

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

Additivi polimerici per oli lubrificanti

Relatore: Prof. Edmondo Maria Benetti

Laureando: Matteo Savio

2000342

Anno Accademico 2022-2023

Indice

1. Introduzione	1
2. Oli lubrificanti	1
2.1 Le poli- α -olefine (PAO)	1
3. I principali additivi polimerici e le loro funzioni nei lubrificanti	3
3.1 Additivi antiossidanti	4
3.2 Agenti antischiuma	4
3.3 Inibitori di corrosione	5
3.4 Pour-point Depressant	5
3.5 Viscosity index Improvers	6
3.6 Detergenti	7
3.7 Disperdenti	7
3.8 Agenti antiusura	7
3.9 Additivi per alte pressioni	7
4. I polimeri dal punto di vista chimico e la loro sintesi	8
4.1 Dialchiliditiofosfati di zinco	8
4.2 Polieteri	10
4.3 Poliacrilati	11
5. Bibliografia	14

1. Introduzione

Il ruolo fondamentale che svolgono i lubrificanti è quello di ridurre l'attrito tra delle superfici in movimento, diminuendo di fatto l'usura e aumentando il tempo di vita del macchinario. Al giorno d'oggi, il mondo dell'industria è strettamente vincolato al tema della sostenibilità e gli obiettivi più comuni riguardano sempre il risparmio di energia, quello di risorse e le emissioni legate alla produzione. Il mondo dei lubrificanti è in continua crescita dal momento in cui offre soluzioni ad alcune problematiche ambientali, riducendo l'energia sprecata a causa dell'attrito per esempio.

Le applicazioni sono migliaia, senza considerare ovviamente i motori a combustione interna, compressori, turbine e sistemi idraulici, ed è stato stimato che esistono circa 10000 lubrificanti differenti per soddisfare oltre il 90% della richiesta mondiale.

2. Oli lubrificanti

Sono costituiti mediamente per il 95% da idrocarburi distillati dal greggio, mentre la restante parte è composta da additivi che vengono aggiunti per modificare o implementare le proprietà reologiche del lubrificante base; esistono però varie formulazioni, esse infatti possono andare dal 99% di idrocarburi per oli usati in compressori, fino a 70% per grassi e lubrificanti per trasmissioni.

L'*American Petroleum Institute* (API) ha classificato gli oli di base secondo le proprietà chimiche che essi presentano; prima dell'introduzione degli oli VHVI (*Very High Viscosity Index*) esistevano quattro gruppi, estesi poi a cinque per poter riunire i nuovi prodotti dell'industria petrolchimica ^[1].

Il bisogno di oli tecnologicamente sempre più avanzati per il mondo dell'autotrazione, ma soprattutto l'adeguamento alle norme ambientali sempre più stringenti per quello che riguarda i consumi e le emissioni, negli ultimi decenni dunque, hanno spinto la ricerca a concentrarsi sullo sviluppo degli oli di base sintetici.

2.1 Le poli- α -olefine (PAO)

L'uso come base di poli- α -olefine si è rivelato molto vantaggioso: è stato scoperto che presentano elevati range di temperature d'esercizio, eccellenti proprietà di riduzione di attrito e quindi usura, buona stabilità ossidativa, ma soprattutto presentano bassi valori di *pour-point* e alto indice di viscosità ^[2].

Questa categoria comprende gli idrocarburi saturi a basso peso molecolare che vengono ottenuti dall'oligomerizzazione catalitica (C₆-C₂₀) di 1-alcheni ^[3].

Per questo motivo il numero di isomeri che si possono formare è molto grande, il che presenta due problemi significativi: si deve trovare quale isomero, tra i tanti, presenti le proprietà migliori, e successivamente ideare una via sintetica che si focalizzi sull'ottenimento di quella data specie con

alte rese. I recenti progressi nelle tecniche chimiche possono risolvere il secondo problema, ma la risposta al primo è ancora al centro di dibattiti ^{[4][5][6]}.

Le ricerche sperimentali hanno evidenziato i fattori più importanti per determinare le proprietà delle poli- α -olefine: i principali sono il peso molecolare e l'architettura molecolare. Una caratteristica che è stata trovata empiricamente correlare bene con le proprietà del lubrificante è il cosiddetto "rapporto di diramazione", che è definito come

$$B = \frac{w_{CH_3}}{1-w_{CH_3}} \quad (1)$$

dove w_{CH_3} è la frazione in peso delle unità metile. L'indice di viscosità (VI) di norma aumenta al diminuire del rapporto di ramificazione ^[6], ma la ragione di questo comportamento non è stata ancora ben chiarita. Gli alcani lineari hanno i rapporti di ramificazione più bassi possibili e tendono ad avere un VI elevato, tuttavia, sono lubrificanti scadenti perché presentano *pour-point* elevati ^[7].

È necessario, comunque, un certo grado di ramificazione per abbassare i punti di scorrimento, ma se questa diviene eccessiva aumenterà il rapporto di ramificazione che porterà ad un VI inferiore. Al di là dei concetti appena visti, la maggior parte delle altre relazioni struttura-proprietà per le PAO, si basano sull'empirismo e sull'intuizione. Sarebbe chiaramente vantaggioso avere una comprensione dettagliata di come il numero, la lunghezza e la posizione relativa dei rami sulla molecola, influiranno sulle proprietà prestazionali di essa come lubrificante, ma esaminare sperimentalmente questa relazione, è difficile, non solo in termini di tempo e denaro, ma anche perché sintetizzare e purificare campioni monodispersi è una grande sfida.

