

Physical Chemistry and Rheological Behavior of Commercial Polymers of Viscosity Index Improver Used in Motor Oil Industry

Hedayatollah Sadeghi Ghari* and Zahra Shakouri

Young Researchers Club, Islamic Azad University, Omidieh Branch, P.O. Box: 164 Khuzestan, Iran

Received 17 February 2011, accepted 6 August 2011

ABSTRACT

Nowadays, production of high quality engine oils is one of the worries of our country's engine oil industry. In this study, the behavior of four commercial polymers used in nation motor oil industry in obtaining the best viscosity index improver was investigated. In this regard, viscometric behavior, shear stability and polymers' performance for engine cranking were compared at low temperature. In this respect, viscometry behavior of polymer solutions with different concentrations (0.3, 0.5, 0.7 and 1% by weight) in terms of physical chemistry parameters such as specific viscosity, intrinsic viscosity, viscosity ratio, thickening power and viscosity index were compared with each other. The activation energy of each polymer solution was calculated using the Arrhenius equation and polymer performance was evaluated with respect to activation energy changes and lower oil temperature sensitivity. In continuation, the shear stability of these commercial polymers in solution state was evaluated. Based on shear stability analysis an inverse relationship was found between polymers' shear stability and their molecular weights. Finally, the behavior of the commercial polymers was investigated for determination of optimum performance in engine cranking at -15°C. Based on the obtained data, the most suitable polymer was identified and indicated as the best to fulfil oil industry's purposes. In this respect the high-tech polymers, based on their molecular structures demonstrate the best performance compared to other polymers. Paratone and Viscotech polymers have relatively shown similar behaviors, although based on viscometric behavior the Viscotech is better than Paratone, and based on shear behavior the order of preference is reversed. Keltan polymer has just a better thickening power while, it is not considered suitable for high quality engine oil at low temperatures of engine cranking for its weak shear performance and low efficiency.

Key Words:

engine oil,
olephin copolymer,
viscosity,
viscosity index improver,
shear stability

(*To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hedayat.sadeghi@gmail.com

مقایسه رفتار شیمی- فیزیکی و رئولوژیکی پلیمرهای تجاری بهبوددهنده شاخص گرانروی مصرفی در صنعت روغن موتور

هدایت الله صادقی قاری*، زهرا شکوری

خوزستان، امیدیه، باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، صندوق پستی ۱۶۴

دریافت: ۸۹/۱۱/۲۸، پذیرش: ۹۰/۵/۱۵

چکیده

در این پژوهش، رفتار چهار پلیمر تجاری (کلتان، ویسکوتک، پاراتون و هایتک) مصرفی در صنعت روغن موتور کشور برای تعیین مناسبترین پلیمر بهبوددهنده شاخص گرانروی بررسی شد. در این راستا رفتار گرانروی، پایداری برشی و هم‌چنین کارایی این نوع محلول‌های پلیمری در دمای کم برای لحظه آغاز کار موتور (استارت) با یکدیگر مقایسه شد. رفتار گرانروی محلول‌های پلیمری دارای غلظت‌های مختلف ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱٪ وزنی از نظر پارامترهای شیمی- فیزیکی هم‌چون گرانروی ویژه، گرانروی ذاتی، نسبت گرانروی، قدرت غلیظ‌کنندگی و شاخص گرانروی با یکدیگر مقایسه شدند. انرژی فعال‌سازی هریک از محلول‌های پلیمری تولیدی نیز با استفاده از معادله آرنیوس محاسبه و کارایی پلیمرها در تغییر انرژی فعال‌سازی و کاهش حساسیت دمایی روغن بررسی شد. در ادامه پایداری برشی این نوع پلیمرهای تجاری در حالت محلول بررسی شد. از نتایج آزمون برشی، ارتباط معکوس پایداری برشی پلیمرها در محلول با وزن مولکولی آنها مشخص شد. در نهایت نیز رفتار پلیمرهای مطالعه شده در دمای 15°C - به منظور تعیین کارایی بهینه در لحظه آغاز به کار موتور بررسی شد. نتایج نشان داد، پلیمر هایتک با توجه به ساختار مولکولی آن نسبت به سایر پلیمرها کارایی بیشتری دارد. پلیمرهای پاراتون و ویسکوتک نیز رفتار نسبتاً مشابهی دارند، اگرچه از نظر گرانروی سنجی ویسکوتک تا اندازه‌ای برتر از پاراتون و از نظر رفتار برشی پاراتون برتر از ویسکوتک است. پلیمر کلتان نیز تنها قدرت غلیظ‌کنندگی بیشتری دارد و از نظر کارایی برشی و کارایی در دماهای پایین برای لحظه آغاز به کار موتور نامطلوب است و نمی‌توان از آن در تولید روغن موتورهای باکیفیت استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی

روغن موتور،
کوپلیمر اولفینی،
گرانروی،
بهبوددهنده شاخص گرانروی،
پایداری برشی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

hedayat.sadeghi@gmail.com

مقدمه

به طور کلی، روغن موتورهای شامل دو دسته مواد هستند: روغن پایه و دیگری مواد افزودنی. انواع مختلفی از افزودنی‌ها بسته به نوع و کاربرد روغن موتور در فرمول‌بندی روغن‌های چنددرجه‌ای استفاده می‌شود. از این افزودنی‌ها می‌توان به مواد پاک‌کننده، پراکنده‌سازهای بدون خاکستر، روی دی‌تیوفسفات، ترکیبات ضد اکسند و ضدسایش، اصلاح‌کننده‌های اصطکاک، کاهش دهنده‌های دمای ریزش و بهبوددهنده‌های شاخص گرانروی اشاره کرد [۱]. از افزودنی‌های بسیار مهم در روان‌کارها، بهبوددهنده‌های شاخص گرانروی‌اند. گرانروی روغن موتور در اثر تغییر دما تغییر می‌کند. به منظور کاهش سرعت این تغییرات، مواد پلیمری به روغن افزوده می‌شوند. نوعی از این پلیمرها کوپلیمر اتیلن - پروپیلن یا اولفین کوپلیمر است. این مواد افزودنی باعث می‌شوند، روغن ضمن دارا بودن گرانروی مناسب در دماهای کم (که آغاز به کار موتور را آسان می‌کند) و نیز در دماهای زیاد و شرایط معمول کار موتور، از گرانروی کافی و مناسبی برخوردار باشد [۲،۳]. این پلیمرها با غلیظ کردن روغن در دمای بالا نسبت به دمای پایین، منجر به بهبود شاخص گرانروی می‌شوند. بهبوددهنده‌های شاخص گرانروی مواد پلیمری هستند که اندازه مولکول‌های آنها خیلی بزرگ‌تر از مولکول‌های روغن است. این مواد گرانروی بوده و با افزودن آنها به روغن، گرانروی را در تمام دماها افزایش می‌دهند. هرچند اثر افزایش گرانروی در دماهای بالا مشهودتر است. بر این اساس، سرعت تغییرات گرانروی در یک تغییر دمایی واحد کاهش یافته و شاخص گرانروی افزایش می‌یابد. گرانروی محلول پلیمری صرف نظر از ساختار شیمیایی پلیمر یا حلال، وابسته به دما و غلظت پلیمر در محلول است [۴].

برای درک اثر غلیظ‌کنندگی، درشت مولکول‌های پلیمری را می‌توان به شکل مارپیچ‌هایی در نظر گرفت که چگونگی وضعیت آنها بستگی به برهم‌کنش حلال - پلیمر دارد [۵]:

الف - اگر برهم‌کنش حلال - پلیمر ضعیف‌تر از نیروهای چسبندگی زنجیرهای درشت مولکول‌ها باشد، مارپیچ‌ها فشرده‌تر می‌شوند. ابعاد آنها در محلول خیلی کوچک بوده و به شکل کره‌هایی خیلی کوچک روی هم می‌غلتنند، بدون آن که اثری در حرکت لایه‌های روغن داشته باشند. در این حالت افزایش گرانروی بر اثر وجود پلیمر کم خواهد بود.

ب - اگر برهم‌کنش حلال - پلیمر قوی‌تر از نیروهای چسبندگی زنجیرهای درشت مولکول‌ها باشد، مارپیچ‌ها باز می‌شوند و مولکول‌های روغن به درون درشت مولکول‌های پلیمر نفوذ می‌کنند که ابعاد بسیار بزرگی در محلول دارند. اختلاط داخلی آنها و جریان

آرام لایه‌های روغن که وابسته به آنهاست، سبب افزایش گرانروی ظاهری روغن می‌شود.

افزایش شاخص گرانروی در اثر واکنش‌هایی است که درون مولکول‌های پلیمر و بین مولکول‌های پلیمر و روغن انجام می‌شود. در یک حلال خوب مولکول‌های پلیمر به حالت کشیده‌اند و به وسیله لایه‌ای از حلال محصور شده و هیچ جذب داخل مولکولی یا بین مولکولی انجام نمی‌شود. در حلال ضعیف مولکول‌های پلیمر در حالت جمع شده اثر غلیظ‌کنندگی بیشتری نسبت به حالت پیچیده نشان می‌دهند. به طوری که در این وضعیت مولکول‌های پیچیده پلیمر یک‌دیگر را با نیروی بین مولکولی و درون مولکولی جذب می‌کنند و مولکول‌های حلال را از موضع خود بیرون می‌رانند. با توجه به این که انحلال‌پذیری پلیمر با افزایش دما افزایش می‌یابد، در یک حلال ضعیف افزایش گرانروی بیشتری نسبت به حلال خوب رخ می‌دهد. زیرا، در یک حلال خوب بخش اعظم بازشدن مارپیچ‌ها قبلاً در دمای پایین اتفاق افتاده است [۶].

انحلال‌پذیری پلیمرها در حلالی مشخص با دما تغییر می‌کند و پلیمری که تغییر انحلال‌پذیری آن با دما بیشتر باشد، اثر افزایش شاخص گرانروی آن بیشتر خواهد بود. در برابر آن، گرانروی محلول پلیمر در روغن با افزایش دما کاهش یافته و افت گرانروی روغن پایه با افزایش دما تنها اندکی به وسیله افزایش گرانروی محلول جبران می‌شود. با توجه به اطلاعات موجود، بهبوددهنده شاخص گرانروی ایده‌آل، پلیمری با مولکول‌های خطی است که در کمترین دمای انتخابی حالت کاملاً ذره‌ای دارد. این مولکول‌ها در بیشترین دمای عملکرد در حالت کشیده‌اند که منجر به انحلال‌پذیری بهتر پلیمر می‌شود. در نتیجه مارپیچ‌ها منبسط‌تر شده و در این حالت گرانروی بیشترین افزایش را نسبت به تغییر دما نشان می‌دهد.

