

Polymerization Parameters of Methacrylic Acid Esters as Viscosity Index Improvers in Lubricants

Seyedmehrdad Jalilian* and Farshid Ziaee

Department of Polymer Science, Faculty of Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 12 January 2019, accepted: 7 April 2019

ABSTRACT

Hypothesis: A wide range of additives can be utilized to create desirable properties in lubricants. Polymers, as viscosity index improvers, are important additives in oils to improve their viscosity at different temperatures. Polymethacrylic esters due to their structural properties in comparison with other polymers are the best choice as special lubricants.

Methods: The synthesis and solution polymerization of methacrylate esters have been conducted to end use as viscosity index improver in lubricants. Methacrylic acid esters were synthesized by reacting methacrylic acid with primary alcohols like hexanol, octanol, decanol and dodecanol in presence of sulfuric acid, heptane solvent and hydroquinone as a radical polymerization inhibitor. The structure of the synthesized esters was determined by spectroscopic methods. Further, the radical polymerization of these ester monomers was carried out in toluene. The effect of temperature, initiator amount and monomer percentages on molecular weight of polymers was investigated.

Finding: The results show that by changing the initiator amount from 0.25 to 1.5%, the molecular weight of polyhexylmethacrylate at 6.8×10^4 was dropped to 2.9×10^4 g/mol. Also, in polymerization reaction, it is shown that the molecular weight of poly(hexyl metacrylate) decreases with increasing temperature and the reduction in monomer content. TGA and DSC studies show that with increasing the length of the alkyl chain of the ester group, the thermal stability and glass transition temperature of the prepared polymers are decreased. By studying the rheological properties of polymethacrylate esters in two different base oils, the effect of polymer concentration and ester chain length was noted in relation to oil viscosity index.

Keywords:

methacrylic ester,
poly(alkyl methacrylate),
lubricant,
viscosity index improver,
solution polymerization

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.djalilian@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Jalilian S.M. and Ziaee F., Polymerization Parameters of Methacrylic Acid Esters as Viscosity Index Improvers in Lubricants, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 123-134, 2019.

بررسی پارامترهای پلیمرشدن استرهای متاکریلیک اسید به عنوان بهبوددهنده شاخص گرانی در روانسازها

سید مهرداد جلیلیان*، فرشید ضیایی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۹۷/۱۰/۲۲، پذیرش: ۹۸/۱/۱۸

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و دوم، شماره ۲،

صفحه ۱۳۴-۱۲۳، ۱۳۹۸

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2019.1648

چکیده

فرضیه: محدوده گسترده‌ای از افزودنی‌ها برای ایجاد خواص مدنظر در روانساز استفاده می‌شوند. پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانی از جمله مواد افزودنی مهمی هستند که برای اصلاح گرانی روانسازها در دماهای متفاوت به کار می‌روند. پلی‌استرهای متاکریلیک اسید از لحاظ خواص ساختاری در مقایسه با سایر پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانی، بهترین انتخاب برای روانساز تخصصی به شمار می‌آیند.

روش‌ها: در این پژوهش، سنتز استرهای متاکریلاتی و نیز پلیمرشدن محلولی این استرها به روش رادیکال آزاد بررسی شده است. استرهای متاکریلیک اسید از واکنش دادن متاکریلیک اسید با الکل‌های نوع اول هگزانول، اکتانول، دکانول و دودکانول در مجاورت سولفوریک اسید، حلال هپتان و هیدروکینون به عنوان بازدارنده پلیمرشدن رادیکالی سنتز شدند. ساختار استرهای سنتزی با روش‌های طیف‌بینی بررسی شد. در ادامه، پلیمرشدن محلول رادیکالی این مونومرهای استری در تولوئن انجام شد. اثر دما و مقدار آغازگر و مونومر بر وزن مولکولی پلی‌استرها بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، با تغییر مقدار آغازگر از ۰/۲۵٪ به ۱/۵٪، وزن مولکولی پلی‌هگزیل‌متاکریلات از $6/8 \times 10^4$ g/mol به $2/9 \times 10^4$ g/mol کاهش یافت. همچنین، با انجام واکنش در سه دمای ۶۰، ۷۰ و ۸۰°C نشان داده شد که وزن مولکولی پلی‌استرهای متاکریلیکی با افزایش دمای واکنش و کاهش مقدار درصد مونومر در واکنش پلیمرشدن کاهش یافت. مطالعات TGA و DSC مشخص کرد، با افزایش طول زنجیر آلکیلی گروه استر پلی‌آکریلات، پایداری گرمایی و دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های پلیمری نیز کاهش یافته است. با مطالعه خواص رئولوژی استرهای پلی‌متاکریلیک اسید در دو روغن پایه مختلف، اثر غلظت پلیمر و طول زنجیر استر بر شاخص گرانی بررسی شد. نتایج نشان داد، با افزایش ۴٪ پلی‌اکتیل‌متاکریلات به روغن پایه SN-350، شاخص گرانی روغن از ۱۱۵/۶ به ۱۲۹/۳ واحد افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی

استر متاکریلیک،
پلی‌آکتیل‌متاکریلات،
روانساز
بهبوددهنده شاخص گرانی،
پلیمرشدن محلولی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.djalilian@ippi.ac.ir

مقدمه

در این پژوهش، استرهای هگزیل متاکریلات (H_1)، اکتیل متاکریلات (O_1)، دسیل متاکریلات (D_1) و دودسیل متاکریلات (C_1) از واکنش دادن الکل‌های نوع اول مربوط با متاکریلیک اسید سنتز شدند و اثر طول زنجیر آلکیلی بر بازده واکنش استری شدن، با به‌کارگیری سامانه آزوتروپ با حلال بررسی شده است. از آنجا که شاخص گرانی از ویژگی‌های مهم عملکردی روغن‌هاست و وزن مولکولی پلی (آلکیل متاکریلات)ها اثر مستقیمی بر این شاخص دارد، در پژوهش حاضر، این شاخص با بررسی پارامترهای اصلی واکنش پلیمر شدن محلولی مانند درصد وزنی حلال، دما، درصد آغازگر و اثر آن بر وزن مولکولی پلیمر سنتزی بررسی شده است.

تجربی

مواد

مشخصات مواد اولیه استفاده‌شده در جدول ۱ آمده است. تمام مواد از شرکت Merck تهیه شدند. گفتنی است، آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) برای خالص‌سازی بیشتر در اتانول متبلور و سپس در گرم‌خانه خلأ خشک شد.

دستگاه‌ها

طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FT IR) مدل EQUINOX55 ساخت آلمان برای بررسی نوع، موقعیت و شدت پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی موجود در استرهای متاکریلی در محدوده $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ به‌کار گرفته شد. برای گرفتن طیف FTIR نمونه‌ها، از قرص پتاسیم برمید (KBr) استفاده شد. طیف $^1\text{H NMR}$ به کمک طیف‌سنج با قدرت مغناطیسی ۴۰۰ MHz مدل Avance ساخت شرکت Bruker در حلال

جدول ۱- مشخصات و خواص فیزیکی مواد اولیه.

Table 1. The specification and physical properties of raw material.