Per far fronte alle difficoltà, che si manifesterebbero procedendo con un approccio sperimentale, sono state utilizzate delle tecniche di dinamica molecolare che in precedenza avevano presentato ottimi risultati per quanto riguarda lo studio delle proprietà reologiche degli alcani. Kioupis L. I. et al ^[2] si sono serviti delle tecniche di dinamica molecolare di equilibrio e non equilibrio (EMD e NEMD, rispettivamente) per indagare sulle correlazioni tra proprietà del *base oil* e la sua struttura. Sono stati studiati tre isomeri C_{18} in diverse configurazioni steriche: il primo (S) è un alcano simile ad una stella; il secondo (HB) è altamente ramificato; mentre l'ultimo è un octadecano completamente lineare (L).

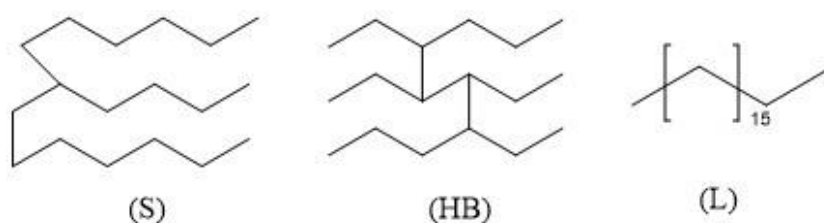


Figura 1

Si è concluso che l'isomero altamente ramificato (HB) presenta la viscosità maggiore dei tre ad ogni velocità di taglio.

La molecola a stella (S), sebbene abbia una viscosità newtoniana minore rispetto alla catena lineare (L), inverte l'andamento del comportamento quando la velocità di taglio aumenta significativamente. Questo risultato è in accordo con i risultati sperimentali.

La ragione di questo comportamento è attribuibile al fatto che, ad alte velocità di taglio, le molecole lineari riescono ad allinearsi con il flusso più efficacemente, mentre gli isomeri a stella hanno più difficoltà nel farlo; è proprio per questo motivo che sono preferibili per la produzione di oli lubrificanti.

Per quanto riguarda invece le variazioni di viscosità con la temperatura, l'isomero altamente ramificato presenta una grande diminuzione passando da 40 a 100°C, mentre il n-octadecano è quello che presenta caratteristiche migliori. L'isomero S risulta avere proprietà intermedie che, sommate a quelle della viscosità cinematica, indicano che la molecola dovrebbe avere le migliori proprietà lubrificanti complessive: sperimentalmente i lubrificanti sintetici contengono una grande frazione di molecole di poli- α -olefine ramificate a forma di stella [6].

3. I principali additivi polimerici e le loro funzioni nei lubrificanti

Generalmente gli oli di base, che essi siano minerali o sintetici, non possiedono tutte le proprietà di cui il mondo dell'industria necessita; si fa quindi uso di additivi per soddisfare la richiesta.

Questi ultimi sono sostanze chimiche, di origine sintetica, che conferiscono all'olio di base le caratteristiche richieste per l'uso che si deve fare.

Gli additivi polimerici hanno principalmente tre funzioni:

- migliorare le proprietà dell'olio di base (antiossidanti, agenti antischiuma, inibitori di corrosione)
- diminuire l'effetto delle proprietà indesiderate dell'olio di base (pour-point depressant, viscosity index (VI) improvers)
- conferire nuove proprietà tecnologicamente più vantaggiose (detergenti, disperdenti, agenti antiusura, additivi per alte pressioni)

Le quantità utilizzate variano molto, soprattutto col tipo di additivo che si deve aggiungere, passando dai pochi ppm per gli agenti antischiuma, fino al 20% in peso.

È bene ricordare che non sempre gli additivi in un lubrificante interagiscono tra di loro migliorando le proprietà vicendevolmente; può accadere che interferiscono gli uni con gli altri come nel caso degli agenti anticorrosione che, con la loro azione superficiale, competono con altri additivi polari come antiusura ed agenti per pressioni estreme. [8]

3.1 Additivi antiossidanti

I vari fluidi che costituiscono la base degli oli sono soggetti all'ossidazione da parte dell'ossigeno O_2 che forma acidi, responsabili della corrosione dei metalli, e fanghi che si depositano sulle superfici ed aumentano la viscosità dell'olio.

Il processo chimico dell'ossidazione è favorito con l'aumento della temperatura; è perciò un problema notevole considerando il sistema in cui si trova il lubrificante.

Tipicamente gli oli usati assumono una colorazione più scura e un caratteristico odore di bruciato.

