

## بررسی وابستگی دمایی و فشاری گرانشی روان‌سازهای پلی‌آلکیلین‌گلیکول

سارا گلابوند و مرتضی زارع\*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

(تاریخ دریافت: 1398/6/25 تاریخ پذیرش: 1399/11/23)

گرانشی یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های روان‌سازهاست، که نقش مهمی در فرایندهای انتقال جرم و حرارت دارد. وابستگی دمایی و فشاری گرانشی روان‌سازها در بیشتر کاربردهای صنعتی ضروری است. در این پژوهش، داده‌های گرانشی قابل دسترس در نوشته‌های علمی در گستره وسیعی از دما و فشار برای روان‌سازهای سنتزی شامل پلی‌آلکیلین‌گلیکول‌ها، برای مطالعه وابستگی دمایی و فشاری گرانشی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقدارهای تجربی با استفاده از دو معادله خطی به صورت تابعی از دما و فشار توصیف شده‌اند. این معادله‌های خطی، ساده و دقیق، امکان برون‌یابی قابل اعتماد داده‌های گرانشی برای روان‌سازهای مورد مطالعه را فراهم می‌کند. مقدارهای ضریب‌های گرانشی-دما ( $\beta$ ) و گرانشی-فشار ( $\alpha$ ) برای این سیال‌ها تعیین گردیده است. برای روان‌سازهای مورد مطالعه، مقدارهای  $\alpha$  با افزایش دما و یا فشار کاهش می‌یابد. ضریب  $\beta$  با دما کاهش و با فشار افزایش می‌یابد. مقدارهای  $\alpha$  و  $\beta$  به اندازه مولکول و نوع گروه‌های عاملی مولکول‌ها وابسته است. برای پلی‌آلکیلین‌گلیکول‌های مورد مطالعه،  $\alpha$  و  $\beta$  با اندازه مولکول افزایش می‌یابند. در این مواد، بیشترین مقدار  $\alpha$  و  $\beta$  برای روان‌سازی با گروه هیدروکسیل انتهایی بدست آمد.

**کلید واژه:** پلی‌آلکیلین‌گلیکول‌ها، روان‌سازها، ضریب گرانشی-دما، ضریب گرانشی-فشار، گرانشی

### مقدمه

بررسی قرار دادند. آن‌ها در پژوهش دیگری [5] به مطالعه ارتباط بین گرانشی و ویژگی‌های حجمی پنتاآریتریول استرها پرداختند. پریدیس و همکارانش [12] گرانشی روان‌سازهای پلی‌آلکیلین‌گلیکول را به طور تجربی اندازه‌گیری کردند و معادله ووگل-فولچر-تامان اصلاح شده را برای توصیف وابستگی گرانشی به دما و فشار به کار گرفتند. در این‌جا، گرانشی به عنوان یک ویژگی انتقالی مهم در روان‌سازهای سنتزی مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد. جهت توصیف وابستگی گرانشی به دما در فشار ثابت، معادله سیالیت مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس، داده‌های فشار بالای گرانشی این ترکیب‌ها برای توصیف وابستگی فشاری گرانشی در شرایط هم‌دما به کار گرفته می‌شود. پس از آن، به کمک رابطه‌های پیشنهادی، ضریب گرانشی-فشار ( $\alpha$ ) و ضریب گرانشی-دما ( $\beta$ ) محاسبه و روند تغییر آن‌ها با دما و فشار مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### روش

در سال 2010 قطعی و همکارانش [6 و 7]، وابستگی دمایی گرانشی مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم، پریدینیوم، پیرولیدینیوم، آمونیوم چهارتایی و نیکوتینیوم را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نشان دادند که مایع‌های یونی، رفتار غیر آرنیوسی از خود نشان می‌دهند. آن‌ها سیالیت (عکس گرانشی) را به عنوان تابعی از دما بررسی و معادله (1) را برای توصیف وابستگی دمایی گرانشی پیشنهاد کردند:

$$\left(\frac{1}{\eta}\right)^p = \alpha + bT \quad (1)$$

که در آن  $a$  و  $b$  ثابت‌های وابسته به مواد و  $\phi$  توان مشخصه می‌باشد. این معادله سه سنج‌های، وابستگی گرانشی به دما را برای گستره وسیعی از مایع‌های یونی با صحت بالا توصیف می‌کند. معادله (1) به طور موفقیت‌آمیزی به عنوان یک معادله دوسنجه‌ای با یک توان جهانی

روان‌سازها موادی هستند که با ایجاد یک لایه نازک روغنی بین سطوح در حال تماس، با کاهش اصطکاک و سایش، باعث تسهیل حرکت نسبی آن‌ها می‌شوند [1]. همچنین، روان‌سازها باعث انتقال حرارت، جلوگیری از خوردگی، انتقال قدرت و حذف ذرات حاصل از سایش می‌شوند [2]. یک روان‌ساز مناسب بایستی نقطه جوش زیاد و نقطه انجماد پایین داشته باشد تا در محدوده دمایی زیاد، به صورت مایع باشد. همچنین پایداری حرارتی و هیدرولیکی بالا و جلوگیری از خوردگی و مقاومت بالا در برابر اکسایش، از ویژگی‌های دیگر آن‌ها می‌باشد [3]. پلی‌آلکیلین‌گلیکول‌ها از اولین روان‌سازهایی بودند که توسعه یافته و تجاری شدند. فرمول کلی پلی‌آلکیلین‌گلیکول‌ها به صورت  $(R[CH_2CH(CH_2O)]_nOH)$  می‌باشد. این دسته مواد را با علامت اختصاری (PAG) نشان می‌دهند. این ترکیب‌ها بیش از 60 سال است که شناخته شده‌اند و در طی این زمان از آن‌ها در بسیاری از برنامه‌های کاربردی که در آن روان‌سازهای سنتی مثل روغن‌های نفتی موثر نیستند، استفاده می‌شود.

