



HAL
open science

Synthèse, caractérisation et application aux huiles lubrifiantes d'additifs polymères phosphosoufrés améliorants de VI, antiusure et extrême pression

C. Keromest, J.-P. Durand, M. Born, P. Gateau, M. Tessier, E. Maréchal

► To cite this version:

C. Keromest, J.-P. Durand, M. Born, P. Gateau, M. Tessier, et al.. Synthèse, caractérisation et application aux huiles lubrifiantes d'additifs polymères phosphosoufrés améliorants de VI, antiusure et extrême pression. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1997, 52 (1), pp.35-44. 10.2516/ogst:1997003 . hal-02079069

HAL Id: hal-02079069

<https://ifp.hal.science/hal-02079069>

Submitted on 25 Mar 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution| 4.0 International License

SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET APPLICATION AUX HUILES LUBRIFIANTES D'ADDITIFS POLYMÈRES PHOSPHOSOUFRÉS AMÉLIORANTS DE VI, ANTIUSURE ET EXTRÊME PRESSION

**C. KEROMEST, J.-P. DURAND, M. BORN
et P. GATEAU**

Institut français du pétrole¹

M. TESSIER et E. MARÉCHAL

Laboratoire de synthèse macromoléculaire (URA 24)
Université Pierre et Marie Curie – Paris VI²

Des copolymères de méthacrylates d'alkyle (PMA) et un copolymère d'éthylène et de propylène (OCP), utilisables comme additifs améliorants d'indice de viscosité des huiles lubrifiantes, ont été préparés en leur incorporant des motifs fonctionnels antiusure et extrême pression (AU-EP), sous la forme d'esters dithiophosphoriques ; les performances mécaniques des produits ont été pré-évaluées au moyen d'une machine quatre billes.

PHOSPHOSULPHURIZED ANTIWEAR
AND EXTREME-PRESSURE VI POLYMER ADDITIVES,
SYNTHESIS, CHARACTERISATION
AND LUBRICANT APPLICATIONS

Polyalkylmethacrylates (PMA) and an ethylene/propylene copolymer (OCP), usable both as lubricant VI improver and antiwear extreme-pressure (AW-EP) additives, were prepared by introducing AW-EP functional moieties on PMA and OCP back-bones under the form of dialkyldithiophosphoric esters; mechanical performances of these polymers were pre-assessed by means of a four-ball machine.

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN
A LOS ACEITES LUBRICANTES DE ADITIVOS
POLÍMEROS FOSFOAZUFRADOS
MEJORADORES DE VI, ANTIDEGASTE
Y PRESIÓN EXTREMA

Se ha procedido a la preparación de diversos copolímeros de metacrilatos de alquilo (PMA) y un copolímero de etileno y de propileno (OCP), utilizables como aditivos destinados a mejorar el índice de viscosidad, con incorporación a éstos de agentes funcionales antidesgaste y presión extrema (AD-PE), en forma de ésteres ditioposfóricos. Las prestaciones y resultados mecánicos de los productos han sido objeto de una evaluación preliminar, por medio de una máquina de cuatro bolas.

(1) 1 et 4, avenue de Bois-Préau,
92852 Rueil-Malmaison Cedex - France

(2) 4, place Jussieu,
75252 Paris Cedex 05 - France

INTRODUCTION

Parmi les divers polymères susceptibles d'améliorer l'indice de viscosité des huiles lubrifiantes, additifs dits de « VI » tels que les poly(méth)acrylates d'alkyle, polydiènes hydrogénés, copolymères diènes/styrène hydrogénés, copolymères d'oléfines (en anglais *Olefin Copolymers* OCP), copolymères mixtes polyméthacrylates/OCP, les copolymères éthylène-propylène OCP sont de plus en plus utilisés du fait de l'excellent compromis coût/performances qu'ils apportent aux formulateurs de lubrifiants.

Comme pour les polyméthacrylates d'alkyle et les copolymères mixtes polyméthacrylates/OCP, les performances de ces OCP peuvent être améliorées en leur conférant par voie chimique des propriétés dont ils sont naturellement dépourvus et qui sont généralement apportées par adjonction d'additifs spécifiques.

Aussi, certains fabricants d'additifs pour lubrifiants proposent dans leurs catalogues, des OCP dotés de propriétés dispersantes résultant de l'incorporation dans leur structure chimique de motifs monomères polaires tels que la vinylpyrrolidone, la vinylpyridine ou le vinylimidazole, etc.

Nombreux sont les formulateurs utilisant de tels produits qui leur permettent, en les associant avec des quantités réduites d'additifs dispersants classiques, d'obtenir des lubrifiants possédant un pouvoir dispersant identique — voire supérieur — à celui obtenu par mélange physique de ces OCP non fonctionnalisés avec un additif dispersant classique, et ceci avec un coût de formulation réduit.

Les études publiées dans la littérature décrivant les moyens de conférer aux additifs de VI du type polyméthacrylate d'alkyle, d'autres propriétés telles des propriétés antiusure, extrême pression (AU-EP) et antioxydantes (AO) sont nombreuses ; on peut en effet apporter ces propriétés en effectuant la copolymérisation des méthacrylates d'alkyle avec des monomères vinyliques renfermant du soufre, comme la N-vinylthiopyrrolidone [1], avec des monomères soufrés dérivés de (méth)acrylates [2] et [3] ou des (méth)acrylamides [4] et [5], avec des monomères (méth)acryliques phosphorés ou thiophosphorés [6] à [13], avec des monomères vinyliques phosphoazotés [14], en modifiant avec des molécules soufrées ou phosphosoufrées des polyméthacrylates d'alkyle comportant des fonctions réactives telles qu'acide, anhydride, époxyde ou aziridine [15, 16, 17, 18, 19].