Raw material	CAS Number	M_w (g/mol)
Metacrylic acid	79-41-4	86.06
1-Dodecanol	112-53-8	186.34
1-Decanol	112-3-1	158.28
1-Octanol	111-87-5	130.23
1-Hexanol	111-27-3	102.18
Heptane	142-82-5	100.2
Toluene	108-88-3	92.14
AIBN	78-67-1	164.21

امروزه پلی‌آکریلات‌ها و پلی‌متاکریلات‌ها در محدوده گسترده‌ای از صنایع پوششی، چسب‌ها، روانسازها و داروسازی به‌کار گرفته می‌شوند. دلیل این موضوع، سنتز و به‌کارگیری بنیان‌های استری مختلف در ساختارهای آکریلاتی است که کاربردها و خواص متنوعی را برای این پلیمرها ایجاد کرده است [۴-۱]. ایجاد بنیان‌های استری در ساختار مونومرهای آکریلاتی همواره مورد بحث و بررسی پژوهشگران و دانشمندان قرار داشته است. زیرا، واکنش استری شدن واکنش تعادلی و برگشت‌پذیری بوده که پیشرفت واکنش به خروج یکی از محصولات واکنش وابسته است. وجود پیوند دوگانه فعال در ساختار مونومرهای آکریلی احتمال انجام واکنش پلیمر شدن را طی فرایند استری شدن قوت می‌بخشد. همچنین، افزایش دمای واکنش استری شدن برای بهبود بازده واکنش، شبکه‌ای شدن مونومرهای آکریلاتی را سرعت می‌بخشد. امروزه روش‌های مختلفی برای واکنش‌های استری شدن آکریلیک و متاکریلیک اسیدها مطرح است که واکنش‌های این اسیدها با دی‌آزومتان، استری شدن متقاطع و روش Fischer از این جمله است [۵-۱۰]. روش Fischer که متداول‌ترین روش سنتز استرها بوده بر پایه واکنش کربوکسیلیک اسیدها با الکل‌های مربوط در مجاورت کاتالیزگرهای مختلف است. Ghoshna و همکاران سینتیک واکنش آکریلیک اسید با اتانول را با استفاده از کاتالیزگرهای همگن اسیدی مختلف با روش Fischer بررسی کردند. نتایج نشان داد، کاتالیزگر سولفوریک اسید در مقایسه با سایر اسیدهای معدنی بازده بیشتری در این واکنش‌ها دارد [۱۱-۱۵]. پلیمر شدن محلولی مونومرهای آکریلی نسبت به سایر روش‌های پلیمر شدن ارجحیت دارد. زیرا، این روش پلیمر شدن مزایایی چون انتقال گرمای مطلوب، قابلیت انجام واکنش پلیمر شدن در حلال مدنظر و کنترل گرانی محصول را دارد که در این زمینه مقالات بسیاری گزارش شده است [۱۶-۱۷].

از میان پلیمرهای متفاوتی که در روانسازها برای افزایش گرانی به‌کار گرفته می‌شوند، امروزه به‌کارگیری پلی‌آلکیل متاکریلات‌ها در فرمول‌بندی روانسازها و به‌ویژه روغن‌های تخصصی، به دلیل اثر بسیار مطلوب بر شاخص گرانی و کاهش نقطه ریزش ضروری است [۲۴-۱۸]. علت این موضوع ساختارهای مولکولی و نحوه آرایش زنجیرهای پلی‌آکریلات‌ها در روغن است. اکثریت مقالات و گزارش‌های ارائه‌شده درباره به‌کارگیری آلکیل متاکریلات در روانسازها بیشتر از جنبه خواص عملکردی این پلیمرهاست. به‌دلیل تجاری بودن آن‌ها، پارامترهای سنتزی و پلیمر شدن آن‌ها کمتر بررسی شده است [۲۵-۳۰].

فرمول‌بندی، اجزای واکنش شامل مونومر استری، آغازگر و حلال تولوئن به راکتور وارد و واکنش در دمای مشخص به مدت ۱۰ h انجام شد. در پایان واکنش، پلیمر با روش حلال-ضدحلال در متانول رسوب داده شد. برای خالص‌سازی بیشتر پلیمر، این عمل چند مرتبه تکرار شد. سپس، پلیمر داخل گرم‌خانه خلأ در دمای ۵۰°C خشک شد.

تهیه محلول‌های روغن پایه-پلیمر

در این پژوهش، از دو روغن پایه SN-150 و SN-350 استفاده شد. خواص فیزیکی این روغن‌ها در **جدول ۲** آمده است. در تمام نمونه‌ها حل شدن پلیمر با روغن‌ها به‌طور وزنی (w/w) انجام شد. محلول‌های تهیه‌شده به مدت ۳ h در دمای ۱۱۰°C همراه با هم‌زدن گرما داده شدند تا پلیمر به‌طور کامل در روغن حل شود.

اندازه‌گیری شاخص گرانی

در بحث‌های روانسازي هیچ یک از پارامترهایی که برای بیان تغییرات گرانی روغن با دما مطرح شده‌اند، به اندازه شاخص گرانی اهمیت ندارند. تغییرات گرانی نسبت به دما را شاخص گرانی می‌نامند که عددی بدون بعد است و از ۰ تا مقادیر ۱۰۰، ۲۰۰ و حتی بیشتر هم تغییر می‌کند. از استانداردهای ASTM D445 و D2270 برای محاسبه شاخص گرانی روغن استفاده شد. بدین منظور، گرانی روغن در دو دمای ۴۰ و ۱۰۰°C با گرانی سنج Abel 150 Hold ساخت شرکت Canon تعیین شد [۳۱، ۳۲].

نتایج و بحث

بررسی طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

از آنجا که استرهای تهیه‌شده فقط در طول زنجیر آلکیلی با یکدیگر

جدول ۲- خواص فیزیکی روغن‌های پایه SN-150 و SN-350.

Table 2. The physical properties of base oils SN-150 and SN-350.

Physical property	Oil	
	SN-150	SN-350
Kinematic viscosity (cSt, 40°C)	37.7	70.2
Kinematic viscosity (cSt, 100°C)	5.9	9.7
Pour point (°C)	-3	-1
Flash point (°C)	190	215
Specific gravity (kg/m ³) at 16°C	868	887

تتراهیدروفوران دوتریم‌دار گرفته شد. گرماوزن‌سنج (TGA) مدل TGA-PL (PL 1500) ساخت شرکت Polymer Laboratories انگلستان برای سنجش پایداری گرمایی استفاده شد. بدین منظور، نمونه‌ها زیر جو نیتروژن (سرعت جریان ۵۰ mL/min) در محدوده دمایی بین ۲۵°C تا ۶۰۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min قرار گرفتند. گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل PL-DSC ساخت شرکت Polymer Laboratories انگلستان برای بررسی مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پلیمرهای سنتزی استفاده شد. اندازه‌گیری در محدوده دمایی ۱۰۰°C-۵۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min در محیط نیتروژن انجام شد. سوانگار ژل تراوشی (GPC) مدل ۱۱۰۰ ساخت شرکت Agilent برای اندازه‌گیری متوسط وزن مولکولی پلی‌استرهای متاکریلیک استفاده شد.