اثر غلیظ‌کنندگی تحت اثر تنش‌های مختلف قرار می‌گیرد که روغن موتور در معرض آنها واقع می‌شود. این تنش‌ها به شکل مکانیکی، گرمایی و اکسایشی هستند. در واقع، افزایش دما در حالتی از انرژی سهیم است که نیروهای چسبندگی درشت مولکول‌ها را کاهش می‌دهد. مارپیچ‌های فشرده شده باز می‌شوند و قدرت غلیظ‌کنندگی با دما افزایش می‌یابد [۲،۳،۷]. اگر در دمای کم پلیمر در یک حلال خوب باشد، نظر به این که برهم‌کنش‌های حلال - پلیمر زیاد باشد، قدرت غلیظ‌کنندگی با دما افزایش نمی‌یابد [۸]. تنش‌های مکانیکی و سرعت برش زیاد ابتدا سبب لایه لایه شدن مارپیچ‌های درشت مولکول‌ها در جهت جریان شده و سپس شکست زنجیرها را به دنبال دارد. قدرت غلیظ‌کنندگی به طور موقت در حالت قبلی و به طور دائم در حالت بعدی کم می‌شود.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی روغن‌های پایه مصرفی.

SN-500	SN-150	روش آزمون ASTM	مشخصه
۰/۹۸۱۲	۰/۸۸۳۵	D1298	وزن مخصوص (g/cm ³) گرانروی سینماتیکی (cSt) در ۴۰°C
۹۹/۶۸	۳۰/۴	D 445	در ۱۰۰°C
۱۰/۶	۵/۱	D 445	شاخص گرانروی
۸۷	۹۲	D 2270	دمای اشتعال (°C)
۲۴۵	۱۹۲	D 92	دمای ریزش (°C)
۹	۰	D 97	رنگ
۱/۵	۲	D1500	اتلاف تبخیری (%)
۱/۸	۱۴/۸۵	D 5800	

درصد وزنی) از هر پلیمر تهیه و گرانروی آنها در محدوده دمایی ۱۱۰°C-۲۰ اندازه‌گیری شد. برای تولید محلول‌های پلیمری، مقدار مشخص از هر پلیمر به مخلوط روغن پایه با نسبت ۷۰ به ۳۰ از روغن SN-500 و SN-150 اضافه شد. محلول‌های موجود به مدت ۵ h در دمای ۱۳۰°C-۱۲۰ گرما داده شدند تا محلول یکنواختی به دست آید.

گرانروی سنجی

برای بررسی رفتار گرانروی سنجی و مقایسه رفتار پلیمرهای مطالعه شده، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت (۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ درصد وزنی) از هر پلیمر تهیه و گرانروی آنها با استفاده از گرانروی سنج مدل Cannon در محدوده دمایی ۱۱۰°C-۲۰ مطابق با استاندارد ASTM D 445 [۱۱] اندازه‌گیری شد. برای تعیین وزن مولکولی از روش گرانروی سنجی و از معادله مارک - هوینگ استفاده شد [۱۲]:

$$[\eta] = KM_v^a \quad (1)$$

با توجه به پایداری گرمایی این پلیمرها نسبت به سایر مواد افزودنی مشابه و همچنین بیشتر بودن اثر غلیظ‌کنندگی کوپلیمرهای اولفینی بر حسب غلظت که منجر به کاهش مقدار مصرف و در نتیجه کاهش مقدار لجن و رسوبات در موتور می‌شود، توجه مناسبی برای استفاده از آنها به عنوان بهبوددهنده‌های شاخص گرانروی است. افزون بر مزایای گفته شده، زیاد بودن پایداری برشی و به ویژه قیمت کم آنها موجب گسترش استفاده از آنها به عنوان بهبوددهنده‌های شاخص گرانروی شده است. از این رو، کوپلیمرهای اولفینی مصرف بیشتری نسبت به استرهای پلیمری دارند [۹،۱۰].

با توجه به اهمیت پلیمرهای اصلاح‌کننده گرانروی و شاخص گرانروی در صنعت روغن موتور، روش‌های شناسایی پلیمرهای مناسب در این زمینه اهمیت ویژه‌ای دارد. بنابراین در پژوهش حاضر، سعی بر ارایه روش‌های علمی برای ایجاد تمایز میان این نوع پلیمرها شده است. بر اساس روش‌های شناسایی ارایه شده، مناسب‌ترین پلیمر از میان پلیمرهای مصرفی در صنعت روغن موتور شناسایی و تحلیل شد.

تجربی

مواد

روغن‌های SN-500 و SN-150 روغن‌های پایه تجاری استفاده شده در این پژوهش‌اند که در جدول ۱ معرفی شده‌اند. مواد پلیمری تجاری که همان پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانروی‌اند، به همراه برخی ویژگی‌های آنها در جدول ۲ ارایه شده‌اند.

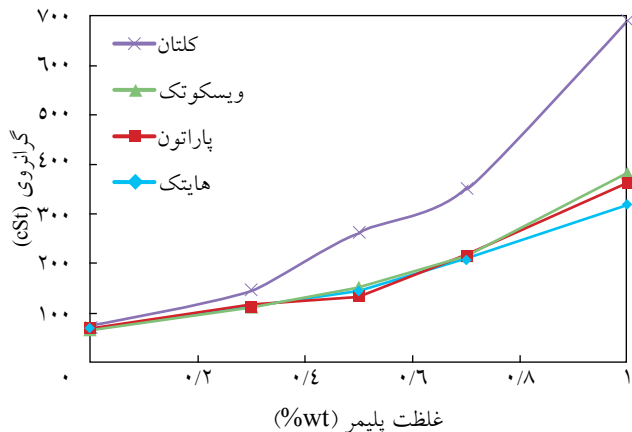
دستگاه‌ها و روش‌ها

آماده‌سازی محلول‌های پلیمری

برای بررسی رفتار گرانروی سنجی پلیمرهای استفاده شده در این مطالعه، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت (۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱

جدول ۲- مشخصات و خواص پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانروی مورد استفاده.

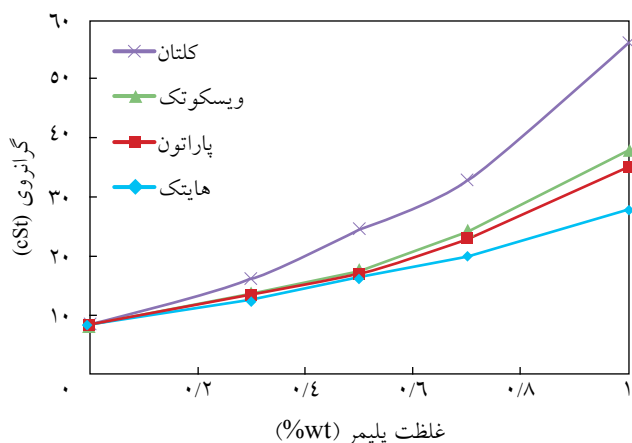
پلیمر	ظاهر	نوع کوپلیمر اولفینی	وزن مولکولی (محاسبه شده)	مقدار اتیلن (%wt)	شاخص پایداری برشی (%)
هایتک ۵۷۸۰	قالب سفید	خطی	۱۷۱۶۸۳ (توزیع باریک)	۴۹	۲۲
پاراتون ۸۹۰۰	دانه	خطی	۱۷۲۸۶۰	۴۹	۲۴
ویسکوتک ۷۵۵۸	دانه	نیمه بلوری	۲۱۴۹۰۰	۷۱	۲۴
کلتان ۳۲۰۰	قالب سفید	خطی	۴۰۷۸۸۸	۴۹	۵۲



شکل ۱- تغییرات گرانروی روغن در دمای ۴۰°C بر حسب غلظت پلیمرهای مختلف.

۱ و ۲ تغییرات گرانروی محلول‌ها با افزودن غلظت‌های متفاوت پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانروی در دماهای ۴۰ و ۱۰۰°C ارزیابی شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش غلظت پلیمر، گرانروی محلول به طور مداوم افزایش یافته و این روند صعودی برای گرانروی در غلظت‌های بیشتر پلیمر، از سرعت بالاتری برخوردار است.

این منحنی‌ها را می‌توان به دو ناحیه مجزا شامل ناحیه غلظت‌های کم و ناحیه غلظت‌های زیاد تقسیم‌بندی کرد. در ناحیه غلظت‌های کم (تا غلظت حداکثر ۰/۵٪ وزنی) در دماهای ۴۰ و ۱۰۰°C، پلیمرها از نظر کارایی افزایش گرانروی رفتار مشابهی دارند. در دمای ۴۰°C، برای سه پلیمر هایتک، پاراتون و ویسکوتک این تشابه رفتاری تا محدوده غلظت ۰/۷٪ ادامه دارد. نکته جالب در این منحنی‌ها رفتاری کاملاً متفاوت پلیمر کلتان است. این پلیمر نسبت به سایر پلیمرها



شکل ۲- تغییرات گرانروی روغن در دمای ۱۰۰°C بر حسب غلظت پلیمرهای مختلف.

در این معادله $[\eta]$ گرانروی ذاتی در دمای ۲۵°C، K و α ثابت و به ترتیب برابر با $2/92 \times 10^{-4}$ و $0/759 [5,13]$ و M_v وزن مولکولی گرانروی است. معادله استفاده شده برای تعیین شاخص گرانروی در این مطالعه به شکل زیر است [۱۱،۱۴]، اگرچه این پارامتر را بر اساس سایر شیوه‌های نوین نیز می‌توان محاسبه کرد [۱،۱۵]:

$$N = \frac{\log H - \log U}{\log L} \quad (2)$$

$$\text{شاخص گرانروی} = 100 + \frac{\text{antiLog} N - 1}{0.00715} \quad (3)$$

در این معادله U و L به ترتیب گرانروی محلول در دماهای ۴۰ و ۱۰۰°C است. ثابت H نیز از استاندارد ASTM قابل استخراج است.

پایداری برشی

هدف از این آزمون، سنجش مقدار افت گرانروی روغن‌ها در اثر تنش‌های مکانیکی وارد شده در موتور است. این آزمون بر اساس روش استاندارد ASTM D6278 [۱۶] انجام شد. مقدار افت گرانروی تحت برش بر اساس پارامترهایی هم‌چون پایداری برشی، شاخص پایداری برشی، افت گرانروی مطلق و درصد کاهش شاخص گرانروی گزارش شد.

تعیین گرانروی در دماهای کم تحت برش مکانیکی

آزمون شبیه‌ساز برش سرد (cold cranking simulator, CCS) برای تعیین گرانروی ظاهری روغن موتور در محدوده دماهای پایین (بین ۵ تا ۳۵°C) و هم‌چنین تنش‌های برشی ۵۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ Pa و سرعت‌های برش $10^4 - 10^5 \text{ s}^{-1}$ انجام می‌شود. نتایج حاصل از این آزمون به ویژگی‌های روغن موتور در لحظه آغاز به کار موتور مربوط می‌شود. این آزمون در دمای ۱۵°C و مطابق استاندارد ASTM D5293 [۱۷] انجام شد.