Le greffage sur OCP de motifs chimiques dotés de propriétés AU-EP (« fonctionnalisation ») semble par contre beaucoup plus difficile à réaliser si l'on s'en réfère aux rares informations généralement publiées sous la forme de brevets ; elles concernent surtout l'introduction de soufre dans des OCP greffés anhydride ou époxyde par réaction des amines soufrées [20] et [21], des dérivés aminoalkylthiadiazole, des aminoalkylsulfonylphénols [22] et [23], des sulfonamides aminosubstitués [24], ou en greffant de la phénothiazine par voie radicalaire [25], ou encore en traitant un OCP chloré par un dithiocarbamate alcalin [26].

Le but de cette communication est de montrer les avantages apportés par la « fonctionnalisation » AU-EP d'un OCP conventionnel, obtenue par incorporation de motifs dialkyldithiophosphoriques sans cendres, par rapport à la « fonctionnalisation » AU-EP d'additifs de VI de type polyméthacrylates d'alkyle (PMA) conventionnels au moyen des motifs dialkyldithiophosphoriques de structure chimique très voisine de celle des motifs utilisés pour la « fonctionnalisation » de l'OCP [27].

Les performances mécaniques des produits sont pré-évaluées, au moyen d'une machine quatre billes, en comparaison avec celles de mélanges physiques de ces mêmes additifs de VI non modifiés et d'un additif AU-EP classique de type dialkyldithiophosphate de zinc (ZnDTP).

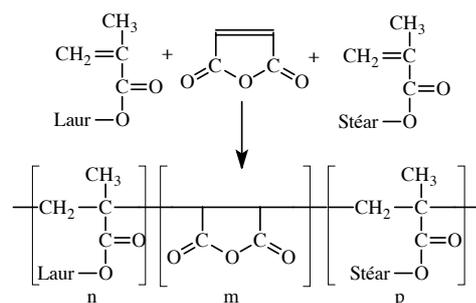
1 POLYMÈRES AU-EP ÉTUDIÉS

1.1 PMA AU-EP

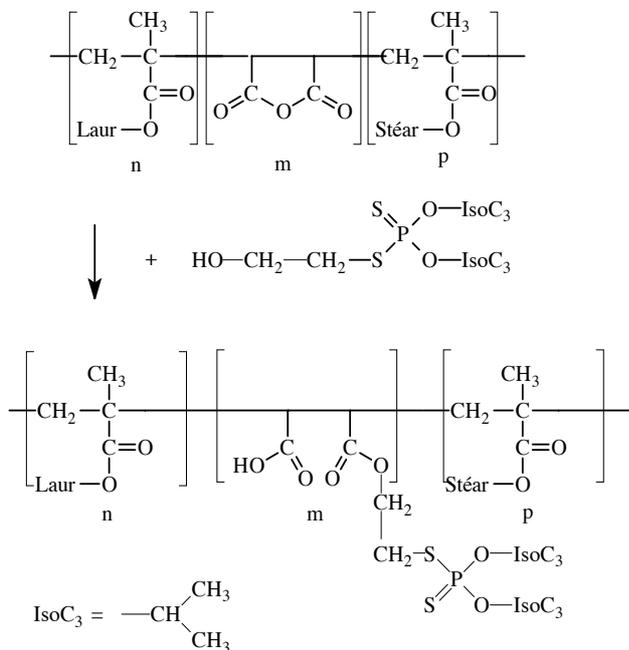
Les PMA AU-EP étudiés sont préparés selon deux voies de synthèse distinctes.

1.1.1 Première voie de synthèse

On procède à la copolymérisation d'un mélange de méthacrylates de lauryle et de stéaryle avec l'anhydride maléique :

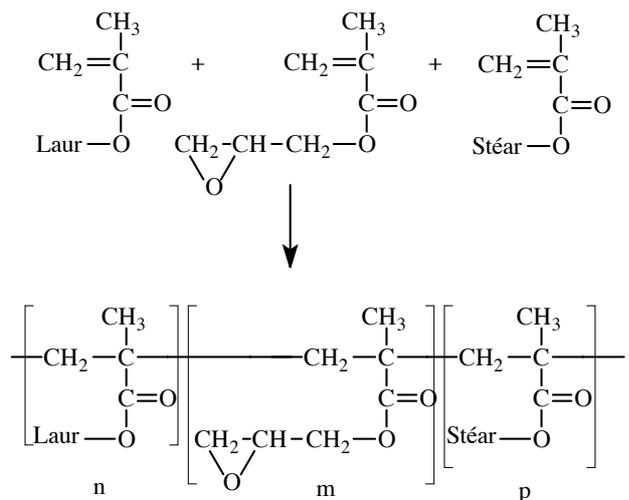


puis on estérifie les motifs anhydride par le diisopropyldithiophosphoryléthanol :

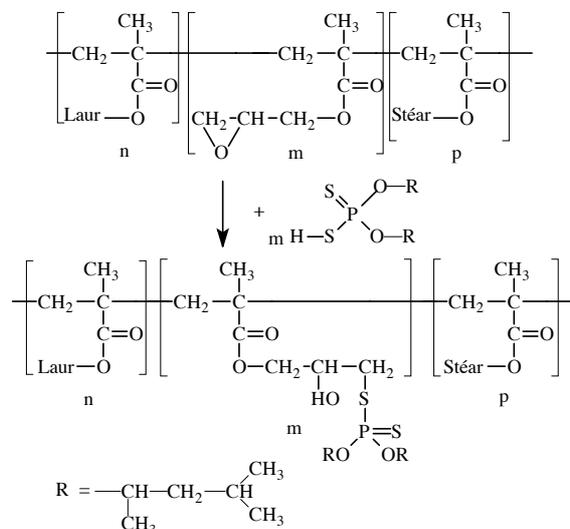


1.1.2 Seconde voie de synthèse

On procède à la copolymérisation d'un mélange de méthacrylates de lauryle, de stéaryle et de glycidyle :