روش‌ها

استری شدن متاکریلیک اسید با الکل‌های نوع اول

استرهای هگزیل (H₁)، اکتیل (O₁)، دسیل (D₁) و دودسیل (C₁) متاکریلات از واکنش دادن الکل‌های نوع اول مربوط با متاکریلیک اسید به نسبت ۳۰٪ وزنی بیشتر از مقدار استوکیومتری اسید سنتز شدند. واکنش در بالن سه‌دهانه در مجاورت سولفوریک اسید به‌عنوان کاتالیزگر (۰/۳٪ وزنی متاکریلیک اسید)، هیدروکینون (۰/۵٪ وزنی اسید) به‌عنوان بازدارنده پلیمر شدن و هپتان به‌عنوان حلال در جریان آرام گاز نیتروژن خشک انجام شد. دمای واکنش روی ۹۵°C تنظیم شد. به‌منظور پیشرفت واکنش تعادلی آب تولیدشده از راه تشکیل آزنوتروپ با حلال هپتان (۲۰٪ وزنی محلول) و با به‌کارگیری دین‌استارک از سامانه خارج و وزن شد. گفتنی است، این الکل‌ها به دلیل داشتن بخش بزرگ زنجیر آلفاتیکی غیرقطبی، در آب نامحلول هستند، اما در اکثر حلال‌های آلی حل می‌شوند.

خالص‌سازی استرهای تهیه‌شده

برای رنگبری، استر مربوط به مدت ۳ h در مجاورت کربن فعال بازروانی و صاف شد. پس از این مرحله، مونومر استری با سدیم هیدروکسید ۰/۵ نرمال برای خنثی‌سازی اسید باقی‌مانده در قیف جداکننده به‌خوبی هم‌زده و با آب شست‌وشو داده شد. سپس، برای حذف هر گونه ناخالصی، استر آکریلاتی در مجاورت کلسیم کلرید به مدت ۱۲ h قرار گرفت و در خلأ تقطیر شد.

سنتز پلیمرهای آلکیل متاکریلات

پلی‌آلکیل متاکریلات‌ها به روش پلیمر شدن محلولی رادیکالی آزاد تهیه شدند. پلیمر شدن در راکتور چهاردهانه مجهز به هم‌زن مکانیکی، چگالنده، دماسنج و ورودی گاز نیتروژن انجام شد. ابتدا مطابق با

جدول ۳- داده‌های طیف FTIR دسیل متاکریلات.

Table 3. The data of decylmethacrylate FTIR spectrum.

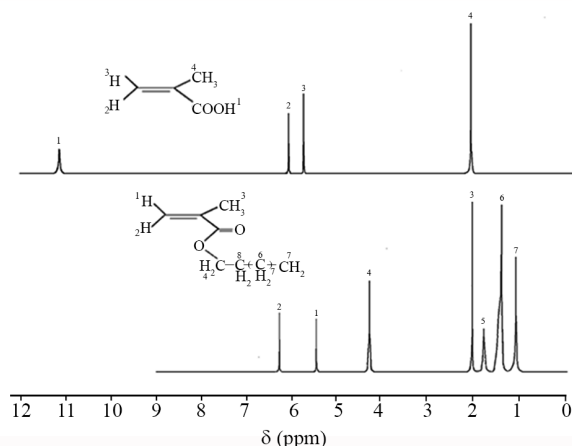
Stretching vibration	Wavenumber (cm ⁻¹)
C-H aliphatic	2850-3000
C=O ester	1722
C=C alkene	1639
-CH ₂ - bending	1467
-CH ₃ bending	1376
C-O alcohol	1165

پروتون اسیدی در ناحیه ۱۱/۳ ppm در طیف مربوط به استر ظاهر نشده است که نشانگر نبود متاکریلیک اسید آزاد در استرهای تهیه‌شده است.

بازده واکنش‌های استری شدن

استری شدن با روش Fischer واکنش تراکمی است که با حذف درون مولکولی یا بین مولکولی مولکول کوچک H₂O از واکنش دهنده‌ها همراه است. از آنجا که این واکنش تعادلی است، برای دستیابی به بازده زیاد باید یکی از واکنش دهنده‌ها به مقدار بیش از استوکیومتری در واکنش به‌کار رود یا در بسیاری از موارد، آب از راه تقطیر آزنوتروپ به‌کمک حلال مناسب از محیط واکنش خارج کرد تا بدین ترتیب بازده واکنش افزایش یابد.

در **جدول ۴** بازده واکنش استری شدن انجام‌شده با الکل‌های مختلف با روش Fischer محاسبه شده است. این بازده مطلوب بدین دلیل است که متاکریلیک اسید به مقدار ۳۰٪ وزنی بیشتر از مقدار استوکیومتری در واکنش به‌کار گرفته شده و آب تولیدشده به‌کمک



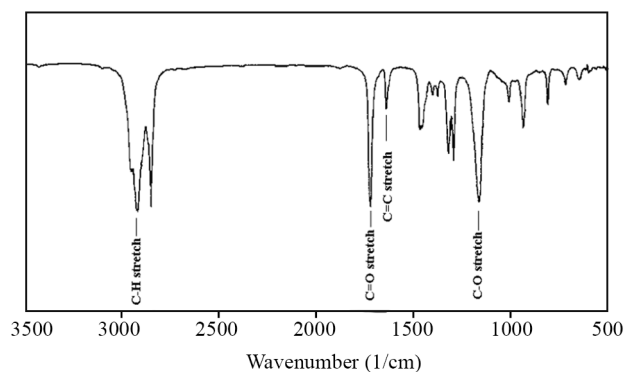
شکل ۲- طیف ¹H NMR دسیل متاکریلات و متاکریلیک اسید.

Fig. 2. ¹H NMR spectra of decylmethacrylate (D₁) and methacrylic acid.

تفاوت دارند، بنابراین طیف زیرقرمز FTIR آن‌ها مشابه هم است. در **شکل ۱** طیف دسیل متاکریلات سنتز شده از واکنش متاکریلیک اسید و ۱-دکانول نشان داده شده است. در **جدول ۳** نیز مشخصات مربوط به پیک‌ها و ارتعاش‌های ظاهر شده مشخص شده‌اند. ارتعاش کششی پیوند C=O در **شکل ۱** به شکل نوار جذبی تیز با شدت زیاد در ناحیه ۱۷۲۲ cm⁻¹ کمتر از حالت عادی ۱۷۵۰-۱۷۳۵ cm⁻¹ ظاهر شده است. علت این موضوع مزدوج شدن گروه کربونیل با استخلاف غیراشباع α و β است که باعث جابه‌جایی موقعیت ارتعاش‌های کششی C=O به بسامدهای کمتر به مقدار حدود ۲۵-۱۵ cm⁻¹ می‌شود. همچنین دیده شد، نوار جذبی C=C برای استرهای تهیه‌شده در ناحیه ۱۶۳۹ cm⁻¹ کمتر از حالت عادی ۱۶۵۰ cm⁻¹ ظاهر شده است. زیرا مزدوج شدن پیوند دوگانه C=C با گروه کربونیل یا پیوند دوگانه دیگری، ماهیت پیوند ساده را در پیوند چندگانه بیشتر کرده که این موضوع باعث کاهش ثابت نیرو (K) و در نتیجه کاهش بسامد ارتعاشی می‌شود.