گرانشی یک عامل قابل توجه در تعیین عملکرد و عمر فرسودگی یاتاقان و چرخ‌خنده است. همچنین انرژی مورد نیاز یک دستگاه کمپرسور را می‌توان با کاهش گرانشی روان‌ساز کاهش داد [4]. برای محاسبه‌های بازده انرژی بدست آمده با روان‌سازهای جدید، باید از تابعیت دمایی و فشاری گرانشی آگاهی داشت. بنابراین انجام اندازه‌گیری‌های تجربی گرانشی و تحلیل توانایی الگوهای مهندسی برای توصیف رفتار گرانشی روان‌سازها مهم می‌باشد [5]. فرناندز و همکارانش [2 و 4] اندازه‌گیری‌های تجربی بر روی گرانشی پنتاآریتریول استرها و دی‌پنتاآریتریول استرها در دماها و فشارهای مختلف انجام دادند و از معادله ووگل-فولچر-تامان برای توصیف وابستگی دمایی گرانشی استفاده کردند. آن‌ها همچنین تاثیر شاخه‌دار شدن مولکول‌ها بر گرانشی را مورد

فرار تبدیل می‌شوند و به این ترتیب باعث برجاماندن رسوب نمی‌گردند. همچنین، سنتز آن‌ها می‌تواند به گونه‌ای طراحی شود که منجر به ترکیب‌های با وزن مولکولی و گرانیوی متفاوت گردد. در این‌جا تعداد واحدهای پروپیلن اکسید در PAG1 و PAG2 به ترتیب 23 و 29 می‌باشد. در حالی که تعداد واحدهای پروپیلن اکسید در PAG3 برابر با 21 بوده و در انتهای زنجیره آن، گروه عاملی OH حضور دارد. برای ارزیابی توانایی معادله‌های به‌کار گرفته شده در باز تولید داده‌های تجربی، انحراف مطلق میانگین (%AAD) مورد استفاده قرار می‌گیرد:

$$\%A = 100 \times \frac{1}{N} \sum_N \left| \eta_{\text{expt}} - \frac{\eta_{\text{calc.}}}{\eta_{\text{expt}}} \right| \quad (5)$$

که در این‌جا،  $\eta_{\text{expt}}$  گرانیوی تجربی و  $\eta_{\text{calc}}$  گرانیوی به‌دست آمده از معادله‌های (1) و یا (2) است.

## نتایج و بحث

### وابستگی دمایی گرانیوی

وابستگی دمایی گرانیوی سه نمونه پلی‌آلکیلین‌گلیکول با طول زنجیره متفاوت (PAG1, PAG2, PAG3) مورد مطالعه قرار گرفت. رابطه گرانیوی روان‌سازهای پلی‌آلکیلین‌گلیکولی با دما به صورت غیر خطی بوده و در یک فشار ثابت مطابق با انتظار، با افزایش دما گرانیوی کاهش می‌یابد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که روند زیر بین گرانیوی پلی‌آلکیلین‌های مورد مطالعه برقرار است:

$$\eta(\text{PAG2}) > \eta(\text{PAG3}) > \eta(\text{PAG1})$$

همان‌گونه که می‌بینید PAG2 با بلندترین زنجیره پلیمری در بین این سه ترکیب، بیشترین گرانیوی را دارد. PAG3 با وجود اینکه طول زنجیره پلیمری کوتاه‌تری در قیاس با PAG1 دارد، اما گرانیوی بیشتری دارد که دلیل آن می‌تواند حضور گروه انتهایی OH در ترکیب آن باشد.

داده‌های مربوط به گرانیوی تجربی در دماهای مختلف با معادله (1) با مقدار ثابت  $\phi = 0/3$  برازش شده است. مقدارهای  $\eta^{0.3}$  بر حسب دما برای PAG1، PAG2 و PAG3 به ترتیب در شکل‌های 1 تا 3 رسم شده است. همان‌گونه که مشخص است، در هر سه مورد،  $\eta^{0.3}$  تابعی خطی از دماست.

برای هر روان‌ساز در فشارهای مختلف، محدوده دمایی، تعداد داده‌های گرانیوی، سنج‌های  $a$  و  $b$ ، انحراف میانگین مطلق (%AAD) و مجذور ضریب همبستگی ( $R^2$ ) در جدول 2 آمده‌است. مقدارهای  $R^2$  و درصد AAD نشان‌دهنده برازش مناسب داده‌های تجربی با معادله (1) می‌باشد. مقدارهای  $R^2$  برای روان‌سازهای پلی‌آلکیلین‌گلیکولی مورد نظر، بالای 0/996 است. برای پلی‌آلکیلین‌گلیکول‌های مورد بررسی، مقدارهای AAD کمتر از 4/3 درصد و مقدار میانگین آن برابر با 2/85 درصد است که این مقدارها نشان‌دهنده کارایی معادله (1) در توصیف وابستگی دمایی پلی‌آلکیلین‌گلیکول‌ها می‌باشد.