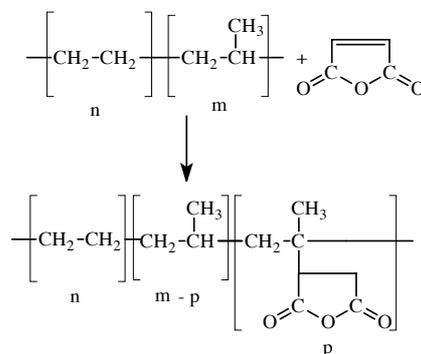


puis on effectue une β -hydroxyalkylation des motifs époxy du copolymère ainsi obtenu par l'acide bis(4-méthyl-2-pentyl)dithiophosphorique :

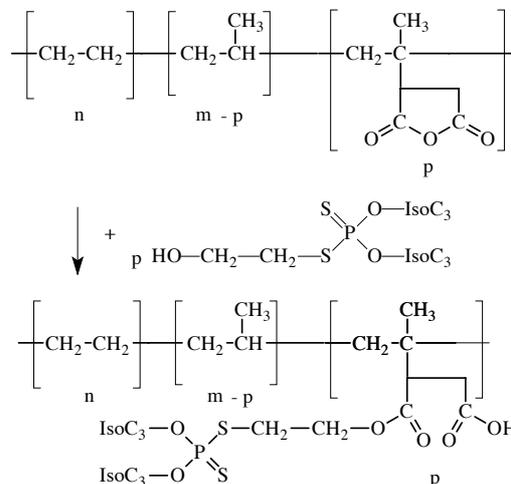


1.2 OCP AU-EP

La préparation de l'OCP AU-EP comporte une première étape, le greffage de l'anhydride maléique sur un copolymère d'éthylène et de propylène :



puis les unités anhydride des greffons sont estérifiées par le diisopropyldithiophosphoryléthanol :



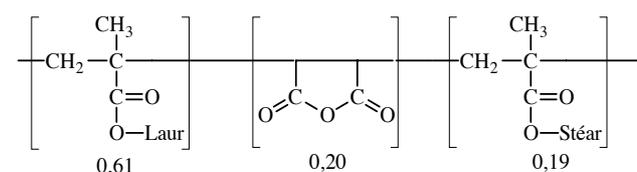
2 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

2.1 Synthèse des copolymères AU-EP

2.1.1 PMA AU-EP - première voie de synthèse

La copolymérisation est effectuée à partir d'un mélange de méthacrylate de lauryle (147 g : 0,578 mole) et de stéaryle (62,70 g : 0,185 mole) avec l'anhydride maléique (23,23 g : 0,237 mole) en présence d'un amorceur radicalaire (azobis-isobutyronitrile : 0,3 g : $1,84 \cdot 10^{-3}$ mole). Le mélange de méthacrylates d'alkyle est ajouté progressivement à l'anhydride maléique en solution dans le toluène (250 cm³). L'amorceur est ajouté dans le milieu réactionnel en deux fractions identiques, la première en début de réaction à 85 °C, la seconde après 4 heures de réaction, la température réactionnelle étant alors portée et maintenue à 95 °C pendant 2 heures. L'évolution du taux de conversion des monomères est suivie par chromatographie d'exclusion stérique (CES) ; il est de 95 % pour les méthacrylates d'alkyle et de 75 % pour l'anhydride maléique.

Le copolymère obtenu en solution est purifié par précipitation dans de l'acétone (4 l) pour éliminer l'excès d'anhydride maléique et le solvant ; il est ensuite filtré, rincé puis séché à 70 °C sous pression réduite, la teneur en motifs anhydride d'acide du copolymère étant déterminée par dosage potentiométrique avec de la morpholine (0,082 motif anhydride/100 g) ; le produit possède les caractéristiques analytiques suivantes :



- masse molaire moyenne en nombre (équivalent polystyrène) $\overline{M}_n = 91\ 200$
- masse molaire moyenne en masse $\overline{M}_p = 412\ 500$
- indice de distribution moléculaire $I = 4,5$

L'acide diisopropyldithiophosphorique est préparé d'une façon classique par réaction de P₄S₁₀ sur l'isopropanol à 60 °C pendant une heure ; l'acide brut est purifié par traitement à la soude diluée en le transformant en sel de sodium soluble dans l'eau ; les impuretés organiques sont éliminées par extractions successives à l'hexane et l'acide purifié est régénéré, sous atmosphère inerte, par acidification de la phase aqueuse avec une solution aqueuse à 37 % de l'acide chlorhydrique. La

pureté de l'acide diisopropyldithiophosphorique ainsi récupéré est d'environ 95 %.

Le diisopropyldithiophosphoryléthanol est préparé par addition nucléophile de l'acide diisopropyldithiophosphorique sur l'oxyde d'éthylène à une température inférieure à 40 °C.

La réaction d'estérification, qui nécessite un fort excès de diisopropyldithiophosphoryléthanol pour obtenir une estérification importante des motifs anhydride d'acide, est réalisée à partir de 100 g du copolymère méthacrylate de stéaryle et de lauryle/anhydride maléique sur lequel on fait réagir 0,58 mole de diisopropyldithiophosphoryléthanol à 115-120 °C pendant 10 heures en présence de 200 cm³ de toluène. Après réaction, le mélange refroidi est précipité dans 2 l d'acétone, filtré, lavé à l'acétone et séché à 70 °C sous pression réduite ; ses caractéristiques analytiques sont les suivantes :

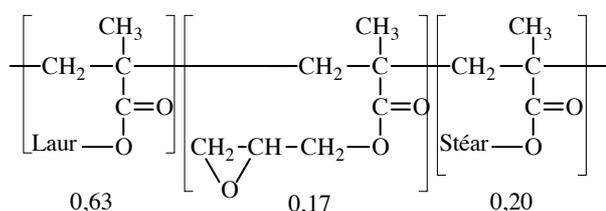
analyse élémentaire			
P (% masse)		S (% masse)	
théorie	trouvé	théorie	trouvé
2,1	1,1	4,3	2,4

ce qui correspond à un taux d'estérification des motifs anhydride de 54,3 %.