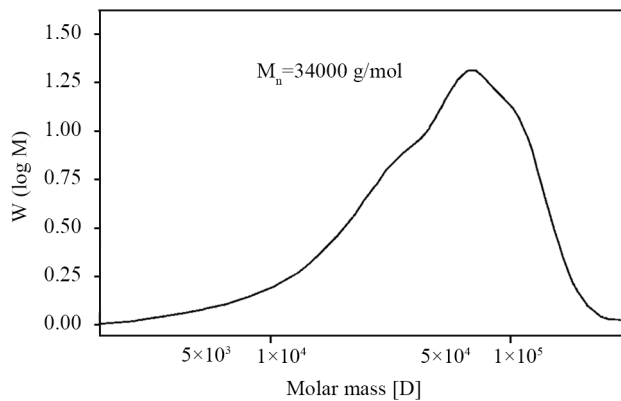
بررسی طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته

طیف ¹H NMR دسیل متاکریلات و متاکریلیک اسید در **شکل ۲** نشان داده شده است. هیدروژن‌های وینیلی ساده (C=C-H-) دارای رزونانسی در محدوده ۷-۴/۵ ppm هستند. پیک‌های ظاهر شده در ناحیه ۵/۴ و ۶/۲ ppm مربوط به پروتون‌های اولفینی ۱، ۲ و پیک‌های نواحی ۱/۸۲ و ۱/۵۵ ppm به ترتیب مربوط به پروتون‌های متیلنی ۳ در شاخه اصلی و ۵ در شاخه فرعی آکریلاتی هستند. پروتون‌های گروه متیلنی مجاور گروه استری در ناحیه ۴ ppm و نیز پیک‌های ظاهر شده در ۱/۲۴ ppm و ۰/۷۵ ppm به ترتیب مربوط به پروتون‌های متیلنی و متیلی ۶ و ۷ هستند که به‌دلیل فاصله بیشتر از گروه استری در این نواحی ظاهر شده‌اند. همچنین، همان‌طور که در طیف ¹H NMR متاکریلیک اسید دیده می‌شود، پیک مربوط به



شکل ۱- طیف FTIR دسیل متاکریلات سنتزی.

Fig. 1. FTIR spectrum of synthesized decylmethacrylate.



شکل ۳- توزیع وزن مولکولی پلی (هگزیل متاکریلات) در 70°C ، 0.25% وزنی آغازگر و 90% وزنی حلال.

Fig. 3. Distribution of molecular weight of poly(hexyl methacrylate) at temperature 70°C , 25 wt% initiator, and 90 wt% solvent.

یکسان مؤثر است. در بررسی نقش پلی استرهای آکریلی در بهبود شاخص گرانیوی مشخص شد، افزایش وزن مولکولی پلیمرها اثر مستقیمی بر گرانیوی روغن دارد، به طوری که هرچه وزن مولکولی پلیمر بیشتر باشد، در مقادیر کمتر پلیمر، گرانیوی بیشتری در روغن ایجاد می شود.

اثر درصد آغازگر

نتایج اثر تغییر درصد وزنی آغازگر بر وزن مولکولی پلی (هگزیل متاکریلات) در دما و درصد وزنی یکسان حلال در جدول ۶ آمده است. داده های موجود مشخص می کند، با افزایش مقدار آغازگر در سامانه واکنش، وزن مولکولی پلی (هگزیل متاکریلات) کاهش یافته است. دلیل موضوع این است که با افزایش غلظت آغازگر در سامانه واکنش تعداد رادیکال های تولید شده در سامانه افزایش می یابد. این

جدول ۵- نتایج آزمون GPC پلیمرهای سنتزی در شرایط یکسان دمای 70°C ، 0.25% وزنی آغازگر و 90% وزنی حلال.

Table 5. GPC analysis results of synthesized polymers at same condition, temperature 70°C , 0.25 wt% initiator, and 90 wt% solvent.

Polymer	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)
Poly(hexyl methacrylate) (H_1)	34000	64000
Poly(octyl methacrylate) (O_1)	33000	61600
Poly(decyl methacrylate) (D_1)	31600	60200
Poly(dodecyl methacrylate) (C_1)	29300	58000

حلال هپتان از راه تقطیر آرتوتروپ از محیط واکنش خارج شده است. نتایج نشان می دهد، بازده واکنش ها با افزایش طول زنجیر آلکیلی استرها کاهش می یابد. از آنجا که سازوکار واکنش استری شدن Fischer مشابه با سازوکار واکنش هسته دوستی SN_2 است، بنابراین وجود گروه های حجیم در بنیان الکل باعث کاهش بازده واکنش استری شدن می شود. بنابراین، هگزیل متاکریلات بیشترین بازده واکنش استری شدن و دودسیل متاکریلات به دلیل طول زنجیر بلندتر و امکان دسترسی کمتر بنیان الکیلی به گروه های کربونیل اسیدی متاکریلی کمترین بازده را دارد.

بررسی نتایج آزمون GPC

هدف از انجام آزمون GPC، تعیین وزن مولکولی نمونه های تهیه شده است. از این رو، اثر پارامترهایی چون درصد آغازگر، درصد وزنی مونومر، دما و طول زنجیر آلکیل گروه استری بر وزن مولکولی پلی آلکیل متاکریلات ها با GPC بررسی شد. نمودار توزیع وزن مولکولی پلیمر (H_1) در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمون GPC برای پلیمرهای سنتز شده در شرایط متفاوت در جدول های ۵ تا ۸ آمده است.

نتایج اثر افزایش طول زنجیر آلکیلی بر وزن مولکولی در جدول ۵ آمده است. پلیمر شدن در دمای 70°C ، 0.25% وزنی آغازگر و 90% وزنی حلال در شرایط یکسان برای تمام استرها انجام شد. داده های این جدول نشان می دهد، با افزایش طول زنجیر آلکیلی گروه استری در مونومرهای آکریلاتی، وزن مولکولی پلیمر حاصل در اثر انجام واکنش پلیمر شدن در شرایط یکسان کاهش یافته است. با توجه به اینکه افزایش طول زنجیر آلکیلی، ممانعت فضایی مونومرهای اولیه را بیشتر می کند، در نتیجه ورود و واکنش آن ها به زنجیرهای در حال رشد کاهش می یابد. همچنین، تغییر در ثابت های سینتیکی واکنش با افزایش طول زنجیر آلکیلی در وزن مولکولی پلیمرها در شرایط

جدول ۴- بازده استرهای سنتز شده از متاکریلیک اسید و الکل های مربوط.

Table 4. The efficiency of synthesized esters from methacrylic acid and related alcohols.

Ester	Efficiency (%)	Produced water (wt%)
H_1	96.6	20.23
O_1	93.3	19.51
D_1	91.3	19.12
C_1	86.7	18.14

جدول ۷- نتایج آزمون GPC پلی (هگزیل متاکریلات) در درصدهای مختلف حلال، دمای ۷۰°C و ۰/۲۵٪ وزنی آغازگر.

Table 7. GPC analysis result of poly(hexyl methacrylate) at the different percent of solvent, temperature 70°C, and 0.25 wt% initiator.

Polymer	Solvent (wt%)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)
H ₁	90	34000	64000
H ₄	80	38500	77100
H ₅	60	78300	178000

مخلوط واکنش زنجیرهای بسیار کوتاه و بسیار بلند وجود دارند که این موضوع نیز باعث افزایش توزیع وزن مولکولی در دماهای زیاد می شود.