Questo tipo di additivi si trova comunemente nei vari lubrificanti; sono composti organici come ammine aromatiche, fenoli solforati. Vengono detti sacrificali perché si ossidano rispetto al *base oil*, ed è necessario adoperarsi per un cambio del lubrificante quando si sono esauriti. [8]

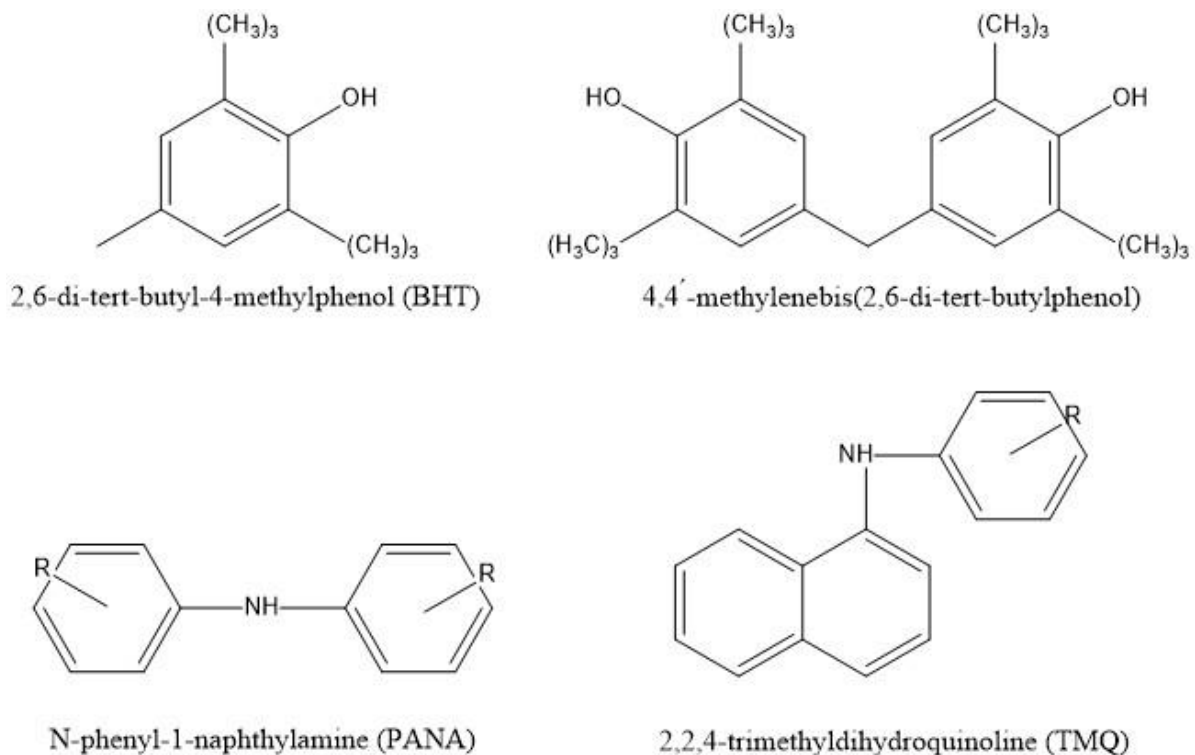


Figura 2

3.2 Agenti antischiuma

La caratteristica principale di questi additivi è la loro tensione superficiale bassa, responsabile del ruolo che giocano nella miscela lubrificante. Queste sostanze indeboliscono la parete delle bolle che si vengono a creare, facilitando lo scoppio. Presentano inoltre un effetto secondario: diminuendo l'area superficiale, viene ridotto anche il contatto con l'aria e quindi la corrosione. Sono

prevalentemente polimeri silicici, insolubili in olio, che vengono finemente dispersi nel *base oil*. [8]

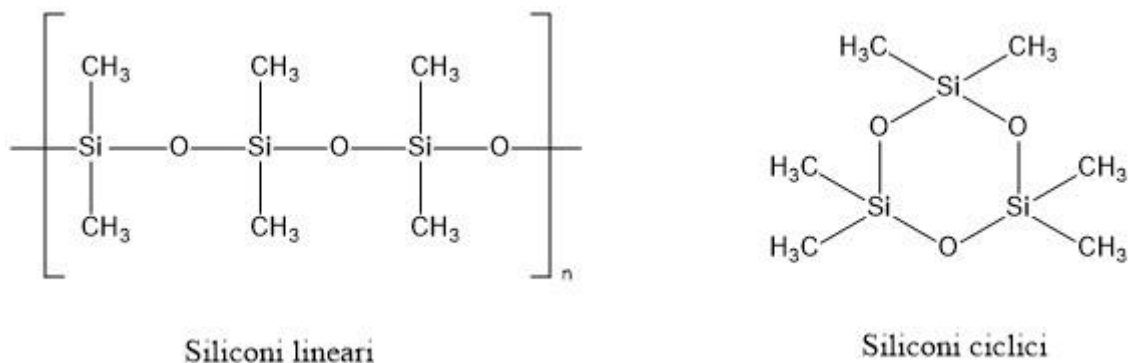


Figura 3

3.3 Inibitori di corrosione

Questi additivi proteggono dalla corrosione e dalla formazione della ruggine neutralizzando gli acidi che si formano dall'ossidazione dei composti organici a causa dell'ossigeno; formano una barriera protettiva che isola l'olio lubrificante e le superfici metalliche dall'umidità. Esistono additivi specifici per vari metalli, perciò non è raro trovare oli lubrificanti con più additivi di questo tipo al loro interno. Vengono utilizzati spesso fenolati metallici, ditiofosfati di zinco, acidi grassi e ammine.

3.4 Pour-point Depressant

Il punto di scorrimento rappresenta la temperatura minima alla quale un lubrificante continua a fluire quando viene raffreddato; al di sotto di esso non scorre più liberamente.

Lavorando all'interno del motore è importante che il lubrificante compia la sua funzione in un range di temperature che va da quando è freddo, a quando lavora a pieno regime ad alta temperatura.