نتایج و بحث

گرانروی سنجی محلول‌های پلیمری

در راستای ارزیابی برهم‌کنش‌های پلیمر - حلال در محدوده دمایی گسترده و نیز به دست آوردن اطلاعات درباره اندازه و شکل درشت‌مولکول در محلول و تحلیل رفتار پلیمرها در محلول‌های روغنی، گرانروی محلول‌های پلیمری ارزیابی شد. در شکل‌های

گرانروی ویژه

گرانروی ویژه (η_{sp}) معیاری از ابعاد ماریچ پلیمری در حالت محلول است [۱۹، ۲۱، ۲۲]. مقادیر بیشتر این پارامتر نشان‌دهنده بزرگ‌تر بودن ابعاد زنجیری در آن شرایط خاص است. قدرت غلیظ‌کنندگی یا خاصیت افزایش گرانروی برای یک پلیمر، در دما و غلظت معین نیز به وسیله گرانروی ویژه بیان می‌شود [۲۳]:

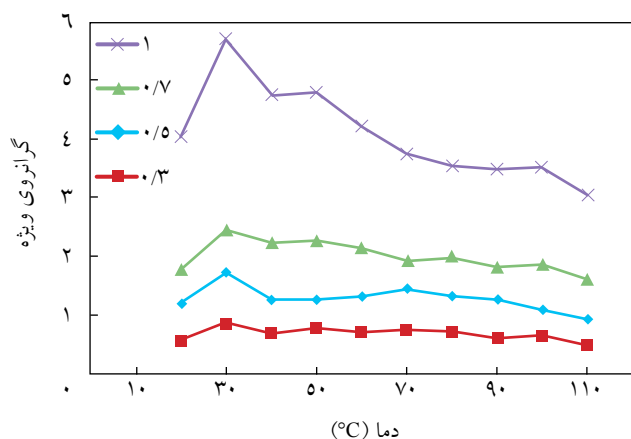
$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (4)$$

در این معادله، η_0 گرانروی روغن پایه و η گرانروی محلول پلیمری است. برای هر چهار محلول، با افزایش غلظت پلیمر، گرانروی ویژه نیز افزایش می‌یابد. روند تغییرات گرانروی ویژه نسبت به دما به جز در ناحیه دماهای پایین که به شکل یک پیک مشاهده می‌شود، در سایر دماها روند نزولی طی می‌کند (شکل‌های ۳ تا ۶). الگوی رفتاری این نوع کوپلیمرهای اولفینی با یک‌دیگر مشابه است. بر اساس گزارش‌های ارایه شده در سایر مقالات [۲۲، ۲۴]، کوپلیمرهای اولفینی در محدوده دماهای پایین (حدوداً 20°C) دارای بیشترین گرانروی ویژه‌اند و با افزایش دما، گرانروی ویژه به آهستگی کاهش می‌یابد. اگرچه برای سایر پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانروی هم چون پلی‌متاکریلات‌ها [۱۸] و کوپلیمرهای دی‌انی هیدروژن‌دار شده و حتی پلیمرهای ستاره‌ای الگوهای رفتاری کاملاً متفاوتی مشاهده شده است [۲۲، ۲۵]. مثلاً برای کوپلیمرهای دی‌انی هیدروژن‌دار شده، تغییرات گرانروی ویژه بر حسب دما به شکل کاهشی است و هیچ پیکی در منحنی ظاهر نمی‌شود. اگرچه برای این نوع پلیمرها تغییر شیب محسوسی در محدوده دمایی 10°C - 0°C به چشم می‌خورد. برای پلیمرهای متاکریلاتی نیز در محدوده دمایی 10°C ، روند نزولی در

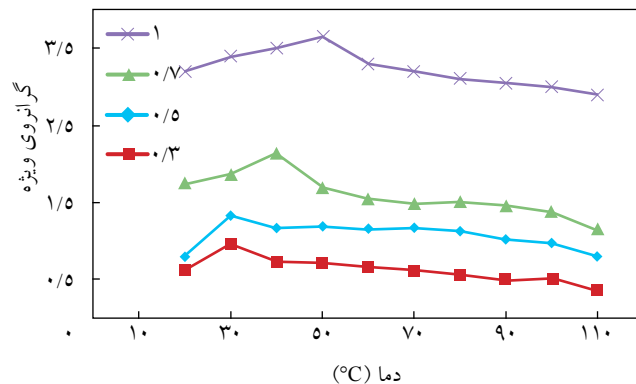
در هر دو دمای 40°C و 100°C قدرت بیشتری برای افزایش گرانروی محلول دارد. به ازای ۱٪ وزنی از این پلیمر، گرانروی روغن در دمای 40°C و 100°C بیش از ۷ برابر قابل افزایش است. این درحالی است که سایر پلیمرها گرانروی روغن را تا حدود ۵ برابر افزایش می‌دهند. تفاوت این نوع پلیمرها در 100°C نسبت به 40°C ، بیشتر قابل توجه است که این امر را می‌توان به افزایش تحرک زنجیرها در دمای بالاتر نسبت داد [۱۸].

در محلول‌های رقیق، ماریچ‌های پلیمری به حالت کاملاً آزاد و با فاصله دور از یک‌دیگر در حلال اطراف شناورند [۱۹]. رفتار محلول‌های پلیمری در غلظت‌های کم را می‌توان برای تخمین رفتار روان‌کننده در کاربرد نهایی آنها مورد استفاده قرار داد، زیرا در روغن‌های روان‌کننده مقدار مصرف پلیمر کم است. افزایش گرانروی می‌تواند به عواملی مانند ماهیت روغن پایه، غلظت ماده افزودنی (پلیمر)، ساختار شیمیایی پلیمر و نیز وزن مولکولی آن ارتباط پیدا کند [۲۰].

در محلول‌های نیمه‌رقیق چون پدیده هم‌پوشانی اتفاق می‌افتد، خواص محلول نسبت به حلال خالص بسیار متفاوت است. در این محلول‌ها، در حجم محصور شده یک ماریچ معین می‌توان هم حلال و هم سایر زنجیرها را یافت. به عبارت دیگر، بخش‌های کوچکی از سایر زنجیرها در حجم محصور شده هر زنجیر وجود دارد. از این رو باید توجه داشت، اندازه زنجیر و در نتیجه حجم محصور شده آن وابسته به غلظت پلیمر است. هر چه وزن مولکولی پلیمر بیشتر باشد، در غلظت‌های کمتری می‌توان به غلظت هم‌پوشانی دست یافت [۲۱]. بر اساس نتایج ارایه شده در نگاه اول می‌توان به اثر غلیظ‌کنندگی بیشتر کلان‌نسبت به سایر پلیمرها پی برد. اگرچه سایر ویژگی‌ها هم چون شاخص گرانروی، گرانروی ویژه، گرانروی ذاتی، نسبت گرانروی و سایر پارامترها را نیز باید برای تعیین پلیمر بهینه در این زمینه بررسی کرد.



شکل ۴- تغییرات گرانروی ویژه بر حسب دما برای غلظت‌های مختلف ویسکوتک.



شکل ۳- تغییرات گرانروی ویژه بر حسب دما برای غلظت‌های مختلف هایتک.

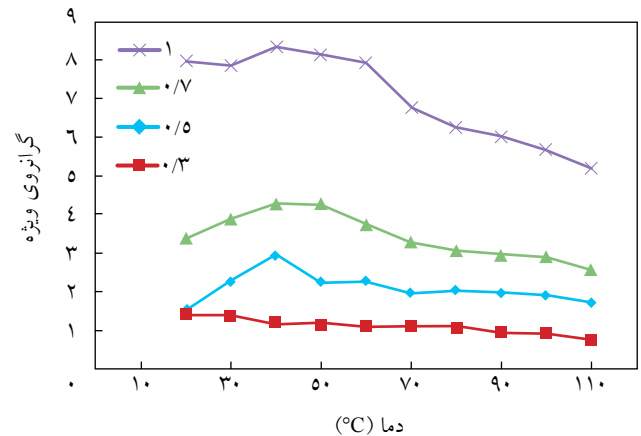
نکته قابل توجه برای ویسکوتک این است که با افزایش غلظت، پیک منحنی بدون هیچ انتقالی به دماهای بالاتر، در دمای 30°C باقی می ماند. هم چنین باید توجه داشت، سرعت تغییرات گرانشی ویژه در محدوده دمایی کم تا دمای 30°C نسبت به سایر پلیمرها بیشتر است. علت چنین تغییراتی را می توان به ساختار شیمیایی این پلیمر ارتباط داد. ویسکوتک در اصل نوعی کوپلیمر اولفینی نیمه بلوری به حساب می آید. در دماهای کم، (دمای صفر تا 30°C)، این پلیمر تمایل به تشکیل بلور دارد، به طوری که با کاهش دما و کاهش تحرک زنجیرها، پلیمر قابلیت تبلور می یابد. در نتیجه، کاهش حجم و ابعاد مارپیچها در آن به وقوع می پیوندد. همین امر دلیل کاهش چشمگیر در مقادیر گرانشی ویژه محلول است.

همانند هایتک، روند نزولی در گرانشی ویژه ویسکوتک پس از پیک ایجاد شده، به چشم می خورد. هم چنین، روند نزولی در گرانشی ویژه برای غلظت ۱٪ نسبت به سایر غلظت ها بسیار چشمگیر است. برای کلتان نیز روند مشابهی مشاهده می شود. با این تفاوت که بیشترین گرانشی ویژه برای غلظت ۰/۵٪ وزنی در دمای 40°C دیده می شود (شکل ۵). هم چنین، پلیمر مزبور در تمام غلظت ها نسبت به سایر پلیمرها بیشترین مقدار گرانشی ویژه را در سراسر محدوده دمایی مورد آزمایش دارد. با افزایش غلظت، علاوه بر جا به جایی پیک به سمت دماهای بیشتر، پیک ایجاد شده در منحنی گستردگی بیشتری دارد. در غلظت ۱٪ وزنی محدوده پیک از دمای 30°C تا 70°C است.

برای پاراتون نیز در غلظت های کم، با افزایش دما به بیش از دمای بحرانی (پیک منحنی)، گرانشی ویژه تقریباً مستقل از دما می شود. جا به جایی پیک به سمت دماهای بالا با افزایش غلظت نیز در این پلیمر مشاهده می شود (شکل ۶).

مشاهده الگوی رفتاری مشابه در پلیمرهای بررسی شده در این پژوهش نشان از تشابه ساختاری این نوع پلیمرها دارد. از این رو انتظار می رود، این پلیمرها از نظر پارامترهای گرانشی تغییرات مشابهی برای روغن فراهم آورند.