انحراف نسبی بین داده‌های گرانیوی تجربی و مقدارهای به‌دست آمده از معادله (1) با  $\phi = 0/3$  به عنوان تابعی از دما برای پلی‌آلکیلین

( $\phi = 0/3$ ) استفاده شده است [6-9]. در این‌جا، امکان استفاده از معادله (1) برای توصیف وابستگی دمایی گرانیوی روان‌سازهای سنتزی، در فشار ثابت، بررسی می‌شود. گرانیوی مایع‌های یونی با افزایش فشار به‌صورت غیر خطی افزایش می‌یابد. بر مبنای این رفتار، ما معادله‌ای را برای توصیف وابستگی فشاری گرانیوی مایع‌های یونی ارائه داده‌ایم [10]:

$$\eta^\phi = A + BP \quad (2)$$

که در آن  $A$  و  $B$  ثابت‌های برازش و  $\phi$  توان مشخصه می‌باشد. این معادله سه سنج‌های، وابستگی گرانیوی به فشار را برای گستره وسیعی از مایع‌های یونی با صحت بالا توصیف می‌کند. معادله (2) به طور موفقیت‌آمیزی به‌عنوان یک معادله دو سنج‌های با یک توان جهانی ( $\phi = 0/3$ ) استفاده شده است. در این پژوهش، امکان استفاده از معادله (2) برای توصیف وابستگی فشاری گرانیوی روان‌سازهای سنتزی در دمای ثابت را بررسی می‌کنیم.

یک ویژگی مهم در طراحی روان‌ساز، ضریب گرانیوی-فشار است که با نماد ( $\alpha$ ) نمایش داده می‌شود [11]:

$$\alpha = \frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial \eta}{\partial P} \right)_T \quad (4)$$

در روغن‌کاری هیدرودینامیکی، ضخامت لایه محافظ دستگاه در مقابل اصطکاک و سایش به مقدار ضریب فشاری گرانیوی ( $\alpha$ ) بستگی دارد [2]. سیال‌های با مقدارهای  $\alpha$  بیشتر، لایه‌های ضخیم‌تر ایجاد کرده، در نتیجه باتاقان، چرخ‌دنده و روتور در فشارهای بالا بهتر محافظت می‌شوند [4].

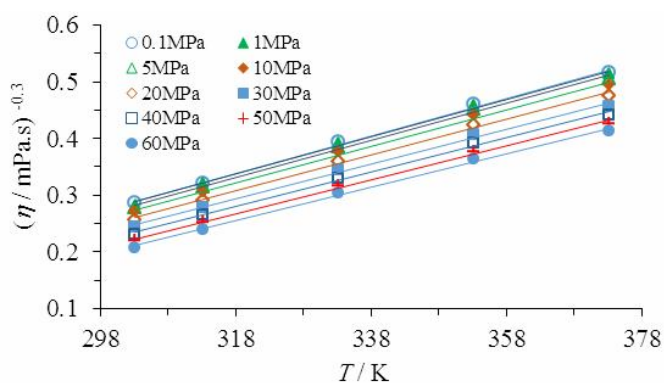
افزایش چند درجه‌ای دما می‌تواند باعث کاهش شدید گرانیوی شده که به میزان زیادی ضخامت لایه را تغییر می‌دهد. در نتیجه، دانستن این‌که گرانیوی چه مقدار با دما تغییر می‌کند، مهم است. روان‌سازی ایده‌آل خواهد بود که گرانیوی آن کمتر تحت تاثیر دما دامنه‌ای عملیاتی باشد [4]. از این رو، ویژگی دیگری که برای ارزیابی عملکرد یک روان‌ساز اهمیت دارد، ضریب گرانیوی-دما می‌باشد [4]. ضریب گرانیوی-دما را با ( $\beta$ ) نمایش می‌دهند و مقدار آن از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\beta = -\frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_P \quad (5)$$

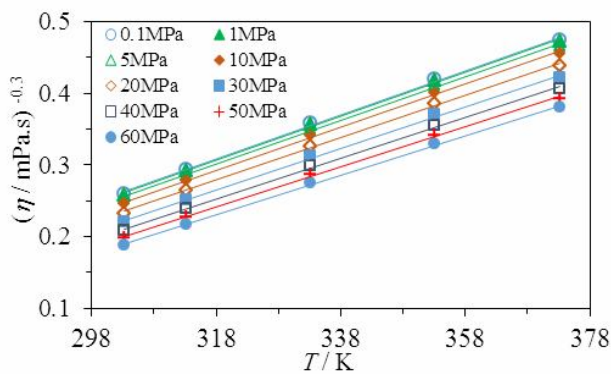
برای دستیابی به داده‌های تجربی گرانیوی روان‌سازهای سنتزی پلی‌آلکیلین‌گلیکول در دماها و فشارهای مختلف، جست‌وجوی کامل در مقاله‌های معتبر صورت گرفت. اندازه‌گیری گرانیوی برای این ترکیب‌ها در دماهای مختلف دمایی و فشاری انجام شده است. گفتنی است که عدم قطعیت در اندازه‌گیری‌های گرانیوی ترکیب‌های مورد مطالعه کمتر از 4 درصد گزارش شده است [1 و 12]. نام شیمیایی، نام اختصاری، فرمول، نام آیوپاک، ساختار شیمیایی و منابع مورد استفاده ترکیب‌های مورد بررسی در جدول 1 آمده است. یکی از برتری‌های سه روان‌ساز موردنظر این است که در اثر تجزیه‌شدن در دماهای بالا، به‌طور کامل به ترکیب‌های

جدول 1. نام شیمیایی، نام اختصاری و آیوپاک به همراه فرمول و ساختار شیمیایی روان‌سازهای سنتزی مورد مطالعه