Si deve tenere presente che nell'olio sono disciolte delle cere che possono separarsi cristallizzando quando la temperatura scende al di sotto di una soglia limite, diminuendo la scorrevolezza del lubrificante. È possibile abbassare il punto di scorrimento decerando maggiormente l'olio in fase di raffinazione; questo processo però diminuisce anche la stabilità chimica del lubrificante ed aumenta la tendenza alla formazione di depositi carboniosi.

Per abbassare il punto di scorrimento si utilizzano due tipi di additivi:

- i polimeri alchilaromatici che adsorbono sui cristalli di cera impedendo loro di crescere e aderire gli uni agli altri;
- i polimetacrilati che co-cristallizzano con le cere per impedire la crescita.

Questi polimeri non annullano definitivamente la cristallizzazione delle cere, ma piuttosto ne abbassano la temperatura così da avere punti di scorrimento minori.^[9]

3.5 Viscosity index Improvers

L'indice di viscosità valuta la variazione della viscosità in funzione della temperatura; è calcolato prendendo in considerazione un olio di riferimento e misurando la viscosità cinematica a 40° C e 100°C:

$$VI = \frac{L*U}{L*H} * 100 \quad (2)$$

Più il valore di *VI* è alto e più l'olio lubrificante considerato offre buone proprietà di stabilità in termini di variazione della viscosità.

Gli additivi che vengono aggiunti sono polimeri ad alto peso molecolare in grado di impedire all'olio di diradarsi alle alte temperature: essi sono anche responsabili del miglioramento del flusso, con conseguente riduzione dell'usura, dispersione del calore e riduzione del consumo di carburante.

A causa delle elevate dimensioni presentano anche caratteristiche negative: sono soggetti a frammentazione delle catene in segmenti più corti a causa delle forze di taglio esercitate dai componenti della macchina. Queste rotture determinano una riduzione del *VI*. Principalmente si utilizzano copolimeri di metacrilati, olefine e stireni alchilati.

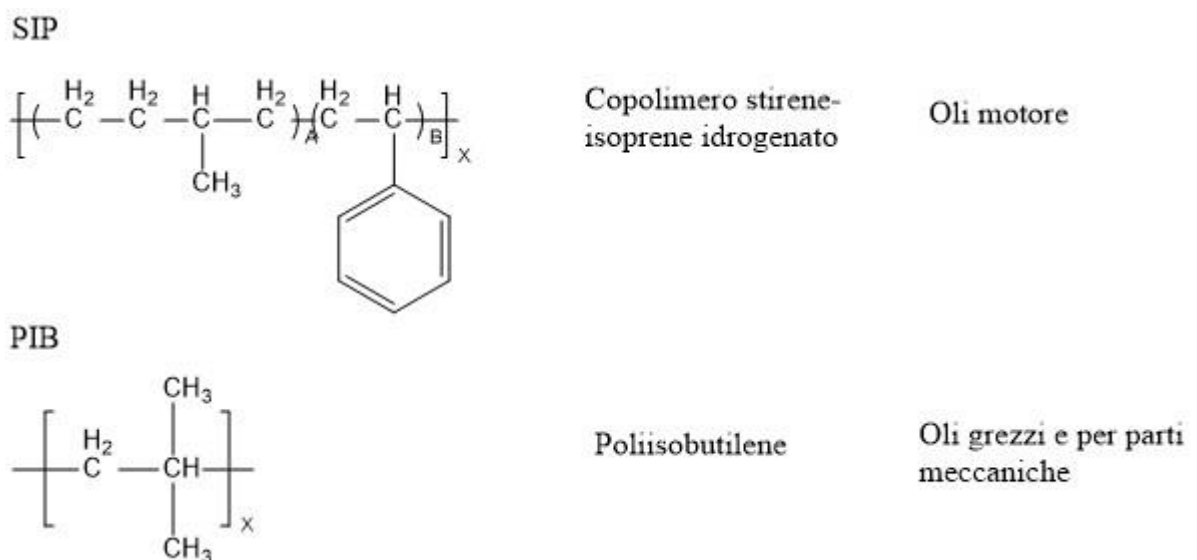


Figura 4

3.6 Detergenti

Questa categoria di additivi svolge principalmente due azioni: aiuta a mantenere i componenti metallici liberi dai depositi carboniosi e neutralizza l'ambiente acido formato a causa dell'ossidazione ed è per questa ragione che gli additivi sono di natura alcalina. Si utilizzano composti basici del calcio e del magnesio, che hanno surclassato i composti del bario. Questi ultimi formano depositi di cenere quando l'olio è usato ad alte temperature.

Con le legislazioni sull'inquinamento sempre più stringenti, i produttori specificano la composizione degli oli a basso contenuto di ceneri per quelle apparecchiature che lavorano ad alti regimi ed alte temperature.^[8]

3.7 Disperdenti

Lavorano accoppiati con gli additivi detergenti: anch'essi aiutano a pulire e mantenere i motori privi di depositi. La loro funzione è quella di mantenere in sospensione le particelle finemente disperse nell'olio, così da non provocare danni e facilitare la rimozione degli inquinanti con un semplice cambio dell'olio. Vengono utilizzati principalmente alchiltiofosfonati polimerici e alchilsuccinimidi.^[8]

3.8 Agenti antiusura

Sono generalmente utilizzati per proteggere le parti in movimento metalliche dall'usura durante le condizioni ad alto stress, quando il lubrificante fatica a compiere la sua funzione. Con le alte temperature questi additivi formano un film che riduce al minimo l'usura delle superfici, conferendo inoltre protezione dagli acidi che andrebbero a corrodere il metallo. Sono composti organici della chimica del fosforo, principalmente dialchiltiofosfato di zinco (ZDDP), detti surface active per le loro proprietà di reagire con le superfici del metallo per proteggerlo.