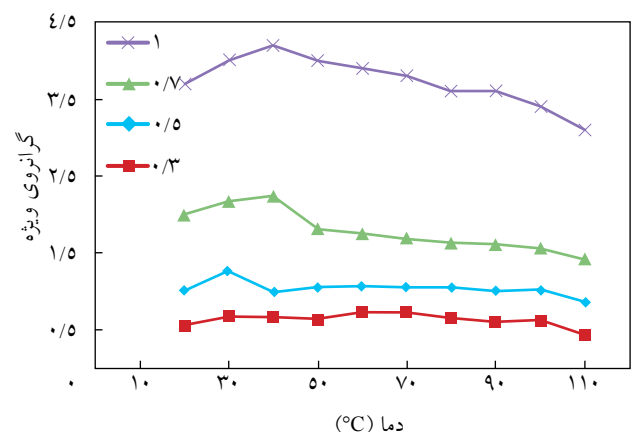
در غلظت های کم، در محدوده دمایی $50-110^{\circ}\text{C}$ گرانشی ویژه مستقل از دماست. از این رو مشاهده می شود، این نوع کوپلیمرهای اولفینی در محدوده دمایی پایین دارای اثر غلیظ کنندگی بیشتر هستند. این پدیده می تواند مربوط به برهم کنش های بین مولکولی قوی تر باشد [۲۲، ۲۶] به نحوی که در این محدوده دمایی دافعه مونومرهای زنجیر از یکدیگر بیشتر است و ابعاد زنجیر بزرگ تر می شود. هم چنین با افزایش غلظت، شیب تغییرات گرانشی ویژه در تمام محدوده دمایی مورد مطالعه افزایش می یابد که نشان دهنده وابستگی زیاد تغییرات



شکل ۵- تغییرات گرانشی ویژه بر حسب دما برای غلظت های مختلف کلتان.

گرانشی ویژه مشاهده شده است و با افزایش دما، گرانشی ویژه به آهستگی افزایش می یابد.

با توجه به شکل ۳، برای پلیمر هایتک بیشترین گرانشی ویژه در غلظت های ۰/۳ و ۰/۵ درصد وزنی و در دمای 30°C مشاهده می شود. با افزایش غلظت، به ازای ۰/۷ و ۱ درصد وزنی پلیمر، بیشترین گرانشی ویژه به ترتیب در دماهای 40°C و 50°C مشاهده می شود. پس از عبور از این پیک، در همه غلظت ها روند کاهش در گرانشی ویژه احساس می شود. اگر چه باید توجه داشت که روند نزولی گرانشی ویژه با افزایش دما برای غلظت های بیشتر چشمگیرتر است. این امر به دلیل وجود شبکه سه بعدی از زنجیرها در غلظت های بیشتر است، به طوری که زنجیرهای پلیمری بیشتر در تماس با یکدیگر قرار دارند. با افزایش دما به دلیل افزایش تحرک زنجیرها احتمال شکست این نوع شبکه فیزیکی بیشتر است و بنابراین تغییرات قابل ملاحظه تری مشاهده می شود.



شکل ۶- تغییرات گرانشی ویژه بر حسب دما برای غلظت های مختلف پاراتون.

پدیده حاکی از رفتار مستقل آن از غلظت است. می توان نتیجه گرفت برای هر پلیمر، تا غلظت مشخصی قدرت غلیظ کنندگی مناسب دیده می شود با افزایش غلظت به دلیل اثر هم پوشانی زنجیرها از کارایی غلیظ کنندگی آنها کاسته می شود. باید توجه داشت، پدیده هم پوشانی برای پلیمر کلتان سریع تر و اثرگذارتر اتفاق می افتد که علت این امر وزن مولکولی بیشتر آن نسبت به سایر پلیمرهاست.

نسبت گرانروی (VR)

نسبت گرانروی محلول های پلیمری به شکل معادله (۶) تعریف می شود. بزرگ تر بودن این پارامتر حاکی از بازده بیشتر پلیمر در جهت افزایش شاخص گرانروی و در پی آن حساسیت دمایی کمتری روغن است [۲۷]. به بیانی دیگر، کارایی پلیمر برای افزایش گرانروی در دماهای بالا نسبت به دماهای پایین بیشتر است. نتایج به دست آمده برای چهار پلیمر تجاری بهبوددهنده شاخص گرانروی مطالعه شده، در جدول ۴ ارائه شده است. برای هر چهار پلیمر با افزایش غلظت، نسبت گرانروی افزایش و سپس کاهش می یابد. برای هر چهار پلیمر، غلظت بهینه از نظر نسبت گرانروی، غلظت ۰/۵٪ وزنی است که با افزایش بیشتر غلظت، این پارامتر کاهش می یابد. علت کاهش نسبت گرانروی با افزایش غلظت به بیشتر از مقدار بهینه را می توان به اثر هم پوشانی زنجیرها و احتمال تجمع آنها ارتباط داد. به عبارتی دیگر، از کارایی آنها به عنوان ماده افزایش دهنده شاخص گرانروی کاسته می شود. باید توجه داشت، کلتان در تمام غلظت ها از کمترین مقدار نسبت گرانروی برخوردار است. این موضوع بر کارایی ضعیف تر کلتان در کاهش حساسیت دمایی روغن دلالت دارد و تنها به عنوان یک تغلیظ کننده روغن به حساب می آید:

$$VR = \frac{\eta_{100^{\circ}C}}{\eta_{40^{\circ}C}} \quad (6)$$

جدول ۴- تغییرات نسبت گرانروی بر حسب غلظت برای پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانروی.

پلیمر	غلظت (%)			
	۰/۳	۰/۵	۰/۷	۱
هایتک	۰/۱۱۰۹	۰/۱۱۴۴	۰/۰۹۵۴	۰/۰۹۰۳
پاراتون	۰/۱۲۲۰	۰/۱۲۷۵	۰/۱۰۶۱	۰/۱۰۱۱
ویسکوتک	۰/۱۲۲۱	۰/۱۲۷۰	۰/۱۱۱۷	۰/۰۹۹۳
کلتان	۰/۱۱۰	۰/۰۹۳۵	۰/۰۹۳۵	۰/۰۸۳۸

ابعاد زنجیرها و مارپیچ ها به غلظت پلیمر در محلول است. بزرگ تر بودن ابعاد مارپیچ در محدوده دمایی ۴۰°C-۳۰°C نسبت به سایر دماها، به این معنی است که در این محدوده دمایی زنجیرهای پلیمر در متورم ترین حالت قرار دارد. به عبارت دیگر، در چنین محدوده دمایی حلال از کیفیت بهتری نسبت به دماهای بالاتر برخوردار است [۱۴]. باید توجه داشت، اگر در دمای پایین پلیمر در یک حلال خوب باشد، نظر به این که برهم کنش های حلال - پلیمر زیاد باشند، قدرت غلیظ کنندگی با دما افزایش نمی یابد. به نوعی می توان اظهار داشت، با افزایش دما کیفیت حلال بهبود نمی یابد، زیرا در محدوده دمایی ۴۰°C-۳۰°C حلال در مناسب ترین کیفیت خود قرار دارد.

قدرت غلیظ کنندگی

تمایل افزایش گرانروی یا قدرت غلیظ کنندگی به شکل نسبت گرانروی ویژه در دمای ۱۰۰°C به گرانروی ویژه در دمای ۴۰°C تعریف می شود [۲۰]:

$$Q = \frac{\eta_{sp}(100^{\circ}C)}{\eta_{sp}(40^{\circ}C)} \quad (5)$$

بیشترین قدرت غلیظ کنندگی برای این نوع پلیمرها در محدوده دمایی ۲۰-۵۰°C است. روند نزولی گرانروی ویژه نسبت به دما مشخص می کند، با افزایش دما از قدرت غلیظ کنندگی پلیمرها کاسته می شود. قدرت غلیظ کنندگی برای پلیمرهای های تک و پاراتون، با افزایش غلظت تا ۰/۵٪ روند صعودی دارد. اما در غلظت های بیشتر، روند نزولی مشاهده می شود (جدول ۳). برای پلیمرهای ویسکوتک و کلتان نیز تنها روند نزولی مشاهده می شود. بر اساس نتایج ارائه شده، کلتان نسبت به سایر پلیمرها کارایی کمتری دارد، اما پاراتون تا مقدار بهینه غلظت، از کارایی بیشتری برخوردار است. کمترین تغییرات قدرت غلیظ کنندگی مربوط به ویسکوتک است که این

جدول ۳- تغییرات پارامتر قدرت غلیظ کنندگی بر حسب غلظت پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانروی.

پلیمر	غلظت (%)			
	۰/۳	۰/۵	۰/۷	۱
هایتک	۰/۷۱۳	۰/۸۳۰	۰/۶۶۴	۰/۶۳۲
پاراتون	۰/۹۲۲	۱/۰۲۵	۰/۶۹۳	۰/۶۴۴
ویسکوتک	۰/۹۲۴	۰/۸۷۳	۰/۸۳۷	۰/۷۴۴
کلتان	۰/۷۸۰	۰/۶۷۵	۰/۶۸۲	۰/۶۰۸

گرانروی ذاتی

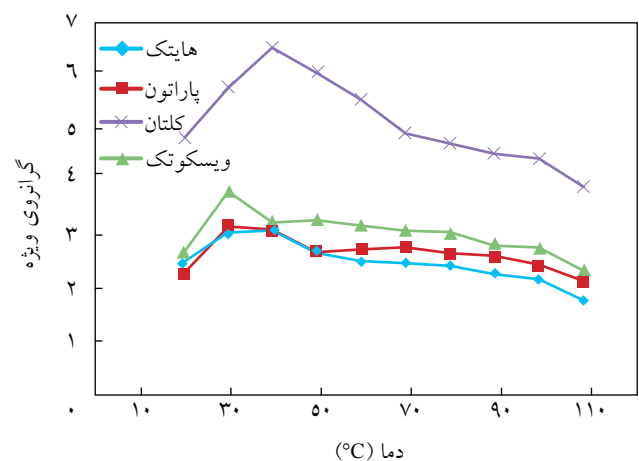
گرانروی ذاتی $[\eta]$ (معادله ۷)، معیاری از ابعاد مارپیچ پلیمری در حالت محلول است. به طور کلی، گرانروی ذاتی را می‌توان به عنوان عامل تورم درشت‌مولکول‌های پلیمری در نظر گرفت. همچنین، گرانروی ذاتی به وزن مولکولی پلیمر و متوسط مربع فاصله انتها تا انتهای زنجیر پلیمر معادله (۸)، ارتباط داده شده است [۲۲]:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)^* \quad (7)$$

$$[\eta] = \phi(r^2)^{3/2} M \quad (8)$$

در معادله (۸) نشان داده شده که گرانروی ذاتی تابعی از وزن مولکولی پلیمر است و برای پلیمر با وزن مولکولی بیشتر باید به گرانروی ذاتی بیشتر دست یافت. بر این اساس روند تغییرات گرانروی ذاتی پلیمرها در شکل ۷ ارایه شده است تا به رده‌بندی این پلیمرها از نظر وزن مولکولی نیز پی‌برد.