مطالعه گراموزن سنجی پلیمرهای سنتزی

گرامناگشت TGA پلی (دودسیل متاکریلات)، پلی (دسیل متاکریلات)، پلی (اکتیل متاکریلات) و پلی (هگزیل متاکریلات) در شکل ۴ نشان داده شده است. هدف از انجام آزمون TGA، تعیین پایداری گرمایی پلیمرها و بررسی چگونگی تخریب گرمایی آن‌ها در جو نیتروژن است. نتایج این آزمون در به کارگیری پلیمر در روانسازهایی اهمیت دارد که در شرایط عملکردی دما زیاد به کار می روند. همان طور که از این شکل مشخص است، در تخریب گرمایی پلی (آلکیل متاکریلات)ها فقط مرحله کاهش وزن دیده می شود. جدول ۹ نتایج آزمون TGA این نمونه‌ها را نشان می دهد. دمای اولیه تخریب (IDT) با بزرگ تر شدن طول زنجیر جانبی به طور جزئی کاهش می یابد. نتایج آزمون مشخص می کند، پایداری گرمایی پلیمرها به طور جزئی با افزایش طول زنجیر جانبی آلکیلی کاهش می یابد. علت آن این است که با افزایش طول زنجیر جانبی آلکیلی، تحرک قطعه‌ای زنجیر افزایش می یابد و احتمال شکست و تخریب پلیمرهای با زنجیر بلندتر در دماهای زیاد افزایش می یابد.

از پارامترهای اساسی در انتخاب روانساز دمای کاربردی آن بوده

جدول ۸- نتایج آزمون GPC پلی (هگزیل متاکریلات) در دماهای متفاوت، مقدار ۰/۲۵٪ وزنی آغازگر و ۹۰٪ وزنی حلال.

Table 8. GPC analysis result of poly(hexyl methacrylate) at the different temperature, 0.25 wt% initiator and 90 wt% solvent.

Polymer	Temperature (°C)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)
H ₆	60	42300	72500
H ₁	70	34000	64000
H ₇	80	12000	34900

موضوع باعث می شود، تعداد زنجیرهای اولیه در واکنش افزایش یابد که در پی آن طول زنجیرها کوتاه تر می شوند. کاهش طول زنجیرهای پلیمری سبب کاهش وزن مولکولی پلیمر می شود. از سوی دیگر، با بررسی نمونه‌های H₁ تا H₃ دیده می شود که درجه پراکندگی (PDI) نمونه‌های پلیمری نیز در اثر افزایش مقدار آغازگر زیاد شده و در نمونه H₃ تقریباً برابر با ۳/۲۸ است.

اثر درصد وزنی حلال

نتایج اثر افزایش درصد وزنی حلال در واکنش یا به عبارت دیگر کاهش درصد وزنی مونومر، در دما و درصد وزنی یکسان آغازگر در جدول ۷ آمده است. با افزایش درصد وزنی مونومر در محلول، وزن مولکولی پلی (هگزیل متاکریلات) افزایش یافته است. افزایش مقدار مونومر در محیط واکنش، تعداد احتمالات برخورد مونومر با درشت رادیکال‌ها را افزایش می دهد. بنابراین، افزایش مقدار مونومر در سامانه باعث افزایش وزن مولکولی پلیمر شده است.

اثر دما

وزن مولکولی واکنش پلیمر شدن هگزیل متاکریلات در سه دمای ۶۰، ۷۰ و ۸۰°C در درصدهای یکسان حلال و آغازگر در جدول ۸ آمده است. براساس داده‌های موجود می توان نتیجه گرفت، با افزایش دما به دلیل افزایش هم‌زمان ثابت‌های سرعت شروع، انتشار و اختتام، سرعت واکنش به شدت افزایش می یابد و در نتیجه مقدار رادیکال‌های آزاد در محیط زیاد می شود. همچنین با توجه به افزایش سرعت، زنجیرهای در حال رشد در وزن‌های مولکولی کم اختتام می یابند و در پی آن طول زنجیرهای تولید شده، کوتاه می شود و وزن مولکولی کاهش می یابد. از طرفی باید توجه داشت، ثابت سرعت واکنش رشد نیز با ازدیاد دما افزایش می یابد و زنجیرهایی که اختتام نمی یابند، به سرعت به وزن‌های مولکولی زیاد می رسند. در نتیجه در

جدول ۶- نتایج آزمون GPC پلی (هگزیل متاکریلات) در درصدهای مختلف آغازگر، دمای ۷۰°C و ۹۰٪ وزنی حلال.

Table 6. GPC analysis results of poly(hexyl methacrylate) at the different percent of initiator, temperature 70°C, and 90 wt% solvent.

Polymer	Initiator (wt%)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)
H ₁	0.25	34000	64000
H ₂	1	13800	34100
H ₃	1.5	8800	28900

پلی (دودسیل متاکریلات) (C_1) در جدول ۱۰ آمده است. نتایج نشان می دهد، دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها با افزایش طول زنجیر جانبی آلکیلی کاهش یافته است. به طور کلی، دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها به عوامل متعددی مانند وزن مولکولی، انعطاف پذیری زنجیرها، قطبیت و انعطاف پذیری گروه جانبی بستگی دارد. گروه‌های جانبی انعطاف پذیر، با ایفای نقش نرم کننده داخلی و کاهش برهم کنش اصطکاکی بین زنجیرها (افزایش حجم آزاد بین زنجیرهای پلیمر) دمای انتقال شیشه‌ای را کاهش می دهند. بنابراین می توان نتیجه گرفت، با بزرگ تر شدن طول زنجیر آلکیلی جانبی در پلی (دودسیل متاکریلات)ها حجم آزاد بین زنجیرهای پلیمر افزایش می یابد و موجب کاهش دمای انتقال شیشه‌ای می شود. همچنین، تغییر حالت فیزیکی نمونه‌ها با افزایش طول زنجیر جانبی آلکیلی از حالت ماده چسبناک به جامد، نیز شاهدی بر این ادعاست.

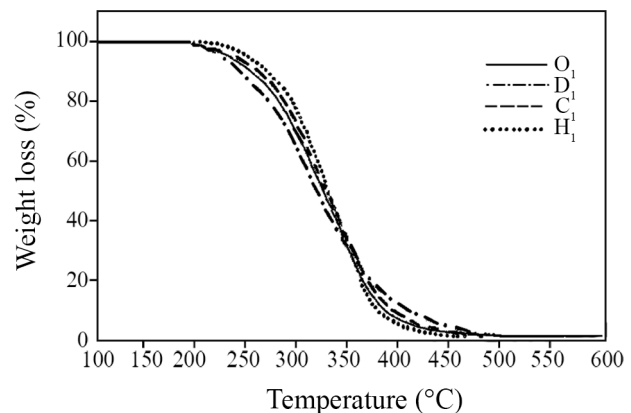
بررسی دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر از این لحاظ دارای اهمیت بوده که یکی از پارامترهای کاربردی استفاده از پلیمرها در روانسازها کاهش نقطه ریزش روغن پایه است. هر قدر دمای نقطه ریزش روغن بیشتر کاهش یابد، می توان روغن را در دماهای کمتر محیط به کار گرفت. در لحظه شروع به کار و روشن شدن موتور، روغن باید دارای گرانیوی کمتری باشد تا فشار کمتری به موتور تحمیل شود. حل پذیری پلیمرهایی با دمای انتقال شیشه‌ای کم در روغن پایه، سبب کاهش نقطه ریزش روغن می شود و به کارگیری آنها را در دماهای کاربردی کمتر امکان پذیر می سازد. بنابراین، به کارگیری پلی (دودسیل متاکریلات) در فرمول بندی برای به کارگیری روغن در دماهای کم در مقایسه با سایر پلیمرهای سنتزی مناسب تر است.