2.1.2 PMA AU-EP - seconde voie de synthèse

On procède à la copolymérisation d'un mélange de méthacrylate de lauryle (158,24 g : 0,622 mole), de stéaryle (68,12 g : 0,201 mole) et de méthacrylate de glycidyle (25,13 g : 0,177 mole) en solution dans 250 cm³ de toluène, en présence d'un amorceur radicalaire (azobis-isobutyronitrile : 0,3 g : $1,84 \cdot 10^{-3}$ mole). Le mélange de méthacrylates d'alkyle est chauffé à 85 °C ; l'amorceur est ajouté en deux fractions identiques ; la première en début de réaction à 85 °C, la seconde après 5 heures de réaction, la température réactionnelle étant alors portée à 95 °C et maintenue pendant 2 heures.

Le copolymère obtenu en solution est purifié par précipitation dans l'acétone (4 l) pour éliminer les monomères n'ayant pas réagi et le solvant ; il est ensuite filtré, rincé puis séché à 70 °C sous pression réduite ; ses caractéristiques physicochimiques sont les suivantes :



- masse molaire moyenne en nombre (équivalent polystyrène) $\overline{M}_n = 72\ 400$
- masse molaire moyenne en poids $\overline{M}_p = 255\ 200$
- indice de distribution moléculaire $I = 3,5$

Sa teneur en motifs glycidyle (0,07 motif/100 g) est déterminée en RMN ^{13}C .

On procède ensuite à la β -hydroxyalkylation des motifs époxy du copolymère au moyen de l'acide bis(4-méthyl-2-pentyl)dithiophosphorique purifié obtenu par réaction de P_4S_{10} sur le 4-méthyl-2-pentanol (15 % d'excès molaire) sous atmosphère inerte à 80 °C pendant 1 heure, puis à 100 °C pendant 1 heure supplémentaire. L'addition de l'acide dithiophosphorique purifié, utilisé en large excès (0,21 mole) sur le copolymère contenant des motifs époxy en solution dans le toluène (100 g de copolymère dans 100 cm³ de toluène), est effectuée en maintenant la température réactionnelle aux environs de 25 °C, puis en chauffant le milieu à 50 °C pendant 1 heure. On ajoute ensuite de l'anhydride acétique (0,3 mole) pour transformer les traces restantes de motifs époxy (maintien de la température à 50 °C pendant 2 heures supplémentaires) et prévenir ainsi les risques de réticulation du copolymère phosphosoufré obtenu. Après réaction le mélange refroidi est précipité dans 2 l de méthanol, il est filtré, lavé au méthanol et séché à 70 °C sous pression réduite ; ses caractéristiques analytiques sont les suivantes :

analyse élémentaire

P (% masse)		S (% masse)	
théorie	trouvé	théorie	trouvé
1,8	1,8	3,7	3,7

ce qui correspond à un taux de transformation des motifs glycidyle de 100 %.

2.1.3 OCP AU-EP

La matière première utilisée est un OCP d'origine commerciale de masse molaire moyenne trop élevée pour l'application visée (\overline{M}_p voisin de 250 000) ; il est donc préalablement cisailé mécaniquement dans un malaxeur pour ramener sa masse molaire à une valeur compatible avec l'application visée ; les caractéristiques physicochimiques du copolymère sont les suivantes.

Caractéristiques du polymère précisaillé :

- masse molaire moyenne en nombre (équivalent polystyrène) $\overline{M}_n = 47\ 200$

- masse molaire moyenne en masse $\overline{M}_p = 116\ 400$
- indice de distribution moléculaire $I = 2,5$
- % éthylène/% propylène (molaire) = 53,3/46,7

« Maléinisation » de l'OCP

La réaction de greffage de l'anhydride maléique sur l'OCP (« maléinisation ») est réalisée dans des conditions voisines de celles utilisées pour l'obtention de polypropylène maléinisé [28] ; elle est effectuée par chauffage du copolymère d'oléfines précédemment cisailé (204 g) en solution dans du xylène (840 cm³) en présence d'un amorceur radicalaire de type peroxyde (3,4 g) et d'anhydride maléique (0,95 mole) ; le temps de réaction est de 6 heures à la température de 140 °C.

Le copolymère greffé obtenu en solution est purifié par précipitation dans de l'acétone (4 l) pour éliminer l'excès d'anhydride maléique et le solvant ; il est ensuite filtré, rincé à l'acétone puis séché à 70 °C sous pression réduite ; le nombre de motifs anhydride contenu dans le copolymère, déterminé par dosage à la morpholine, est de 0,06 pour 100 g de copolymère.

Estérification de l'OCP « maléinisé » par le diisopropyldithiophosphoryléthanol

L'estérification de 100 g de copolymère greffé (soit 0,06 motif anhydride) est réalisée pendant 70 heures au reflux du toluène (300 cm³ ; T = 115 °C), en présence d'un fort excès de diisopropyldithiophosphoryléthanol (0,42 mole) — dont la synthèse a été indiquée précédemment — pour assurer l'estérification aussi complète que possible des motifs anhydride d'acide.

Après refroidissement le mélange est précipité dans l'acétone (1 volume de mélange réactionnel pour 5 volumes d'acétone) ; le polymère « fonctionnalisé » débarrassé de l'excès de diisopropyldithiophosphoryléthanol est récupéré, lavé à l'acétone puis séché à 70 °C sous pression réduite ; il répond aux caractéristiques analytiques suivantes :

analyse élémentaire

P (% masse)		S (% masse)	
théorie	trouvé	théorie	trouvé
1,6	1,2	3,3	2,6

ce qui correspond à un taux d'estérification d'environ 70 %.

