/۵	۴/۳	۱۱۷	-۶۳
۴	O4H ^{الف}	-	-	-	-	۱۰۰	۱۴/۵	۳/۵	۱۲۱	-۶۸
۵	C40	A B C	۴۰	۲۳	۸	۵۴/۹ ۱۸/۰ ۲۷/۲	۳۰/۰	۵/۶	۱۲۸	-۵۴
۶	D4H ^{الف}	-	-	-	-	۱۰۰	۳۲/۹	۶/۱	۱۳۵	-۵۴

الف اطلاعات حاصل از اولیگومر شدن های ۱-هگزن، ۱-اکتن و ۱-دکن با کاتالیزگر متالوسنی VI بوده و تترامر به دست آمده از تقطیر در خلأ، هیدروژن دار شده است. ^۳ طبق ساختارهای شکل ۸ محاسبه شده اند.

سنتر شد. کاتالیزگر VI با هندسه مشخص، می تواند اولیگومر شدن آلفا اولفین ها را کاتالیز کند، بازده و مقدار دایمر هر دو زیاد بودند و ساختار دایمر به دست آمده آلفا اولفین شاخه دار وینیلی بود. سامانه $TiCl_4/Et_2AlCl$ برای اولیگومر شدن دایمرهای شاخه دار و دست یابی به مقدار ۸۹/۶٪ تترامر آلفا اولفینی استفاده شد. این کاتالیزگر گزینش پذیری خوبی برای پلیمر شدن آلفا اولفین شاخه ای دارد. بررسی های ساختار مولکولی نشان داد، در تعداد و موقعیت شاخه های برابر، طول زنجیر اصلی و طول شاخه ها بر عملکرد PAO اثرگذار هستند. وقتی طول زنجیر اصلی و شاخه ها بیشتر می شود، گرانروی حرکتی و شاخص گرانروی افزایش و نقطه ریزش کاهش می یابد. پلی آلفا اولفین های یک جزئی، که شاخص گرانروی زیاد و نقطه ریزش کم دارند، کاربردهای گسترده و گوناگونی مانند صنایع هواپیمایی، خودرو، نظامی و سایر زمینه ها دارند و این پژوهش مطالعه سامانندی درباره ارتباط میان ترکیب ساختاری و خواص PAO از نقطه نظر مولکولی بود.

ویژگی های ساختاری مختلف (طول زنجیر اصلی، تعداد شاخه ها، طول شاخه ها و موقعیت آن ها) نیز بر عملکرد آن ها موثر هستند [۳۲-۵،۳۰]. بررسی ها نشان می دهد، زمانی که تعداد شاخه ها و موقعیت آن ها برابر است، دو عامل طول زنجیر اصلی و طول شاخه، بر عملکرد روغن اثرگذارند. وقتی طول زنجیر اصلی و طول شاخه افزایش می یابد، گرانروی حرکتی و شاخص گرانروی افزایش و نقطه ریزش کاهش می یابد. زمانی که طول زنجیر اصلی، تعداد و طول شاخه ها برابر باشد، وجود کربن های نوع چهارم در زنجیر اصلی موجب کاهش شاخص گرانروی و افزایش نقطه ریزش خواهد شد.

نتیجه گیری

تترامر آلفا اولفینی یک جزئی با روش اولیگومر شدن دو مرحله ای

مراجع

- Shubkin R.L and Kerkemeyer M.E., Tailor-Making Polyalphaolefins, *Lub. Sci.*, **8**, 115-134, 2010.
- Ray S., Rao P., and Choudary N.V., Poly- α -olefin-Based Synthetic Lubricants: A Short Review on Various Synthetic Routes, *Lub. Sci.*, **4**, 23-44, 2012.
- Kuklin M.S., Hirvi J.T., Bochmann M., and Linholahti M., Toward Controlling the Metallocene/Methylaluminoxane-Catalyzed Olefin Polymerization Process by a Computational Approach, *Organometallics*, **34**, 3586-3597, 2015.
- Kioupis L.I. and Maginn E.J., Molecular Simulation of Poly- α -olefin Synthetic Lubricants: Impact of Molecular Architecture on Performance Properties, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10781-10790, 1999.
- Lahtela M., Pakkanen T.A., and Nissfolk F., Molecular Modeling of Poly-alpha-olefin Synthetic Oils, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10267-10271, 1995.
- Van der Waal G., The Relationship Between the Chemical Structure of Ester Base Fluids and Their Influence on Elastomer Seals, and Wear Characteristics, *J. Synth. Lub.*, **1**, 280-301, 1985.
- Kissin Y.V. and Schwab F.C., Post-Oligomerization of Alpha-olefin Oligomers: A Route to Single-Component and Multicomponent Synthetic Lubricating Oils, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 273-280, 2009.
- Ritter T.H. and Alt H., Homogeneous and Heterogeneous Oligomerization Reactions of Olefins with Unbridged Metallocene Catalysts, *Polyolefins J.*, **6**, 107-116, 2019.
- Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Sedov I.V., Dorokhov V.G., Lyadov A.S., and Ivchenko P.V., Structurally Uniform 1-Hexene, 1-Octene, and 1-Decene Oligomers: Zirconocene/MAO-Catalyzed Preparation, Characterization, and Prospects of Their Use as Low-Viscosity Low-Temperature Oil Base Stocks, *Appl. Catal. A: General*, **549**, 40-50, 2018.
- Hanifpour A., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghighi M., and Karimi M., Study on Unsaturated Structure and Tacticity of Poly1-hexene and New Copolymer of 1-Hexene/5-Hexene-1-ol Prepared by Metallocene Catalyst, *J. Organomet. Chem.*, **819**, 103-108, 2016.
- Sadjadi S., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghighi M., Ziaee F., Dehghani S., Shirbakht S., Rahbar A., Barough M.S., and Mirmohammadi S.A., Rationalizing Chain Microstructure in the Poly- α -olefins Synthesized by Cationic $AlCl_3/H_2O$ Catalytic System, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **24**, 556-570, 2019.
- Busico V., Cipullo R., Pellecchia R., Ronca S., Roviello G., and Talarico G., Design of Stereoselective Ziegler-Natta Propene Polymerization Catalysts, *PNAS*, **103**, 15321-15326, 2006.
- Vittoria A., Meppelder A., Friederichs N., Busico V., and Cipullo R., Demystifying Ziegler-Natta Catalysts: The Origin of Stereoselectivity, *ACS Catal.*, **7**, 4509-4518, 2017.
- Licht A.I. and Alt H.G., CH-Aktivierungsreaktionen an Substituierten Zirconocenkomplexen und deren Verwendung in der Katalytischen Ethylen Polymerisation, *J. Organometal. Chem.*, **684**, 91-104, 2003.
- Xu S. and Huang J.L., Syntheses of Bulky Substituted Zirconocene Dichloride Complexes and Study on Their Intramolecular Elimination Reaction, *Acta Chimica Sinica.*, **63**, 1318-1322, 2005.
- Nifant'ev I.E. and Ivchenko P.V., Synthesis of Zirconium and Hafnium ansa-Metallocenes via Transmetalation of Diene-Substituted Bis(Cyclopentadienyl) and Bis(Indenyl) Ligands, *Organometallics*, **16**, 713-715, 1997.
- Melillo G., Izzo L., Centore R., Tuzi A., Voskoboinikov A.Z., and Oliva L., Meso- $Me_2Si(1-indenyl)_2ZrCl_2$ /Methylalumoxane Catalyzed Polymerization of the Ethylene to Ethyl-Branched Polyethylene, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **230**, 29-33, 2005.
- Mi P.K., Kong X.J., Xu S., Zhu Y.L., and Ren Y.C., Synthesis of sp³-C1-bridged Constrained Geometry Complexes and Their Application for Copolymerization of Ethylene and 1-Octene, *J. Mol. Catal.*, **26**, 493-501, 2012.
- Koch T., Blaurock S., Somoza F.B., Voigt A., Kirmse R., and Hey-Hawkins E., Unexpected P-Si or P-C Bond Cleavage in the Reaction of $Li_2[(C_5Me_4)SiMe_2PR]$ (R=Cyclohexyl, 2, 4, 6-Me₃C₆H₂) and $Li[(C_5H_4)CMe_2PHR]$ (R=Ph, tBu) with $ZrCl_4$ or $[TiCl_3(thf)_3]$: Formation and Molecular Structure of the ansa-Metallocenes $[{\eta-C_5Me_4}SiMe_2ZrCl_2]$ and $[{\eta-C_5H_4}CMe_2MCl_2]$ (M=Ti, Zr), *Organometallics*, **19**, 2556-2563, 2000.
- Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., and Ivchenko P.V., Zirconocene-Catalyzed Dimerization of

- 1-Hexene: Two-Stage Activation and Structure-Catalytic Performance Relationship, *Catal. Commun.*, **79**, 6-10, 2016.
21. Cano J. and Kunz K., How to Synthesize a Constrained Geometry Catalyst (CGC)-A Survey, *J. Organomet. Chem.*, **692**, 4411-4423, 2007.
22. Busico V. and Cipullo R., Microstructure of polypropylene, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 443-533, 2001.
23. Tanaka H. and Harada H., ¹³C-NMR Spectra of Isotactic Polypropylene Film During Stretching and Shrinkage, *Eur. Polym. J.*, **27**, 1-5, 1991.
24. Christoffers J. and Bergman R.G., Catalytic Dimerization Reactions of α -Olefins and α,ω -Dienes with Cp₂ZrCl₂/Poly(methylalumoxane): Formation of Dimers, Carbocycles, and Oligomers, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4715-4716, 1996.
25. Christoffers J. and Bergman R.G., Zirconocene-Alumoxane (1:1)—A Catalyst for the Selective Dimerization of α -Olefins, *Inorganica. Chim. Acta*, **270**, 20-27, 1998.
26. Tweedale P., Synthetic Lubricants and High Performance Functional Fluids, *Tribol. Int.*, **27**, 209-210, 1994.
27. Yang P., Fu Z., and Fan Z., 1-Hexene Polymerization with Supported Ziegler-Natta Catalyst: Correlation between Catalyst Particle Fragmentation and Active Center Distribution, *Mol. Catal.*, **447**, 13-20, 2018.
28. Guo Q., Property Analysis of Poly- α -Olefin Synthetic Aviation Lubricating Base Oil, *Contemp. Chem. Ind.*, **9**, 1790-1792, 2014.
29. Cao Y.Y., Liu T., Yan Y.B., Sun E.H., and Jiang Y., Relation Research Progress between Structural Composition and Property of Poly- α -Olefins Synthetic Lubricant Oil, *Tech. Dev. Chem. Ind.*, **12**, 35-38, 2015.
30. Denis J., The Relationships between Structure and Rheological Properties of Hydrocarbons and Oxygenated Compounds Used as Base Stocks, *J. Synth. Lub.*, **1**, 201-238, 1984.
31. Brennan J.A., Wide-Temperature Range Synthetic Hydrocarbon Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **19**, 2-6, 1980.
32. Onopchenko A., Cupples B.L., and Kresge A.N., Boron Fluoride-Catalyzed Oligomerization of Alkenes: Structures, Mechanisms, and Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **22**, 182-191, 1983.