مارپیچ‌های پلیمری در حلال‌ها و دماهای مختلف به مقدار متفاوتی متورم می‌شوند. تمایل ترمودینامیکی حلال به پلیمر به وسیله ابعاد مؤثر زنجیر بیان می‌شود [۲۸]. گرانروی ذاتی محلول پلیمری در یک حلال خوب بیشتر از یک حلال ضعیف است. اگر تمایل ترمودینامیکی با افزایش دما افزایش نشان دهد، ابعاد مارپیچ پلیمری بزرگ‌تر شده و با افزایش دما گرانروی ذاتی افزایش می‌یابد [۲۹]. در شکل ۷، می‌توان رفتار این نوع پلیمرها را در غلظت ۰/۵ درصد وزنی از نظر گرانروی ذاتی بر حسب دما با یک‌دیگر مقایسه کرد. نکته جالب در منحنی مزبور این است که رفتار این نوع پلیمرها همانند رفتار آنها از نظر گرانروی ویژه است. در این جا نیز کلتان



شکل ۷- مقایسه گرانروی ذاتی پلیمرهای مختلف به ازای غلظت ۰/۵ درصد وزنی در محدوده دمایی گسترده.

بیشترین و هایتک کمترین گرانروی ذاتی را در تمام محدوده دمایی مطالعه شده نشان می‌دهد. بر این اساس می‌توان این موضوع را به ابعاد درشت‌مولکولی آنها ارتباط داد. کاهش اندک گرانروی ذاتی نسبت به دما را می‌توان به کاهش کیفیت حلال نسبت داد. کیفیت حلال برای این نوع پلیمرها در دمای حدوداً 30°C از مناسب‌ترین وضعیت برخوردار است.

با دقت بیشتر می‌توان دید، شیب تغییرات گرانروی ذاتی در محدوده دمایی پایین برای پلیمر ویسکوتک نسبت به سایر پلیمرها بیشتر است. این پدیده ناشی از وقوع تبلور در محدوده دمایی پایین برای این پلیمر است. به طور کلی برای پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانروی، گرانروی ذاتی تغییرات اندکی نسبت به دما نشان می‌دهد. به طور کلی، پارامترهایی هم‌چون گرانروی ویژه و گرانروی ذاتی نشان می‌دهند که در دماهای پایین، برهم‌کنش‌های پلیمر-روغن قوی‌تر از برهم‌کنش‌های پلیمر-پلیمر است. همین امر دلیل افت کیفیت ترمودینامیکی حلال در اثر افزایش دماست. بزرگ‌تر بودن ابعاد مارپیچ در محدوده دمایی 30°C - 40°C نسبت به سایر دماها، به این معنی است که در این محدوده دمایی زنجیرهای پلیمری در متورم‌ترین حالت قرار دارند. به عبارت دیگر، در چنین محدوده دمایی حلال از کیفیت بهتری نسبت به دماهای بالاتر برخوردار است. باید توجه داشت، اگر در دمای پایین انحلال‌پذیری پلیمر در یک حلال خوب باشد، نظر به این که برهم‌کنش‌های حلال پلیمر زیاد باشد، قدرت غلیظ‌کنندگی با دما افزایش نمی‌یابد. به نوعی می‌توان اظهار داشت، با افزایش دما کیفیت حلالیت بهبود نمی‌یابد، زیرا در محدوده دمایی 30°C - 40°C حلال در مناسب‌ترین کیفیت قرار دارد. از بررسی رفتار گرانروی ذاتی نسبت به دما به کاهش کیفیت ترمودینامیکی حلال می‌توان پی‌برد.

به طور کلی، پارامترهایی هم‌چون گرانروی ویژه و گرانروی ذاتی نشان می‌دهند که در دماهای پایین، برهم‌کنش‌های پلیمر-روغن قوی‌تر از برهم‌کنش‌های پلیمر-پلیمر است. این نتیجه‌گیری از به دست آمدن بیشترین گرانروی ذاتی برای پلیمرها در دمای حدوداً 30°C درجه ناشی می‌شود. با افزایش دما نه تنها افزایش چندانی در گرانروی ذاتی دیده نمی‌شود، بلکه روند نزولی نیز مشاهده می‌شود و همین امر دلیل افت کیفیت ترمودینامیکی حلال در اثر افزایش دماست.

مارپیچ‌های پلیمری در حلال‌ها و دماهای مختلف به مقدار متفاوتی متورم می‌شوند. تمایل ترمودینامیکی حلال به پلیمر به وسیله ابعاد مؤثر زنجیر بیان می‌شود. اگر برهم‌کنش‌های پلیمر حلال نسبت به برهم‌کنش‌های پلیمر-پلیمر یا حلال-حلال بیشتر باشد، مارپیچ

زیاد می شود.

شاخص گرانروی محلول‌های پلیمری مطالعه شده در محدوده غلظت‌های ۱-۳/۰ درصد وزنی محاسبه و در جدول ۵ ارائه شدند. بر این اساس، با افزایش غلظت برای پلیمرهای ویسکوتک و کلتان روند افزایشی در شاخص گرانروی مشاهده می‌شود، اما برای پلیمرهای هایتک و پاراتون این روند افزایشی با نوساناتی همراه است. در بین این پلیمرها در همه غلظت‌ها، پاراتون و ویسکوتک کارایی بیشتری دارند. اگرچه تصور بر این بود که کلتان با بیشترین وزن مولکولی باید بهترین کارایی را از نظر افزایش شاخص گرانروی از آن خود کند، اما این طور نیست. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که تنها وزن مولکولی نمی‌تواند سبب افزایش کارایی پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانروی شود [۳۰] و ساختار مولکولی نیز اهمیت زیادی دارد.

انرژی فعال‌سازی

از انرژی فعال‌سازی می‌توان برای توصیف کیفیت رفتار جریان محلول‌های پلیمری استفاده کرد. افزایش قابل توجه انرژی فعال‌سازی نشان‌دهنده تشکیل ساختار پلیمر - پلیمر - روغن است [۲۸]. افزایش انرژی فعال‌سازی با کاهش غلظت پلیمر می‌تواند ناشی از تشکیل شبکه نیرومند بین پلیمر و مولکول‌های روغن نسبت به مولکول‌های پلیمر - پلیمر باشد. انرژی فعال‌سازی در بسیاری از سامانه‌ها بر اساس یک معادله کلی معین می‌شود:

$$X = X_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

در این معادله، X نقش گرانروی (η) را داشته و E_a انرژی فعال‌سازی، R ثابت جهانی گازها و T نیز دمای مطلق است. با ترسیم $\log \eta/\eta_0$ بر حسب $1/T$ و به دست آوردن شیب این منحنی که در واقع معادل با E_a/R است، می‌توان انرژی فعال‌سازی را برای هر محلول معین کرد

جدول ۶- انرژی فعال‌سازی در محدوده‌های دمایی مختلف برای روغن پایه.

انرژی فعال‌سازی (J/mol)	محدوده دمایی (°C)
۲۱۰۳۴	۲۰-۴۰
۱۶۸۵۵	۴۰-۶۰
۱۳۲۱۰	۶۰-۹۰
۱۰۵۰۸	۹۰-۱۱۰

پلیمری متورم می‌شود. یک زنجیر مارپیچی مقاومت هیدروپلیمری کمتری نسبت به یک زنجیر باز نشان می‌دهد و از این رو گرانروی ذاتی محلول پلیمری در حلال خوب بیشتر از حلال ضعیف خواهد بود. گرانروی ذاتی وابسته به دماست.

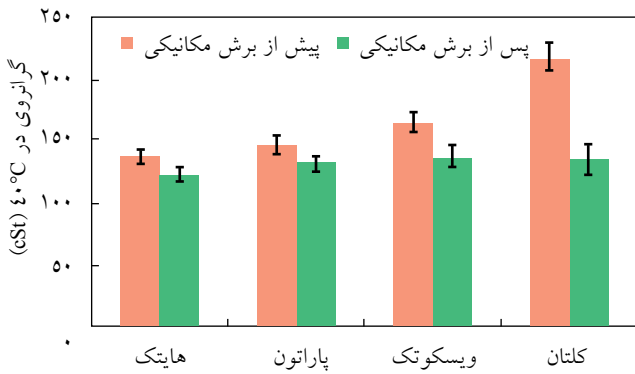
اگر تمایل ترمودینامیکی با افزایش دما افزایش نشان دهد، ابعاد مارپیچ پلیمری بزرگ‌تر شده و با افزایش دما گرانروی ذاتی افزایش می‌یابد. انقباض زنجیر مقاومت کمتری را در برابر جریان ایجاد می‌کند. بر این اساس کیفیت ترمودینامیکی حلال کاهش یافته و حلال ضعیف‌تر شده است که این امر می‌تواند ناشی از کاهش دما باشد. این درحالی است که با افزایش دما، گرانروی ذاتی نه تنها افزایشی نشان نمی‌دهد، بلکه اندکی با دما کاهش می‌یابد که این امر را می‌توان به کاهش کیفیت حلال نسبت داد.

بر این اساس کیفیت حلال برای این نوع پلیمرها در دمای حدوداً 30°C از مناسب‌ترین وضعیت برخوردار است، زیرا بیشترین گرانروی ذاتی در این دما دیده می‌شود (شکل ۷). مشاهده می‌شود، این نوع کوپلیمرهای اولفینی در این محدوده دمایی اثر غلیظ‌کنندگی بیشتری دارند. این پدیده مربوط به برهم‌کنش‌های بین مولکولی قوی‌تر است به نحوی که در این محدوده دمایی دافعه مونومرها از یک‌دیگر بیشتر است و ابعاد زنجیر بزرگ‌تر می‌شود.

شاخص گرانروی

تغییرات گرانروی نسبت به دما را شاخص گرانروی گویند که عددی بدون بعد است. برای روغنی که در محدوده وسیعی از دما استفاده می‌شود، لازم است این شاخص، عدد بزرگی باشد. به طور کلی، شاخص گرانروی عددی اختیاری است که مقاومت روغن در برابر تغییرات گرانروی را در اثر تغییرات دما نشان می‌دهد [۱۴]. اگر شاخص گرانروی عدد بزرگی باشد، مقاومت روغن در برابر افزایش گرانروی در دماهای پایین و در برابر کاهش گرانروی در دماهای بالا جدول ۵- تغییرات شاخص گرانروی بر حسب غلظت برای پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانروی.