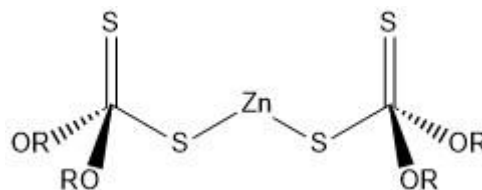


Figura 5

3.9 Additivi per alte pressioni

Operano in maniera analoga degli agenti antiusura, ma in maniera molto più aggressiva reagendo con le superfici e creando un film sacrificale che impedisca la saldatura dei pezzi metallici a causa delle alte pressioni e alte temperature. Fanno anch'essi parte della classe di composti di zolfo e

fosforo, ma essendo corrosivi nei confronti delle leghe in cui è presente il rame, non sono utilizzabili nelle attrezzature in cui si utilizzano bronzo e ottone.

Di seguito saranno trattati i principali additivi polimerici dal punto di vista chimico e sintetico.

4. I polimeri dal punto di vista chimico e la loro sintesi

4.1 Dialchiliditiofosfati di zinco

Per un'apparecchiatura che lavora, è indispensabile che l'usura venga ridotta al minimo: è possibile così facendo diminuire i costi di manutenzione e soprattutto evitare la sostituzione del macchinario. È stato studiato che a far parte degli additivi antiusura si trovano i ZDDPs, ovvero i dialchiliditiofosfati di zinco. Essi fanno parte di una famiglia di composti di coordinazione che è stata sviluppata all'inizio degli anni '40 dalla Lubrizol.^[10]

Lo zinco è coordinato dagli anioni del sale dialchiliditiofosforico che formano una molecola neutra con il metallo. Complessi con catene alchiliche lunghe sono solubili in oli minerali e sintetici, fungendo così da additivi.

In $Zn[S_2P(OR)_2]_2$, lo zinco ha geometria tetraedrica; mentre il gruppo R può essere un alchile ramificato o lineare di lunghezza compresa tra 1 e 14 atomi di carbonio.

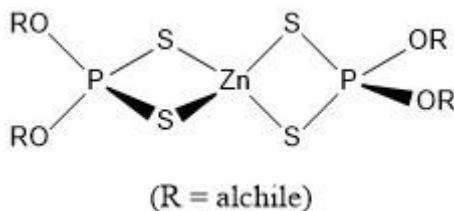


Figura 6

Lo scopo di queste molecole è quello di formare un tribofilm: una pellicola sulla superficie solida che deriva dalla reazione chimica tra i componenti del lubrificante e le superfici sottoposte a sfregamento.

L'interazione tra ZDDP e metallo è strettamente collegata con la natura dell'additivo in soluzione: la forma neutra e quella acida coesistono con i rispettivi dimeri ^[11], mentre tre molecole basiche si combinano con l'ossido di zinco per dare origine ad un tetramero ^[12]; esiste anche una forma polimerica.