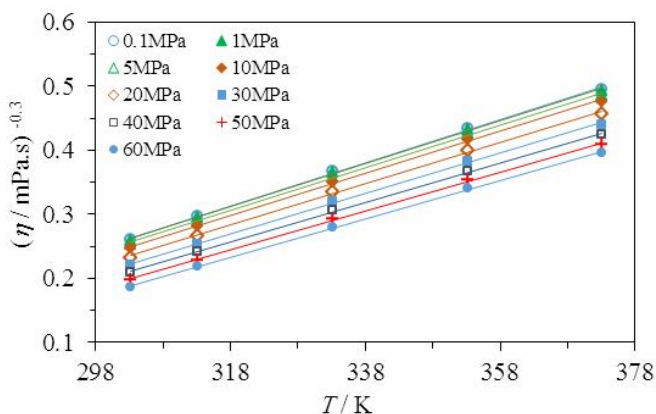
نام اختصاری	فرمول	نام آیوپاک	ساختار	مرجع
PAG1	$C_{71}H_{144}O_{24}$	poly(propylene oxide) dimethyl ether	$CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_{23}CH_3$	[12]
PAG2	$C_{89}H_{180}O_{30}$	poly(propylene oxide) dimethyl ether	$CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_{29}CH_3$	[12]
PAG3	$C_{64}H_{130}O_{22}$	poly(propylene glycol) monomethyl ether	$OH[CH_2CH(CH_3)O]_{21}CH_3$	[1]



شکل 1. منحنی  $\eta^{-0.3}$  بر حسب  $T$  برای PAG1 در فشارهای مختلف.



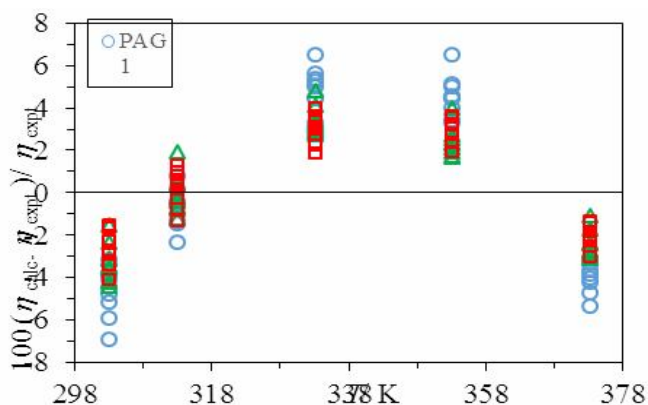
شکل 2. منحنی  $\eta^{-0.3}$  بر حسب  $T$  برای PAG2 در فشارهای مختلف.



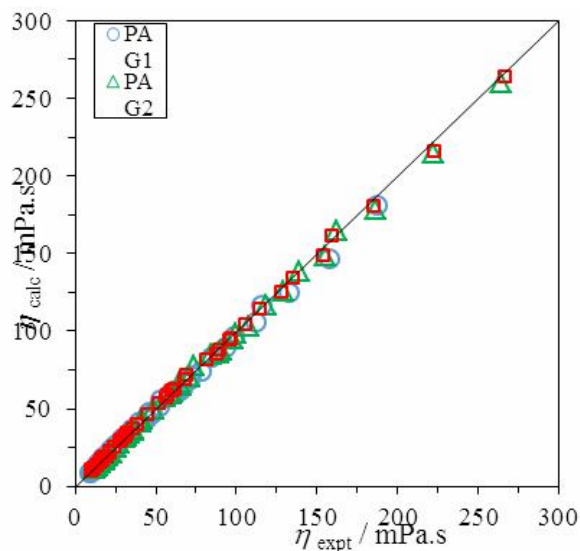
شکل 3. منحنی  $\eta^{-0.3}$  بر حسب  $T$  برای PAG3 در فشارهای مختلف.

**جدول 2.** فشار، محدوده دمایی، تعداد داده‌های گرانشی، پارامترهای برازش معادله ی (1)  $(a, b)$  با  $\phi = 0/3$  برای پلی آلکیلین گلیکول‌ها