بررسی پلیمرهای سنتز شده به عنوان بهبوددهنده شاخص گرانیوی روغن
کارایی پلیمرهای سنتز شده به عنوان بهبوددهنده‌های شاخص گرانیوی برای روغن‌های پایه SN-150 و SN-350 براساس ASTM D2270 بررسی شد. بدین منظور، گرانیوی سینماتیک روغن پایه و روغن

جدول ۱۰- نتایج آزمون DSC پلی (آلکیل متاکریلات)ها.

Table 10. DSC analysis result of synthesized poly(alkyl methacrylate)s.

Polymer	Tg (°C)
H ₁	-11
O ₁	-23.9
D ₁	-43.1
C ₁	-53.6



شکل ۴- گرمانگاشت TGA پلی (آلکیل متاکریلات)های سنتزی: پلی (اکتیل متاکریلات) (O_1)، پلی (دودسیل متاکریلات) (H_1)، پلی (هگزیل متاکریلات) (C_1) و پلی (دودسیل متاکریلات).

Fig. 4. TGA thermogram of synthesized poly(alkyl methacrylates): (O_1) poly(octyl methacrylate), (D_1) poly(decyl methacrylate), (H_1) poly(hexyl methacrylate), and (C_1) poly(dodecyl methacrylate).

که به طور کلی بیشترین کاربرد روغن در دماهای زیاد است. در این خصوص هر قدر پلیمر دمای تخریب و پایداری بیشتری داشته باشد، سبب می شود که خواص روغن در دمای زیاد، بیشتر حفظ شود و گرانیوی آن در اثر تخریب پلیمر کمتر کاهش یابد. نتایج این آزمون نشان داد، پلی (هگزیل متاکریلات) دارای پایداری گرمایی مطلوب تری نسبت به سایر پلی استرهای سنتزی است.

گرمانسجی پویشی تفاضلی (DSC)

هدف از انجام آزمون DSC تعیین و بررسی دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پلیمرهاست. نتایج آزمون DSC برای پلی (هگزیل متاکریلات) (H_1)، پلی (اکتیل متاکریلات) (O_1)، پلی (دسیل متاکریلات) (D_1) و

جدول ۹- نتایج آزمون TGA پلی (آلکیل متاکریلات)های سنتزی.

Table 9. TGA analysis result of synthesized poly(alkylmethacrylate)s.

Polymer	IDT(°C) ^a	T _{10%} (°C) ^b	T _{max} (°C) ^c	T _f (°C) ^d
H ₁	212.4	260.2	306.7	476.5
O ₁	210.4	258.2	303.1	474.7
D ₁	207.7	256.1	299.2	471.4
C ₁	206.1	254.2	297.3	470.1

(a) Initial decomposition temperature, (b) Temperature for 10% weight loss, (c) Maximum decomposition temperature, and (d) End temperature of decomposition.

جدول ۱۲- گرانیرو و شاخص گرانیرو روغن SN-350 در غلظت‌های مختلف پلی(دسیل متاکریلات) (D_1).

Table 12. The viscosity and viscosity index of SN-350 oil at the different concentration of polydecylmethacrylate (D_1).

Polymer (wt%)	Viscosity (cSt)		Viscosity index
	100°C	40°C	
0	9.7	70.2	115.6
2	12.8	84.8	131.7
4	14.1	88.5	137.2
6	16.7	95.3	143.9
8	17.3	97.1	144.8

پلیمر در فاز روغن پایه بستگی دارد. مقدار افزایش حجم هیدرودینامیکی این زنجیرها که با متورم شدن آنها به وسیله روغن در دمای مشخص به دست می‌آید، سبب افزایش گرانیرو روغن پایه می‌شود. افزایش دما باعث کاهش گرانیرو روغن پایه می‌شود، با وجود این زنجیرهای پلیمر به دلیل افزایش حل‌پذیری، انبساط می‌یابند و اندازه کلاف‌های پلیمری بزرگتر می‌شود. این افزایش در اندازه کلاف‌های پلیمر، مانع از کاهش گرانیرو روغن پایه می‌شود و در نتیجه تغییرات گرانیرو با دما کاهش می‌یابد.

بنابراین، برای محاسبه شاخص گرانیرو حتماً باید اندازه‌گیری گرانیرو روغن در دو دمای ۴۰ و ۱۰۰°C انجام شود. سپس، مقدار گرانیرو حاصل از دو دما در جدول‌های مربوط قرار می‌گیرد و با تعیین ضرایب مربوط شاخص گرانیرو تعیین می‌شود. بنابراین، بررسی شاخص گرانیرو برای یک دما (به عنوان مثال ۴۰°C) امکان پذیر نیست.

جدول ۱۳- گرانیرو و شاخص گرانیرو روغن SN-150 در غلظت‌های مختلف پلی(اکتیل متاکریلات) (O_1).

Table 13. The viscosity and viscosity index of SN-150 oil at different concentrations of poly(octyl methacrylate) (O_1).

Polymer (wt%)	Viscosity (cSt)		Viscosity index
	100°C	40°C	
0	5.9	37.7	97.6
2	8.1	54.2	114.4
4	9.9	67.6	122.1
6	12.4	83.5	129.7
8	13.6	89.5	133.4

دارای غلظت‌های مختلف پلیمر در دماهای ۴۰ و ۱۰۰°C بر اساس ASTM D445 اندازه‌گیری شد. از آنجا که گرانیرو اولیه روغن‌های پایه SN-150 و SN-350 با یکدیگر تفاوت دارد. بنابراین در دمای معین، ساختار و حجم هیدرودینامیکی پلیمر بسته به روغن پایه متفاوت است. به همین دلیل افزایش غلظت پلیمر در روغن پایه خطی نیست و بسته به گرانیرو روغن پایه و مقدار درصد پلیمر در روغن تغییر می‌کند.

اثر غلظت پلیمرهای سنتزی بر شاخص گرانیرو

در جدول‌های ۱۱ تا ۱۴ نتایج اثر غلظت‌های مختلف پلی(اکتیل متاکریلات) (O_1) و پلی(دسیل متاکریلات) (D_1) سنتزی با وزن مولکولی‌های یکسان بر گرانیرو و شاخص گرانیرو در روغن‌های پایه SN-150 و SN-350 در دو دمای ۴۰ و ۱۰۰°C آمده است. همان‌طور که تحلیل داده‌های جدول‌ها نشان می‌دهد، مقدار گرانیرو و شاخص گرانیرو روغن در هر دو دمای ۴۰ و ۱۰۰°C با افزایش غلظت پلی(دسیل متاکریلات) و پلی(اکتیل متاکریلات) در هر دو نمونه روغن پایه SN-150 و SN-350 زیاد شده است. از سوی دیگر، با افزایش دمای آزمون از ۴۰°C به ۱۰۰°C در غلظت مشخص پلیمر گرانیرو روغن کاهش یافته است. نحوه آرایش ساختار پلیمر در روغن به عواملی مانند دما و گرانیرو روغن پایه بستگی دارد. افزایش دمای روغن سبب می‌شود، ساختارهای آکریلاتی از حالت کلاف (coil) خارج شده و به شکل زنجیر خطی درآیند که یکی از مزایای ویژه پلیمرهای آکریلاتی نسبت به سایر پلیمرهای بهبوددهنده شاخص گرانیرو است. این مسئله باعث کارایی آکریلات‌ها در محدوده گسترده دمایی می‌شود.