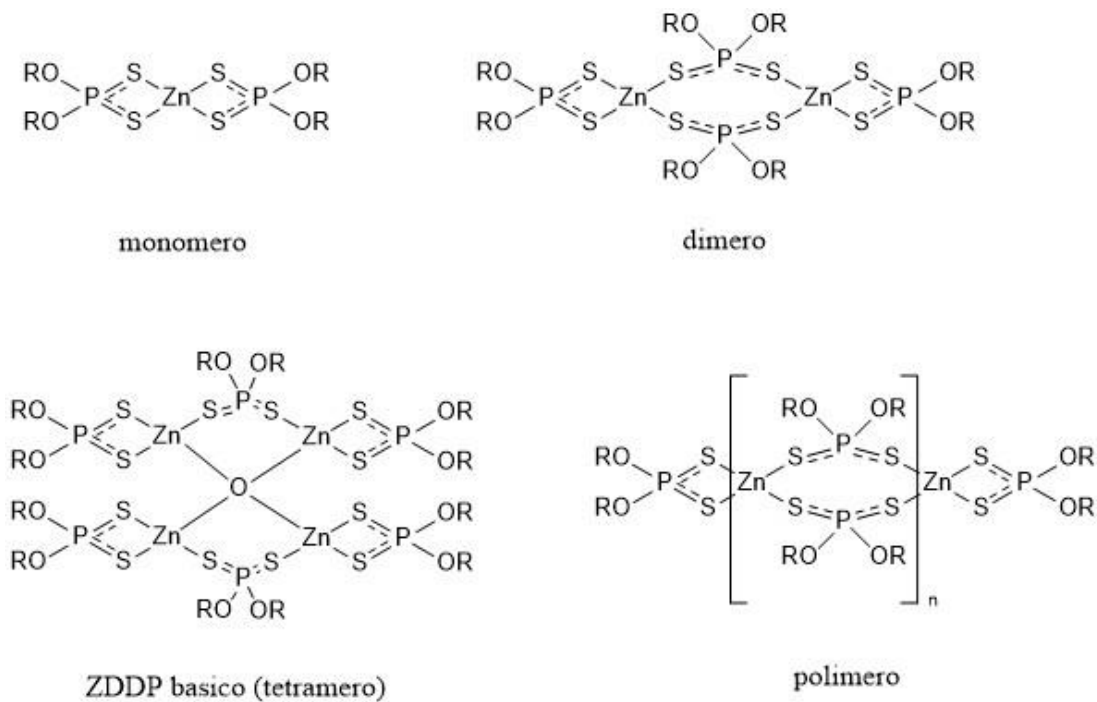


Figura 7

Sono stati effettuati esperimenti di microscopia a forza atomica (AFM) affinché fosse possibile evidenziare la crescita esponenziale dei tribofilm sia con la pressione che con la temperatura; secondo un modello di velocità di reazione promosso dallo stesso stress. Questa tecnica analitica fa parte delle microscopie a scansione di sonda (SPM), con risoluzione dell'ordine dei nanometri. Sfrutta materiali piezoelettrici in grado di muovere una sonda meccanica in modo preciso e accurato su comando elettronico.

Un AFM produce immagini utilizzando un piccolo cantilever: ad una estremità si trova una punta affilata che entra in contatto con la superficie, piegando il cantilever e modificando la luce laser riflessa nel fotodiodo. Per ripristinare il segnale di risposta si regola l'altezza della punta, ottenendo quindi la misura di superficie.

È dimostrato che la velocità di formazione del film è proporzionale alle forze di taglio che si generano durante l'uso del macchinario.

È stato scoperto però, che questi additivi producono emissioni di anidridi di zolfo e fosforo che danneggiano i convertitori catalitici nei tubi di scarico delle automobili, causando danni non trascurabili all'ambiente.

Vennero originariamente preparati per reazione tra pentasolfuro di fosforo (P_4S_{10}) e alcoli secondari per conferire all'acido dialchiliditiofosforico le proprietà desiderate. Lo step successivo consiste nella neutralizzazione dell'ambiente di reazione usando ossido di zinco (II) (ZnO) così da ottenere il prodotto finito.^[13]

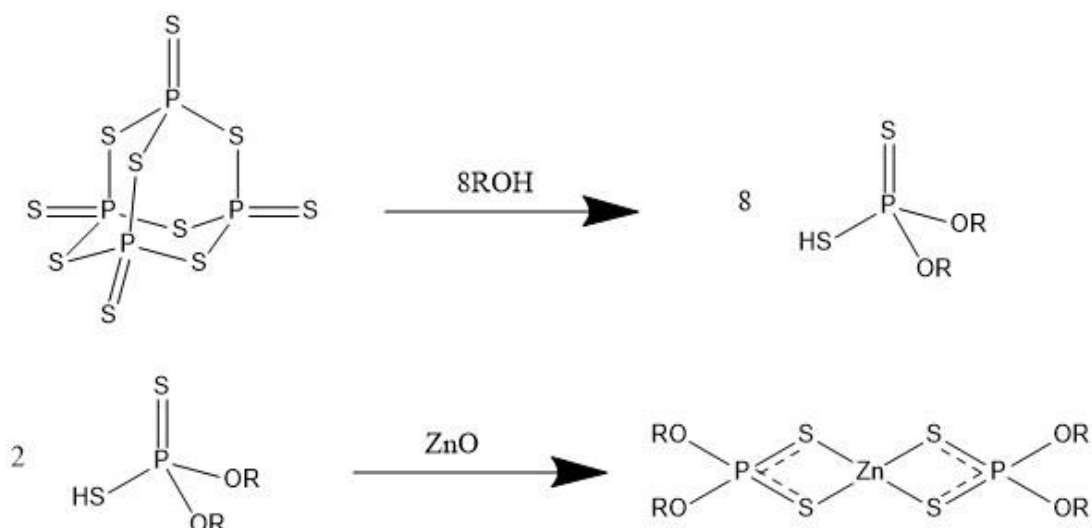


Figura 8

La varietà di alcoli utilizzati nella sintesi conferisce agli additivi numerose proprietà che li distinguono gli uni dagli altri, ad esempio la fondamentale solubilità in olio, ma anche viscosità e reattività chimica. È possibile, inoltre, ottenere dialchiliditiofosfati di zinco acidi, neutri o basici variando, durante il processo di sintesi, delle proporzioni stechiometriche di ossido di zinco.

4.2 Polieteri

I polialchilenglicoli (PAG) sono ampiamente utilizzati nelle formulazioni di oli per compressori, ingranaggi, fluidi idraulici perfino agenti tempranti. Sono polimeri sintetici molto attraenti dal punto di vista chimico grazie alle eccellenti proprietà di lubrificazione, bassi pour point e alti indici di valori di VI.^[14]

Sin dagli anni '50 la maggior parte dei lubrificanti erano preparati con copolimeri di ossido di etilene (EO) e ossido di propilene (PO), ottenendo il poli(etilenglicole) (PEG) ed il poli(propilenglicole) (PPG). Ancora oggi questi additivi offrono numerosi benefici tecnologici, ma bisogna riconoscere che la solubilità negli oli idrocarburici è scarsa.^[15]

È per questo motivo che la ricerca si è concentrata sull'ossido di butilene, economico per la facilità con cui si trova su scala industriale e con una buona miscibilità dovuta al rapporto carbonio/ossigeno nella molecola. Si prevede che omopolimeri di BO e copolimeri BO-PO rispecchino le caratteristiche richieste per la formulazione di additivi, avendo buoni valori di indice di viscosità ed un eccellente controllo dell'attrito.