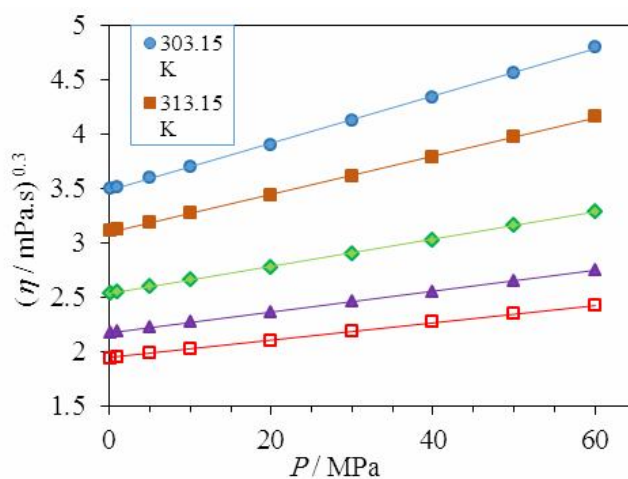
Name	$P$ (Mpa)	$\Delta T$ (K)	#Data point	$a$	$b$	$R^2$	AAD%
PAG1	0.1	303.15-373.15	9	-0.71329	0.00331	0.99704	3.63
	1	303.15-373.15	9	-0.71267	0.00330	0.99727	3.31
	5	303.15-373.15	9	-0.70963	0.00327	0.99681	3.59
	10	303.15-373.15	9	-0.70175	0.00322	0.99664	3.75
	20	303.15-373.15	9	-0.69848	0.00316	0.99684	3.63
	30	303.15-373.15	9	-0.69004	0.00309	0.99636	4.05
	40	303.15-373.15	9	-0.68668	0.00304	0.99655	4.20
	50	303.15-373.15	9	-0.68566	0.00300	0.99690	4.30
	60	303.15-373.15	9	-0.68409	0.00295	0.99690	4.01
PAG2	0.1	303.15-373.15	9	-0.67084	0.00308	0.99872	2.41
	1	303.15-373.15	9	-0.67250	0.00308	0.99878	2.28
	5	303.15-373.15	9	-0.66934	0.00305	0.99873	2.33
	10	303.15-373.15	9	-0.66684	0.00302	0.99873	2.50
	20	303.15-373.15	9	-0.65991	0.00295	0.99893	2.25
	30	303.15-373.15	9	-0.65282	0.00289	0.99880	2.63
	40	303.15-373.15	9	-0.64975	0.00284	0.99886	2.55
	50	303.15-373.15	9	-0.64897	0.00280	0.99899	2.38
	60	303.15-373.15	9	-0.64506	0.00275	0.99903	2.67
PAG3	0.1	303.15-373.15	9	-0.75525	0.00336	0.99900	2.18
	1	303.15-373.15	9	-0.75443	0.00335	0.99901	2.36
	5	303.15-373.15	9	-0.75033	0.00332	0.99899	2.17
	10	303.15-373.15	9	-0.74580	0.00328	0.99900	2.26
	20	303.15-373.15	9	-0.73828	0.00321	0.99904	2.24
	30	303.15-373.15	9	-0.73162	0.00315	0.99907	2.45
	40	303.15-373.15	9	-0.72625	0.00309	0.99913	2.21
50	303.15-373.15	9	-0.72203	0.00304	0.99920	2.28	



شکل 4. انحراف نسبی  $\eta_{\text{expt}}$  از  $\eta_{\text{calc}}$  بدست آمده از معادله 1 با  $\phi = 0.3$  به عنوان تابعی از دما برای داده‌های تجربی روان‌سازهای پلی‌آلکیلین گلیکول.



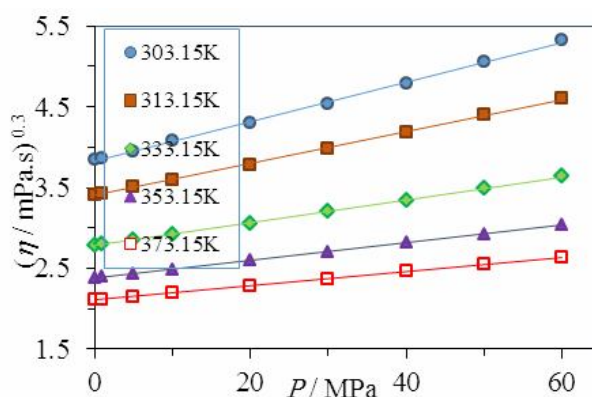
شکل 5. همبستگی بین  $\eta_{\text{calc}}$  و  $\eta_{\text{expt}}$  برای روان‌سازهای پلی‌آلکیلین گلیکول بررسی شده. نتایج برازش خطی منجر به معادله  $\eta_{\text{calc}} = 0.97004 \eta_{\text{expt}} + 1.19742$  با مقدار  $R^2$  برابر با 0/99883 می‌شود.



شکل 6. منحنی  $\eta^{0.3}$  بر حسب  $P$  برای PAG1 در دماهای مختلف.

**جدول 3.** ضریب های گرانشی-دما ( $\beta$ ) برای پلی آلکیلین گلیکول های مورد مطالعه. مقدارهای درون پرانتز مقدارهای به دست آمده به وسیله فرناندز و همکارانش می باشد

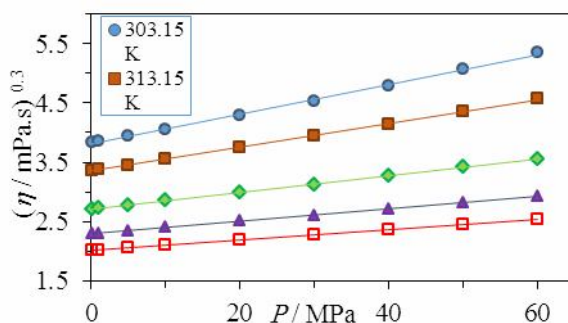
T (K)	$\beta$ ( $\text{kK}^{-1}$ )									
	P (MPa)									
	0.1	1	5	10	20	30	40	50	60	
PAG1										
303.15	38.0	38.2	38.7	39.1	40.6	41.8	43.1	44.7	46.8	
313.15	34.1	34.3	34.7	35.0(39.47)	36.2	37.1	38.2	39.4(41.03)	41.0	
333.15	28.3	28.4	28.7	28.9(29.33)	29.7	30.3	31.1	31.9(30.42)	32.9	
353.15	24.2	24.3	24.5	24.7(22.62)	25.2	25.7	26.2	26.8(23.32)	27.5	
373.15	21.1	21.2	21.3	21.5	21.9	22.2	22.6	23.1	23.6	
PAG2										
303.15	39.1	39.3	39.8	40.5	42.0	43.1	44.8	46.7	48.6	
313.15	35.0	35.2	35.6	36.1(39.02)	37.3	38.2	39.5	41.0(40.47)	42.4	
333.15	28.9	29.0	29.3	29.7(29.98)	30.5	31.1	31.9	32.9(31.11)	33.8	
353.15	24.6	24.7	24.9	25.2(23.74)	25.7	26.2	26.8	27.5(24.59)	28.1	
373.15	21.5	21.5	21.7	21.9	22.3	22.6	23.1	23.6	24.1	
PAG3										
303.15	42.5	42.8	43.2	44.0	45.6	47.0	48.9	50.8	53.0	
313.15	37.7	37.9	38.2	38.9	40.1	41.2	42.7	44.1	45.8	
333.15	30.8	30.9	31.1	31.5	32.3	33.0	34.0	34.9	35.9	
353.15	26.0	26.1	26.2	26.5	27.1	27.6	28.2	28.8	29.5	
373.15	22.5	22.5	22.7	22.9	23.3	23.7	24.1	24.6	25.1	