پلیمر	غلظت (%)			
	۱	۰/۷	۰/۵	۰/۳
هایتک	۱۲۸/۳۰	۱۱۶/۲۳	۱۲۱/۵۳	۱۰۳/۲۹
پاراتون	۱۳۹/۷۱	۱۳۰/۴۲	۱۳۸/۸۳	۱۲۰/۴۹
ویسکوتک	۱۴۶/۷۰	۱۳۹/۰۵	۱۲۹/۵۸	۱۱۹/۶۸
کلتان	۱۴۵/۹۰	۱۳۳/۲۷	۱۱۸/۸۵	۱۱۶/۸۴



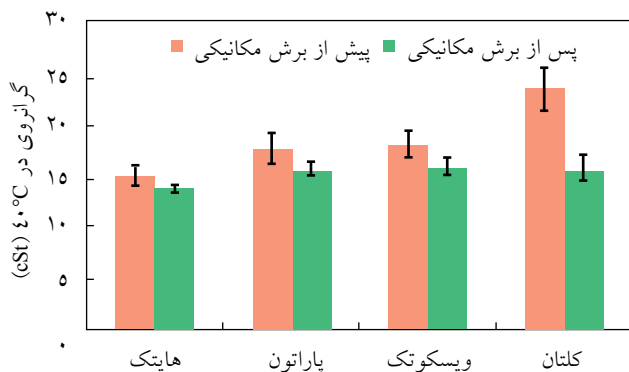
شکل ۸- مقایسه گرانروی محلول‌های پلیمری مختلف پیش و پس از فرایند برش مکانیکی.

۰/۷٪ وزنی است.

پایداری برشی

نیروهای مکانیکی سبب کشیده شدن زنجیر می‌شوند. هنگامی که زنجیر دیگر تاب مقاومت در برابر نیرو را نداشته باشد، شکست زنجیر اتفاق می‌افتد و زنجیرهایی با وزن مولکولی کمتر ایجاد می‌شود. نیروهای برشی نیز منجر به آرایش یافتگی زنجیرها می‌شوند که در نتیجه تنها افت موقت گرانروی را برای روغن به دنبال دارند. کاهش طول زنجیرهای پلیمر منجر به کاهش دایم گرانروی روغن در تمام دماها می‌شود [۶]. بر خلاف اتلاف برشی معمول که نوعی پدیده برگشت پذیر برای گرانروی روغن به شمار می‌رود (افت موقت)، افت گرانروی دایم نوعی تخریب برگشت ناپذیر برای گرانروی روغن به حساب می‌آید [۳۲]. از این رو، هنگامی که روغن موتور برای کاربردهای تجاری استفاده می‌شود، باید این اتلاف گرانروی را منظور کرد.

با توجه به شکل‌های ۸ و ۹، پلیمر کلتان بیشترین گرانروی را



شکل ۹- مقایسه گرانروی محلول‌های پلیمری مختلف پیش و پس از فرایند برش مکانیکی.

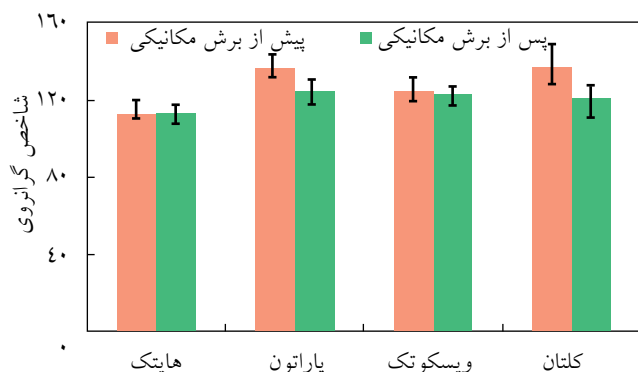
جدول ۷- انرژی فعال‌سازی (J/mol) در محدوده دمایی مختلف برای غلظت‌های متفاوت پلیمرهای مصرفی.

پلیمر	محدوده دمایی (°C)	غلظت (%)			
		۰/۳	۰/۵	۰/۷	۱
هایتک	۲۰-۴۰	۱۹۴۶۷	۱۸۴۹۸	۱۷۶۹۲	۲۰۳۸۵
	۴۰-۶۰	۲۱۱۳۸	۲۱۰۰۹	۱۷۱۴۳	۱۷۱۳۵
	۶۰-۹۰	۱۵۵۵۱	۱۳۷۰۹	۱۴۱۰۰	۱۴۷۱۵
	۹۰-۱۱۰	۱۴۰۰۳	۱۳۶۵۱	۱۳۶۵۱	۱۳۰۶۱
پاراتون	۲۰-۴۰	۲۰۱۱۰	۲۰۱۳۴	۱۹۴۴۵	۱۹۸۴۲
	۴۰-۶۰	۱۸۰۰۶	۱۷۵۶۵	۱۶۶۷۶	۱۶۱۲۱
	۶۰-۹۰	۱۴۱۳۲	۱۴۸۹۰	۱۴۲۲۱	۱۴۳۴۲
	۹۰-۱۱۰	۱۳۷۸۹	۱۳۹۸۸	۱۳۱۲۲	۱۳۲۳۴
ویسکوتک	۲۰-۴۰	۱۸۸۳۱	۱۸۴۶۵	۲۰۶۰۲	۱۹۶۹۵
	۴۰-۶۰	۱۸۴۵۷	۱۷۵۶۷	۱۶۶۶۱	۱۶۳۶۱
	۶۰-۹۰	۱۵۴۱۴	۱۴۴۳۳	۱۳۵۸۵	۱۴۲۱۶
	۹۰-۱۱۰	۱۳۶۵۱	۱۲۴۷۱	۱۴۸۴۰	۱۲۲۸۸
کلتان	۲۰-۴۰	۲۰۴۲۷	۱۸۱۸۲	۱۶۵۴۴	۱۸۰۷۴
	۴۰-۶۰	۱۷۵۷۵	۱۸۸۴۷	۱۷۱۴۳	۱۷۵۶۷
	۶۰-۹۰	۱۶۶۶۱	۱۶۰۴۶	۱۴۲۳۳	۱۴۱۰۰
	۹۰-۱۱۰	۱۳۶۵۱	۱۳۰۶۱	۱۳۰۶۱	۱۳۶۵۱

[۱۵]. برای تعیین دقیق‌تر این پارامتر، محدوده دمایی مورد بررسی به چهار محدوده کوچک‌تر تقسیم‌بندی شد. نتایج به دست آمده برای روغن پایه و محلول‌های پلیمری به ترتیب در جدول‌های ۶ و ۷ ارائه شده است. بر اساس اطلاعات حاصل می‌توان نتایج زیر را بیان کرد: - برای همه محلول‌ها، با افزایش غلظت پلیمر روند صعودی محسوس در مقدار انرژی فعال‌سازی مشاهده می‌شود.

- با افزایش دما، کاهش انرژی فعال‌سازی برای همه محلول‌های پلیمری مشاهده می‌شود که این کاهش در محدوده ۷ kJ/mol است. اگرچه مقدار تغییرات اتفاق افتاده برای روغن پایه خالص در حدود ۱۱ kJ/mol است (جدول ۶). این موضوع نشان می‌دهد، پلیمرها قابلیت کاهش حساسیت انرژی فعال‌سازی سامانه را نسبت به دما دارند [۳۱]. به عبارت دیگر، با افزودن پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانروی، حساسیت دمایی روغن کاهش می‌یابد.

در محدوده دمایی پایین (۲۰-۴۰°C)، انرژی فعال‌سازی روغن پایه بیشتر از محلول‌های پلیمری است، اما با افزایش دما روند معکوسی دیده می‌شود. مشخص می‌شود، نقش پلیمرها در دماهای بالا پررنگ‌تر است که این موضوع یکی از وظایف اصلی پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانروی به شمار می‌رود. برای این نوع محلول‌های پلیمری، غلظت بهینه که در آن کمترین تغییرات انرژی فعال‌سازی بر حسب دما مشاهده می‌شود، بین غلظت‌های ۰/۵ تا



شکل ۱۰- مقایسه شاخص گرانروی محلول‌های پلیمری مختلف با غلظت ۰/۷ درصد وزنی پیش و پس از فرایند برش مکانیکی. محاسبه می‌شود:

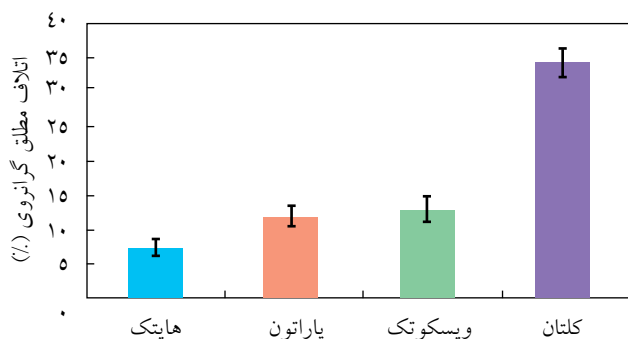
$$(10) \quad \text{اتلاف مطلق گرانروی} = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1} \times 100$$

در این معادله، η_1 و η_2 به ترتیب گرانروی محلول پلیمری پیش و پس از اعمال برش مکانیکی است. باز هم مشاهده می‌شود، افت گرانروی در اثر اعمال برش مکانیکی برای کلتان بیشینه و برای هایتک کمینه است. پلیمرهای پاراتون و ویسکوتک نیز رفتار تقریباً مشابهی دارند (شکل ۱۱).

پایداری برشی و شاخص پایداری برشی

در این پژوهش، پلیمرهای کلتان، ویسکوتک، پاراتون و هایتک از نظر پایداری برشی و شاخص پایداری برشی (shear stability index, SSI) ارزیابی شدند. برای محاسبه پایداری برشی محلول‌های پلیمری تولیدی از معادله (۱۱) استفاده شد:

$$(11) \quad \text{پایداری برشی} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \times 100$$



شکل ۱۱- مقایسه اتلاف گرانروی مطلق محلول‌های پلیمری پس از فرایند برش مکانیکی.

در دماهای ۴۰ و ۱۰۰°C برای روغن فراهم می‌آورد. پلیمرهای ویسکوتک، پاراتون و هایتک در رده‌های بعدی قرار دارند. با اعمال برش مکانیکی تغییرات قابل توجهی در ویژگی افزایش گرانروی این پلیمرها اتفاق می‌افتد. گرانروی در هر دو دمای ۴۰ و ۱۰۰°C برای همه پلیمرها کاهش می‌یابد که این پدیده برای گرانروی برگشت‌ناپذیر خواهد بود [۳۳]. بیشترین تغییرات اتفاق افتاده در دماهای ۴۰ و ۱۰۰°C مربوط به کلتان و کمترین تغییرات مربوط به هایتک است. در مقایسه با این دو پلیمر، پلیمرهای پاراتون و ویسکوتک رفتار تقریباً مشابهی دارند.