Analyse RMN ^{31}P :

P dialkyldithiophosphate $\delta = 99$ ppm

2.2 Essais physicochimiques et mécaniques utilisés pour la préévaluation des copolymères AU-EP

Les performances AU-EP des polymères sont pré-évaluées au moyen d'une machine quatre billes dont les surfaces métalliques d'essais sont en contact hertzien ponctuel élastohydrodynamique rugueux (EHD), en glissement pur et sous charge très élevée.

Les essais extrême pression sont réalisés conformément à la norme ASTM D 2783-88 ; les caractéristiques de ce test sont les suivantes :

- billes = acier 100 C6, Ø = 12,7 mm
- vitesse de révolution de la bille supérieure = 1425-1480 rpm
- vitesse de glissement = 0,56-0,58 m/s
- température d'huile = 32,5 °C
- durée des essais = 10 secondes.

Les critères d'évaluation des performances retenus sont l'indice charge/usure (ICU) et la charge de soudure des billes (CdS).

Ils sont aussi réalisés conformément à la norme Peugeot/Renault D55 1136, dans laquelle la durée des essais est de 1 minute, en prenant comme critères d'évaluation la charge avant grippage (CaG) et la charge au point A (PA).

Les essais antiusure sont réalisés selon la norme NF E 48-617 dans laquelle la charge de 40 dN normalement appliquée pendant 1 heure à été complétée par 2 charges successives de 60 et 80 dN. Le critère d'évaluation des performances retenu est le diamètre moyen d'usure des billes inférieures (en mm) pour chacune des charges appliquées.

3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

3.1 Stabilité thermique d'un PMA AU-EP et de l'OCP AU-EP

La détermination de la stabilité thermique du PMA obtenu selon la seconde voie de synthèse et de l'OCP fonctionnalisés AU-EP à été réalisée en comparaison avec un ZnDTP provenant d'un alcool secondaire (4-méthyl-2-pentanol) dont les performances antiusure et extrême pression sur machine quatre billes se sont révélées parmi les plus élevées des ZnDTP [29].

La température de décomposition thermique des polymères à été déterminée par thermogravimétrie au moyen d'une thermobalance Mettler TG 50 dans les conditions opératoires suivantes :

- vitesse de chauffe : 5 °C/min
- température initiale : 30 °C
- température d'arrêt : 300 °C
- prise d'essai : 10 mg
- débit d'argon : 200 ml/min.

Les résultats rassemblés dans le tableau 1 montrent que la température de décomposition thermique des deux copolymères AU-EP préparés est supérieure à celle du ZnDTP de référence.

TABLEAU 1
Stabilité thermique des produits
Products thermal stability

Produits étudiés	Température du pic de décomposition (°C)
ZnDTP	185
PMA AU-EP (seconde voie)	206
OCP AU-EP	200

3.2 Préévaluation des performances mécaniques des PMA AU-EP et de l'OCP AU-EP sur machine quatre billes

Des essais mécaniques comparatifs sont réalisés avec des solutions d'huile minérale 175 *Neutral solvent*, contenant 200 ppm de phosphore et 400 ppm de soufre sous la forme des additifs à tester. Les viscosités des solutions sont ajustées par adjonction d'un additif de VI ne contenant ni soufre, ni phosphore, ni aucun autre élément réputé pour ses propriétés antiusure et/ou extrême pression, de façon à réaliser les essais mécaniques avec des solutions isovisqueuses (13 mm²/s à 100 °C, viscosité mesurée avec un viscosimètre capillaire Houillon).

Au vu des résultats rassemblés dans le tableau 2, on peut conclure que les performances antiusure de l'OCP AU-EP, évaluées selon la norme NF E 48-617, et ses performances extrême pression, évaluées selon la norme Peugeot-SA/Renault, sont sensiblement plus élevées que celles du ZnDTP, mais que ses performances extrême pression, évaluées selon la norme ASTM D 2783-88, sont identiques à celles du ZnDTP. On peut aussi conclure que les performances mécaniques des PMA AU-EP préparés sont nettement inférieures à celles de l'OCP AU-EP et du ZnDTP de référence [30].

TABLEAU 2

Préévaluation des propriétés AU-EP des produits sur une machine quatre billes
Product AW-EP properties preassessment on a 4-ball machine

Produits étudiés	quatre billes usure			quatre billes extrême pression				
	Norme NF E 48.617 Ø moyen d'usure (mm) sous la charge de (dN)			Essai Peugeot-SA/Renault D55 1136		Norme ASTM D 2783		
	40	60	80	CaG (dN)	PA (dN)	CaG (dN)	CdS (dN)	ICU
Huile seule	0,93	1,99	2,30	50	–	40	126	17,6
ZnDTP	0,76	1,85	2,18	70	80	100	220	44,0
OCP AU-EP	0,47	0,56	0,78	110	120	100	220	43,5
PMA AU-EP 1 ^{ère} voie	0,51	0,80	0,92	–	–	80	230	36,5
PMA AU-EP 2 ^e voie	0,51	1,79	1,97	–	–	63	210	30,2

3.3 Adsorption d'un PMA AU-EP et de l'OCP AU-EP sur une surface métallique

Des échantillons métalliques, sous forme de pastilles de fonte polies, sont immergés pendant 4 heures à 100 °C dans une huile minérale 175 *Neutral solvent* contenant 200 ppm de phosphore et 400 ppm de soufre sous la forme des additifs étudiés ; ils sont ensuite rincés à l'hexane puis analysés par spectroscopie de photo électron (sigle *ESCA* en anglais).