اثر پلیمرها در بهبود شاخص گرانیرو روغن، به رفتار زنجیرهای

جدول ۱۱- گرانیرو و شاخص گرانیرو روغن SN-350 در غلظت‌های مختلف پلی(اکتیل متاکریلات) (O_1).

Table 11. The viscosity and viscosity index of SN-350 oil at different concentration of poly(octyl methacrylate) (O_1).

Polymer (wt%)	Viscosity (cSt)		Viscosity index
	100°C	40°C	
0	9.7	70.2	115.6
2	11.1	77.6	123.5
4	12.6	85.7	129.3
6	14.3	89.9	137.6
8	15.2	92.6	139.8

جدول ۱۵- اثر وزن مولکولی محلول ۲٪ وزنی پلی(هگزیل متاکریلات) (H_1) بر گرانروی و شاخص گرانروی روغن SN-350. Table 15. Effect of molecular weight of poly(decyl methacrylate) solution (2 wt%), H_1 , at viscosity and viscosity index of SN-350 oil.

Sample	Viscosity (cSt)		Viscosity index
	100°C	40°C	
SN-350 Oil	9.7	70.2	115.6
H_1	12.6	85.7	129.3
H_4	15.2	94.4	138.6
H_5	18.2	105.5	143.2

گرانروی محلول‌های روغن پلی(دسیل متاکریلات) و پلی(اکتیل متاکریلات) به مقدار کلاف‌های آن‌ها در محلول بستگی دارد که با افزایش طول زنجیر آلکیلی گروه استری زیاد شده است. اثر وزن مولکولی پلیمرهای سنتز شده بر شاخص گرانروی وزن مولکولی نمونه‌های پلیمری سنتزی از مهم‌ترین عواملی است که بر شاخص گرانروی محلول‌های روغن پایه-پلیمر اثرگذار است. در **جدول ۱۵** اثر وزن مولکولی پلیمرهای سنتز شده (پلی‌هگزیل متاکریلات) روی شاخص گرانروی در روغن پایه SN-350 نشان داده شده است.

طبق نتایج جدول ۱۵، با افزایش وزن مولکولی پلی(هگزیل متاکریلات) گرانروی و شاخص گرانروی محلول‌های روغن-پلیمر افزایش می‌یابد. پلیمر در محلول‌های روغن پایه آرایش کلاف به خود می‌گیرد. مقدار گرانروی و شاخص گرانروی به اندازه کلاف پلیمر بستگی دارد. اندازه کلاف پلیمر، یا به عبارت دقیق‌تر حجم هیدرودینامیکی پلیمر متناسب با وزن مولکولی پلیمر یا ریشه دوم فاصله متوسط دو انتهای زنجیر پلیمر است [۳۳]. زمانی که وزن مولکولی پلیمر بیشتر شود، طول زنجیر پلیمر و فاصله دو انتهای زنجیر نیز بیشتر می‌شود. در نتیجه، اندازه کلاف یا حجم هیدرودینامیکی زنجیر پلیمر افزایش می‌یابد. هر قدر اندازه کلاف پلیمر بزرگ‌تر شود، برهم‌کنش زنجیرهای پلیمر با روغن بیشتر می‌شود. بنابراین، با بزرگ‌تر شدن اندازه کلاف پلی(هگزیل متاکریلات) گرانروی و شاخص گرانروی محلول روغن-پلیمر بیشتر شده است. از این رو، با به‌کارگیری پلیمرهای با وزن مولکولی بیشتر در مقادیر یکسان، قدرت غلیظ‌کنندگی بیشتری ایجاد شده و موجب افزایش گرانروی و شاخص گرانروی محلول‌های روغن-پلیمر می‌شود.

جدول ۱۴- گرانروی و شاخص گرانروی روغن SN-150 در غلظت‌های مختلف پلی(دسیل متاکریلات) (D_1).

Table 14. The viscosity and viscosity index of SN-150 oil at different concentration of poly(decyl methacrylate) (D_1).

Polymer (wt%)	Viscosity (cSt)		Viscosity index
	100°C	40°C	
0	5.9	37.7	97.6
2	8.8	57.2	123.4
4	10.5	69.1	127.7
6	12.9	85.2	132.1
8	14.6	92.7	136.8

پلی(دسیل متاکریلات) و پلی(اکتیل متاکریلات) زنجیر آلکیلی نسبتاً بلندی دارند. این زنجیرها در دمای محیط حالت کلاف را در روغن تشکیل می‌دهند. افزایش دما سبب می‌شود، زنجیرهای پلیمری از حالت کلاف به شکل راست‌زنجیر درآیند و حجم اشغال‌شده را در روغن افزایش دهند. این افزایش حجم باعث افزایش گرانروی محلول می‌شود تا کاهش گرانروی روغن پایه در اثر افزایش دما در نتیجه برهم‌کنش زنجیر پلیمری با روغن که فرایند برگشت‌پذیری است، جبران شود.

از سوی دیگر، افزایش غلظت هر دو پلیمر روی شاخص گرانروی اثر مستقیم داشته است. با افزایش غلظت پلیمر، حجم کل میسل‌های پلیمر یا به عبارت دیگر حجم هیدرودینامیکی پلیمر در محلول روغن افزایش می‌یابد. در نتیجه، با افزایش غلظت هر دو پلی(دسیل متاکریلات) و پلی(اکتیل متاکریلات) در محلول روغن دارای غلظت زیاد از یک پلیمر نسبت به محلول دارای غلظت کم از همان پلیمر از شاخص گرانروی بیشتری بهره‌مند می‌شود. همچنین، همان‌طور که در **جدول‌های ۱۱ تا ۱۴** کاملاً مشهود است، کارایی پلیمرهای سنتز شده به‌عنوان بهبوددهنده شاخص گرانروی با افزایش طول زنجیر آلکیلی افزایش می‌یابد. این بدین علت است که حل‌پذیری پلیمر به طول زنجیر گروه استری، ساختار و ترکیب شیمیایی آن بستگی دارد. چون ماهیت روغن آب‌گریز است، امتزاج‌پذیری یا به‌عبارت دیگر حل‌پذیری با افزایش گروه ناقطبی در ساختار بهبوددهنده‌های شاخص گرانروی افزایش می‌یابد. بنابراین زمانی که طول زنجیر آلکیلی افزایش می‌یابد، حل‌پذیری پلیمر در روغن پایه بهبود می‌یابد و در نهایت تعداد کلاف‌های پلیمری یا حجم هیدرودینامیکی پلیمرها در محلول‌ها به بیشترین مقدار می‌رسد. در نتیجه گرانروی و شاخص

نتیجه گیری

با افزایش مقدار آغازگر و دما وزن مولکولی پلیمرها کاهش یافته و با افزایش مقدار مونومر استری در پلیمرشدن وزن مولکولی افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش طول زنجیر آلکیلی گروه استری، پایداری گرمایی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. تعیین دمای انتقال شیشه به کمک DSC نشان داد، با افزایش طول زنجیر آلکیلی دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها کاهش پیدا می‌کند. همچنین نتایج نشان داد، افزایش وزن مولکولی و درصد پلی‌استرهای آکریلاتی در روغن پایه باعث افزایش شاخص گرانیوی روغن می‌شود.