برای نتیجه‌گیری بهتر کافی است، مقادیر شاخص گرانروی این نوع محلول‌های پلیمری را پیش و پس از انجام آزمون برشی محاسبه و با یکدیگر مقایسه کرد. بر اساس شکل ۱۰ که تغییرات شاخص گرانروی را برای محلول‌های با غلظت ۰/۷ درصد وزنی نمایش می‌دهد، پیش از انجام آزمون، کلتان بیشترین شاخص گرانروی و هایتک کمترین شاخص گرانروی را برای روغن فراهم آورده‌اند. همچنین پس از این دو پلیمر، پاراتون در رده دوم و ویسکوتک در رده سوم قرار دارند.

اگرچه باید توجه داشت که مقادیر شاخص گرانروی این محلول‌ها پس از آزمون به هم نزدیک می‌شود و حدوداً در محدوده ۱۲۰-۱۱۳ قرار می‌گیرد. این در حالی است که محدوده تغییرات شاخص گرانروی پیش از انجام آزمون در محدوده ۱۳۷-۱۱۳ بوده است. در نگاه اول می‌توان دریافت، برش مکانیکی می‌تواند تغییرات قابل توجهی در پلیمرها فراهم آورد، به طوری که این پلیمرها در ابتدا اختلافات زیادی از نظر قدرت غلیظ‌کنندگی و بهبود شاخص گرانروی با یکدیگر داشته اما با اعمال برش مکانیکی تقریباً همگی رفتار مشابهی نشان می‌دهند.

به عبارت دیگر، این پلیمرها پس از آزمون دارای ابعاد زنجیر و ساختار مشابه‌تری می‌شوند. بیشترین تغییرات رخ داده برای شاخص گرانروی مربوط به پلیمر کلتان و کمترین آن به هایتک مربوط می‌شود. دو پلیمر پاراتون و ویسکوتک که در مراحل پیشین دارای رفتار تقریباً مشابهی از نظر خواص برشی بودند، پس از اعمال برش مکانیکی دچار تمایز قابل توجهی در شاخص گرانروی می‌شوند. بر اساس شکل ۱۰، مقدار تغییرات شاخص گرانروی برای پاراتون در حدود ۷/۱۸٪ و برای ویسکوتک ۱/۳٪ است. افت هر چه بیشتر شاخص گرانروی به این معنی است که روغن در طول دوره کارکرد، حساسیت دمایی بیشتری پیدا می‌کند. به عبارت دیگر، وظیفه‌ای که یک پلیمر به عنوان کاهش‌دهنده حساسیت دمایی روغن باید ایفا کند، کم رنگ‌تر می‌شود [۷، ۲۶، ۳۴]. اتلاف مطلق گرانروی از معادله (۱۰)

آنها دارد.

نتیجه دیگری که از بررسی این پارامترها می توان داشت، این است که پارامترهای مزبور نیز هم راستا و سازگار با یکدیگر کارایی برشی پلیمرها را مورد ارزیابی قرار می دهند و انحراف قابل توجهی در مقادیر حاصل برای آنها نسبت به سایر پارامتر مشاهده نمی شود.

برای ایجاد تمایز بین دو پلیمر پاراتون و ویسکوتک راه حلی توسط نویسندگان پیشنهاد شده که همان اندازه گیری شاخص گرانروی پیش و پس از برش است. باید توجه داشت، استفاده از این راه حل در سایر مقالات و استانداردهای موجود ارایه نشده است. زیرا طبق استاندارد ASTM D6278، گرانروی روغن برش خورده در دمای ۴۰°C گزارش نمی شود. از این رو، امکان محاسبه شاخص گرانروی روغن پس از اعمال برش مکانیکی وجود ندارد.

با توجه به شکست زنجیرها، وزن مولکولی پلیمرها پس از آزمون پایداری برشی نیز اندازه گیری شد تا بتوان تغییرات اتفاق افتاده حین آزمون برش را با دقت بیشتری دنبال کرد. محاسبه وزن مولکولی پلیمرها پس از آزمون پایداری برشی از روش گرانروی سنجی و محاسبه گرانروی ذاتی و در نهایت استفاده از معادله مارک - هونیک (معادله ۱) به انجام رسید. ثابت های معادله مارک - هونیک برای یک زوج پلیمر - حلال در دمای مشخص ثابت است. این ثابت ها به گونه ای هستند که در یک محدوده گسترده، با تغییر وزن مولکولی، متوسط مربع فاصله دو انتهای زنجیر طوری تغییر می کند که نسبت آنها ثابت می ماند. مطابق با معادله موجود برای تعیین ضریب K، که به شکل زیر است، مشخص می شود با کاهش وزن مولکولی فاصله دو انتهای زنجیر پلیمری نیز کاهش می یابد. این تغییرات به گونه ای است که نسبت فاصله دو انتهای زنجیر به وزن مولکولی ثابت مانده و از این رو مقادیر K بدون تغییر می ماند:

$$K = \varnothing \left(\frac{R_0^2}{M} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (13)$$

جدول ۸- تغییرات وزن مولکولی (ΔMW) و گرانروی ویژه پس از آزمون پایداری برشی.

$\Delta \eta_{sp}$		ΔMW (%)	پلیمر
در ۱۰۰°C	در ۴۰°C		
۰/۱۲۵۷	۰/۲۰۳۱	۲۸/۶	هایتک
۰/۲۴۱۱	۰/۱۸۲۳	۳۲/۷۳	پاراتون
۰/۲۶۹۷	۰/۳۹۰۸	۳۸/۱۷	ویسکوتک
۰/۹۴۲۹	۱/۱۰۳۸	۶۵/۵	کلتان



شکل ۱۲- مقایسه پایداری برشی و شاخص پایداری برشی محلول های پلیمری پس از فرایند برش مکانیکی.

بر اساس شکل ۱۲، پایداری برشی هایتک بیشینه و کلتان کمینه است و پلیمرهای پاراتون و ویسکوتک نیز کماکان رفتار مشابهی دارند. هم چنین، با توجه به شاخص پایداری برشی، رده بندی زیر را از نظر کارایی مناسب، مشابه با پایداری برشی می توان ارایه کرد:

کلتان > ویسکوتک > پاراتون > هایتک

شاخص پایداری برشی بیان کننده کسری از گرانروی است که به وسیله پلیمر بهبوددهنده شاخص گرانروی طی اعمال برش مکانیکی از بین رفته است و به شکل زیر قابل محاسبه است [۲۶،۳۴]:

$$SSI = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1 - \eta_0} \quad (12)$$

در این معادله، η_0 گرانروی روغن پایه است. با توجه به مباحث ارایه شده می توان پایداری برشی پلیمرها را در نگاه اول به وزن مولکولی آنها نسبت داد. با بررسی های به عمل آمده می توان دید که اثر وزن مولکولی کاملاً قابل توجه است، به طوری که اثر ساختار شیمیایی را تحت تأثیر خود قرار داده است. در سایر گزارش ها نیز شاخص پایداری برشی کوپلیمرهای اولفینی بهبوددهنده شاخص گرانروی در محدوده ۲۳-۵۵ گزارش شده است [۲۶،۳۵،۳۶].

اتلاف گرانروی در اثر اعمال برش مکانیکی به شیمی پلیمر از جمله وزن مولکولی و توزیع آن [۳۷]، نسبت اتیلن به پروپیلن و درجه شاخه ای شدن بستگی دارد [۲۶]. با توجه به اندازه گیری وزن مولکولی، در بین این پلیمرها کلتان دارای بیشترین وزن مولکولی و کمترین پایداری برشی است. هایتک نیز دارای کمترین وزن مولکولی و بیشترین پایداری برشی است. از این رو می توان نتیجه گرفت، پایداری برشی پلیمرها در محلول رابطه معکوسی با وزن مولکولی

روغنی دارای گرانروی یکسان، اما با غلظت‌های متفاوت از هر پلیمر تهیه و آزمایش شد. با توجه به نمودار گرانروی در دمای 100°C ، مقدار مصرف هر پلیمر برای دستیابی به گرانروی 13 cSt معین و در جدول ۹ ارایه شد. این آزمون وابستگی زیادی به ترکیبات موجود در روغن پایه و هم‌چنین نوع و غلظت پلیمر استفاده شده دارد [۳۸]. با توجه به نتایج به دست آمده، هر چهار محلول پلیمری رفتار تقریباً مشابهی دارند. اگرچه در بین آنها پلیمر هایتک گرانروی کمتری در دمای 150°C دارد. در بین این پلیمرها، هایتک از مناسب‌ترین کارایی برخوردار است. باید توجه داشت که به ازای گرانروی یکسان در دمای 100°C برای همه محلول‌ها، مقدار مصرف هایتک از سایر پلیمرها بیشتر است. اما با وجود غلظت بیشتر، گرانروی کمتری در دمای 150°C برای آغاز به کار موتور به روغن می‌بخشد. استفاده از این پلیمر افزون بر کارایی برشی بسیار مناسب، شرایط مطلوبی نیز در لحظه آغاز به کار موتور برای روان‌کننده تولیدی فراهم می‌آورد. از این رو، استفاده از چنین پلیمری برای تولید روغن موتورهای با کیفیت بالا پیشنهاد می‌شود.

نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون‌های تجربی می‌توان بیان کرد، ساختار شیمیایی و وزن مولکولی پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانروی اثر قابل توجهی بر خواص گرانروی، بازده غلیظ‌کنندگی، پایداری برشی و رفتارهای رئولوژیکی محلول‌های پلیمری در دماهای پایین و بالا دارد. به طور کلی، کارایی بیشتر برای پلیمر هایتک نسبت به سایر پلیمرها تشخیص داده شد. تنها ویژگی ضعیف این پلیمر قدرت غلیظ‌کنندگی به نسبت کمتر آن است. اگرچه به ازای غلظت‌های کم هم کارایی بهتری از نظر گرانروی ویژه، گرانروی ذاتی و شاخص گرانروی برای آن مشاهده شد. باید اظهار داشت، کلتان با وجود قدرت غلیظ‌کنندگی زیاد، از نظر پایداری برشی بسیار ضعیف است. اما، پلیمرهای پاراتون و ویسکوتک از هر دو نظر حالت بهینه‌تری دارند. هایتک نیز از نظر قدرت غلیظ‌کنندگی شرایط متعادلی دارد. اما، از نظر پایداری برشی بسیار ممتاز است. بر این اساس، به هیچ عنوان نمی‌توان از کلتان برای تولید روغن موتورهای چنددرجه‌ای با کیفیت مطلوب استفاده کرد. علت این نتیجه‌گیری رفتار بسیار ضعیف این پلیمر و پایداری برشی ضعیف آن و هم‌چنین ضعف آن در آزمون راه‌اندازی موتور در دماهای پایین است. پلیمرهای کلتان و ویسکوتک نیز تشابه رفتاری زیادی دارند.