Les concentrations atomiques des éléments détectés sur les surfaces métalliques sont rassemblées dans le tableau 3 ; on peut observer que les concentrations atomiques en phosphore des surfaces suivent l'ordre d'efficacité AU-EP des additifs enregistré sur la machine quatre billes, à savoir que les performances antiusure en particulier sont d'autant plus élevées que la concentration en phosphore de la surface est grande. Il semble aussi que, dans les conditions d'adsorption appliquées, la réactivité du groupement -P(S)-S- soit différente d'un produit à un autre, avec formation de sulfure métallique

TABLEAU 3

Concentration des éléments sur les surfaces métalliques

Element concentrations on metallic surfaces

Additif	P (%)	S (%) (Sulfure)	S (%) (Sulfate)	Zn (%)	Fe (%)	C (%)	O (%)
PMA AU-EP 2 ^e voie	1,9	0	4,0	–	4,6	37,6	50,0
ZnDTP	2,5	0	3,6	11,9	10,1	47,9	47,1
OCP AU-EP	4,6	0,4	0,8	–	4,1	50,4	38,1

en surface uniquement avec l'OCP AU-EP. En outre, la concentration atomique plus élevée de la surface métallique en oxygène dans le cas des PMA AU-EP indiquerait une adsorption privilégiée des groupements ester de ces PMA.

3.4 Corrosivité de l'OCP AU-EP vis-à-vis du cuivre

Les essais de corrosion sont réalisés selon la norme NF M 07-015 (ou ASTM D 130) entre l'OCP estérifié et le ZnDTP, en immergeant des lames de cuivre, pendant 3 heures aux températures de 120 et 150 °C, dans des solutions d'huile minérale 175 *Neutral solvent* contenant 200 ppm de phosphore et 400 ppm de soufre sous la forme des additifs à tester ; les résultats indiqués dans le tableau 4 sont exprimés par rapport à une échelle graduée de 1 à 4, chaque nombre étant suivi d'une lettre précisant la nuance de la corrosion de la lame, dans un ordre de corrosivité croissante.

TABLEAU 4

Corrosivité des produits

Product corrosivity

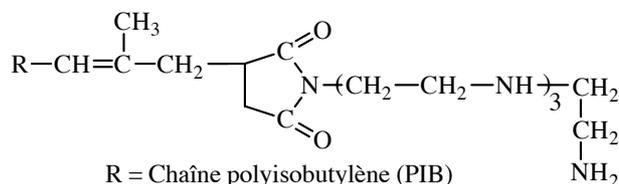
Produits étudiés	Cotation	
	120 °C	150 °C
ZnDTP	2 A	4 A
OCP estérifié	1 B	2 C

On constate que l'OCP estérifié est sensiblement moins corrosif vis-à-vis du cuivre que le ZnDTP, en particulier à 150 °C.

3.5 Interactions entre l'OCP AU-EP et les additifs dispersants azotés

Dans le domaine des huiles pour moteurs d'automobiles, on connaît l'existence d'un antagonisme important — qui dépend de leurs proportions relatives — entre les additifs dispersants azotés de type [polyisobutylène- ω -yl] succinimide et les additifs antiusure de type ZnDTP. Cet antagonisme se traduit par une dégradation notable des propriétés antiusure des ZnDTP ; aussi est-il important de vérifier le comportement de l'OCP AU-EP vis-à-vis de ces additifs dispersants.

L'OCP AU-EP est dissous à raison de 2 % en masse dans une huile minérale dans laquelle est rajouté 5 % en masse d'un additif dispersant représentatif d'un des dispersants commerciaux utilisables dans la formulation des huiles pour moteurs d'automobiles, à savoir un [polyisobutylène- ω -yl] monosuccinimide contenant théoriquement une fonction amine primaire et trois fonctions amines secondaires (produit contenant 50 % d'additif dispersant pur et 50 % d'huile minérale de dilution) ; bien qu'en réalité préparé à partir d'un mélange complexe dénommé tétraéthylène pentamine, ce produit est généralement représenté par la formule chimique simplifiée suivante :

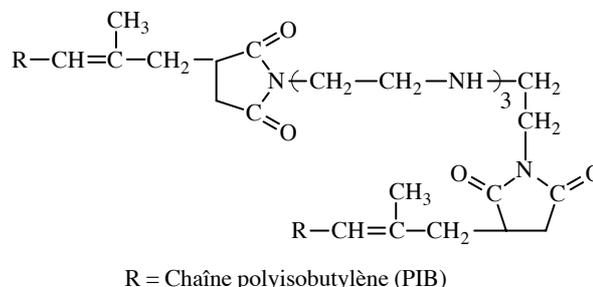


Les proportions relatives entre les deux produits étudiés sont représentatives de celles qui sont couramment utilisées dans la formulation des huiles lubrifiantes pour moteurs à essence.

Le mélange est agité à la température ambiante pendant 12 heures puis il est analysé par RMN ^{31}P ; on constate qu'environ la moitié du phosphore initialement présent dans l'OCP sous la forme dialkyldithiophosphate ($\delta = 99$ ppm) a été transformé en un nouveau composé phosphoré possédant un déplacement chimique de 54 ppm, cette transformation traduit une interaction forte entre ces deux types d'additifs.

L'expérimentation est reprise dans les conditions opératoires indiquées précédemment, en mettant en œuvre l'OCP (2 %) et un [polyisobutylène- ω -yl]bissuccinimide (5 % : produit commercial contenant 50 % d'additif dispersant pur et 50 % d'huile minérale de dilution) ne contenant théoriquement aucune fonction

amine primaire mais uniquement trois fonctions amines secondaires ; ce produit commercial est préparé à partir de tétraéthylène pentamine, il est généralement représenté par la formule chimique simplifiée suivante :

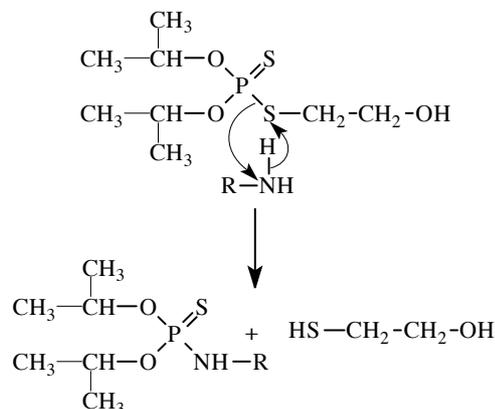


Dans ces conditions la RMN ^{31}P montre qu'il ne se produit aucune réaction entre les deux additifs.