در این پژوهش، چهار استر متاکریلاتی بلندزنجیر با به‌کارگیری سامانه آزنوتروپ هپتان با آب با بازده زیاد سنتز شدند. به‌کمک آزمون‌های طیف‌سنجی FTIR و $^1\text{H NMR}$ ساختار و خلوص استرهای سنتزی بررسی و تأیید شد. پلی‌آلکیل متاکریلات‌های مختلف بر پایه استرهای سنتزی به روش پلیمرشدن محلول در شرایط مختلف سنتز شدند. بررسی پارامترهای مختلف فرایند پلیمرشدن نشان داد،

مراجع

- Ghosh S. and Krishnamurti N., Use of Glycidyl Methacrylate Monomers for Developing Cross-linkable Pressure Sensitive Adhesives, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2125-2131, 2000.
- Albers J. and Nollenberger K., Poly(meth)acrylate-Based Coatings, *Int. J. Pharm.*, **457**, 461-469, 2013.
- Hs T. and Wr P., Pressure-sensitive Adhesives for Transdermal Drug Delivery Systems, *Pharm. Sci. Technol. Today*, **2**, 60-69, 1999.
- Sineokov A.P., Aronovich D.A., and Khamidulov Z.S., Reactive Adhesives on the Basis of (Meth) Acrylic Oligomers, *Polym. Sci.*, **5**, 264-279, 2012.
- Malshe V.C. and Chandalia S.B., Kinetics of the Liquid Phase Esterification of Acrylic Acid with Methanol and Ethanol, *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 1530-1531, 1977.
- Sert E., Buluklu A.D., and Atalay FS., Kinetic Study of Catalytic Esterification of Acrylic Acid with Butanol Catalyzed by Different Ion Exchange Resins, *Chem. Eng. Process.*, **73**, 23-28, 2013.
- Olivier D. and Fernand C., Kinetics of the Liquid Phase Esterification of Acrylic Acid with Butanol Catalysed by Cation Exchange Resin, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **58**, 351-355, 1993.
- Xin C., Zheng X., and Toshio O., Liquid Phase Esterification of Acrylic Acid with 1-Butanol Catalyzed by Solid Acid Catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **180**, 261-269, 1999.
- Altiokka R. and Odes E., Reaction Kinetics of the Catalytic Esterification of Acrylic Acid with Propylene Glycol, *Appl. Catal. A: Gen.*, **362**, 115-120, 2009.
- Sun H., Hua R., and Yin Y., $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: An Efficient, Cheap and Reusable Catalyst for the Esterification of Acrylic Acid and Other Carboxylic Acids with Equimolar Amounts of Alcohols, *Molecules*, **11**, 263-271, 2006.
- Trissa J., Suman S., and Halligudi S., Bronsted Acidic Ionic Liquids: A Green, Efficient and Reusable Catalyst System and Reaction Medium for Fischer Esterification, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **234**, 107-110, 2005.
- Srinivas K. and Mahender I., Silica Chloride: A Versatile Heterogeneous Catalyst for Esterification and Transesterification, *Synthesis*, **16**, 2479-2482, 2003.
- Junzo O., Transesterification, *Chem. Rev.*, **93**, 1449-1470, 1993.
- Liu Y., Lotero E., and Goodwin G., Effect of Water on Sulfuric Acid Catalyzed Esterification, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **245**, 132-140, 2006.
- Ghoshna J., Amit K., and Anandkumar J., Experimental and Kinetic Study of Esterification of Acrylic Acid with Ethanol Using Homogeneous Catalyst, *Int. J. Chem. React. Eng.*, **14**, 2, 2016.
- Hakim M., Verhoeven V., and McManus N., High-temperature Solution Polymerization of Butyl Acrylate/Methyl Methacrylate: Reactivity Ratio Estimation, *Appl. Polym. Sci.*, **77**, 602-609, 2000.
- Jean-Marc S. and Christian J., Method for Polymerisation of (Meth)Acrylic Acid in Solution, Polymer Solutions Obtained and Their Uses, *US Pat.*, 9150722B2, 2012.
- Chen J., Li T., and Han S., Impact on Diesel Fuel Crystallization of Alkyl Methacrylate-Maleic Anhydride-Methacrylamide Terpolymers Used as Cold-Flow Improvers, *Chem. Tech. Fuel. Oil.*, **53**, 436-443, 2017.
- Stöhr T., Eisenberg B., and Müller M., A New Generation of High Performance Viscosity Modifiers Based on Comb

- Polymers, *ASE. Int. J. Fules Lubr.*, **1**, 1511-1516, 2009.
20. Kazantsev A., Samodurova S., and Sivokhin A., Influence of Composition of Poly(meth)acrylate Thickeners on the Pour Point of Hydraulic Oils, *Petrol. Chem.*, **54**, 72-77, 2014.
 21. Ghosh P., Hoque M., and Karmakar G., Terpolymers Based on Sunflower Oil/Alkyl Acrylate/Styrene as Sustainable Lubricant Additive, *Polym. Bull.*, **74**, 2685-2700, 2017.
 22. Ghosh P., Das M., and Das T., Polyacrylates and Acrylate- α -Olefin Copolymers: Synthesis, Characterization, Viscosity Studies, and Performance Evaluation in Lube Oil, *Petrol. Sci. Technol.*, **32**, 804-812, 2014.
 23. Ante J., Marko R., and Zvonimir J., Optimization of Alkyl Methacrylate Terpolymer Properties as Lubricating Oil Rheology Modifier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 3321-3327, 2007.
 24. Kang J., Byung C., and Chang H., Synthesis of Methacrylate Copolymers and Their Effects as Pour Point Depressants for Lubricant Oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 2579-2586, 2011.
 25. William P. and Eugene S., Methacrylate Copolymer Pour Point Depressants, *US Pat.*, 20080108533 A1, 2006.
 26. Akira T., Akira Y., and Kazuo T., Viscosity Index Improver, Lubricant Oil Additive, and Lubricant Oil Composition, *CA 2830885A1*, 2011.
 27. Jao C., Methacrylate Copolymer Pours Point Depressants, *EP1086964*, 2006.
 28. Paboucek L., Lubricating Oil Viscosity Index Improver Composition, *US5217636A*, 1992.
 29. Stuart B. and Chin C., Viscosity Index Improvers for Lubricating Oil Compositions, *EP1493800A1*, 2003.
 30. Danford H. and Dale L., Polymeric Viscosity Index Improver and Oil Composition Comprising the Same, *US4788361*, 1988.
 31. ASTM D445, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), www.astm.org, 2016.
 32. ASTM D2270, Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40°C and 100°C, www.astm.org, 2016.
 33. Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, 71-143, 2006.