La maggior parte dei PAG viene sintetizzata a partire dagli ossidi alchilenici, con un iniziatore che può essere mono o polivalente ed un catalizzatore basico come l'idrossido di sodio o di potassio. Come iniziatori si utilizzano alcoli aventi idrogeni labili, che facilitano l'alcossilazione.

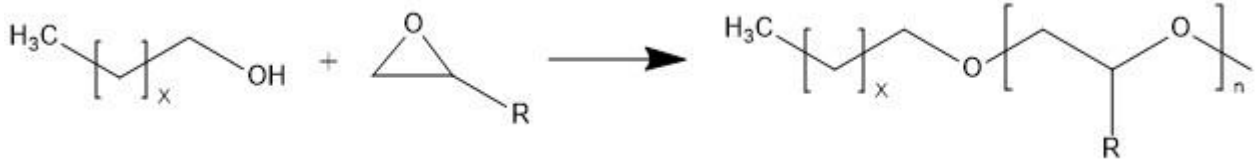


Figura 9

La viscosità è influenzata dal peso molecolare del polimero sintetizzato; quest'ultimo può essere regolato entro certi limiti in fase di sintesi: a seconda dell'iniziatore utilizzato e al rapporto stechiometrico di ossidi, si possono raggiungere viscosità comprese tra 10 e 20000 mm²/s e punti di scorrimento fino a -60°C.

4.3 Poliacrilati

In questa famiglia fanno parte tutti quei polimeri sintetici aventi formula

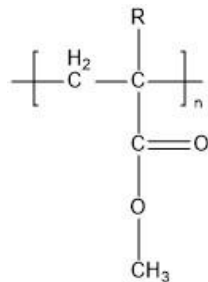


Figura 10

e derivanti dall'estere metilico dell'acido acrilico, con R che può essere un atomo di idrogeno o una catena alifatica.

Furono usati per la prima volta come additivi nel 1949 quando fu introdotto il primo olio motore per veicoli a combustione interna che andasse bene durante tutto l'anno. ^[16]

A causa dell'elevato costo, però, già negli anni '60 vennero sostituiti dal poliisobutilene; venne utilizzato principalmente come addensante per l'olio di base poiché non presentava sufficienti miglioramenti all'indice di viscosità.

I copolimeri olefinici (OCP) assunsero importanza proprio grazie al loro basso costo di produzione, ma soprattutto alle soddisfacenti prestazioni che offrivano. Il difetto più importante, che si poteva attribuire loro, era l'elevata sensibilità alle forze di taglio, che in condizioni stressanti potevano rompere le catene di polimero e privare l'olio di base delle proprietà conferite da essi.

L'uso del polimetilmetacrilato (PMMA) ha dato un'importante svolta alla produzione di lubrificanti: la sua aggiunta all'olio di base, infatti, vanta numerosi miglioramenti delle proprietà che, sommate al fatto che si riesce a produrlo in grandi quantità e con bassi costi, rende il polimero

attraente agli occhi di tutte le industrie del settore. Si ottiene dalla polimerizzazione radicalica libera in sospensione o soluzione, utilizzando il metilmetacrilato come monomero e degli iniziatori radicalici. Tipicamente sono perossidi o composti dello zolfo che dissociano creando dei radicali liberi, previo riscaldamento (termoiniziatori) o irraggiamento (fotoiniziatori), i quali reagiscono con una molecola di monomero. Il prodotto di questa prima fase di reazione, chiamata iniziazione, è un ulteriore radicale che reagirà a sua volta con altro metilmetacrilato, formando quello che spesso viene chiamato macro-radicale. La propagazione continua fino a che due catene non si accoppiano formando un legame covalente, o per disproporzione, disattivandosi reciprocamente. [17]