La réaction observée avec le monosuccinimide est modélisée en faisant réagir l'alcool thiophosphoré (utilisé dans la synthèse de l'OCP AU-EP) avec une amine primaire (*n*-propylamine) dans du toluène dans des proportions stœchiométriques ; on observe une réaction rapide accompagnée d'une forte exothermicité ; l'analyse par RMN ^{31}P des produits de réaction conduit aux observations suivantes :

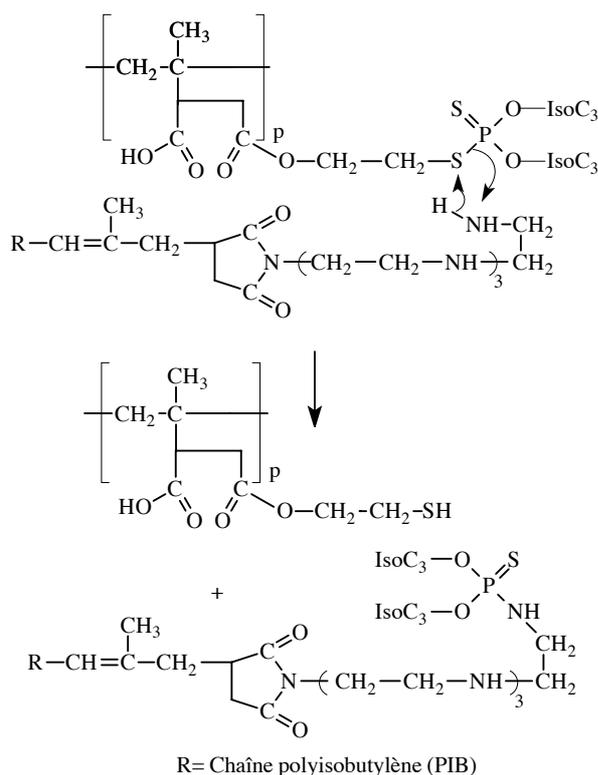
- analyse RMN ^{31}P avant réaction
 - P dialkyldithiophosphate $\delta = 91$ ppm
- analyse RMN ^{31}P après réaction
 - P dialkyldithiophosphate $\delta = 91$ ppm (traces)
 - P inconnu $\delta = 55$ ppm.

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique de la solution avant et après réaction montre la disparition totale de l'amine primaire utilisée et l'apparition d'un produit léger caractérisé comme étant du mono-thioéthylèneglycol : HS-CH₂-CH₂-OH. La réaction chimique intervenant entre ces deux réactifs serait donc la suivante :



L'expérimentation est reprise en utilisant une amine secondaire (di-butylamine) dans les mêmes conditions opératoires ; les analyses par RMN ^{31}P et par chromatographie d'exclusion montrent que la réaction est beaucoup moins rapide et que seule une faible partie de l'alcool thiophosphoré à été transformée.

La réaction chimique intervenant entre l'OCP AU-EP et le monosuccinimide serait donc la suivante :



L'OCP AU-EP semble par contre insensible à la présence d'un additif dispersant du type bisuccinimide ne comportant que des fonctions amines secondaires.

CONCLUSION

La préparation d'additifs améliorant d'indice de viscosité dotés de propriétés antiusure et extrême pression (AU-EP) a été réalisée à partir de deux types d'additifs de VI dans lesquels des entités réputées pour leurs propriétés AU-EP ont été introduites ; le premier type est représenté :

- soit par des polyméthacrylates d'alkyle rendus antiusure et extrême pression (PMA AU-EP) par copolymérisation de monomères méthacryliques classiques avec l'anhydride maléique, puis par

- soit par des PMA AU-EP obtenus par copolymérisation de monomères méthacryliques classiques avec du méthacrylate de glycidyle puis par β -hydroxy-alkylation des motifs époxy au moyen d'un acide dialkyldithiophosphorique.

Le second type d'additif de VI AU-EP est représenté par un copolymère d'éthylène et de propylène (OCP) rendu AU-EP par greffage chimique de motifs anhydride ultérieurement estérifiés par le diisopropylthio-phosphoryléthanol.

La préévaluation des performances mécaniques de ces produits a été effectuée — à partir de solutions d'huile lubrifiantes contenant la même concentration en soufre et en phosphore sous la forme des additifs préparés — au moyen d'une machine quatre billes dans différentes conditions expérimentales, et en comparaison avec un additif AU-EP commercial très actif et de type dialkyldithiophosphate de zinc.

Les résultats obtenus mettent en évidence des comportements AU-EP très différents selon la nature du substrat polymère thiophosphoré étudié ; en effet, si l'on constate que l'introduction de soufre et de phosphore confère systématiquement des propriétés AU-EP aux deux types de polymères de VI étudiés, on constate aussi que l'intensité de ces propriétés AU-EP est très différente d'une famille de polymère à une autre ; ainsi l'OCP thiophosphoré exhibe des propriétés AU-EP plus élevées que celles des PMA thiophosphorés. Cet OCP fonctionnalisé présente par ailleurs des propriétés EP au moins identiques à celles d'un des additifs métalliques antiusure les plus actifs (ZnDTP), et des propriétés AU qui leur sont supérieures.

Cette différence d'efficacité entre PMA et OCP AU-EP peut être interprétée au vu des résultats d'analyse par ESCA obtenus dans les essais d'adsorption de ces additifs sur des éprouvettes métalliques. On observe en effet que la concentration atomique en phosphore des surfaces suit l'ordre d'efficacité AU-EP des additifs sur la machine quatre billes ; elle est plus importante dans le cas de l'OCP AU-EP que dans les cas des PMA AU-EP. Il semble aussi que, dans les conditions d'adsorption appliquées, la réactivité du groupement $-\text{P}(\text{S})-\text{S}-$ soit différente d'un produit à un autre, avec formation de sulfure métallique en surface (film antiusure par excellence) uniquement avec l'OCP AU-EP. En outre, la concentration atomique plus élevée de la surface métallique en oxygène dans

le cas des PMA AU-EP indiquerait une adsorption privilégiée des groupements ester de ces PMA.

On peut donc très certainement attribuer ces écarts de performances mécaniques sur la machine quatre billes, aux différentes compositions de surfaces métalliques observées d'une famille d'additif à l'autre, et interpréter le phénomène en termes de compétition de polarité sur les surfaces métalliques entre les groupements esters carboxyliques des polyalkylméthacrylates qui gêneraient l'adsorption des groupements esters thiophosphoriques voisins, alors qu'aucune compétition de cette nature ne peut avoir lieu dans le cas de l'OCP AU-EP, d'où une concentration locale plus élevée en phosphore (élément antiusure réputé) et des performances mécaniques plus élevées.

Il a également été démontré qu'un OCP AU-EP contenant des motifs dialkyldithiophosphoriques, pouvait conduire à des réactions parasites avec les additifs dispersants azotés de la famille des [polyisobutylène- ω -yl]monosuccinimides avec, pour résultante très probable, une dégradation importante des performances AU-EP de l'OCP (il en serait très certainement de même avec les PMA AU-EP thiophosphorés étudiés). Mais il a également été montré que cette réaction ne se produisait pas avec les additifs dispersants azotés de la famille des [polyisobutylène- ω -yl]bisuccinimides. L'utilisation de ce type d'OCP AU-EP pour la formulation d'huiles lubrifiantes pourrait donc être envisagée sous réserve d'un choix judicieux du ou des additifs dispersants à mettre en œuvre.

RÉFÉRENCES

- 1 Coleman L.E. (1972), Lubrizol, *Brevet américain* n° 3 666 730.
- 2 Brandi G. *et al.* (1985), Agip, *Brevet européen* n° 0 164 807.
- 3 Hart W.P. et D.L. Mays (1986), Texaco, *Brevet américain* n° 4 606 834.
- 4 Benfaremo N. et W. Falls (1991), Texaco, *Brevet américain* n° 5 013 468.
- 5 Benfaremo N. et W. Falls (1991), Texaco, *Brevet américain* n° 5 013 470.
- 6 Flowers D.L. et L.E. Lorensen (1964), Shell, *Brevet américain* n° 3 151 078.
- 7 Kirby P. (1965), Shell, *Brevet américain* n° 3 166 505.
- 8 Kirby P. (1965), Shell, *Brevet américain* n° 3 208 942.
- 9 Kirby P. (1965), Shell, *Brevet américain* n° 3 208 943.
- 10 Spooncer W.W. (1964), Shell, *Brevet américain* n° 3 160 593.
- 11 Bauer N. (1966), Rohm & Haas, *Brevet américain* n° 3 281 500.
- 12 Bauer N. (1966), Rohm & Haas, *Brevet américain* n° 3 342 734.
- 13 Germano L., P. Azorin, M. Lhopital et N. Truong-Dinh (1987), Elf, *Brevet français* n° 2 620 452.
- 14 Slims H.J., N. Bauer et A.F. Preuss (1966), Rohm & Haas, *Brevet américain* n° 3 268 450.
- 15 Hart W.P. et C.S. Liu (1987), Texaco, *Brevet américain* n° 4 668 412.
- 16 Liu C.S., W.P. Hart et M. Kapuscinski (1988), Texaco, *Brevet américain* n° 4 790 948.
- 17 Engel L.J. et J.B. Gardiner (1978), Exxon, *Brevet américain* n° 4 089 794.
- 18 Pellegrini J.P. et H.L. Thayer (1979), Gulf, *Brevet américain* n° 4 148 981.
- 19 Pellegrini J.P. et H.L. Thayer (1979), Gulf, *Brevet américain* n° 4 136 042.
- 20 Lui C.S., M.M. Kapuscinski, L. Brandy et R.E. Jones (1988), Texaco, *Brevet européen* n° 0 284 234.
- 21 Nalesnik T.E. (1989), Texaco, *Brevet européen* n° 0 338 672.
- 22 Munmaya K. et D. Rubin (1993), Texaco, *Brevet américain* n° 5 200 102.
- 23 Munmaya K. et D. Rubin (1993), Texaco, *Brevet américain* n° 5 264 139.
- 24 Kapuscinski M.M., B.J. Kaufman et R.T. Biggs (1994), Texaco, *Brevet américain* n° 5 356 999.
- 25 Kapuscinski M.M., L.D Grina, R.E. Jones et R.L.D. Sung (1986), Texaco, *Brevet européen* n° 0 199 453.
- 26 Davis B.T. et J.C. Chen (1985), Ethyl Corporation, *Brevet américain* n° 4 502 972.
- 27 Keromest C. (1992), *Thèse*, université Paris VI.
- 28 Minoura Y., U.S. Mizunuma et M. Oba (1969), The reaction of polypropylene with maleic anhydride. *J. Appl. Pol. Sci.*, 13, p. 1625-1640.
- 29 Born M., J.C. Hipeaux, P. Marchand et G. Parc (1990), Relationship between chemical structure and effectiveness of some metallic dialkyl and diaryldithiophosphates in different lubricated mechanisms. *Revue de l'Institut français du pétrole*, 45, 6, novembre-décembre 1990, p. 759-773.
- 30 Durand P., C. Keromest et M. Born (1994), Institut français du pétrole, *Brevet américain* n° 5 366 649.

Manuscrit définitif reçu en août 1996