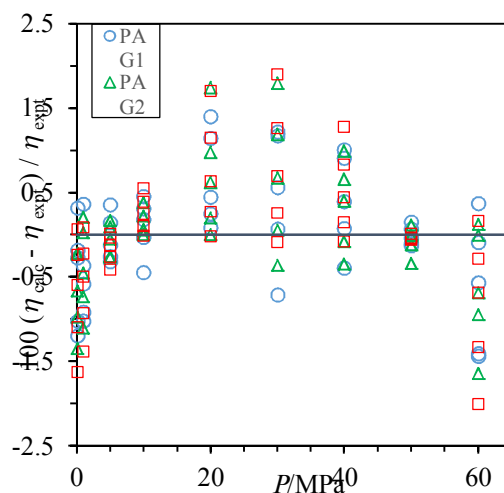
شکل 7. منحنی  $\eta^{0.3}$  بر حسب P برای PAG2 در دماهای مختلف.

جدول 4. دما، محدوده فشاری، تعداد داده‌های گرانیوی، سنجه‌های برازش معادله (2) ( $B, A$ ) با  $\phi = 0/3$ ، به همراه  $R^2$  و %AAD برای روان‌سازهای پلی‌آلکین گلیکولی

Name	$T$ (K)	$\Delta P$ (MPa)	#Datapoint	$A$	$B$	$R^2$	%AAD
PAG1	303.15	0.1-60	9	3.48367	0.02165	0.99925	0.89
	313.15	0.1-60	9	3.09644	0.01747	0.99924	0.81
	333.15	0.1-60	9	2.53128	0.01247	0.99982	0.36
	353.15	0.1-60	9	2.17135	0.00952	0.99995	0.17
	373.15	0.1-60	9	1.94127	0.00807	0.99979	0.33
PAG2	303.15	0.1-60	9	3.82878	0.02453	0.99898	1.00
	313.15	0.1-60	9	3.39997	0.01980	0.99951	0.72
	333.15	0.1-60	9	2.78372	0.01410	0.99975	0.42
	353.15	0.1-60	9	2.38120	0.01083	0.99999	0.07
	373.15	0.1-60	9	2.10518	0.00881	0.99993	0.19
PAG3	303.15	0.1-60	9	3.80777	0.02511	0.99871	1.21
	313.15	0.1-60	9	3.35141	0.02014	0.99933	0.82
	333.15	0.1-60	9	2.71511	0.01403	0.99975	0.44
	353.15	0.1-60	9	2.29683	0.01055	0.99995	0.18
	373.15	0.1-60	9	2.01780	0.00853	0.99999	0.06



شکل 8. منحنی  $\eta^{0.3}$  بر حسب  $P$  برای PAG3 در دماهای مختلف.



شکل 9. انحراف نسبی  $\eta_{\text{expt}}$  از  $\eta_{\text{calc}}$  به دست آمده از معادله (2) با  $\phi = 0/3$  به عنوان تابعی از فشار برای روان‌سازهای پلی‌آلکین گلیکول.

کاهش می‌دهد. انحراف نسبی بین داده‌های گرانیوی تجربی و مقدارهای بدست آمده از معادله (2) با  $\phi = 0/3$ ، به‌عنوان تابعی از فشار برای روان‌سازهای پلی‌آلکیلین گلیکولی مورد مطالعه در شکل 9 رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مقدار انحراف نسبی بین  $\pm 2\%$  درصد تغییر می‌کند. همچنین، نمودار گرانیوی محاسبه‌شده از معادله (2) بر حسب گرانیوی تجربی در شکل 10 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج بسیار خوب همبستگی ( $R^2=0/99970$ ) بین گرانیوی محاسبه‌شده و گرانیوی تجربی وجود دارد. به این ترتیب، می‌توان نتیجه گرفت که معادله (2) می‌تواند به خوبی وابستگی فشاری گرانیوی روان‌سازهای پلی‌آلکیلین گلیکولی مورد نظر را با دقت بالا توصیف کند. همچنین ضریب گرانیوی-دما برای روان‌سازهای پلی‌آلکیلین گلیکولی با استفاده از ضریب‌های  $a$  و  $b$  گزارش شده در جدول 2 و معادله (4) به دست آمد و در جدول 3 گزارش شده است. فرناندز و همکارانش [12] نیز در فشارهای 10 و 50 مگاپاسکال برای دماهای 313/15، 333/15 و 353/15 کلوین مقدار ضریب گرانیوی-دما برای PAG1 و PAG2 را به دست آوردند، مقدارهای بدست آمده توسط آن‌ها درون پرانتز در جدول 3 گزارش شده است. همان‌گونه که در جدول‌ها مشاهده می‌شود، مقدار این ضریب با افزایش دما کاهش و با افزایش فشار، افزایش می‌یابد. همان‌گونه که مشخص است، رابطه زیر بین ضریب گرانیوی دمای پلی‌آلکیلین گلیکولی مورد نظر برقرار است:

$$\beta (\text{PAG3}) > \beta (\text{PAG2}) > \beta (\text{PAG1})$$

### وابستگی فشاری گرانیوی

در این بخش وابستگی فشاری گرانیوی روان‌سازهای سنتزی پلی‌آلکیلین گلیکولی در دمای ثابت مورد بررسی قرار می‌گیرد. تغییرهای گرانیوی این ترکیب‌ها با فشار، مطابق با انتظار به صورت غیر خطی است و در یک دمای ثابت، با افزایش فشار گرانیوی، افزایش می‌یابد. داده‌های مربوط به گرانیوی تجربی در دماهای مختلف با معادله (2) با مقدار ثابت  $\phi = 0/3$  برازش شده است.

مقدارهای  $\eta^{0.3}$  بر حسب فشار، برای روان‌سازهای پلی‌آلکیلین گلیکولی مورد نظر، در شکل‌های 6 تا 8 رسم شده است. همان‌گونه که پیداست،  $\eta^{0.3}$  تابع خطی از فشار است.

سنجه‌های  $A$  و  $B$  به‌دست آمده برای هر روان‌ساز در فشارهای مختلف، محدوده دمایی، تعداد داده‌های گرانیوی، انحراف میانگین مطلق (AAD%) و مجذور ضریب همبستگی ( $R^2$ ) در جدول 4 آمده است. مقدارهای  $R^2$  و AAD% نشان‌دهنده برازش مناسب داده‌های تجربی با معادله (2) می‌باشد. مقدارهای  $R^2$  برای روان‌سازهای پلی‌آلکیلین گلیکولی بالای 0/999 است. برای روان‌سازهای پلی‌آلکیلین گلیکولی مقدارهای AAD% کمتر از 1/21 درصد و مقدار میانگین آن برابر با 0/51 درصد است. که این مقدارها، نشان‌دهنده کارایی معادله (2) در توصیف وابستگی فشاری گرانیوی روان‌سازهای پلی‌آلکیلین گلیکولی می‌باشد. بر طبق جدول 4، در مورد سنجه‌های  $A$  و  $B$  در پلی‌آلکیلین گلیکول‌ها می‌توان گفت که در این دسته از روان‌سازهای مورد مطالعه نیز، سنجه‌های  $A$  و  $B$  با افزایش دما کاهش می‌یابند. همان‌طور که در قبل گفته شد، سنجه  $B$  شیب منحنی  $\eta^{0.3}$  بر حسب فشار است، کاهش آن با افزایش دما نشان‌دهنده این است که گرانیوی در دماهای بالاتر نسبت به دماهای پایین‌تر، حساسیت کمتری به فشار دارد. همچنین، سنجه  $A$  همان  $\eta^{0.3}$  در فشار صفر است، به همین دلیل این سنجه با افزایش دما، روند

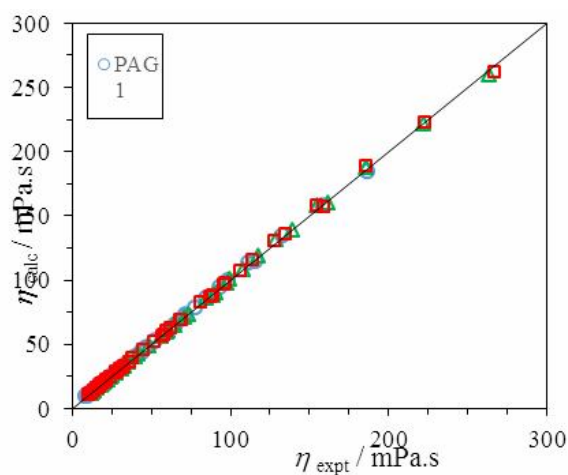
### نتیجه‌گیری

در این کار، وابستگی دمایی و فشاری گرانیوی برای روان‌سازهای سنتزی پلی‌آلکیلین گلیکولی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد که معادله‌های  $\left(\frac{1}{\eta}\right) = a + bT$  و  $\eta^\phi = A + BP$  که قبلاً در مورد مایع‌های یونی پیشنهاد شده بودند، در مورد این دسته از مایع‌های مولکولی نیز کاربرد دارند و می‌توانند وابستگی گرانیوی به دما و به فشار را توصیف کنند. نکته جالب 4- نتیجه‌گیری در این کار، وابستگی



**جدول 5.** ضریب‌های گرانشی-فشار ( $\alpha$ ) برای روان‌سازهای پلی‌آلکیلین گلیکولی مورد مطالعه. مقدارهای گزارش شده در پرانتز مقدارهای به‌دست آمده توسط فرناندز و همکارانش [12] می‌باشد