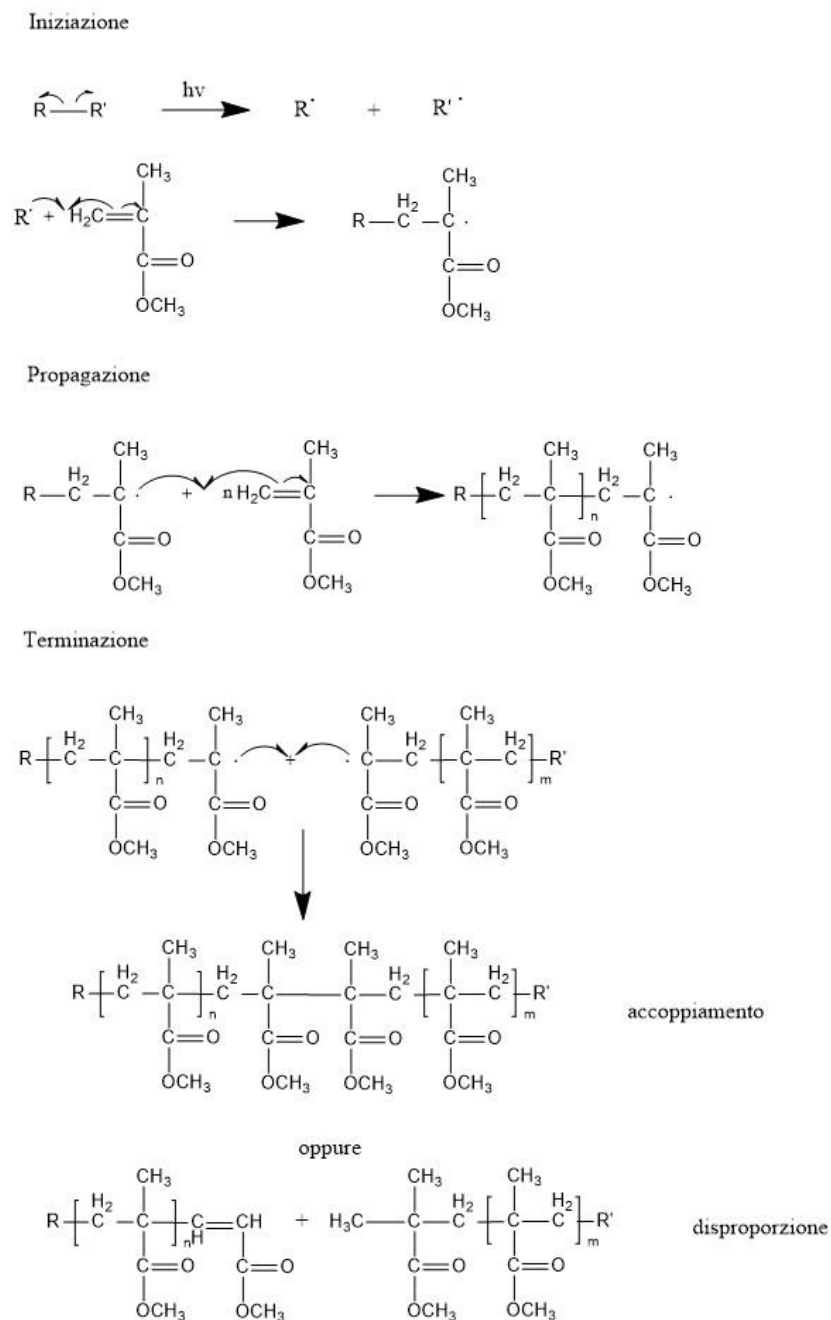


Figura 11

Ai giorni nostri la varietà di poliacrilati che vengono utilizzati è vastissima, basti pensare che è possibile anche combinare blocchi di polimeri diversi per ottenerne uno con le migliori proprietà di entrambi.

Sta di fatto che, in generale, questo mondo dei lubrificanti è sempre più vincolato alle decisioni che vengono prese per tutelare il nostro pianeta, sia per quanto riguarda le materie prime, sia per quelle che sono le conseguenze dell'utilizzo di queste sostanze. Non c'è da stupirsi, quindi, che le industrie siano già proiettate nel futuro, impiegando tempo e risorse nello studio di possibili alternative sempre più green; soprattutto con la massiccia introduzione dell'elettrico nel mondo dell'autotrazione, cosa che rimescola nuovamente le carte in gioco.

5. Bibliografia

1. Mang T.; “Lubricants and their Market”, *Lubricants and Lubrication*, Mang, T.; Dresel, W.; Wiley-VCH, 2017
2. Kioupis L. I., Maginn *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 49, 10781–10790
3. Henze H. R.; Blair, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1931, 53, 3077
4. Brennan J. A. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1980, 19, 2
5. Shubkin R. L.; Baylerian, M. S.; Maler, A. R. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1980, 19, 15
6. Wu M. M. “High Viscosity Index Synthetic Lubricant Compositions.” U.S. Patent 4,827, 064, May 2, 1989
7. Denis J. J. “*Synth. Lubr.*” 1984, 1, 201
8. Braun J.; “Additives”, *Lubricants and Lubrication*, Mang, T.; Dresel, W.; Wiley-VCH, 2017
9. Nijjaawan N., Nijjaawan R.; “Lubricants”, *Modern Approach to Maintenance in Spinning*, Nijjaawan N., Nijjaawan R.; Woodhead Publishing India, 2010
10. Asseff P.A., “Lubricants suitable for internal-combustion engines.” U.S. Patent 2261047. Assigned Lubrizol, Inc.
11. Harrison P.G., Kikabhai T. “Proton and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance study of zinc(II) O,O'-dialkyl dithiophosphates in solution.” *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions.* 1987:807–814
12. Armstrong D.R., Ferrari ES, Roberts KJ, Adams, D. “An investigation into the molecular stability of zinc di-alkyl-di-thiophosphates(ZDDPs) in relation to their use as anti-wear and anti-corrosion additives in lubricating oils.” *Wear* 1997; 208:138–146
13. Fruehler H.C., “Antioxidant for lubricating oils.” U.S. Patent 2364284. Assigned Union Oil
14. Greaves MR, Zaugg-Hoozemans, E.; Khelidj, N.; van Voorst, R.; Meertens, R. “Proprietà prestazionali dei glicoli polialchilenici sintetici solubili in olio.” *Lubr. Sci.* 2012, 24, 251 – 262
15. Greaves MR, Khemchandani GV. “Novel polyalkylene glycol based hydraulic fluids.” *Iron & Steel Technology.* 2010: 66–71.
16. Horne, W. V. “Polymethacrylates as viscosity index improvers and pour point depressants” *Ind. Eng. Chem.* 1949, 41, 952– 959
17. Nasser R. M., “Acrylic Polymers as Additives for Engine Oil: A Historical Perspective”, *Crude Oil - New Technologies and Recent Approaches.* IntechOpen, Jun. 28, 2022