شایان ذکر است، پارامتر a به برهم‌کنش میان پلیمر و حلال و هم‌چنین صورت‌بندی که زنجیر می‌تواند در یک حلال و دمای مشخص داشته باشد، وابسته است و تغییر وزن مولکولی اثری بر این پارامترها ندارد. افزون بر این، برای پلیمرها در محدوده گسترده‌ای از وزن مولکولی از ثابت‌های یکسانی استفاده می‌شود.

هم‌چنین، تغییرات گرانروی ویژه در دو دمای 40°C و 100°C پس از آزمون پایداری برشی نیز اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده برای تغییرات وزن مولکولی و گرانروی ویژه در جدول ۸ ارایه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده بار دیگر مشخص می‌شود که کلتان تحت برش دچار بیشترین شکست در ساختار زنجیر می‌شود و به همین دلیل تغییرات وزن مولکولی آن نسبت به سایر پلیمرها بیشترین مقدار است. در این راستا، هایتک دارای کمترین تغییرات وزن مولکولی است که این امر را می‌توان به وزن مولکولی مناسب آن برای کاربرد به عنوان بهبوددهنده شاخص گرانروی و هم‌چنین مهندسی ساختار مولکولی آن ارتباط داد [۳۷]. پاراتون و ویسکوتک نیز از این نظر در بین هایتک و کلتان رده‌بندی می‌شوند. تغییرات گرانروی ویژه این نوع پلیمرها نیز روند مشابه با تغییرات وزن مولکولی نشان می‌دهد. با توجه به نتایج گزارش شده، می‌توان کلتان را پلیمری خارج از رده برای کاربردهای روغن موتور چنددرجه‌ای اعلام کرد، زیرا این پلیمر پایداری برشی بسیار ضعیفی دارد. پاراتون و ویسکوتک نیز از نظر پایداری برشی رفتار تقریباً مشابهی دارند، اما هایتک را می‌توان به عنوان پلیمری ممتاز در کاربردهای بهبود شاخص گرانروی و تولید فرمول‌بندی‌های پیش‌رفته و بسیار کارآمد معرفی کرد.

گرانروی در دماهای کم تحت برش مکانیکی

آزمون CCS برای شبیه‌سازی نیروهای برشی که عملاً در موتور در دماهای پایین به روغن وارد می‌شود، طراحی شده است. برای بررسی توزیع و سنجش گرانروی در دماهای پایین چهار نمونه از محلول‌های

جدول ۹- نتایج آزمون CCS برای چهار پلیمر تجاری مورد استفاده.

محلول پلیمری	مقدار مصرف (%wt)	گرانروی (cSt) در	
		100°C	150°C
هایتک	۰/۶	۱۳/۰۹	۶۷۹۰
پاراتون	۰/۵۵	۱۲/۹۸	۷۱۵۰
ویسکوتک	۰/۵۵	۱۳/۳۳	۷۱۶۰
کلتان	۰/۳۵	۱۳/۱۰	۷۱۶۰

امیدیه به دلیل تأمین هزینه‌های مالی و شرکت افزون‌روان که با راهنمایی و کمک‌های ارزشمند خود نقش مهمی در به ثمر رسیدن این پژوهش داشتند، کمال تقدیر و تشکر را دارند. هم‌چنین از نظرات ارایه شده توسط داوران مجله علوم و تکنولوژی پلیمر برای رفع نواقص این مقاله قدردانی می‌شود.

اما پاراتون از نظر رفتار گرانروی و پایداری برشی شرایط مناسب‌تری دارد.

قدردانی

نویسندگان از باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد

مراجع

- Al Ghoutia M.A., Al Degs Y.S., and Amer M., Application of Chemometrics and FTIR for Determination of Viscosity Index and base Number of Motor Oils, *Talanta*, **81**, 1096–1101, 2010.
- Wyman D., Viscosity Index Improvers, *US Pat.*, 3607749, 1971.
- Rogan J.B. and White S.A., Viscosity Index Improvers, *US Pat.*, 4136047, 1979.
- Jukic A., Tomasek L.J., and Janovic Z., Polyolefin and Poly(alkyl methacrylate) Mixed Additives as Mineral Lubricating Oil Rheology Modifiers, *Lubrication Sci.*, **17**, 431-449, 2005.
- Hoseini Shiraz S.S., Arabi H., Teimouri M.B., Mehtarani R., and Eslami Manesh V., *Production of Ethylene Propylene Copolymer as Viscosity Index Improver in Engine Oil*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, February 2007.
- Janovic Z., Jukic A., and Vidovic E., Viscosity Behavior of Maleic Anhydride and Long Chain Alkyl Methacrylate Copolymers in Mineral Oil Solutions, *Chem. Technol. Fuels Oils*, **45**, 267-275, 2009.
- SRI, Lubricating Oil Additives, Menlo Park, California 94025, Report No.157, 1983.
- Bartha L., Kis G., Auer J., and Kocsis Z., Thickening Effects of Interactions between Engine Oil Additives, *Lubrication Sci.*, **13**, 231-249, 2001.
- Takigawa S., Teranishi K., Nomura T., Suzuki T., and Sakai K., Polymer Composition Useful as Viscosity Index Improver, *US Pat.*, 5026496, 1991.
- Vasileva V.N., Synthesis Copolymeric Additives Based on Methacrylate, *Khymia Tekhnologiya Topli Masel*, **5**, 60-62, 1978.
- Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity), Annual Book of ASTM Standard, D 445, 2005.
- Ikhuoria E.U. and Aigbodion A.I., Determination of Solution Viscosity Characteristics of Rubber Seed Oil Based Alkyds Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 3073–3075, 2006.
- Mark J.E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University, USA, 105, 1999.
- Liou C., Tsiang R.C.C., Wu J., Liou J.S., and Sheu H.C., Synthesis of a Star Shaped Poly(ethylene-co-propylene) Copolymer as a Viscosity Index Improver for Lubricants, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1911–1918, 2002.
- Verdier S., Coutinho J.A.P., Silva A.M.S., Alkilde O.F., and Hansen J.A., A Critical Approach to Viscosity Index, *Fuel*, **88**, 2199–2206, 2009.
- Standard Test Method for Shear Stability of Polymer Containing Fluids Using a European Diesel Injector Apparatus, Annual Book of ASTM Standard, D 6278, 2005.
- Standard Test Method for Apparent Viscosity of Engine Oils between –5 and –35°C Using the Cold Cranking Simulator, Annual Book of ASTM Standard, D 5293, 2005.
- Jukic A., Tomasek L.J., and Janovic Z., Polyolefin and Poly(alkyl methacrylate) Mixed Additives as Mineral Lubricating Oil Rheology Modifiers, *Lubrication Sci.*, **17**, 431–449, 2005.
- Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed., Wiley, New York, 472–473, 2006.
- Jukic A., Vidovic E., and Janovic Z., Alkyl Methacrylate and Styrene Terpolymer as Lubricating Oil Viscosity Index Improvers, *Chem. Technol. Fuels Oils*, **43**, 386-394, 2007.
- Rubinstein M. and Colby R.H., *Polymer Physics*, Oxford University, USA, Chap. **5**, 176-180, 1992.
- LaRiviere D., Asfour A.A., Hage A., and Gao J.Z., Viscometric Properties of Viscosity Index Improvers in Lubricant Base Oil Over a Wide Temperature Range. Part I: Group II Base Oil, *Lu-*

- brication Sci.*, **12**, 133-143, 2000.
23. Hassanean M.H.M., Bartz W.J., and El Naga H.H.A., A Study of the Rheological Behaviour of Multigrade Oils, *Lubrication Sci.*, **10**, 43-59, 1997.
 24. Covitch M.J., *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*, Chap. 10, Marcel Dekker, Ohio, 2003.
 25. Dawans F., Goldenberg E., and Durand J.P., Lubricating Oil Compositions Containing Hydrogenated Polybutadiene Viscosity Index Improvers, *US Pat.*, 3959161, 1976.
 26. Bartz W.J., Influence of Viscosity Index Improver, Molecular Weight, and Base Oil on Thickening, Shear Stability, and Evaporation Losses of multigrade Oils, *Lubrication Sci.*, **12**, 215-237, 2000.
 27. Mishra M.K. and Saxton R.K., Chemtech, *Polym. Add. Eng. Oils*, **25**, 35-41, 1995.
 28. Desai N.M. and Joshi N.C., Rheological Modification of Base Oils Using a Styrene Isoprene Copolymer, *Lubrication Sci.*, **11**, 63-72, 1998.
 29. Yamamoto K. and Fujita H., Limiting Viscosity Number Versus Molecular Weight Relations for Polyhexamethylene Oxide, *Polymer*, **7**, 557-562, 1996.
 30. Abdel Azim A.A. and Abdel Azim R.M., Polymeric Additives for Improving the Flow Properties and Viscosity Index of Lubricating Oils, *J. Polym. Res.*, **8**, 111-118, 2001.
 31. Papke B.L. and Tutunjian P.N., Applications of C-NMR to Predict Low Temperature Viscosity Performance of base Oils, *Tribotest J.*, **12**, 211-222, 2006.
 32. Marsalko T.M., Majoros I., and Kennedy J.P., Multiarm Star Polyisobutylenes. V. Characterization of multiarm Polyisobutylene Stars by Viscometry, Pour Points, Electron Microscopy and Ultrasonic Shear Degradation, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, **5**, 775-792, 1997.
 33. Morgan Sh., Ye Z., and Subramanian R., and Zhu Sh., Higher Molecular Weight Hyperbranched Polyethylenes Containing Crosslinking Structures as Lubricant Viscosity Index Improvers, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 911-918, 2010.
 34. Devlin M.T., Jao T.C., and Hammock T., Effect of Mechanical Shear on the Thin Film Properties of Base Oil Polymer Mixtures, *Lubrication Sci.*, **14**, 169-184, 2002.
 35. Mortier M., Laboratory Shearing Tests for Viscosity Index Improvers, *Tribotest J.*, **2**, 329-349, 1996.
 36. Alexander D.L. and Rein S.W., Relationship between Engine Oil Bench Shear Stability Tests, SAE Technical Paper 872047, 1987.
 37. Pourhossaini M.R., Vasheghani Farahani E., Gholamian M., and Gholamian M., Synthesis and Characterization of Olefin Copolymers as Viscosity Modifiers for Engine Oil, *Iran. Polym J.*, **14**, 549-557, 2005.
 38. Covitch M.J., Weiss J., and Kruetzer I.M., Low Temperature Rheology of Engine Lubricants Subjected to Mechanical Shear: Viscosity Modifier Effects, *Lubrication Sci.*, **4**, 337-364, 1999.