T (K)	$\alpha$ (GPa <sup>-1</sup> )								
	P (MPa)								
	0.1	1	5	10	20	30	40	50	60
PAG1									
303.15	20.7	20.6	20.1	19.5	18.4	17.5	16.6	15.8	15.1
313.15	18.8	18.7	18.3	17.8(16.98)	16.9	16.1	15.3	14.7(15.38)	14.1
333.15	16.4	16.3	16.0	15.7(14.95)	14.9	14.3	13.7	13.2(13.70)	12.7
353.15	14.6	14.6	14.3	14.0(13.74)	13.4	12.9	12.4	12.0(12.68)	11.6
373.15	13.9	13.8	13.6	13.3	12.8	12.3	11.9	11.5	11.1
PAG2									
303.15	21.3	21.2	20.7	20.1	18.9	17.9	17.0	16.2	15.4
313.15	19.4	19.3	18.9	18.3(17.54)	17.4	16.5	15.7	15.0(15.82)	14.4
333.15	16.9	16.8	16.5	16.1(15.47)	15.3	14.7	14.0	13.5(14.11)	12.9
353.15	15.2	15.1	14.8	14.5(14.08)	13.9	13.3	12.8	12.4(12.95)	11.9
373.15	13.9	13.9	13.7	13.4	12.9	12.4	11.9	11.5	11.2
PAG3									
303.15	22.0	21.8	21.3	20.6	19.4	18.4	17.4	16.5	15.7
313.15	20.0	19.9	19.4	18.9	17.9	17.0	16.1	15.4	14.7
333.15	17.2	17.1	16.8	16.4	15.6	14.9	14.3	13.7	13.1
353.15	15.3	15.2	15.0	14.6	14.0	13.5	12.9	12.5	12.0
373.15	14.1	14.0	13.8	13.5	13.0	12.5	12.1	11.6	11.2



**شکل 10.** همبستگی بین  $\eta_{\text{expt}}$  و  $\eta_{\text{calc}}$  برای روان‌سازهای پلی‌آلکیلین گلیکول به‌کار گرفته شده. نتایج برازش خطی منجر به معادله  $\eta_{\text{calc}} = 0.99700\eta_{\text{expt}} + 0.17027$  با مقدار  $R^2$  برابر با 0/99970 می‌شود.

### مراجع

- 1) X. Paredes, O. Fandino, A.S. Pensado, M.J.P. Comunas, J. Fernandez, Tribol. Lett. 45 (2012) 89.
- 2) X. Paredes, A.S. Pensado, M.J.P. Comunas, J. Fernandez, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 3216.
- 3) A.S. Pensado, M.J.P. Comunas, J. Fernandez, Tribol. Lett. 31 (2008) 107.
- 4) A.S. Pensado, M.J.P. Comunas, L. Lugo, J. Fernandez, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 2394.
- 5) A.S. Pensado, M.J.P. Comunas, J. Fernandez, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 9171.
- 6) M.H. Ghatee, M. Zare, F. Moosavi, A.R. Zolghadr, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 3084.
- 7) M.H. Ghatee, M. Zare, A.R. Zolghadr, F. Moosavi, Fluid Phase Equilib. 291 (2010) 188.
- 8) M.H. Ghatee, M. Zare, Fluid Phase Equilib. 311 (2011) 76.
- 9) M.H. Ghatee, M. Zare, L. Pakdel, Fluid Phase Equilib. 336 (2012) 98.
- 10) L. Darabi, Proposing a New Equation for Pressure Dependence of Viscosity of Ionic Liquids, M.Sc. Thesis, Shahid Chamran University of Ahvaz, 1395.
- 11) D. Dowson, G.R. Higginson, Elastohydrodynamic Lubrication, Pergamon Press, ed., Oxford, 1966.
- 12) X. Paredes, A.S. Pensado, M.J.P. Comunas, J. Fernandez, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 4088.

دمایی و فشاری گرانشی برای روانسازهای سنتزی پلی‌آلکیلن گلیکول مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد که معادله‌های و

$$\left(\frac{1}{\eta}\right)^{\phi} = a + bT \quad \text{و} \quad \eta^{\phi} = A + BP \quad \text{و} \quad \text{که قبلاً در مورد مایع‌های}$$

یونی پیشنهاد شده بودند، در مورد این دسته از مایع‌های مولکولی نیز کاربرد دارند و می‌توانند وابستگی گرانشی به دما و به فشار را توصیف کنند. نکته جالب توجه اینکه مقدار توان  $\phi$  در مورد روانسازها با مایع‌های یونی یکسان است  $\phi = (0/3)$ . به نظر می‌رسد که  $\phi = 0/3$  یک توان جهانی است. با استفاده از دو معادله اخیر، به ترتیب ضریب گرانشی به دما ( $\beta$ ) و ضریب گرانشی به فشار ( $\alpha$ ) به دست آمدند. مقدار  $\alpha$  برای روانسازهای مورد مطالعه با افزایش دما و فشار، کاهش می‌یابد. مقدارهای  $\beta$  با دما کم و با افزایش فشار، زیاد می‌شود. همچنین، مقدارهای  $\alpha$  و  $\beta$  به اندازه مولکول و نوع گروه‌های عاملی آن بستگی دارد. در روانسازهای مورد مطالعه، با افزایش اندازه مولکول، مقدار  $\alpha$  و  $\beta$  زیاد می‌شود. در پلی‌آلکیلن گلیکول‌ها، حضور گروه عاملی هیدروکسیل (OH) در انتهای زنجیره پلیمری، مقدار  $\alpha$  و  $\beta$  را افزایش می‌دهد. به این ترتیب که PAG3، با کوتاهترین زنجیره پلیمری، به خاطر حضور گروه هیدروکسیل انتهایی بیشترین مقدار  $\alpha$  و  $\beta$  را دارد. مقدار گرانشی به همراه مقدارهای  $\alpha$  و  $\beta$  در انتخاب یک روانساز برای یک عملکرد ویژه، تعیین‌کننده می‌باشد.

### سپاسگزاران

بدینوسیله از حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب پژوهانه (SCU.SC98.202) در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌گردد.