

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA
BOUMERDES

FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE



Département : Génie des Procédés et Pharmaceutiques

Mémoire de Magister
Spécialité : Pétrochimie

THEME

**SYNTHÈSE D'ADDITIFS A BASE DE
COMPLEXES BORATES POUR LES
HUILES MOTEURS**

Présenté par : Madame **BENSAADI ZOHRA**

Soutenu publiquement le : 14 Avril 2007

Devant le jury composé de :

Mr. B. HAMADA.	Professeur, Université de Boumerdes,	Président
Mr. K. HAMOUDI.	Professeur, Université de Boumerdes,	Examineur
Mr. A. BENEDDRA.	Maître de Conférence, Université de Mostaganem,	Examineur
Mr. H. MIMOUN.	Maître de Conférence, Université de Boumerdes,	Examineur
Mr. A. GHERBI.	Maître de Conférence, Université de Boumerdes,	Examineur
Mr. O. KADDOUR.	Maître de Conférence, Université de Boumerdes,	Rapporteur

BOUMERDES 2007

Résumé

Les complexes boratés à base d'ester et d'amine, utilisables comme aditifs polyfonctionnels pour les huiles lubrifiantes, ont été préparés par alkénylation de l'oligomère et de l'anhydride alkénylmaléique, ont leur incorporant des polyalcools par esterification et des amines par amidation . Les performances de ces produits participent à l'amélioration de plusieurs propriétés en même temps ; la viscosité, la lubrification ainsi que la stabilité thermique à l'oxydation.

Abstract

The borated complexes with ester and amine bases used as polyfonctionnel additives for for lubricating oils ,have been prepared by alkénylation of the oligomer and the maleic alkényl anhydride, by incorporating to them polyalcohols by esterification and amines by amidation. The performance of the products participates simultaneously in the improvement of several properties such as: viscosity , lubrication and heat stability to oxidation.

الخلاصة

المركبات البوراتية المكونة اساسا من الاستر و الامين المستعملة كحافز متعدد الوظائف للزيوت المحركات قد حضرت بواسطة السنات الالقومار و الاندريد الكنيل مالييك باضافة متعددة الكحول بالاسترة و متعددة الامينات. هذا المركب (مركبات البوراتية) يساهم في تحسين عدة خصائص منها، اللزوجة، اللمعان و الاستقرار الحراري للاكسدة.

SOMMAIRE

Introduction	2
CHAPITRE I Bibliographie	4
I.1 Introduction-----	4
I.2 Huiles à base minérale	4
12 .1 Bases minérales -----	5
I.3 Huiles compoundées et additifs--	5
I.4 Huiles de synthèse ou synthétiques-----	6
I.5 Les huiles de semi synthèse---	7
I.6 Propriétés des huiles-----	8
I.6.1 Propriétés physiques-----	8
I.7 Fonctions des lubrifiants-----	11
I.7.1 Régimes de lubrification	11
I.7.2 Notions fondamentales	12
I.7.3 Classification des lubrifiants	12
I.7.4 Les graisses lubrifiantes	12
I.7.5 Lubrifiants solides	13
I.7.6 Analyse des lubrifiants ferrographie	15
I.7.7 Classification physico-chimique des lubrifiants	16
I.8 Les additifs	17
I.8.1 Additifs de viscosité	17
I.8.2 Additifs antiusure	17
I.8.3 Additifs anti oxydations	18
I.8.4 Additifs détergents	18
I.8.5 Additifs de basicité	19
I.8.6 Additifs dispersants	19
I.7.7 Additifs anti corrosion	19
I.8.8 Additifs abaissant le point de congélation	19
I.8.9 Additifs antimousse	20
I.8.10 Additifs extrême pression	20
CHAPITRE II Mécanisme d'action des additifs	22
II.1 Mécanismes d'oxydation	22
II.2 Procédé d'autoxydation	22
II.2.1 A basse température	22
II.2.2 Initiation des radicaux	23
II.2.3 Propagation linéaire	23
II.2.4 Propagation ramifiante	25
II.2.5 Rupture de chaîne	25
II.3 Inhibition de l'oxydation	26
II.3.1 Inhibiteurs radicalaires	26
II.3.2 Inhibiteurs préventifs	27
II.4. Les désactivateurs métalliques	27

II.5	les décompaseurs d'hydroperoxydes	28
CHAPITRE III Méthodes d'analyses		29
III.1	Introduction	29
III.2	Détermination de la masse moléculaire des échantillons	
III.2.1	Méthodes cryoscopique	29
III.2.2	Méthodes ébullioscopique	29
III.3	Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier	
III.4	Analyse infrarouge et caractérisation des esters boratés	32
III.5	Ozonolyse	32
III.5.1	Schéma mécanique de la réaction d'ozonolyse	33
CHAPITRE IV Détergents et dispersants dans les huiles		35
IV.1	Introduction	35
IV.2	Succinimides	36
CHAPITRE V Synthèse de la stabilité hydraulique des esters boratés		38
V.1	Introduction	38
V.2	Synthèse, stabilité hydraulique et propriétés de nouveaux esters boratés	
V.2.1	Les méthodes d'amélioration de la stabilité hydraulique des esters boratés	39
V.2.2	Synthèse des esters boratés	40
V.2.3	Solubilité des huiles et la stabilité hydraulique	41
V.2.4	Stabilité hydraulique et solubilité des huiles paraffinique des esters Boratés	41
CHAPITRE VI Perspective de développement des additifs.		44
VI.1	Polyméthacrylate d'alkhyle anti usure pression (PMA AU- EP)	44
VI.2	Copolymères d'oléfines anti usures extrême pression (l'OCP AU-EP)	45
VI.3	Interaction entre l'OCPAU –EP et les additifs dispersants azotés	46
VI.4	Stabilité thermique d'un PMA AU-EP et l'OCP AU-EP	48
CHAPITRE VII Complexes.		50
VII.1	Définition	50
VII.2	Structure des complexes	50
VII.3	Géométrie de la coordination quatre (a)	51
VII.4	Rôle des orbitales dans les liaisons	51
CHAPITRE VIII Partie expérimentale.		52
VIII.1	Obtention de matière première	52
VIII.2	Synthèse des dérivés de l'acide alkénylmaléique	56
VIII.2.1	Obtention de l'anhydride alkénylmaléique	56
VIII.2.2	Détermination de l'indice d'acidité IA	57

VIII.2.3	Détermination de la masse moyenne de l'anhydride alkénylmaléique par cryoscopie et ébullioscopie	58
VIII.3	Obtention des complexes boratés	61
VIII.3.1	Obtention des complexes boratés à partir des esters	61
VIII.3.1.1	Obtention du mono ester (1) à partir de l'alkénylmaléique et l'éthylèneglycol	61
VIII.3.1.2.	Obtention du mono ester (2) à partir de l'alkénylmaléique et du diéthylèneglycol	62
VIII.3.1.3	Synthèse du diester (1) à partir de de l'anhydride l'alkénylmaléique et l'éthylèneglycol	63
VIII.3.1.4	Synthèse du diester (2) à partir de de l'anhydride l'alkénylmaléique et du diéthylèneglycol	64
VIII.3.1.5	Formation du complexe boraté (1) à partir du mono ester (1) et l'ester boraté B (OR') ₃	66
VIII.3.1.6	Formation du complexe boraté (2) à partir du diéthylèneglycol et l'ester boraté B (OR') ₃	67
VIII.3.1.7	Formation du complexe boraté (3) à partir du diester (1) à base de l'éthylèneglycol et l'ester boraté B (OR') ₃	67
VIII.3.1.8	Formation du complexe boraté (4) à partir du diester (2) à base de l'éthylèneglycol et l'ester boraté B (OR') ₃	68
VIII.3.2	Obtention du complexe boraté à base d'amide	69
VIII.3.2.1	Obtention d'acide amido alkénylmaléique (1) à partir de l'anhydride alkénylmaléique et du 1,4 Phényldiamine	70
VIII.3.2.2	Obtention d'acide amido alkénylmaléique (2) à base de l'héxaméthylènediamine	70
VIII.3.2.3	Obtention du diamide de l'acide alkénylmaléique (1) à partir de l'anhydride alkénylmaléique et du diphenyldiamine	71
VIII.3.2.4.	Obtention du diamide de l'acide alkénylmaléique (2) à partir de l'anhydride alkénylmaléique et de l'héxaméthylènediamine	72
VIII.3.2.5	Formation du complexe boraté (1) à partir de l'acide mono amido alkénylmaléique(1) et l'ester boraté	73
VIII.3.2.6	Formation du complexe boraté (2) à partir de l'acide mono amido alkénylmaléique(2) et l'ester boraté	74
VIII.3.2.7	Formation du complexe boraté (3) à partir de l'acide diamido alkénylmaléique(1) et l'ester boraté	74
VIII.3.2.8	Formation du complexe boraté (4) à partir de l'acide diamido alkénylmaléique(2) et l'ester boraté	75
CHAPITRE VIII	Argumentation	77
CHAPITRE X	Essais d'exploitation	89
CONCLUSION		107
REFERENCES		108

DEDICACE

Je dédie ce travail A

la mémoire de mon frère Mouloud
et sa fille Lamia Samah

Mon mari et mes parents

Toute ma famille et ma belle famille

REMERCIEMENTS

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur KADDOUR Omar Maître de Conférence, pour m'avoir confié ce sujet mais également pour avoir dirigé avec intérêt et conviction ce mémoire, merci de m'avoir soutenue et encouragée dans les moments difficiles du début de ce travail de recherche.

Je remercie Monsieur le Professeur HAMADA Boudjema, chargé de la recherche pour ces conseils et critiques qui m'ont motivé à aller de l'avant, et aussi pour avoir accepté de juger ce travail en tant que Président.

Je remercie Monsieur HAMOUDI Khaled, Professeur, pour avoir accepté de faire partie du juré, en qualité d'examineur.

J'adresse mes remerciements à Monsieur BENEDDRA Abdelkader, Maître de conférence, pour sa disponibilité à faire partie du juré en tant qu'examineur.

Je voudrais également adresser mes remerciements à Monsieur MIMOUM Hadj, Maître de Conférence, pour avoir accepté avec beaucoup de gentillesse d'être l'examineur de mon travail.

Je remercie Monsieur GHERBI.A, Maître de Conférence, de m'avoir honoré de sa présence au juré en tant qu'examineur.

Merci également aux personnels techniques et administratifs du laboratoire de recherche de la Faculté des Sciences et de l'Ingénieur en particulier Madame BENABED.Fatiha, Messieurs, KHADRAOUI Hocine et ABADLIA pour leur accueil et leur sympathie.

INTRODUCTION

Le développement de la mécanisation des procédés de production, et l'essor de L'industrie automobile ont contribué d'une façon significative à l'amélioration de la qualité lubrifiante des huiles.

La recherche de l'optimisation de la production des huiles lubrifiantes tient compte aujourd'hui, des exigences qualitatives (antioxydante, anticorrosive, antiusure etc...), économiques et environnementale.

En effet, la satisfaction des besoins en huile lubrifiante, doit être au diapason de l'évolution non seulement industrielle, mais également sociétale avec le respect de l'environnement, qui constitue aujourd'hui, un paramètre non négligeable dont il y a lieu d'intégrer dans toute stratégie de développement.

Les huiles synthétiques représentent aujourd'hui environ 5% du marché des huiles lubrifiantes, dans le secteur de l'automobile. Leurs avènements, fait suite à la pénurie de pétrole au cours de la deuxième guerre mondiale, les Allemands confrontés aux difficultés d'approvisionnement en pétrole ont développé la production des huiles synthétiques. Pour ce faire, deux voies furent principalement explorées :

- L'oligomérisation de l'éthylène et du propylène
- l'estérification, etc...

La lubrification nécessite l'utilisation des huiles de base qui sont des produits hautement raffinés, auxquels sont rajoutés des additifs leur permettant de répondre en matière de qualité aux exigences de plus en plus sévères imposées par le degré élevé de sophistication des moteurs [1].

Actuellement, la recherche dans le domaine des additifs, est orientée vers la synthèse des produits caractérisés par des hautes stabilités thermiques et des propriétés polyfonctionnels. C'est pourquoi, le choix de la matière première conditionne l'étendu du champ d'application des huiles.

L'objectif de notre travail, est de synthétiser pour les huiles motrices, une série de produit à base de complexe boraté à partir d'un oligomère obtenue par craquage des déchets de polyéthylène du complexe pétrochimique de Skikda. Ces derniers seront ensuite soumis à des essais d'exploitation en tant qu'additif pour les huiles moteurs.

Enfin, des essais d'exploitation ont été effectués sur les produits synthétisés dans le but de déterminer certaines de leurs propriétés, telles que la stabilité thermique, la détergence etc... en utilisant des normes standard de laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

I. 1 Introduction

L'industrie des lubrifiants doit répondre aujourd'hui aux exigences des constructeurs des moteurs. Les caractéristiques de performance et d'économie en matière de consommation demeurent les credos mis en avant pour juger de leur efficacité.

Les huiles lubrifiantes comprennent des huiles avec des additifs .Aussi, une recherche bibliographique a été menée pour donner une synthèse des éléments constituant les lubrifiants

I. 2 Huiles à base minérale

Les huiles minérales, hydrocarbonées, contiennent généralement les trois classes d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques, aromatiques. Les huiles de pétrole sont au point de vue de leur propriétés de frottement, de moins bons lubrifiants que les huiles végétales et animales, mais leur stabilité thermique et leur résistance à l'oxydation sont bien meilleures et leurs prix sont beaucoup plus faibles [1 – 2].

Les bases utilisées actuellement sont des hydrocarbures de diverses familles issus de la distillation du pétrole et après traitement de ces fractions pétrolières une gamme de produits appelés additifs sont ajoutés afin de leur conférer de meilleure propriété en fonction de l'usage prévu. Les huiles sont classées en un grand nombre de familles :

- huiles moteurs à essence et diesel
- huiles marines
- huiles de transmissions
- huiles de tracteur
- huiles hydrauliques
- huiles de couple etc.....

I. 2.1 Bases minérales

Elles appartiennent aux diverses familles d'hydrocarbures et possèdent des propriétés fort différentes [3].

- **paraffiniques (molécules à chaîne droite)** : Ils sont stables à l'oxydation, peu agressifs pour les élastomères, dotés d'un bon indice de viscosité, mais certains constituants cristallisent dès la température ordinaire,
- **isoparaffiniques (molécules à chaîne ramifiées)** : Ils résistent bien à l'oxydation sont peu agressifs pour les élastomères, se comportent mieux à froid leur indice de viscosité est plus faible,
- **naphéniques (chaînes cycliques saturées)** : ils sont moins stables à l'oxydation, plus agressifs pour les élastomères, mais possèdent de très bonnes caractéristiques d'écoulement aux basses températures malgré un indice de viscosité plus faible,
- **aromatiques (chaînes cycliques non saturées)** : très oxydables, dotés d'un très mauvais indice de viscosité, leur comportement est catastrophique en lubrification et ils sont éliminés dès le raffinage.

Les bases paraffiniques sont généralement préférées mais on utilise les naphéniques pour certaines applications particulières : huiles de coupe. L'adsorption d'hydrocarbures diminue d'autant plus le frottement que les chaînes moléculaires sont plus longues.

I. 3 Huiles « compoundées » et additifs

Pendant de nombreuses années les besoins de graissage ont été satisfaits par les huiles pures. On mélangeait des bases fluides et visqueuses en proportions variables pour obtenir des gammes de lubrifiants.

Le manque d'onctuosité des hydrocarbures fut bien vite corrigé par addition d'huiles d'origine végétale ou animale. Ces dernières contiennent des acides gras dont les molécules polaires sont capables de se fixer très fortement sur les surfaces

métalliques par adsorption chimique, grâce à leur radical COOH. Les surfaces sont ainsi recouvertes d'une sorte de « velours ». Dans certains cas il y a même attaque de savons insolubles accrochés solidement à la surface.

Ce « compoundage » ne visait qu'à améliorer une propriété particulière, l'onctuosité, par des produits que l'on peut considérer comme les premiers additifs.

Si dans les premiers temps la proportion d'additifs ne dépassait pas 3 à 5 %, il est aujourd'hui courant d'en trouver de 25 % à 30%.

On distingue les additifs lyophiliques et les additifs lyophobiques. Les premiers ont une affinité avec le solvant, qui est la base lubrifiante. Ils sont constitués de particules colloïdales de dimensions inférieures au micromètre, ce sont les additifs de viscosité : polyméthacrylates, acides gras, savons, additifs antiusure. Les seconds n'ont pas d'affinité avec le solvant dans lequel ils restent en suspension.

I. 4 Les huiles de synthèse ou synthétiques

Les huiles synthétiques ont pris naissance en Allemagne et leur fabrication s'est développée au cours de la deuxième guerre mondiale [2-4-5].

Ces bases sont des produits obtenus par réaction chimique de plusieurs composants. Deux grandes familles de produits sont utilisées pour la formulation des lubrifiants :

- Les esters
- Les hydrocarbures de synthèse, plus particulièrement les polyalphaoléfines.

Ces huiles, obtenues par des procédés chimiques complexes sont plus chères mais elles offrent des performances supérieures :

- Indice de viscosité plus élevé
- Meilleure stabilité thermique
- Meilleure stabilité à l'oxydation

Ces produits présentent d'excellentes propriétés physiques et une stabilité thermique exceptionnelle. A noter qu'il existe aussi des huiles dites de semi-synthèse.

I. 5 Les huiles de semi synthèse

Les huiles de semi- synthèse s'obtiennent à partir d'un mélange d'huiles minérales et d'huiles de synthèse (généralement 70% à 80 % d'huile minérale et 30% à 20 % d'huile de synthèse) [6-7].

- **Esters aliphatiques** : ils ont un indice de viscosité élevé et sont moins volatils que les bases minérales. Leur structure polaire diminue le frottement statique. Ils se décomposent à 300°C, plus vite que les bases minérales,
- **Esters phosphoriques** : souvent utilisés comme additifs antiusure, ils ont un très haut indice de viscosité et sont ininflammables,
- **Silicones et silicates** : ils ont un excellent indice de viscosité, un point d'écoulement très bas et une faible tension superficielle mais leur pouvoir lubrifiant est faible,
- **Polyphényléthers** : ils ont une excellente résistance à l'oxydation, très bonne stabilité thermique jusqu'à 450°C, un bon pouvoir lubrifiant, mais ils sont très chers,
- **Polyalkylèneglycols**, essentiellement polypropylènes glycols : leur indice de viscosité est très élevé, ils sont insensibles au cisaillement et sont dotés d'un très bas point d'écoulement, ils possèdent de bonnes propriétés antiusure, doués d'une grande stabilité thermique mais ont une faible résistance à l'oxydation. Ils ne sont pas miscibles aux bases minérales,
- **Polyoléfines** : elles ont un très bon indice de viscosité, un bas point d'écoulement mais elles sont volatiles et il faut généralement les utiliser en mélange.

- **Polyalphaoléfines (PAO)** : elles ont une très faible viscosité à froid et une très bonne résistance à l'oxydation,

I. 6 Propriétés des huiles

I. 6.1. Propriétés physiques

I. 6.1.1. Densité

Elle se mesure à 15 °C par rapport à l'eau à 4 °C, à l'aide d'un densimètre plongeant dans un tube à essais. Les valeurs courantes pour les huiles de pétrole s'étagent entre 0.85 et 0.95 et dépendent de l'origine des produits.

La densité diminue avec la température. Certains lubrifiants synthétiques ont des densités bien plus élevées allant jusqu'à 1.5.

I. 6.1.2 Couleur

Pour les huiles de pétrole, elle varie généralement du blanc pur au rouge foncé en passant par le jaune citron et le jaune orangé. La couleur foncée d'un lubrifiant usagé peut être un assez bon moyen pour apprécier son altération, de même qu'un aspect laiteux peut indiquer la présence d'eau.

I. 6-1-3 Chaleur massique

Elle s'exprime en joules par kilogramme degré Kelvin (J/kg.k). Elle augmente avec la température, d'environ 20% pour 100 °C, et diminue avec la densité.

I. 6-1-4 Conductivité thermique

Elle définit le flux thermique passant à travers un corps sous l'effet d'un gradient thermique. On peut prendre comme valeur moyenne pour les huiles minérales 0.14 W/m.K.

I. 6.1.5 Viscosité

C'est une des propriétés capitales des huiles de graissage, qui conditionne leur emploi dans la majorité des cas. Plus grande est la viscosité d'un liquide, plus grande est la durée de son écoulement.

La notion de viscosité implique donc celle du mouvement, on peut dire que la viscosité est la résistance qu'oppose un fluide au glissement de ses molécules les unes sur les autres.

I. 6.1.6. Compréssibilité

Les huiles sont d'autant moins compressibles que la pression est plus forte, (la viscosité plus faible et la température plus basse).

I. 6-1-7 Coefficient de viscosité-pression

Si la pression croît, la mobilité des molécules diminue et la viscosité augmente. Pour une huile minérale classique, la viscosité à 350 bars est deux fois plus forte qu'à la pression atmosphérique, ce qui équivaut à une baisse de température de 10 à 15 °C .

Le tableau ci –dessous donne une idée des variations relatives de viscosité de l'eau et d'une huile courante à 20°C :

Viscosité de l'eau et de l'huile		
Pressions (bars)	Viscosité de l'eau $M.L^{-1} .T^{-1}$	Viscosité de l'huile $M.L^{-1} .T^{-1}$
1	1	1
1000	1,08	4,3
2000	1,16	15
4000	1,36	110

I. 6.1.8 Point d'écoulement

Suffisamment refroidies, toutes les huiles s'épaississent jusqu'à prendre l'apparence de solides plus ou moins rigides. Les hydrocarbures paraffiniques les plus

lourds flocculent les premiers en donnant à l'huile un aspect trouble. La multiplication des cristaux se poursuivant, ces derniers finissent par s'agglomérer en un réseau enfermant les fractions encore liquides.

En pratique, la notion de point d'écoulement est très insuffisante pour évaluer les performances d'une huile à froid, il vaut mieux définir et mesurer la viscosité au-delà de laquelle le pompage est impossible.

I. 6.1.9 Tension superficielle et onctuosité

La tension est due aux forces d'attraction intermoléculaire et se manifeste en particulier au contact d'une paroi solide. Si celle-ci n'est pas mouillée, alors l'attraction au sein des molécules liquides prévaut sur leur affinité avec solide ; dans le cas contraire, on peut dire que la paroi attire de préférence les éléments contigus qui viendront se coller en formant un ménisque.

I. 6.1.10 Désémulsibilité

En versant doucement de l'eau et de l'huile minérale pure dans un récipient, on observe une superposition des deux liquides, l'huile surnage. Si on agite violemment, l'ensemble prend un aspect trouble car le brassage a fractionné les deux liquides en minuscules gouttelettes dont la décantation peut ne progresser que très lentement.

L'aptitude d'une huile à se séparer rapidement de l'eau peut avoir des avantages, on considère qu'une décantation totale en 30 minutes est un bon résultat.

I. 6.1.11 Point d'aniline

C'est la température à laquelle une solution à parts égales d'aniline et d'huile se trouble en se refroidissement.

Cette température permet dans une large mesure de prévoir le comportement de l'huile avec les élastomères qui pourront venir à son contact avec un point d'aniline bas, les joints auront tendance à gonfler. S'il est élevé, au contraire, ils seront contractés et durcis [8].

I.7 Fonctions des lubrifiants

Elles sont multiples [2-9-10].

- Diminuer les frottements et les résistances passives dans les machines, améliorer leur rendement et économiser l'énergie,
- protéger les organes lubrifiés contre les diverses formes de corrosion et d'usure, donc contribuer à leur longévité,
- évacuer les calories produites dans les moteurs ou lors de l'usinage, favoriser l'équilibre thermique des machines,
- améliorer l'étanchéité vis-à-vis des gaz, des liquides ou des poussières,
- éliminer les impuretés et les débris d'usure,
- transmettre de l'énergie ou de la chaleur,
- assurer l'isolation électrique,
- améliorer l'état de surface des pièces usinées.

I.7.1 Régimes de lubrification

On passe progressivement du frottement sec à la lubrification idéale ou un film suffisamment épais sépare complètement les pièces. La transmission des efforts est assurée dans le premier cas par les seules aspérités des surfaces, dans le second, par la pression qui règne dans la couche de lubrifiant. Le frottement lubrifié ou médiat est subdivisé en plusieurs régimes différents :

- **Lubrification limite** : l'épaisseur du film lubrifiant est insuffisante pour isoler complètement les solides en contact ; si la charge devient trop forte, il ne subsiste qu'une couche adsorbée quasi monomoléculaire, c'est la solidité de cette dernière qui empêche les contacts métal avec métal. L'aptitude du lubrifiant à former une couche adhérente, appelée onctuosité est ici une qualité primordiale.
- **Lubrification onctuosité** : la couche de lubrifiant est plus épaisse, elle commence à porter une partie des charges mais il subsiste des contacts entre les aspérités des pièces.

- **Lubrification hydrodynamique** : le lubrifiant liquide est entraîné et mis sous pression par le mouvement relatif des surfaces. Il sépare totalement ces dernières et supporte l'intégralité des charges, grâce à sa viscosité, qui correspond à sa résistance à l'écoulement.
- **Lubrification hydrostatique ou aérostatique** : elle consiste à envoyer, à l'aide d'une pompe ou d'un compresseur, un liquide ou un gaz sous pression pour séparer les surfaces qui peuvent alors être ou non en mouvement relatif. Elle est la garantie d'un frottement extrêmement faible et d'une absence quasi totale d'usure mais il faut une source d'énergie extérieure.

I.7.2 Notions fondamentales

Un lubrifiant est un produit qui satisfait à trois conditions fondamentales :

- un film doit pouvoir être formé à la surface des pièces,
- le film formé doit être maintenu au contact,
- le film formé et maintenu doit se déformer facilement par cisaillement.

Pour des surfaces correctement lubrifiées, le frottement et l'usure apparaissent comme deux grandeurs indépendantes, par contre, une lubrification médiocre les met en relation directe. Une partie de l'usure provient de l'attaque chimique. Si cette dernière forme des composés faciles à cisailier, les facteurs de frottement faibles iront souvent de pair avec une usure importante. L'utilisation inconsidérée de lubrifiants ou additifs susceptibles d'attaquer les surfaces peut entraîner de graves désordres.

I.7.3 Classification des lubrifiants

On peut distinguer les lubrifiants selon leur origine, animale, végétale, minérale ou synthétique, ou selon leur présentation, liquide, pâte ou solide.

I.7.4 Les graisses lubrifiantes

Ce sont des produits viscoplastiques à deux phases qui comportent :

une phase liquide, une huile minérale ou fluide synthétique formant un support dispersant et représentant parfois plus de 90% du poids de la graisse.

- une phase solide dispersée se comportant en agent épaississant, généralement un savon métallique. Cette phase représente 8 à 40% du poids. Dans certaines graisses, l'épaississant est un composé inorganique comme la bentonite.
- les additifs solubles améliorent les performances : antioxydant, antiusure, antirouille, extrême pression, etc.
- les additifs solides : graphite, bisulfure de molybdène.
- éventuellement, de l'eau ou de la glycérine facilitant la dispersion des autres produits. [10]

I.7.5 Lubrifiants solides

I.7.5. 1 Propriétés fondamentales

Ces produits, d'origine naturelle ou synthétique, sont rarement utilisés tels quels mais surtout à l'état de suspension dans les graisses et les huiles. Ils sont cependant presque toujours associés à un liant qui facilite leur adhésion ou leur mise en place directe par brunissage, sous forme de films secs épais de 5 à 15 micromètres [11-12-13].

Un lubrifiant solide doit posséder les qualités suivantes :

- une capacité à former une couche absorbée très adhérente,
- une faible dureté, car cette propriété est associée à une faible résistance au cisaillement, donc à un coefficient de frottement peu important,
- une structure lamellaire qui permet une orientation préférentielle et un clivage facile correspondant à la faible résistance au cisaillement.
- un point de fusion élevé et maintien de ses propriétés malgré les variations de température.
- une solubilité limitée dans les métaux,

- une inertie chimique aussi grande que possible pour ne pas attaquer les surfaces,
- une élasticité des films formés,
- une qualité anticorrosion,
- une constitution en particules de faibles dimensions,
- une grande pureté qui évite la présence de particules étrangères et plus particulièrement abrasives.

Les lubrifiants solides sont devenus indispensables pour la lubrification, ils jouent un rôle essentiel pour la formation d'un troisième corps.

La graphite et le bisulfure de molybdène MoS_2 , tous deux d'origine naturelle, sont les lubrifiants solides les plus utilisés et moins chers. On utilise aussi des produits synthétiques, qui ont tous une structure hexagonale : bisulfure de tungstène, nitrure de bore, biséléniures de tungstène, de molybdène et de niobium, iodure et bisulfure de titane. Le fluorure de graphite est semi-synthétique et résulte de la fluoration du graphite. [15]

Autres lubrifiants solides et produits spéciaux.

Beaucoup d'entre eux offrent des ressources intéressantes, en particulier pour le frottement à haute température ou l'on fait appel à des oxydes, sulfures, fluorures ou nitrures. [14-16].

Métaux liquides : on a essayé le mercure, le potassium, le rubidium, le césium, le sodium.

- **Biséniures de tungstène et de niobium :** ils ont un bon comportement dans le vide.
- **Oxyde de plomb PbO :** il sert au delà de 600°C , associé au carbone, avec la silice comme liant pour augmenter l'adhérence du film. Il est intéressant, en

particulier sur les aciers inoxydables, entre 670°C et 815°C : en dessous, il se transforme en minium Pb_3O_4 non lubrifiant, au-dessus, il est volatil.

- **Sulfure de plomb PbS** : il convient jusque vers 500°C, avec de l'oxyde borique Pb_2O_3 comme liant.
- **Fluorures de calcium CaF_2** , de baryum BaF, de lithium LiF, à chaud avec des liants à bases d'oxydes métalliques. Le premier a des applications en France dans le domaine nucléaire.
- **Nitrure de bore BN** : il présente un coefficient de frottement élevé de 0.35 à 0.4 mais on peut l'utiliser jusqu'à 980°C dans l'air et 1650 °C dans le vide. On fabrique des roulements à billes en nitrure de bore fritté.
- **Oxyde de bore B_2O_3** : à l'état solide, il sépare les matériaux à lubrifier, à chaud il s'amollit.

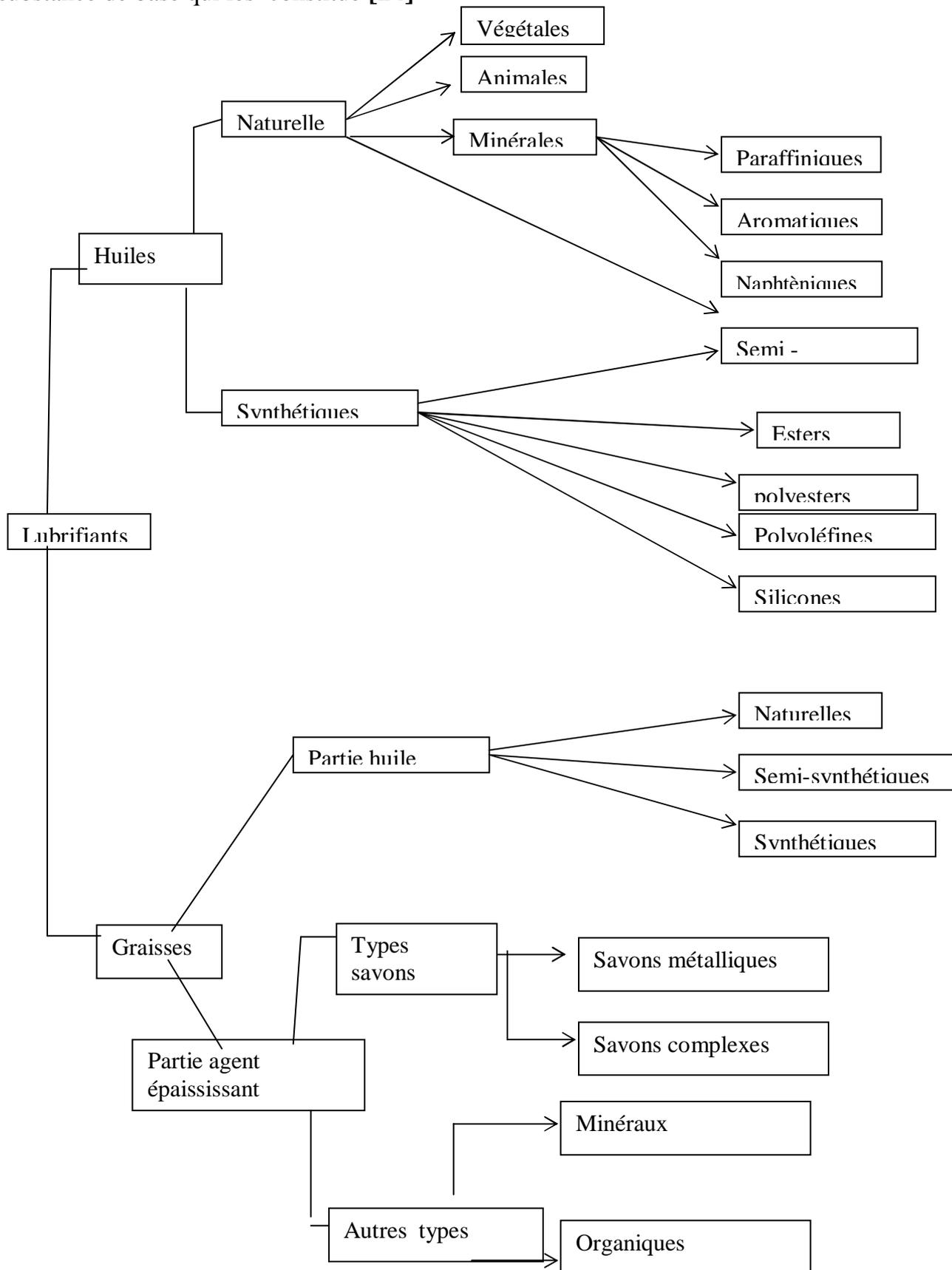
I.7.6 Analyse des lubrifiants ferrographie

La dégradation des lubrifiants est essentiellement due à l'oxydation, qui augmente si la température s'élève et si l'aération est exagérée. La contamination est provoquée par des débris d'usure, des particules solides, de l'eau ou d'autres fluides provenant de l'extérieur ...

La ferrographie permet de suivre l'usure des pièces mobiles d'une machine, en observant les dimensions, la forme, la concentration et la nature des particules métalliques entraînées par l'huile. Pendant le rodage, la quantité de débris est d'abord très importante, puis elle diminue rapidement. En marche normale, l'usure douce provoque la contamination par un faible nombre de petites particules, au contraire, en cas d'usure galopante ou avant une avarie, on observe de grosses particules dont le nombre croît rapidement ; leur forme varie beaucoup. L'analyse des huiles et des fluides hydrauliques permet en outre d'évaluer leur degré de dégradation et d'effectuer les vidanges à bon escient, en particulier pour les huiles chargées d'additifs extrême pression consommables. [17-18]

I.7.7 Classification physico-chimique des lubrifiants

Les lubrifiants peuvent être classés selon leur état d'agrégation et la nature de la substance de base qui les constitue [14]



I.8 Les additifs

Les additifs sont présents à hauteur de 15% à 25 % dans les huiles finies : [19]

- soit pour renforcer certaines propriétés de l'huile de base,
- soit pour apporter à l'huile de base des propriétés qu'elle ne possède pas naturellement.

I. 8-1 Additifs de viscosités (de 5 à 10%) :

La viscosité des huiles diminue beaucoup lorsque la température augmente. Si l'huile ne doit pas être trop visqueuse à froid pour faciliter le démarrage, elle ne doit pas non plus être trop fluide à chaud pour conserver une solidité raisonnable aux films lubrifiants. On utilise un faible pourcentage de produits de masse moléculaire élevée (10 à 20 000), du genre polybutènes, polyméthacrylates, polymères d'oléfinés, qui tendent à limiter la liberté de mouvement des molécules de la base. [20]

Objectifs :

- Suffisamment fluide à froid (faciliter le démarrage en abaissant le point d'écoulement entre -15 et -45 °C suivant les huiles)
- Visqueuse à chaud (éviter le contact des pièces en mouvement)

I. 8. 2 Additifs antiusure 1%

Ils sont utiles surtout aux basses températures, ils s'accrochent aux surfaces par des liaisons chimiques et forment des films épais et plastiques qui répartissent les contraintes et réduisent l'usure. Leurs propriétés dépendent du substrat et des autres additifs qui inhibent parfois leur action, en particulier les détergents qui entrent en compétition avec eux pour se fixer sur les surfaces.

Les additifs classiques sont le dithiophosphate de zinc, le tributylphosphate et le tricrésylphosphate, le dithiocarbonate de zinc. On utilise aussi des composés organométalliques du plomb. L'usure du lubrifiant correspond à la disparition progressive de l'additif transformé en divers produits de dégradation.

Lorsqu'il à entièrement disparu, le coefficient de frottement et l'usure augmente brutalement. [21-22].

Objectifs :

Renforcer l'action antiusure qu'exerce un lubrifiant vis-à-vis des organes qu'il lubrifie.

I. 8.3 Additifs antioxydations (1% environ)

Les huiles s'oxydent en formant divers produits, résines, polymères divers ... qui se déposent sous forme de boues ou de vernis acides. Les additifs antioxydants, phénols, amines, composés sulfurés ou phosphosulfurés, ajoutés en faible quantité, limitent cet effet tout en protégeant les pièces contre la corrosion.

Objectifs :

Supprimer, ou tout au moins ralentir les phénomènes d'oxydation du lubrifiant. Contribuer à l'espacement des vidanges par une meilleure tenue aux hautes températures.

I. 8.4 Additifs détergents (utilisés à raison de 3 à 15%)

Les premières huiles détergentes furent introduites en Europe par les armées alliées en 1944. L'un des premiers produits utilisés a été le naphatéate d'aluminium, qui fut suivi par beaucoup d'autres. Les additifs détergents ont pour principal effet de maintenir en suspension dans l'huile les boues et particules charbonneuses afin d'éviter qu'elles se déposent et "gomment" les pièces, surtout à haute température, par exemple, les gorges de segments dans les moteurs thermiques.

Composition :

Sel métallique de calcium ou de magnésium appartenant aux principales familles suivantes : Alkylaryl-sulfonate, alkylphénate, alkylsalicylate.

I. 8.5 Additifs de basicité

Neutralisent les résidus acides de combustion des carburants, principalement sur les moteurs diesels. La présence de l'additif dans le lubrifiant neutralise les résidus acides au fur et à mesure de leur formation. Ces pouvoirs sont généralement apportés par des additifs détergents spécifiques tels que les phénols, les sulphonates et les salicylates qui sont naturellement basiques et neutralisants. Cependant on peut renforcer ce pouvoir neutralisant en leur adjoignant des sels basiques lors de leur fabrication

I. 8.6 Additifs dispersants (de 3 à 15%)

Ils permettent de maintenir en suspension toutes les impuretés solides formées au cours du fonctionnement du moteur : imbrûlés, gommages, boues, suies diesel, dépôts nettoyés par les détergents. [23]

Ils empêchent les résidus solides de s'agglomérer et limitant ainsi le risque de dépôt (boues) dans les parties froides du moteur (carter).

Composition :

Ce sont généralement des composés polaires de la famille des alkénylsuccinimides, des esters succiniques ou de leurs dérivés, des bases de Mannich.

I. 8.7 Additifs anticorrosion

Ils empêchent l'attaque des métaux ferreux, attaque due à l'action conjuguée de l'eau, de l'oxygène de l'air et de certains oxydes formés lors de la combustion. Formation d'un film protecteur ou passivation de la surface à protéger. [24]

I. 8.8 Additifs abaissant le point de congélation (jusqu'à 0.5%)

On les appelait autrefois inhibiteurs de figeage. Les méthylacrylates et les acrylates améliorent le comportement à froid des huiles paraffiniques. Grâce à leur

structure fibreuse, ils forment sur les microcristaux de paraffines, un film très mince qui évite leur grossissement et leur agglomération.

Il existe une concentration optimale de l'ordre de 0.25% au-delà de laquelle le point de congélation ne s'abaisse plus.

I. 8.9 Additifs antimousse

Le moussage de l'huile peut être dû:

- à la présence d'autres additifs comme, les additifs détergents qui agissent dans l'huile comme du savon dans l'eau, ils nettoient le moteur mais ont tendance à mousser,
- au dessin du circuit de graissage qui provoque des turbulences lors de l'écoulement du lubrifiant, facilitant ainsi le brassage air-huile et la formation des bulles.

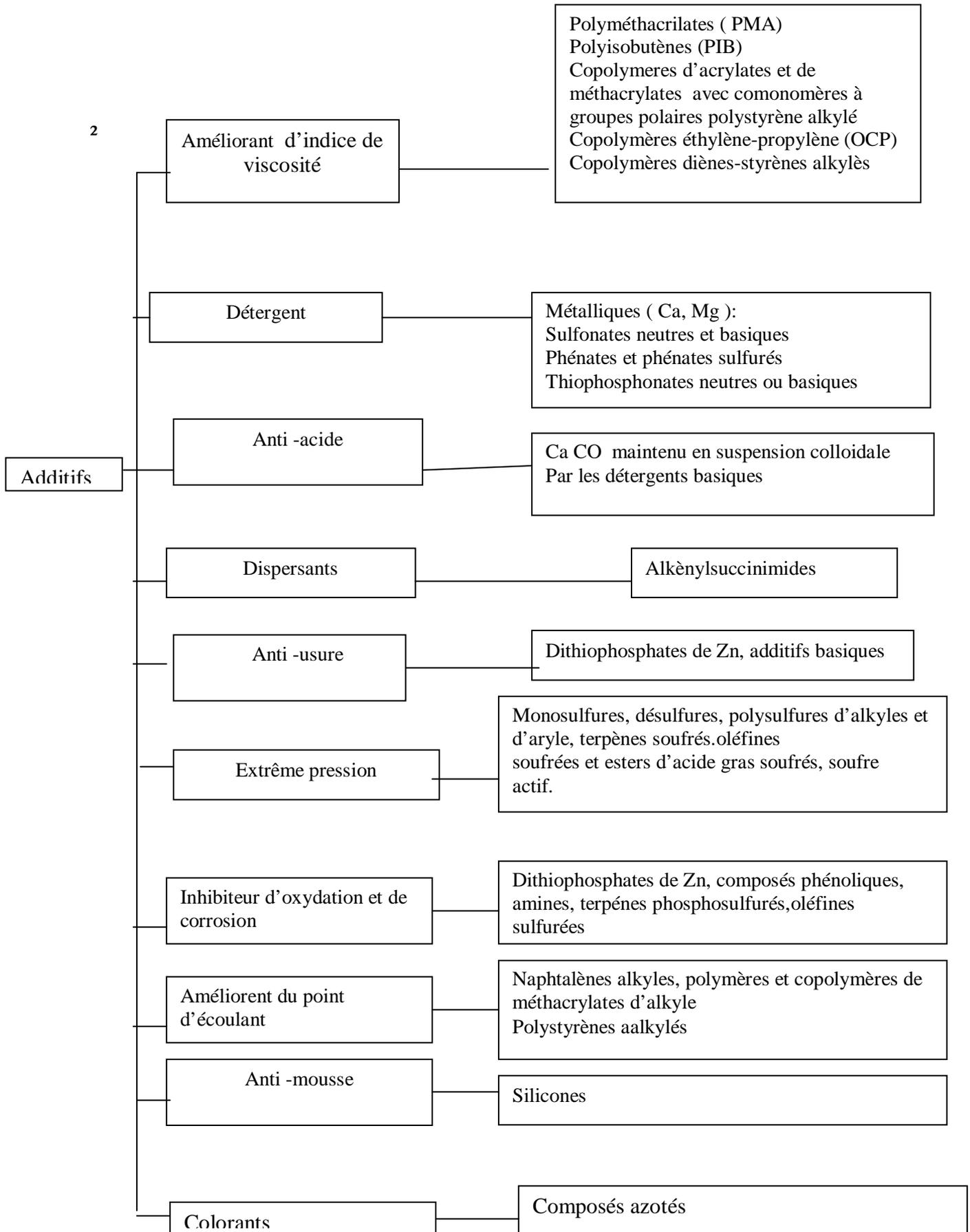
Ces additifs ont pour but de limiter la dispersion d'un grand volume d'air dans l'huile. Ce sont soit des huiles de silicones, soit des acrylates d'alkyles présents dans l'huile en très faibles quantités.

I. 8.10 Additifs extrême pression (de 1 à 10%)

Ils réduisent les couples de frottement et par conséquent économisent l'énergie, ils protègent les surfaces des fortes charges. [25-26]

Ils apportent au lubrifiant des propriétés de glissement spécifiques, en particulier aux organes équipés d'engrenages ou de garnitures de friction travaillant dans l'huile (ponts auto- bloquants, boîtes de vitesse, manuelles ou automatiques, freins immergés, etc.), de nombreuses recherches sont en cours dans ce domaine. Les additifs les plus répandues concernant les dérivés d'acide gras, des molécules phosphosoufrées, les borates, etc.

I. 8-11 Les additifs



MECANISME D'ACTION DES ADDITIFS

II.1 Mécanismes d'oxydation :

De nombreuses études en réacteur ont permis d'établir les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures parmi lesquels les travaux effectués par CURRAN ou DOGANT [27-28-29-30] quel que soit l'hydrocarbure ces mécanismes en chaîne ramifiée obéissent aux règles générales de l'initiation, propagation, ramification et terminaison des chaînes. Ces études en réacteurs ont fait apparaître l'existence d'un mécanisme d'oxydation différent selon la température du milieu avec un mécanisme à base température et un mécanisme à haute température. Les réactions sont contrôlées par les mécanismes à basse température ($\log > 0$ pour $T < 850 \text{ K}$) la principale réaction d'initiation est l'attaque par l'oxygène, cette réaction forme des radicaux H_2O qui peuvent ensuite réagir pour former des radicaux OH. La réaction d'attaque est alors très rapide quel que soit la température.

II .2. Procède d'autoxydation :

II.2.1. A basse température

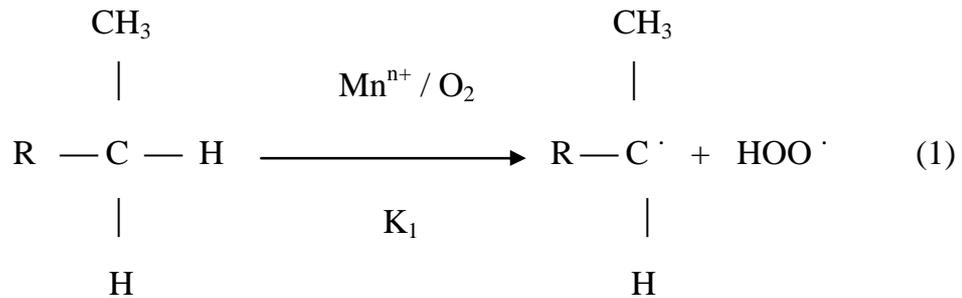
Du point de vue de la cinétique, la réaction d'autoxydation est une réaction lente, caractérisée par une étape d'initiation. Elle peut être effectuée par oxygène atmosphérique à des températures peu élevées, le plus souvent en phase liquide.

Cette dégradation oxydative se déroule selon un mécanisme radicalaire qui consiste en quatre étapes :

- Initiation des radicaux
- Propagation linéaire
- Propagation ramifiante
- Rupture de chaîne

II.2-2 Initiation des radicaux

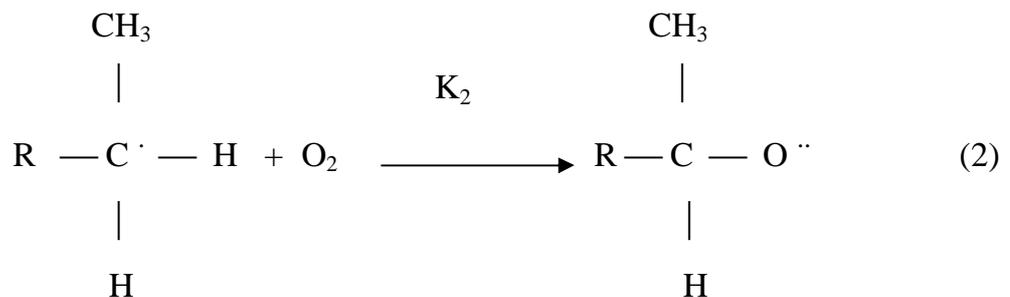
Cette première étape est une réaction catalysée par des traces d'ions de métal de transition Mn^{n+} (Mn, Co, Fe, V....) se déroulant à une température modérée ($30 \div 120^\circ C$) et à une pression partielle oxygène supérieure à 0,06 atm. [31-36]



R : Groupement alkyle à longue chaîne

La réaction 1 est très lente avec $K_1 = 10^{-9} \div 10^{-10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

II.2.3 Propagation linéaire



La réaction 2 est très rapide avec $k_2 = 10^{-1} \div 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Isomérisation du radical peroxyde pour les alkyles à structure linéaire



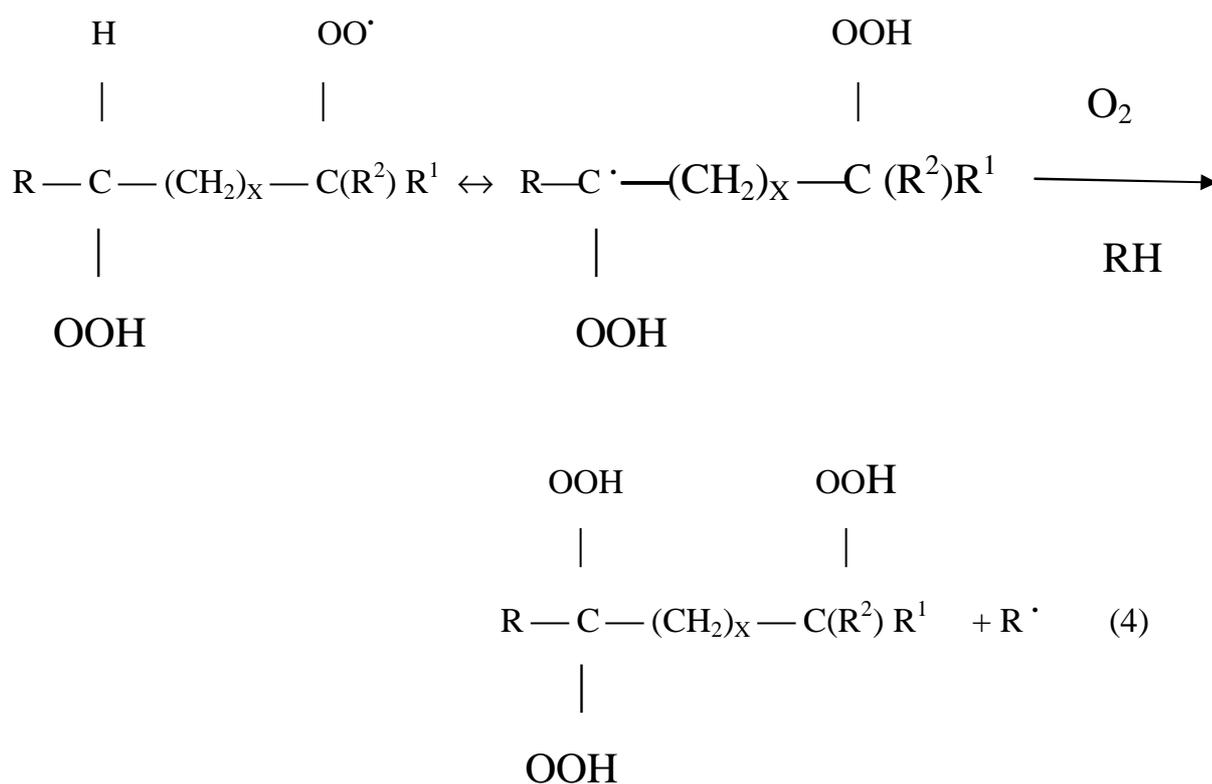
La réaction 3 est lente avec $k_3 = 10^{-1} \div 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, c'est l'étape déterminante

Cette réaction n'est probable que dans les cas où on a un excès d'oxygène.

L'hydroperoxyde et le radical alkyle formés peuvent réagir à leur tour avec l'oxygène selon la réaction 2.

Ils réagissent de manière sélective sur un hydrocarbure en arrachant un hydrogène plus facilement à un carbone tertiaire. [32]. Mais leur réactivité est aussi influencée par des effets stériques tels que les radicaux peroxydes primaire et secondaire qui montrent une réactivité 2 à 5 fois plus grande que celle des radicaux tertiaires. [33]

R.K. Jensen et al. [54], proposent un chemin plus favorable conduisant à la rupture d'un hydrogène via une propagation intramoléculaire (réaction 4) où x est égal à 1 ou 2 et **R** est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle.



Cette réaction s'effectue avec un excès d'oxygène.

Cette succession de réactions intramoléculaires entraîne l'augmentation de la vitesse de formation d'hydroperoxydes et par conséquent, une dégradation autocatalytique accrue des hydrocarbures.

II.2.4. Propagation ramifiante

Cette réaction n'a un rôle significatif, qu'à haute température (>120°C) et en présence de catalyseurs.



Cette réaction est valable pour des hydrocarbures à structure ramifiée.

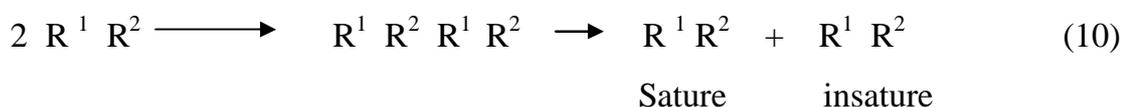
Une fois formés, $\text{RO} \cdot$ primaire et $\text{HO} \cdot$ réagissent de manière non sélective en donnant des aldéhydes et des cétones (réactions 8 et 9) à haute température et par défaut d'oxygène.

Dernier stade d'oxydation. [35-36]



I. 2.5 Rupture de chaîne

La combinaison des espèces radicalaires pour former des espèces non réactives, conduit à la phase finale du processus d'oxydation.



II. 3 Inhibition de l'oxydation :

Le mécanisme général de l'inhibition est décrit ainsi :



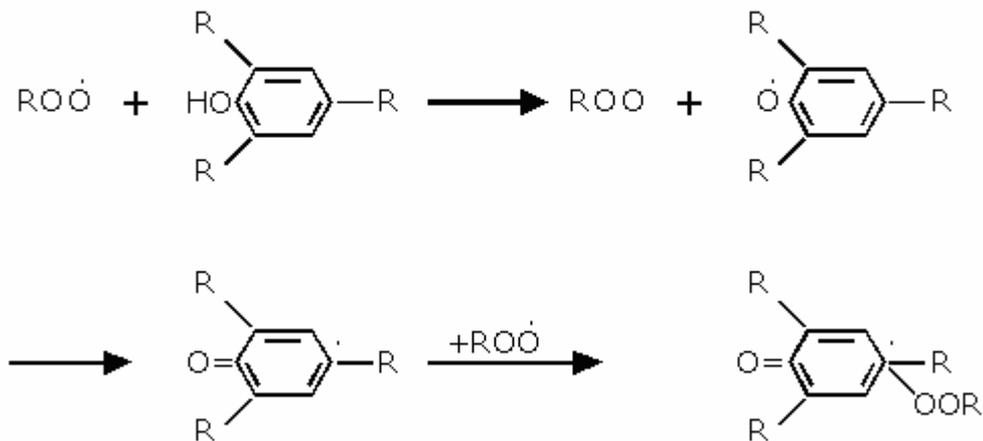
II .3.1 Inhibiteurs radicalaires

Les additifs de ce type sont généralement des composés aromatiques :

- les phénols
- les amines

Les phénols encombrés réagissent avec les radicaux libres pour former des composés non actifs.

L'élimination de l'hydrogène du OH phénolique, par les radicaux peroxy, forme des radicaux phénoxy qui sont généralement stables par résonance et incapables de propager la réaction en chaîne.



II .3.2 Inhibiteurs préventifs

Les antioxydants appartenant à cette classe protègent les hydrocarbures contre l'oxydation en empêchant l'initiation de cette dernière, c'est à dire la formation des radicaux L'amorçage de l'oxydation peut être du à l'intervention de plusieurs activateurs tels que :

1- Les métaux dissous dans l'huile qui catalysent la décomposition des hydroperoxydes en radicaux ;

2- Les températures élevées

Ils sont répartis en 2 classes :

- les désactivateurs métalliques
- les décomposeurs d' hydroperoxydes

II. 4 les désactivateurs métalliques :

Ils forment des complexes avec les métaux en les empêchant ainsi de catalyser la décomposition des hydroperoxydes. [38]

Ces agents sont de deux (02) types :

- Agents désactivants formant un chélate c'est à dire un complexe stable avec le métal non doté d'une réactivité vis à vis de l'oxygène et des hydroperoxydes.
- Agents passifs formant un film à la surface du métal, empêchant la dissolution du métal dans l'huile.

II .5 Les décomposeurs d' hydroperoxydes_

Aux hautes températures de fonctionnement des moteurs, il s'avère qu'il est avantageux d'inhiber l'oxydation au niveau de l'amorçage des chaînes radicalaires.

[38]

Les additifs de ce type sont principalement des composés contenant du soufre, du sélénium, de l'azote et du phosphore.

III. METHODES D'ANALYSES

III. 1 Introduction

Ce chapitre est consacré à différentes méthodes d'analyses utilisées au cours de ce travail pour la détermination des propriétés physico-chimiques.

Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons.

III 2 Détermination de la masse moléculaire des échantillons

III 2.1 Méthode cryoscopique

La masse moléculaire de la matière première, de l'anhydride alkénylmaléique et de ses esters ont été déterminées par la méthode standard. [39]

Il a été utilisé plusieurs échantillons oligomère de l'éthylène, de l'anhydride alkénylmaléique et de ses esters. Il a été remarqué que la masse moléculaire augmente suivant la nature de l'échantillon, et que la précision de la méthode dépend de la masse moléculaire. Ce phénomène s'explique par l'existence de plusieurs structures de l'oligomère de l'éthylène et des différentes doubles liaisons qui influent sur la réaction d'alkénylation.

III 2 2. Méthode ébullioscopique

La masse moléculaire de l'oligomère est déterminée par différence entre la température d'ébullition de sa solution et de celle du solvant et ce, à pression constante. [40]

La haute température d'ébullition de la solution d'oligomère est mesurée habituellement à l'aide d'une thermistance et d'un galvanomètre.

L'indication obtenue (ΔD) est proportionnelle à la température.

$$\Delta D / P = Q / M_m$$

P : masse de l'échantillon, g

Q : constante ébullioscopique

M_m : masse moléculaire moyenne

La masse moléculaire moyenne est déterminée par une méthode graphique représentant

$\Delta D / \sum p$ en fonction de P . [fig.1]

d (mm)

$\Delta D / \sum p$ (m /g)

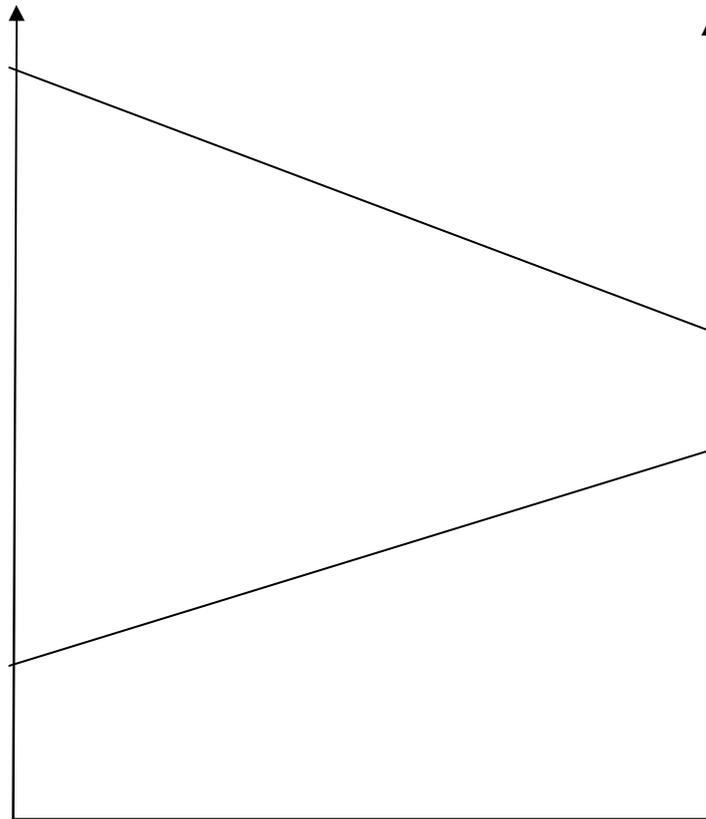


Fig-1

ΣP (mg)

Détermination de la masse moléculaire

III 3. Spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (F.T.I.R)

D'un point de vue chimique, les lubrifiants sont en majorité composés de substances organiques quelquefois additionnées de substances minérales.

Il est plus intéressant d'analyser cette fraction organique en vue d'une différenciation, et d'une identification des lubrifiants.

La spectrométrie infrarouge est la technique analytique la plus couramment utilisée pour caractériser les composés organiques et elle très puissante à l'exception des isomères optiques, aucun composé chimique ne possède le même Spectre d'absorption infrarouge.

Les spectres d'absorption infrarouge. [41] des composés majeurs des lubrifiants sont aisément différenciables et les bandes d'absorption qui les caractérisent permettent une première classification du produit analysé.

III 3.1 Les paraffines

Les deux plus grandes bandes d'absorption sont situées aux alentours de 2900 cm^{-1} , dues au mouvement translationnels des liaisons C-H et à 1470 cm^{-1} , dues aux mouvements vibrationnels de CH_2 . La bande proche de 1375 cm^{-1} , est due à la vibration symétrique de CH_3 et une bande plus faible, aux alentours de 720 cm^{-1} , indique la rotation de CH_2 . [42]

III 3.2 Les esters

Les esters sont caractérisés par une forte bande d'absorption, entre 1750 et 1715 cm^{-1} qui est due aux mouvements translationnels des molécules du groupe carbonyle (C=O). Les vibrations translationnelles des groupes (C-O) consistent en deux vibrations asymétriques couplées : C-C (=O)-O, qui absorbe entre 1210 et 1163 cm^{-1} , et O-C-C, qui absorbe entre 1064 et 1031 cm^{-1} , pour les esters synthétisés à partir d'alcools primaires, et vers 1100 cm^{-1} , pour ceux issus d'alcools secondaires.. [43]

III.3.3 Les polyoléfines

Le polyéthylène se caractérise par une grande bande d'absorption située aux alentours de 2900 cm^{-1} , due aux mouvements translationnels des liaisons C-H et par une bande située à 1470 cm^{-1} due aux mouvements vibrationnels de CH_2 . Une troisième bande d'absorption, due au mouvement de rotation de CH_2 , est visible entre 730 et 700 cm^{-1} . [42]

III.3.3. Les polyéthers

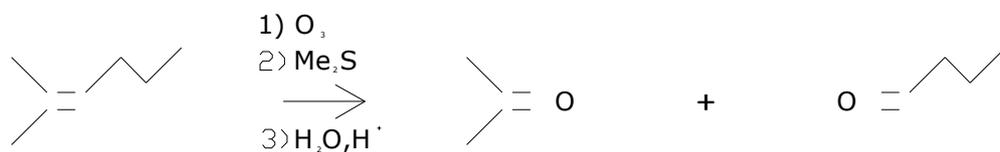
Les polyéthers sont caractérisés par une forte bande d'absorption entre 1150 et 950 cm^{-1} , due au mouvement translationnel de C-O-C. Une bande située aux alentours de 2900 cm^{-1} , est due au mouvement translationnel des molécules C-H et une à 1470 cm^{-1} , est due aux mouvements vibrationnels de CH_2 qui sont visibles aux environs de 1450 cm^{-1} , et celles de C-OH apparaissent entre 1380 et 1300 cm^{-1} . Une large bande de moyenne intensité entre 750 et 400 cm^{-1} , résulte de la déformation hors plan des molécules O-H des groupes hydroxyles. Dans le cas de l'un des groupes est hydroxyles est estérifiés, une forte bande d'absorption due aux vibrations des molécules C=O apparaît aux environs de 1735 cm^{-1} . [42]

III.4. Analyse infra rouge et caractérisation des esters borates

La plus grande bande d'absorption, dans le spectre infra rouge, se situe à 1337 cm^{-1} , elle correspond au mouvement de vibration bore -oxygène, il est clair que le pic d'absorption le plus fort à 1634 cm^{-1} , correspondant au mouvement vibrationnel de C=N partager en deux pics 1634 cm^{-1} , et 1646 cm^{-1} .

Ces suggestions dans les coordinations inter moléculaires de l'atome d'azote vers le bore existe dans les esters borates contenant l'azote. [44]

III.5 Ozonolyse : Est une oxydation relativement forte puisqu'elle produit la cassure complète de la double liaison avec formation de dérivés carbonyles :



Rupture totale de la double liaison.

L'ozone est obtenu au laboratoire grâce à un ozoniseur par action d'un arc électrique sur du dioxygène gazeux, l'ozone gazeux barbote dans une solution contenant l'alcène à basse température 78°C

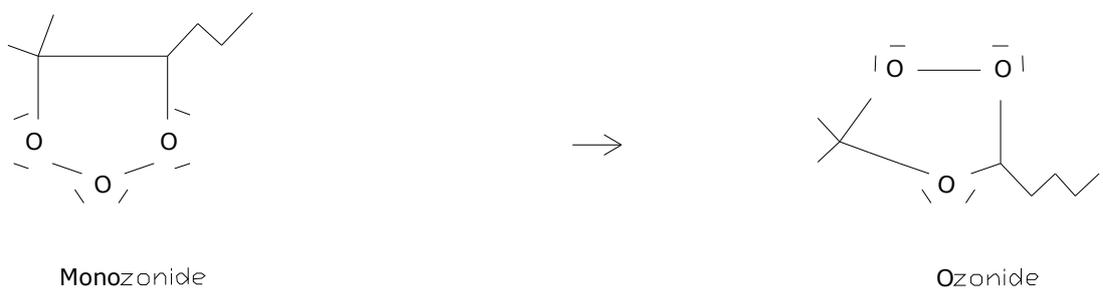
2 – Schéma mécanique de la réaction d'ozonolyse :

Les différentes étapes peuvent être résumées selon le processus suivant :

- Ozonation : l'ozone est un composé très électrophile et peut s'additionner sur la double liaison dans une réaction de cycloaddition pour conduire à un composé très stable, une trioxolane -1, 2,3 (le monozonide ou ozonide initial). [45 - 46]



Réarrangement pour donner un intermédiaire qui peut être isolé, l'ozonide dit secondaire :



DETERGENTS ET DISPERSANTS DANS LES HUILES

IV. 1 – Introduction

La tendance dans le monde des détergents et de dispersants est principalement choisie dans les huiles moteurs, par rapport à d'autres additifs, leur fonction se manifeste dans les huiles quand les surfaces de contact ne sont pas présentes et dans l'interface quand elles sont présentes. [47 – 48]

Dans le domaine des détergents, le problème de sécurité demande l'élimination des naphtanetes et la limitation de formation des cristaux par le sulfonate de magnésium.

Les sulfonates peuvent avoir des structures chimiques contenant un alkyle aromatique ; il est donc nécessaire de diminuer la quantité de base des huiles minérale et de l'alkyle benzène lourd et d'augmenter la quantité d'alkyle benzène léger pour assurer le bon fonctionnement de la longue chaîne monoalkylate.

Lorsqu'on obtient une huile asséchée, il est nécessaire d'utiliser des détergents qui offrent une grande stabilité pour l'oxydation. La commercialisation du sulfites salicylates de calcium et du borate de calcium, leurs avantages comme détergents ont une grande efficacité, une grande stabilité à l'oxydation et sont de bons lubrifiants. [49 – 50]

Les détergents ayant une chaîne de groupement alkyle linéaire sont largement choisis par rapport à ceux ayant un groupement de chaîne ramifié.

La commercialisation de succinimides obtenus à partir des oléfines ayant un poids moléculaire au-dessous de 5000 et une double liaison située à l'extrémité comme l'éthylène-propylène copolymère à été réalisée avec succès.

La copolymérisation du copolymère oléfine avec l'acide maléique en introduisant les polyamine et l'amine aromatique permet d'obtenir des additifs multi usage, mais ils n'ont pas atteint un stade d'application générale en raison de l'insuffisance de résultats économiques.

IV.2 Succinimides.

Les succinimides et le dithiophosphate de zinc (ZnDTP) sont utilisés comme co-additifs pour les huiles moteurs.

La stabilité dispersive des succinimides est due à la formation d'un film Kornbrekk et Al donnent des mesures du potentiel des succinimides, en ajustant les mesures et en établissant ce potentiel s'élèvent à 30 MV.

Ces données indiquent que le potentiel nécessaire pour la stabilité des particules de carbone par la formation d'une couche électrique n'est pas atteint. Par ailleurs, George et Al. ont mesuré les forces de surfaces des succinimides absorbés non pas par meca mais par la surface de carbone dans les huiles de base. [51 – 52] ces résultats indiquent que sous l'action des forces de dispersion agissant en une force d'attraction, les dimensions des particules de carbone doit être de 0.07 μm pour la stabilité des succinimides .

Dans le cas des huiles minérales, les forces de répulsion apparaissent à une distance de 1,5 nm, mais dans les succinimides absorbés avec un groupement polaire dirigé vers la surface, les forces de répulsion sont à une distance de 5,5 nm.

Le problème de la consommation des succinimides des huiles moteurs a été résolu en 1981 par Erdman. [53]

Il a été rapporté que durant les tests, la séparation du groupement polaire polybutényle n'a pas été observé, mais on a remarqué la présence de vernis, de boue en grande concentration et la perte de la fonction par la dégradation du groupement polaire.

En utilisant les composés à bas poids moléculaire, Igerashi et Al [54] ont montré que la dégradation par l'autoxydation est causée par l'influence du proton du carbone avoisinant le groupe imino par les radicaux peroxy.

SYNTHESE DE LA STABILITE HYDRAULIQUE DES ESTERS BORATES

V.1 INTRODUCTION

Les cinquante dernières années ont marqué un tournant décisif dans le domaine de la lubrification et des produits lubrifiants, de nombreuses études ont permis d'évaluer l'influence de la composition chimique des huiles et des additifs sur l'usure par fatigue superficielle. [55] Les huiles paraffiniques ont vis à vis de cette forme de dégradation, un bien meilleur comportement que les huiles synthétiques.

Les conditions de fonctionnement des moteurs devenant de plus en plus sévères, l'emploi d'additifs à connu un essor important.

On choisit actuellement dans les huiles commerciales des dithiophosphates de zinc (DTP Zn) comme additifs antiusures et des dispersants de type succinimide. [56]

Des difficultés sont apparues avec l'utilisation simultanée de ces additifs, des tests de frottement ainsi que des essais moteurs ont mis en évidence des interactions entre les composés. [57]

Ces dernières années, beaucoup d'efforts ont été focalisés dans la recherche et le développement pour de nouveaux types d'additifs pour les huiles lubrifiantes afin de réduire les frottements et l'usure et de minimiser la teneur en soufre et en phosphate pour répondre aux exigences de la protection de l'environnement.

Les esters boratés possèdent de bonnes propriétés qui retiennent une attention particulière. En effet, ils ont une résistance à l'usure, une capacité de réduire les frottements, une faible toxicité, ils sont de bons inhibiteurs à l'oxydation, de plus, dotés d'une bonne odeur. [58 - 59]

Néanmoins, comme tous les liquides, les esters boratés sont susceptibles d'être hydrolysés ce qui limite leur application dans les huiles lubrifiantes. Ce problème est dû à l'existence d'un déficit d'électrons dans l'atome de bore, qui conduit à l'hydrolyse des esters boratés. [60-61]

V. 2. Synthèse, stabilité hydraulique et propriétés de nouveaux esters boratés contenant de l'azote comme additif lubrifiant.

V. 2.1 Les méthodes d'amélioration de la stabilité hydraulique des esters boratés.

Certaines méthodes pour améliorer la stabilité se sont révélées comme suit ;

a) le phénol inhibe l'attaque hydraulique du groupement bore – oxygène. . [59]

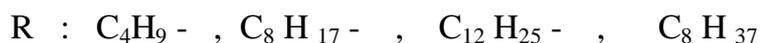
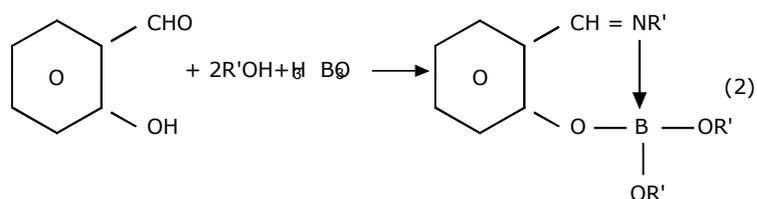
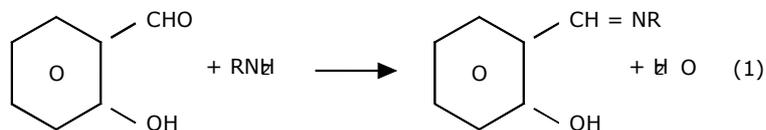
b) les composés aminés contenant. [61] des électrons non liés peuvent former des groupements de coordination extra moléculaire de l'azote vers le bore, et empêchent l'hydrolyse des esters boratés. [63]

Ce type de coordination reste fragile par l'attaque de la molécule d'eau.

c) L'acide borique réagit avec les alcools ou phénols contenant un groupement amino peut former des coordinations inter-moléculaires de l'azote vers le bore.

Ce type d'esters est inerte à l'hydrolyse mais insoluble dans l'huile de base. [61]

YAO et DONG. [64] ont synthétisé une série similaire d'esters boratés contenant un groupe amino, et trouvent, que l'amélioration de la stabilité hydraulique est due à l'électron donneur du radical alkyle de l'azote et à l'existence de la stabilité de la structure cycliques des cinq membres.



SHEMA 1

V. 2.2. Synthèse des esters boratés

Une série de nouveaux types d'esters boratés contenant l'azote ont été synthétisés en utilisant l'acide borique, l'hexadécanol et la base de SCHIFF, qui introduit le groupe imido dans la molécule vers la forme circulaire à six membres ce qui entraîne une coordination intermoléculaire de l'azote vers le bore. [65] Les esters boratés sont préparés suivant la réaction représentée dans le schéma (1). Tous les réactifs sont purs à 98 %, sauf l'acide borique qui est analytiquement pur. La synthèse est effectuée dans un ballon à trois cols équipés d'un agitateur mécanique, un condensateur à reflux, un piège à eau, qui est chargé de 0,1 mol de salicylaldéhyde et 40 ml de toluène en présence d'un gaz inerte (azote). L'octadécylamine dissous dans le toluène n'est ajouté goutte à goutte dans le ballon (pendant 30 min) et le reflux pendant 2 heures.

La masse réactionnelle est refroidie, en dessous de la température ambiante (l'efficacité de la séparation d'eau est de 98 %). On ajoute, ensuite 0,098 mol d'acide borique et 0,196 mol d'hexadécanol dans le ballon, mélangé sous la pression atmosphérique à 110°C ; on récupère de l'eau continuellement après 4 ou 5

heures. Si toute l'eau est récupérée (volume d'eau est de 5,3 ml) on arrête la réaction et on obtient une cire solide de couleur jaune à la température ambiante.

V. 2 .3. Solubilité des huiles et la stabilité hydraulique

Les additifs sont mélangés à des paraffines solides à concentration fixe, on agite la solution pendant 3 à 5 min à une température de 60°C jusqu'à la dissolution complète des additifs. [66] La solution est soumise à la pression atmosphérique pendant plusieurs jours. Si la solution ne précipite pas (absence d'un précipité solide), il y a solubilité ; si elle contient une proportion en eau variant entre 0,1% à 1%, le résultat est bon, alors que si la contenance en eau est supérieure à 1% on conclut que la solution est excellente.

V.2.4 Stabilité hydraulique et solubilité des huiles paraffinique des esters borates :

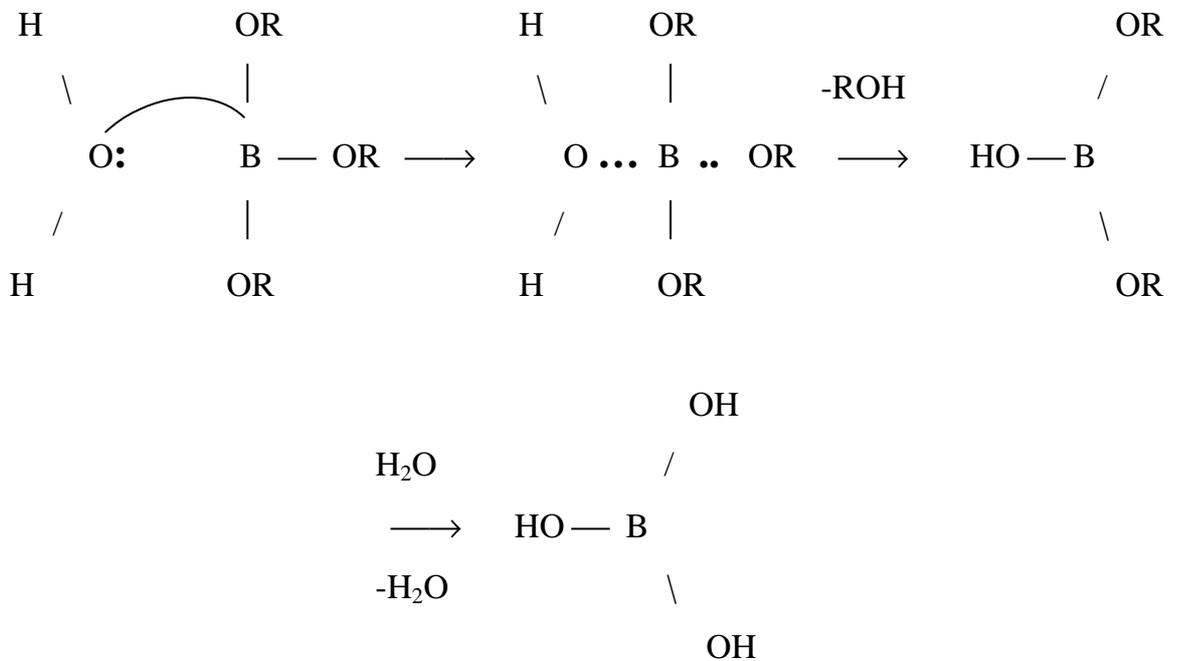
TABLEAU N°V.1

Esters boratés	Code	Etat physique	Solubilité des huiles	Stabilité hydraulique
$(\text{ph-CH}_3\text{O})\text{BOC}_{16}\text{H}_{33}$	B1	Cire de couleur blanche	Bonne	< 1
$(\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O})_3\text{B}$	B2	Cire de couleur blanche	Bonne	<12
$\text{C}(\text{CH}_3)_3 (\text{i-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{B}$ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	BH	Mélange entre solide liquide jaune	Soluble	<24
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OB}$ $(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_2$	BN6	Cire solide de couleur brune	Très bonne	168
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OB}$ $(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_2$	BN5	Cire solide de couleur brune	Très bonne	24

Les résultats de la stabilité des huiles des esters boratés sont donnés dans le tableau N°V.1. Ce dernier fait ressortir que certains esters boratés possèdent une bonne stabilité dans la souche de base, cela est dû à l'introduction de la longue chaîne alkyle dans la molécule. [64]

Les résultats expérimentaux de la stabilité hydraulique de nouveaux additifs sont dans le tableau N°V.1. Il est évident que le phényle alkyle, les esters boratés et l'alkyle esters boratés sont susceptibles à l'hydrolyse, mais la stabilité hydraulique des composés phénoliques contenant des atomes d'azote et des esters boratés est améliorée pendant 24 heures et peut aller jusqu'à 100 heures. A partir de ces résultats, il est évident que la formation d'une coordination d'anneau à six membres de l'azote vers le bore est plus stable que les composés possédant une coordination d'anneau à cinq membres. [66]

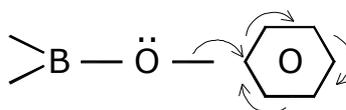
Le mécanisme de l'hydrolyse des esters boratés peut être décrit comme suit : [67]



Généralement, l'aptitude de l'atome d'azote pour se lier par coordination est plus stable que celle de l'atome d'oxygène, mais il est difficile à l'alkyle esters boratés de se lier par coordination avec l'amine ou les composés amine cela est du principalement à la dernière coordination qui diminue le « déficit électronique » de l'atome de bore. Pour les aryles esters boratés, l'atome de bore est plus électrophile, cela est du à la conjugaison de la paire d'électron de l'oxygène sur l'atome de bore avec les électrons du benzène aromatique, ce type d'esters boraté est plus susceptible à l'hydrolyse s'il n'y a pas de coordination de l'azote vers le bore. [68]

Lorsqu'on introduit dans le système de synthèse l'atome d'azote et la base de SCHIFF (imine), et du fait de l'existence de la paire d'électrons dans l'atome d'azote, il y a formation d'une coordination d'anneau à six membres de l'azote vers le bore dans la réaction.

S'il n'y pas d'orbitale vide dans l'atome de bore pour accepter l'attaque de la molécule d'eau, la stabilité hydraulique des esters boratés est nettement améliorée.



PERSPECTIVE DE DEVELOPPEMENT DES ADDITIFS

Auparavant, on a utilisé les additifs mono fonctionnels dans la formulation des huiles lubrifiantes.

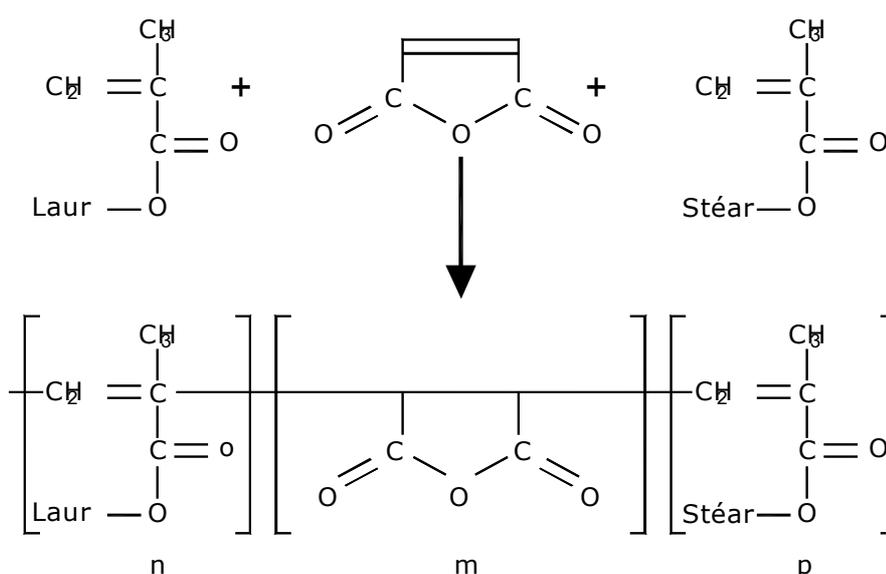
Les copolymères de méthacrylates d'alkyle (PMA) et un copolymère d'éthylène et de propylène (OCP) utilisables comme additifs améliorants d'indice de viscosité des huiles lubrifiantes, ont été préparés en leur incorporant des motifs fonctionnels antiusure et extrême pression. Les méthodes d'obtention sont décrites comme suit

VI .1 Polyméthacrylate d'Alkyle antiusure et extrême pression (PMA AU-EP)

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

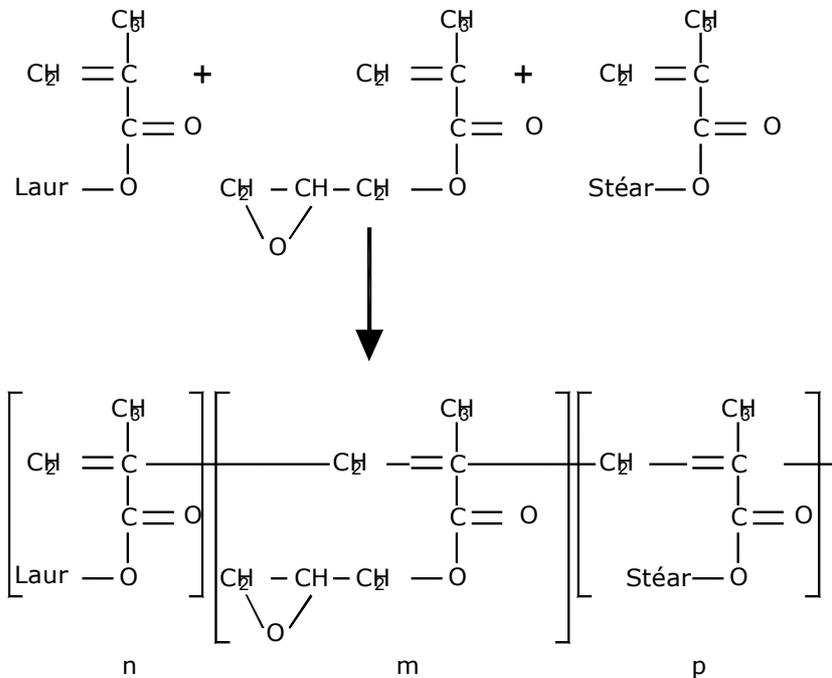
VI .1.1 Première voie de synthèse :

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 diisopropylthiophosphoryléthanol. [69-70-71-72]



VI .1.2 Seconde voie de synthèse :

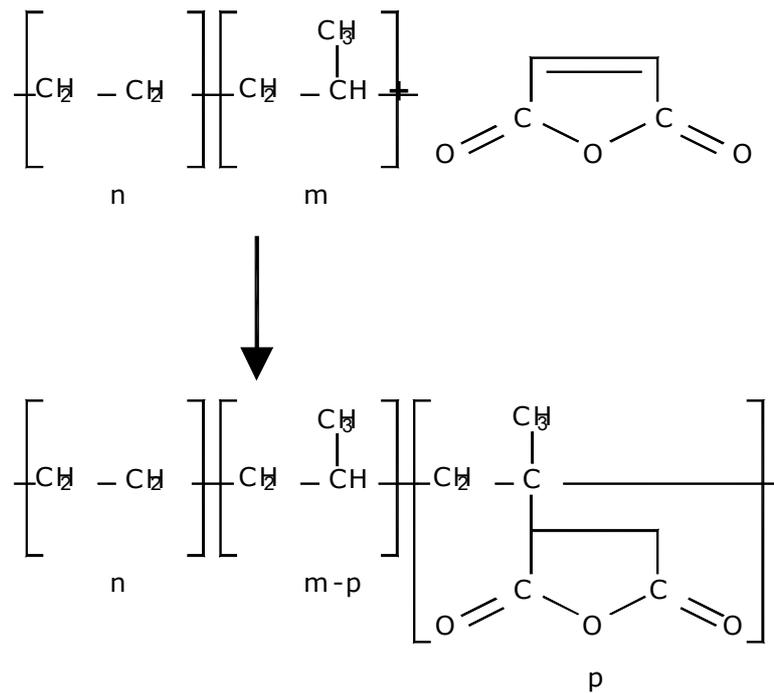
On procède à la copolymérisation d'un mélange de méthacrylates de lauryle, de stéaryle et de glycidyle :



Puis on effectue un β hydroxyalkylation des motifs époxy du copolymère ainsi obtenu par l'acide bis-(4-méthyl - 2- pentyl) dithiophosphorique. [73-74]

VI.2Copolymères d'oléfines anti-usures extrême pression (l'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 . [75]



Puis les unités anhydride des greffons sont estérifiées par le disopropyldithiophosphoryléthanol

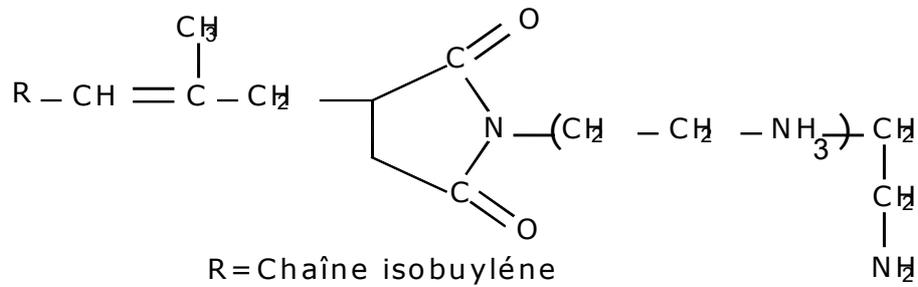
VI .3 Interactions entre l'OCP AU-EP et les additifs dispersants azotés :

Dans le domaine des huiles pour moteurs d'automobiles, il existe un antagonisme important entre les additifs dispersants azotés de type (polyisobutylène w -yl) succinimide et les additifs antiusure de type ZnDTP. Cet antagonisme se traduit par une dégradation notable des propriétés anti-usures de ZnDTP, aussi est il important de vérifier le comportement de l'OCP AU-EP vis a vis de ces additifs dispersants. [76-77-78]

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.

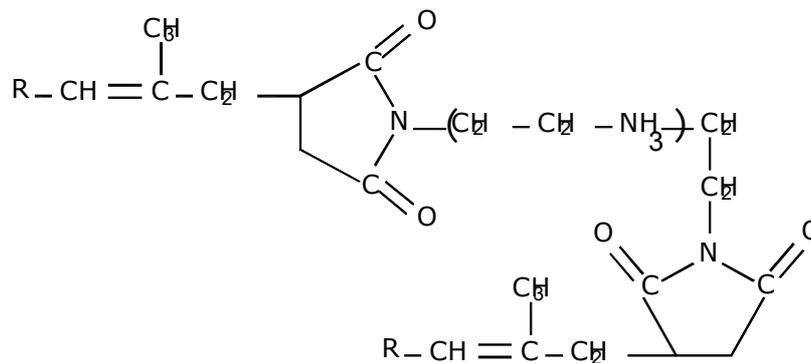
Un (polysiobutylène - w -yl) monosuccinimide contenant théoriquement une fonction amine primaire et trois fonctions amines secondaires (produit contenant 50% d'additif dispersant pur et 50% d'huile minérale de dilution) préparé à partir

d'un mélange complexe tétraéthylène pentamine est représenté par la formule chimique 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, la moitié du phosphore initialement présent dans l'OC sous la forme dialkyldithiophosphate à été transformé en un nouveau composé phosphoré possédant un déplacement chimique. Cette transformation traduit une interaction forte entre ces deux types d'additifs, même dans les conditions opératoires indiquées, en mettant 2% de l'OCP et un (polyisobutylène-w-yl) bisuccinimide (5% produit contenant 50% d'huile minérale de dilution) ne contenant aucune fonction amine primaire mais uniquement trois fonctions amines secondaires. [79]



R=Chaîne Polyisobutylène (PIB)

Dans ces conditions, la RMN 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.

La réaction est rapide et accompagnée d'une forte exothermicité. Un OCP AU -EP contenant des motifs dialkyldithiophosphoriques, pouvait conduire à des réactions parasites avec les additifs dispersants azotés de la famille des [polyisobutylène-CO- YL] monosuccinimides avec une dégradation importante des performances AU -EP de l'OCP. Cette réaction ne se produit pas avec les additifs dispersants azotés de la famille [polyisobutylène- CO- YL] bisuccinimides . [80]

VI 4.Stabilité thermique d'un PMA AU- EP Et L'OCP AU -EP :

La détermination de la stabilité thermique du PMA obtenu selon la seconde voie de synthèse et de l'OCP fonctionnalisée AU-EP à été réalisée en comparaison avec un dithiophosphate de zinc (Z n D T P) 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.

La température de décomposition thermique des polymères à été déterminée par thermogravimétrie.

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 Z n D T P. [80]

TABLEAU VI.1

Stabilité Thermique des Produits

Produits étudiés	Température du pic de décomposition (°C)
Z n D T P	185
PMA AU-EP (seconde voie)	206
OCP AU-EP	200

Il est à noter que les succinimides possèdent une meilleure propriété dispersante et améliorent l'indice de viscosité ce qui permet la substitution de ces oligomères par les succinimides.

Les oligomères utilisées individuellement présentent des inconvénients, plus spécifiquement, à la stabilité thermique et à l'oxydation. Plusieurs formulations sont faites de façon à minimiser la quantité des oligomères en augmentant la teneur des succinimides comme additifs sans cendres.

COMPLEXES

VII. 1 Définition

Un complexe, noté LnI est un édifice polyatomique constitué par une entité centrale I (un atome ou un ion positif) entourée de n espèces L (des molécules ou des ions négatifs) appelées ligands ou coordinats. [81]

La liaison entre l'entité centrale et les ligands est d'origine électrostatique ; elle a un caractère spécial ; elle s'appelle liaison de coordination.

L'atome central, ou ion positif, est lié de façon courante aux molécules ou ions négatifs.

Le nombre de ligands (atomes donneurs) attachés à l'entité centrale est appelé indice de coordination du complexe.

Des ligands qui ne sont pas liés à l'entité centrale que par une liaison sont dits monodentates,

Exemple : CN^- . Les autres sont des ligands polydentates, exemple :

La molécule d'éthylenediamine $H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$

est un ligand bidentate, les deux doublets libres d'azote constituent les deux sites de coordination lorsque le ligand est polydentate, il a une structure enveloppante ; le complexe formé porte le nom de chélate [a]

VII .2 – Structure des complexes : [a]

VII .2 – 1 Géométrie de la coordination six :

Les premières constatations concernant la structure des complexes provenaient de l'étude des propriétés des composés du cobalt III et du platine (I) qui sont inertes lors de la substitution des coordinats par le solvant, l'eau. L'ion cobalt III restait coordonné à six coordinats, dans le composé $Co(NH_3)_6Cl_3$.

Les ions tels que ceux de Co avaient, en plus de leur charge, une valence secondaire appelé l'indice de coordination de l'ion métallique central. La plupart des complexes formés à partir des ions di- et tripositifs de la première série des métaux de transition ont un indice de coordination égal à six.

VII. 3 Géométrie de la coordination quatre (a)

Des complexes des ions à huit ou neuf électrons d, ayant un indice de coordination de quatre, ont une structure carrée plane, au lieu d'une structure de tétraédre plus compacte. La structure tétraédrique s'observe pour des complexes tetracoordinés dont les ions métalliques ont une couche σ remplie.

VII. 4 Rôle des orbitales dans les liaisons :

Le nombre maximal de liaisons σ que l'on peut construire en utilisant les orbitales de valence s et p est quatre. Lorsque l'atome central est un métal de transition, il y a, en plus de l'orbitale de valence et des trois orbitales de valence p, cinq orbitales de valence p et cinq orbitales d. Plus précisément un atome métallique de la première série des métaux de transition possède neuf orbitales de valence ; cinq 3 d, une 4 s et trois 4 p.

Si l'atome métallique central utilisait toutes les orbitales de valence d, s, p pour former des liaisons, on aurait un total de neuf coordinats qui pourraient lui être fixés. A cause de l'encombrement de la plupart des coordinats, il est extrêmement difficile d'atteindre un indice de coordination égal à 9.

La plupart des complexes des métaux de la première série des éléments de transition ont un indice de coordination de 6 et une structure octaédrique.

PARTIE EXPERIMENTALE

VIII. 1 Obtention de la matière première

L'obtention des oléfines se fait par plusieurs procédés tels que l'oligomérisation des monomères d'éthylène, du propylène, et par craquage thermique des produits lourds. Toutes ces méthodes favorisent l'obtention des fractions oléfiniques contenant 70 à 80% des oléfines.

Ces dernières constituent des matières premières pour la synthèse de tensio-actifs et l'obtention des alcools supérieurs.

Les procédés d'oligomérisation, mis au point, permettent d'obtenir des oléfines avec une masse moléculaire entre 200 et 1200, [82] qui sont utilisées comme matières premières pour la production des huiles synthétiques, avec des spécifications imposées, et pour la synthèse d'additifs, de plastifiants etc.

Les procédés de décomposition des polymères ont permis d'obtenir des oligomères ayant une masse moléculaire qui peut être ajustée en fonction des paramètres opératoires et, en particulier, la température possédant des structures originales caractérisées par une propriété de viscosité variant en fonction de la température.

D'après certaines sources bibliographiques [83], ces produits de décomposition entrent dans la formulation d'huiles synthétiques.

L'huile lubrifiante synthétique, est caractérisée par une bonne propriété de viscosité, une haute stabilité thermique et une basse température de congélation. Elle est obtenue soit par oligomérisation ou par décomposition du polymère.

La décomposition thermique du copolymère éthylène-propylène, renfermant 29-71% mol. de propylène, a permis d'obtenir une huile ayant un indice de viscosité > 110, de température de congélation -18°C , et une haute stabilité à l'oxydation (128-178) après hydrogénation [84- 85].

Un haut indice de viscosité, une basse température de congélation (-59°C) de l'huile lubrifiante, sont atteints par craquage thermique des poly α oléfines ou par craquage du copolymère éthylène- propylène, contenant 46% d'éthylène, ayant une

masse moléculaire de 350 000, à 400 °C et 1,33 kPa_a. L'huile est obtenue avec un indice de viscosité égal à 120 ÷ 134, une température de congélation de -12 à 46°C. Ces différentes huiles peuvent être utilisées comme huile synthétique avec compondage avec des huiles minérales.

Le but du présent travail consiste à obtenir un oligomère à partir du déchet de l'unité de polyéthylène de CMP/K SKIKDA. Celui-ci n'est pas soluble dans l'huile de base, ce qui a permis de réduire sa masse moléculaire à l'aide des procédés de craquage. Parmi les différents procédés de craquage, le craquage sous vide permet d'obtenir différentes fractions d'oligomères. Il permet en outre de réduire la teneur en produits de condensation et d'obtenir différentes fractions oléfiniques, avec une structure adéquate, utilisables en qualité de matière première pour la synthèse d'additifs pour les huiles moteurs. De ce fait, la méthode permet d'aboutir à des différentes fractions des α oléfiniques. [86]

En conséquence, cela permet de sélectionner la fraction nécessaire afin que l'additif qui en est synthétisé soit soluble dans l'huile lubrifiante.

A noter : le craquage du polyéthylène à la pression atmosphérique favorise la formation de suie.

Le procédé de craquage est effectué en milieu inerte, en présence d'azote, pendant 1 heure, à différentes températures entre 300-450°C et sous un vide de 24-30 mmHg. L'installation est composée d'un ballon tricol, un chauffe-ballon et de deux ballons de récupération des fractions huileuses.

Le déchet de polyéthylène est craqué en présence d'azote pour éviter toute oxydation d'une part et d'autre part pour servir à entraîner les produits issus du craquage. Une fraction des produits de décomposition est récupérée au niveau du 1^{er} ballon et la deuxième fraction, relativement moins légère, est absorbée par l'hexane au niveau du deuxième ballon de récupération. Au cours de l'expérience, il a été remarqué que le craquage se déroule très lentement tant que la température est inférieure à 300°C.

Les oligomères obtenus ont été traités par le n-hexane suivant un rapport hexane : oligomère égal à 2 :1. Le mélange est ensuite chauffé à 60°C pour obtenir une solution homogène. Après refroidissement, il y a formation des particules en suspension et un précipité qui sont éliminés par centrifugation.

Le précipité est constitué d'hydrocarbures à structure linéaire.

La solution obtenue est soumise à une distillation atmosphérique à température 50°C, suivie d'une distillation sous vide pendant 2 heures. Dans le but d'éliminer complètement le solvant (hexane).

Les échantillons obtenus sont analysés comme suit :

a) on détermine la masse moléculaire moyenne de l'oligomère par la méthode ébullioscopique et cryoscopique

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous:

Tableau VIII .1

Masse moléculaire en fonction de la température du procédé :

Echantillon	Masse moléculaire moyenne [g/mol]	Température du procédé (°C)
I	900	450
II	1100	400
III	1300	350

Les résultats montrent qu'il y a une corrélation entre la masse moléculaire moyenne de l'oligomère et la température du procédé.

On remarque qu'avec l'augmentation de la température du procédé, la masse moléculaire moyenne de l'oligomère diminue, ce qui peut être expliqué par la stabilité thermique des molécules.

b) – On détermine la teneur en polyoléfines selon l'indice de brome. Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

Tableau VIII .2 :
Rendement en hydrocarbures non saturés

Echantillon	Indice de brome	Rendement en hydrocarbures non saturés %
I	130	82
II	125	75
III	131	84

Les analyses effectuées nous ont permis de déterminer le degré de ramification et de caractériser les différents types de double liaison vinyldiene, et vinylnique et vinylique:



Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau **VIII.3.**

Structure des oligomères

Echantillon	Masse Moléculaire.	$\frac{CH_3}{1000CH_2}$	$\frac{C = C}{1000 CH_2}$			C = C/ mol	
			RCH=CH ₂	R ₂ C=CH ₂	RCH=CH ₂	Infra Rouge	Ozonolyse
I	900	57	11.5	2.05	2.05	0.93	1.203
II	1100	292.1	2.75	7.61	2.77	0.77	1.104
III	1300	128	5.4	1.9	1.9	0.69	0.971

courant d'azote, on prend la précaution de ne pas introduire l'air dans l'appareillage afin d'éviter toute oxydation de l'oligomère. On ajuste les conditions de telle sorte qu'après la durée de réaction égale à 23 h 30 min à la température 220°C et avec un rapport molaire oligomère d'éthylène /anhydride maléique 1 : 2 on arrête la réaction.

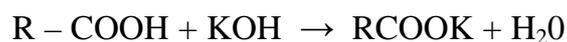
La masse réactionnelle est refroidie jusqu'à 65°C, tout en ajoutant la quantité de n hexane avec un rapport molaire 1/1 on obtient une solution hétérogène qu'on filtre pour éliminer les résines issues des réactions de condensation et l'anhydride maléique non réagi.

Le filtrat est soumis à une distillation simple à température 60°C suivie d'une distillation sous vide à pression 40 mmHg et à température 60°C pendant 1 heure en présence d'azote pour éviter son oxydation.

En analysant, après refroidissement, la masse réactionnelle, on a obtenu une masse moléculaire moyenne égale à 970 - 1400 et un rendement en anhydride alkenylmaléique de 64-72%, ainsi qu'un indice d'acide de 68 mg KOH/g d'anhydride alkenylmaléique.

VIII. 2 2. Détermination de l'indice d'acidité I_A

L'indice d'acidité I_A est le nombre qui exprime en milligramme, la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres dans un gramme de substance



Mode opératoire

On dissout 1 g d'alkène (échantillon) dans 200 ml d'un mélange benzène-éthanol, en présence de phénolphtaléine, on titre par la solution de KOH à 0,1 N, le titrage est déterminé lorsque la couleur rose persiste.

On calcule l'indice d'acidité suivant la formule

$$I_A = n \cdot \frac{5,61 \cdot k}{m}$$

n : volume de KOH (ml) (v:/2,2 ml)

M : masse de l'échantillon (m=1g d'anhydride alkenylmaléique)

K: coefficient de correction (K= 1)

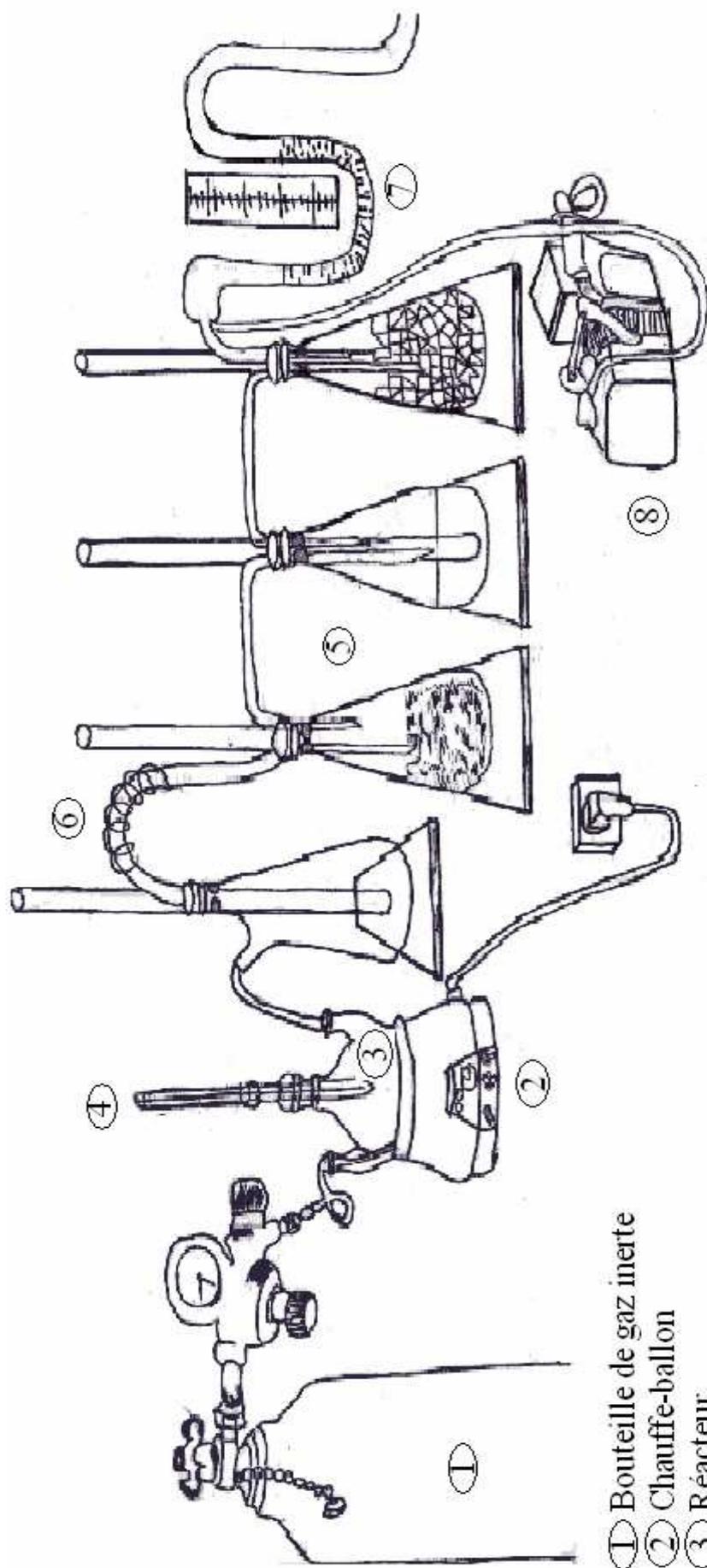
5.61 : quantité de KOH par rapport à 1ml de KOH à 0,1 N

I : 68 mg de KOH / 1 g d'alkenyle

VIII.2.3 Détermination de la masse moyenne de l'anhydride alkenylmaleique par cryoscopie et ébullioscopie ;

Les résultats sont portés sur le tableau n° VIII .4

Echantillon	Masse molaire Moyenne de Oligomere.	Propriétés de l'anhydride alkenylmaleique			
		M.M. Moyenne g/mol		Indice saponification mg KOH/g	η % Massique
		Cryoscopie	ebullioscopie		
I	900	968	970	79	68.7
II	1100	1215	1230	65.5	72
III	1300	1420	1450	51	64



- ① Bouteille de gaz inerte
- ② Chauffe-ballon
- ③ Réacteur
- ④ Thermomètre
- ⑤ Ballon récepteur
- ⑥ Résistance chauffante
- ⑦ Manomètre à mercure
- ⑧ Pompe à vide

FIGURE VIII.1
CRAQUAGE THERMIQUE DU DECHET DE POLYETHYLENE

- ① Bouteille de gaz inerte
- ② chauffe-ballon
- ③ Réacteur
- ④ Agitateur
- ⑤ Thermomètre
- ⑥ Réfrigérant

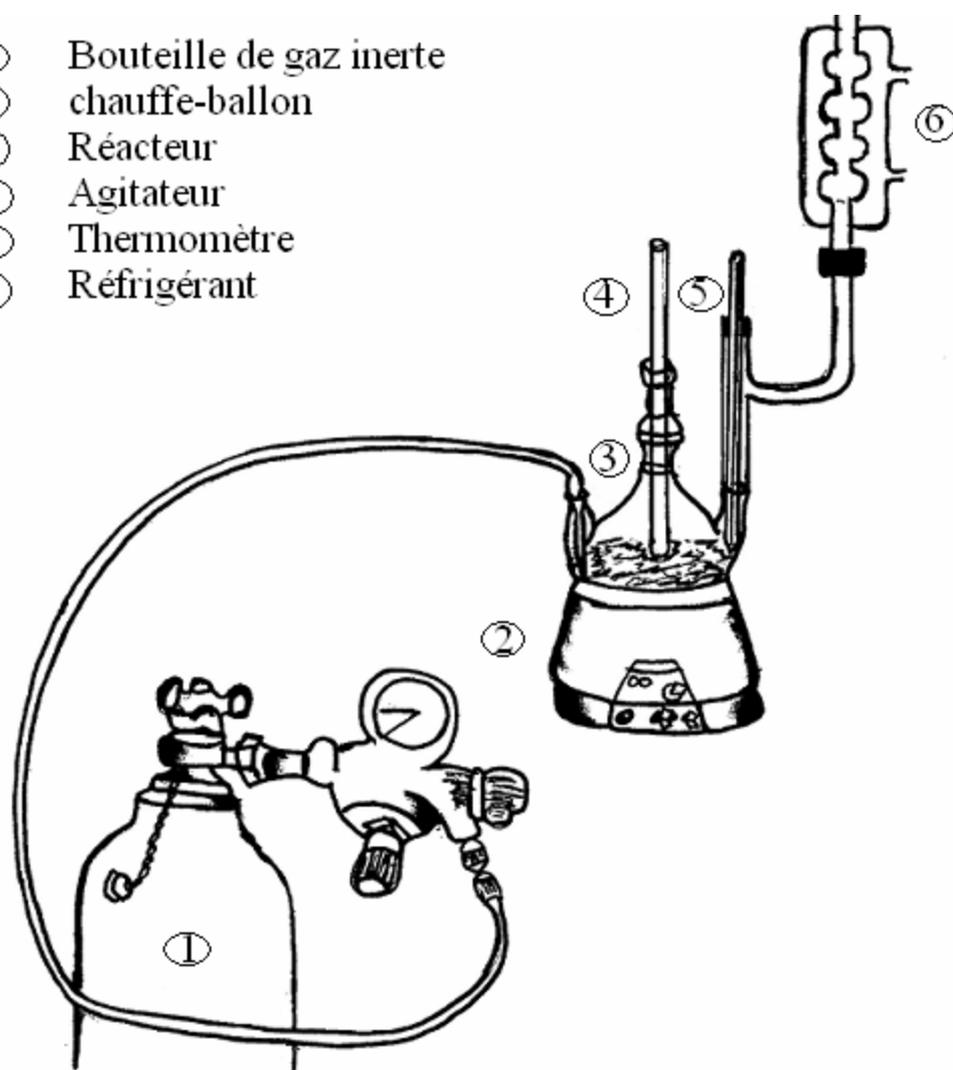


FIGURE VIII.2
SYNTHESE DE L'ALKENYLMALEIQUE

VIII- 3. Obtention des complexes boratés

VIII.3.1. Obtention des complexes boratés a partir des esters.

La formation des complexes boratés s'obtient en deux étapes :

La première étape consiste à l'estérification de l'anhydride alkenylmaléique avec différents polyalcools.

La seconde étape s'effectue par l'interaction de l'ester borique sur l'ester d'acide succinique.

L'ester est obtenu par la réaction d'estérification

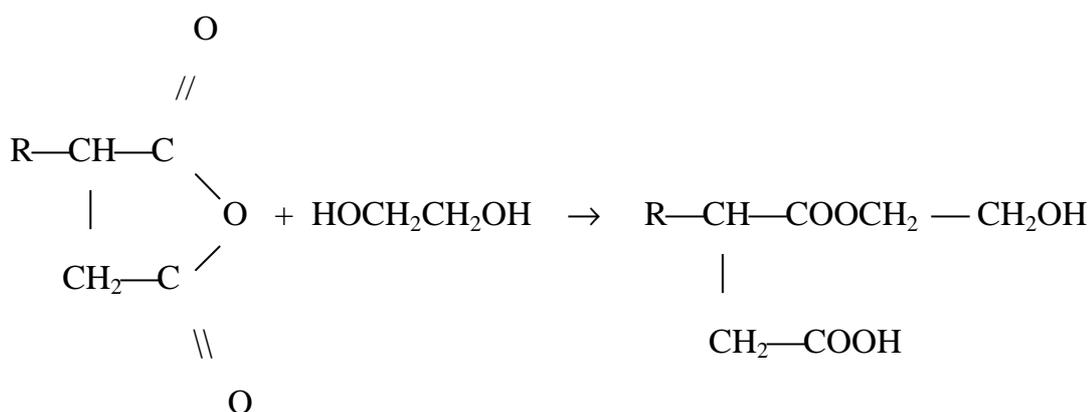


L'ester boraté est préparé suivant le schéma de la réaction 101,3g (1,101 mol) de glycérine et de 22,87 g (0,370 mol d'acide borique)

La synthèse est effectuée dans un ballon tricol équipé d'un piège a eau surmonté d'un réfrigérant et d'un thermomètre, le mélange réactionnel est agité et alimenté par un courant de gaz inerte. On récupère l'eau continuellement et après 2 heures, à la température 170°C le volume d'eau est de 13,4 ml.

VIII. 3.1.1. Obtention du monoester (1) à partir de l'alkénylmaléique et l'ethylèneglycol

La réaction se déroule avec un rapport molaire anhydride alkénylmaléique / ethylèneglycol de 1/1.



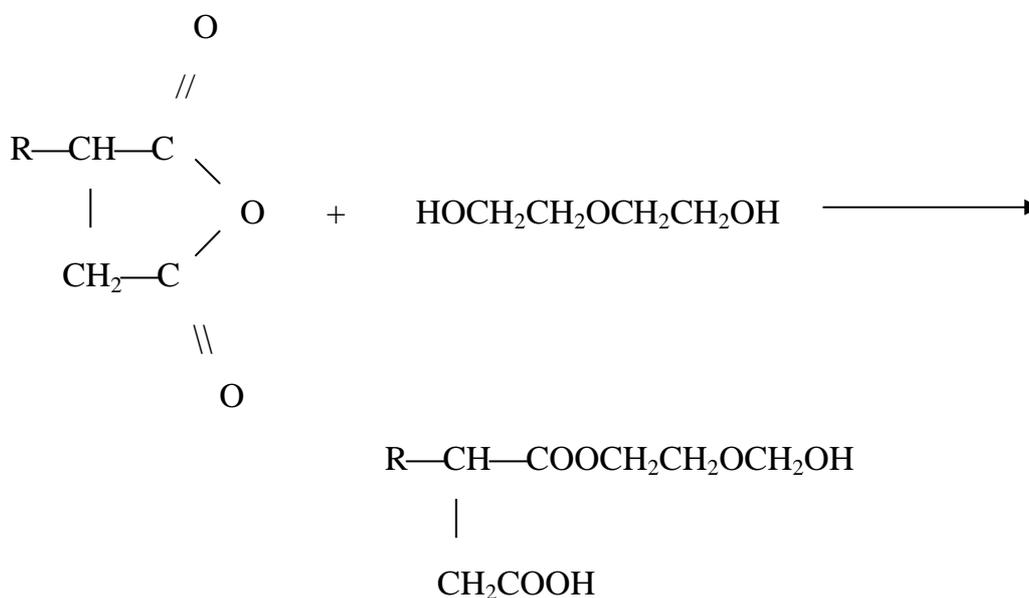
Dans un ballon tricol, surmonté d'un réfrigérant, d'un thermomètre, on introduit 5g d'anhydride alkénylmaléïque auquel on ajoute 0,310 g d'éthylèneglycol et 100 ml de xylène. Le mélange réactionnel est agité et alimenté par un courant de gaz inerte à une température de 140°C pendant 6 heures.

La masse réactionnelle obtenue est dissoute dans 100 ml d'heptane, ensuite, filtré sur Buchner pour éliminer les produits insolubles. Le filtrat est soumis à une distillation atmosphérique en présence d'un gaz inerte pour éliminer le solvant.

Le produit obtenu est distillé sous vide (10mm Hg), à 160°C en milieu inerte pour éliminer complètement le solvant et les traces de réactifs non réagi emprisonnés par le groupement d'oligomère ayant une structure spirale.

VIII. 3.1.2 Obtention du monoester (2) à partir de l'anhydride alkénylmaléïque et du diéthylèneglycol

Cette réaction s'effectue suivant la réaction :



Les réactifs sont mis en même temps dans un ballon tricol ; la méthode est identique à celle utilisée dans le cas (VIII. 3.1 .1.)

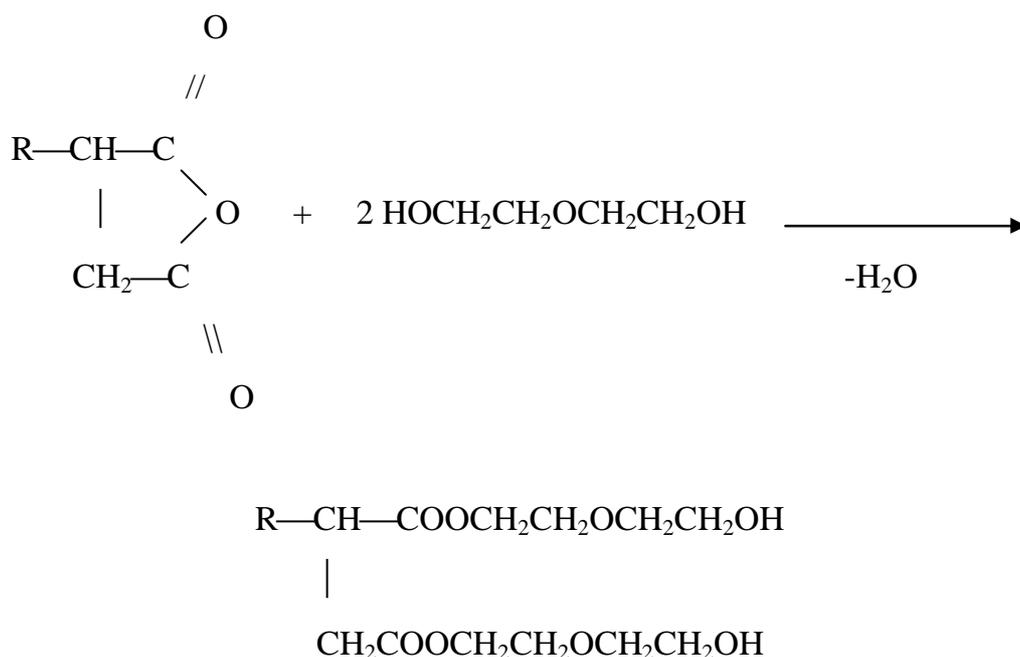
Avant son utilisation le diéthylèneglycol a subi une distillation et ses caractéristiques sont :

Température d'ébullition : 244 à 245°C

Il est ensuite séché à une température de 100°C dans un sécheur jusqu'à une teneur en humidité égale à 1,15% pour avoir une bonne activité. [87]

VIII .3.1.4 Synthèse du diester (2) a partir de l'anhydride alkénylmalèique et du Diéthylèneglycol .

Cette réaction se déroule avec un rapport molaire anhydride alkénylmalèique / Diéthylèneglycol = 1/2.



6 g d'anhydride alkénylmalèique, 1,414 g du diéthylèneglycol et 100 ml de xylène sont introduit dans un réacteur.

La réaction se déroule en présence de 20% de catalyseur KY - 2/8 en milieu inerte à une température de 140°C pendant 6 heures. La méthode de purification est identique à la précédente (température 180°C et P= 10mm Hg).

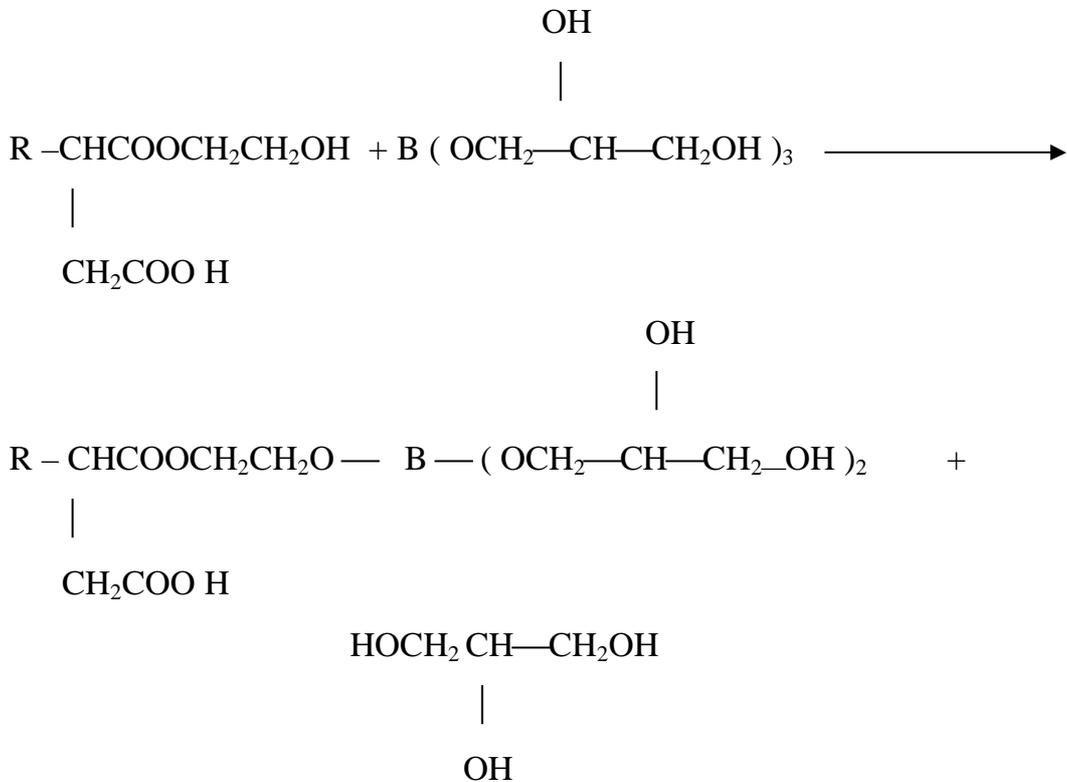
Les caractéristiques des esters synthétisés sont portés sur le tableau **VIII.5**

N°	Constituant	Masse Moléculaire		Indice d'acide		Indice d'ester	
		Moyenne	g/mol	mg KOH / g	mg KOH / g	Theorique	pratique
		Théorique	pratique	théorique	pratique	Theorique	pratique
VIII .3.1.1	Monoester (1)	1062	1059	36,02	34,5	72	75,6
VIII .3.1.2	Monoester (2)	1110	1100	34,6	36,4	70	66,5
VIII .3.1.3	Diester (1)	1107	1110	-	-	69,50	69,3
VIII .3.1.4	Diester (2)	1200	1195	-	-	64	64,4

Les masses moléculaires moyennes sont calculées pour R égal à 900.

Tous les esters obtenus vont réagir avec le triglycérique de borate.

En général la réaction s'effectue comme suit

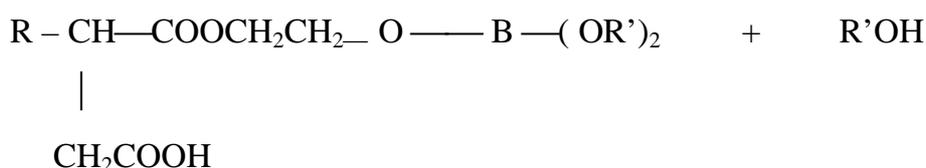
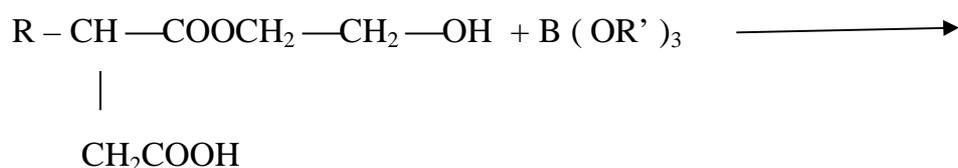


Sur la base de cette réaction sont obtenu différent complexe

VIII. 3.1.5 Formation du complexe borate (1) à partir du monoester (1) et l'ester boraté B (OR')



La réaction se déroule comme suit :



Le rapport molaire monoester de l'éthylèneglycol-ester boraté est de 1/1,5

La réaction d'estérification se déroule dans un réacteur tricol, muni d'un piège à eau surmontée d'un réfrigérant et d'un thermomètre.

Dans le réacteur on introduit 2,14 g ($7,542 \cdot 10^{-3}$ mol) de l'ester boraté et 5,34 g ($5,028 \cdot 10^{-3}$ mol) de monoester de l'éthylèneglycol (1) comme solvant nous avons utilisé le xylène.

Le mélange réactionnel est soumis à une agitation dans un milieu inerte à une température 120-125°C pendant 5 heures.

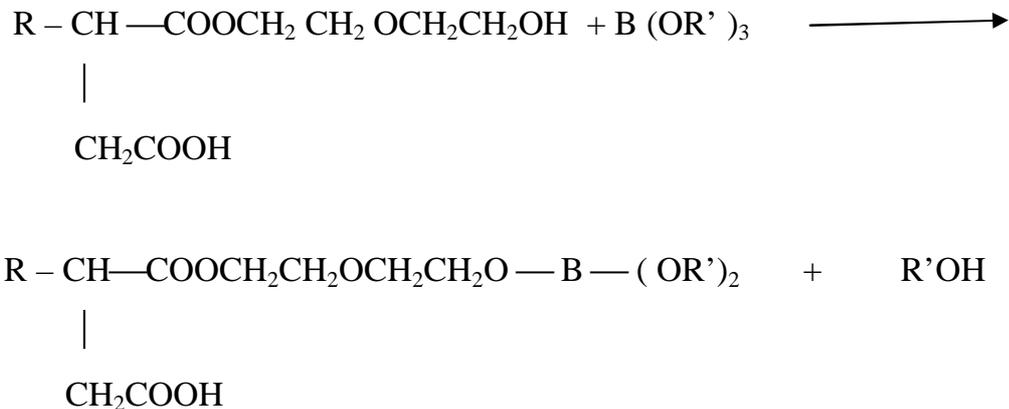
Ensuite, la masse obtenue est soumise à une distillation pour éliminer le solvant. On obtient une cire de couleur jaune à la température ambiante.

La cire est chauffée à une température de 60°C en présence de l'heptane.

La solution obtenue est filtrée, le solvant est éliminé en premier lieu par une distillation atmosphérique, en second lieu par une distillation sous vide, à la température de 200°C et à P= 10mm Hg, à l'effet d'éliminer le solvant et les traces de réactifs non réagi.

VIII. 3.1.6. Formation du complexe borate (2) à partir du diéthylèneglycol et l'ester boraté B (OR')

La réaction de synthèse se déroule comme suit :

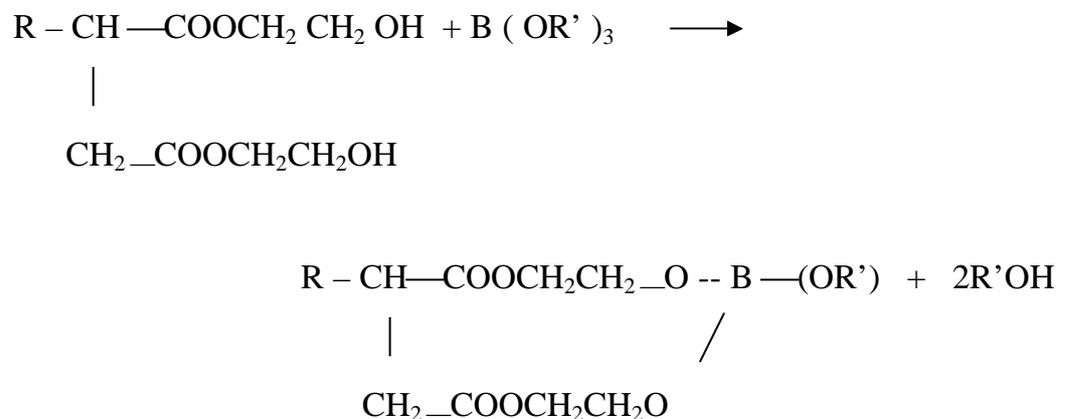


La méthode de synthèse est identique à la précédente

Dans le réacteur on introduit 4,380g de monoester (2) et 1,660 g de l'ester boraté (2), comme solvant nous avons utilisé du xylène.

VIII. 3.1.7. Formation du complexe boraté (3) à partir du diester (1) à base de L'éthylèneglycol et d'ester boraté B (OR') 3

La réaction s'effectue comme suit :



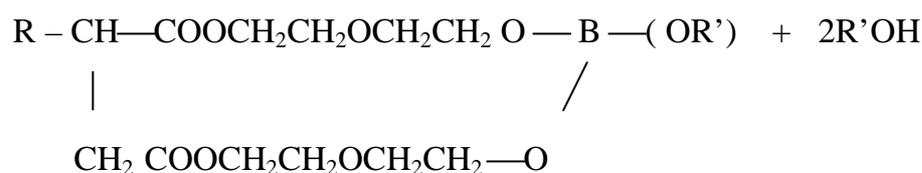
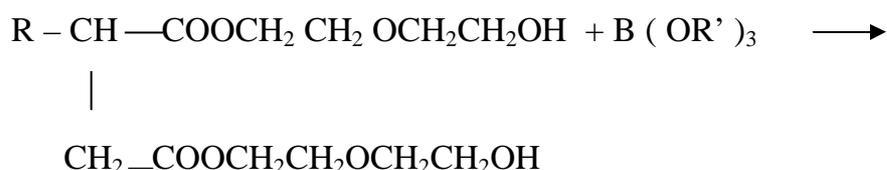
Le rapport molaire du diester (1) /l'ester boraté est de 1/1,5. La synthèse se déroule dans la même installation et dans les mêmes conditions que les précédentes.

On introduit dans le réacteur 5 g du diester (1) à base de l'éthylèneglycol, 1,915g d'ester boraté et 100 ml de xylène, on chauffe à 125°C pendant 5 heures.

La masse réactionnelle est filtrée, ensuite soumise à une distillation sous vide à une température 200°C et P= 10 mm Hg pour éliminer le solvant et les traces de réactifs non réagi.

VIII. 3.1.8 Formation du complexe boraté (4) à partir du diester (2) à base du L'éthylèneglycol et de l'ester boraté B (OR') 3

Cette synthèse s'effectue suivant la réaction :



La réaction se déroule suivant un rapport molaire 1/1,5.

Les réactifs sont mis en même temps dans le réacteur, dans ce dernier on introduit 4g de diester à base du diéthylèneglycol, 1,405 g de l'ester boraté et 100ml de xylène.

La méthode de synthèse est identique à celle utilisé dans le cas (VIII 3.1.5),

Après purification, la masse réactionnelle est soumise à une distillation sous vide (10mmHg) à 200°C afin d'éliminer les traces du solvant et la glycérine qui n'ont pas réagi.

Les caractéristiques des complexes sont reportées dans le **tableau VIII.6**

N°	Const.	Masse molaire moyenne		Indice d'acide mg KOH/g		Indice d'ester mg KOH/g		Teneur en bore %		Quantité Glycérine ml	
		Théor.	Prat.	Théor.	Prat.	Théor.	Prat.	Théor.	Prat.	Théor.	Prat.
VIII. 3.1.5.	Complexe -1	1254	1250	30,6	29,7	61,4	61,5	0,54	0,51	0,52	0,5
VIII. 3.1.6.	Complexe -2	1300	1310	29,6	30,7	59,2	60	0,52	0,5	0,49	0,5
III. 3.1.7.	Complexe -3	1208	1200	-	-	63,7	63 ;3	0,56	0,54	1,08	1,02
VIII. 3.1.8.	Complexe -4	1301	1305	-	-	59	58,8	0,52	0,49	1,01	1,03

Les produits synthétisés ont subi des analyses physico-chimiques dans le but d'identifier leurs formules.

Comme analyse chimique on utilise la détermination de la composition élémentaire par la méthode cryoscopie et l'analyse physique, la spectroscopie infra-rouge, pour caractériser les composés et déterminer ainsi les bandes d'absorption.

VIII. 3.2 Obtention du complexe boraté à base d'amide.

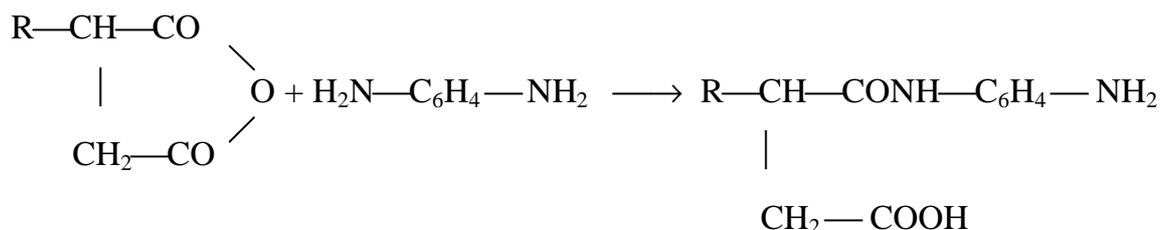
Ces complexes ont été synthétisés en deux étapes :

La première consiste à l'amidation de l'anhydride alkénylmaléique, la seconde, la complexation avec l'ester borique synthésé précédemment.

Comme amines on a utilisé le diphényldiamine et l'hexaméthylènediamine

VIII. 3.2.1 Obtention d'acide amido alkénylmaléique (1) à partir de l'anhydride alkénylmaléique et du 1,4 phényldiamine :

Le schéma général de la réaction est le suivant :



On introduit dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant une masse de 4g d'anhydride alkénylmaléique, 0,432 g du 1,4 phényldiamine et 50 ml de xylène.

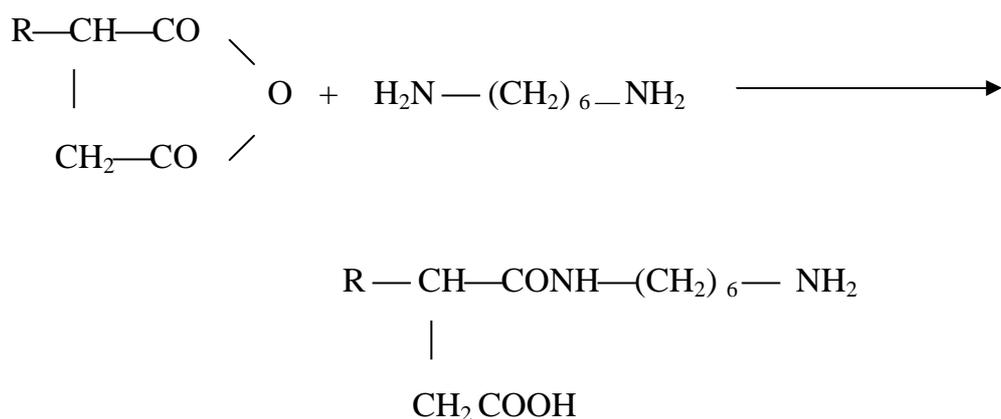
La réaction se déroule en présence d'un courant d'azote, pour éviter toutes oxydation. On ajuste les conditions de telle sorte au bout de 2 heures de réaction et à la température 140°C on arrête la réaction.

A partir de 4.10^{-3} mol d'anhydride alkénylmaléique et de 4.10^{-3} mol du 1,4. phényldiamine on a obtenu 4,424 g d'amido acide dont la masse moléculaire est de 1106

La masse réactionnelle obtenue est filtrée sur Buchner, ensuite soumise à une distillation sous vide de 10mm Hg à 160°C, en milieu inerte pour éliminer les traces de solvants et des réactifs non réagi.

VIII. 3.2.2 Obtention d'acide amido alkénylmaléique 2 à base de l'hexaméthylènediamine :

La réaction se déroule comme suit :



La température de réaction est maintenue à 120°C pendant 2 heures. Le rapport molaire est suivant le rapport stœchiométrique.

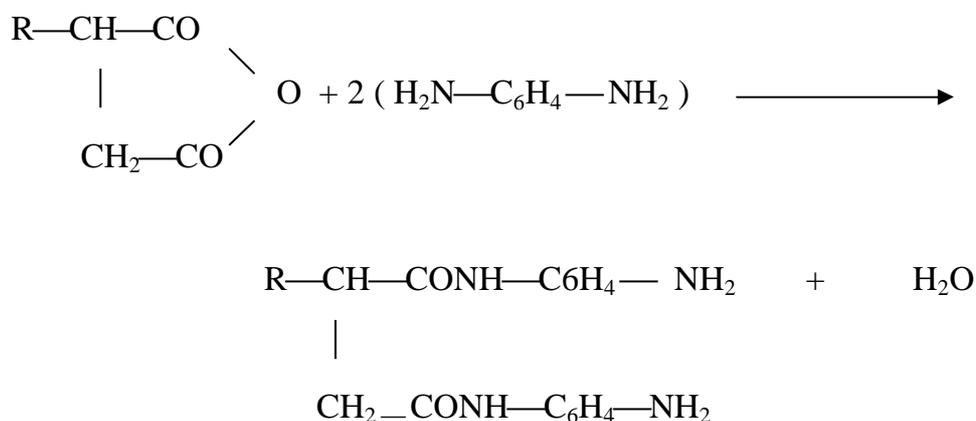
La méthode de synthèse et l'installation sont celles analogues à celle du **VIII.3.2.1**

A partir de 4 grammes d'anhydride alkénylmalèïque et de 0,516 g de l'hexaméthylènediamine, on a obtenu 4,456 g du produit

Après filtration, le produit obtenu est soumis à une distillation sous vide dans les mêmes conditions que précédemment (**VIII.3.2.1**) pour éliminer les traces de solvant et de l'hexaméthylènediamine non réagi.

VIII. 3.2.3. Obtention de diamide de l'acide alkénylmalèïque (1) à partir de l'anhydride alkénylmalèïque et du diphenyldiamine :

L'obtention de diamide de l'acide alkénylmalèïque est réalisée suivant la réaction:



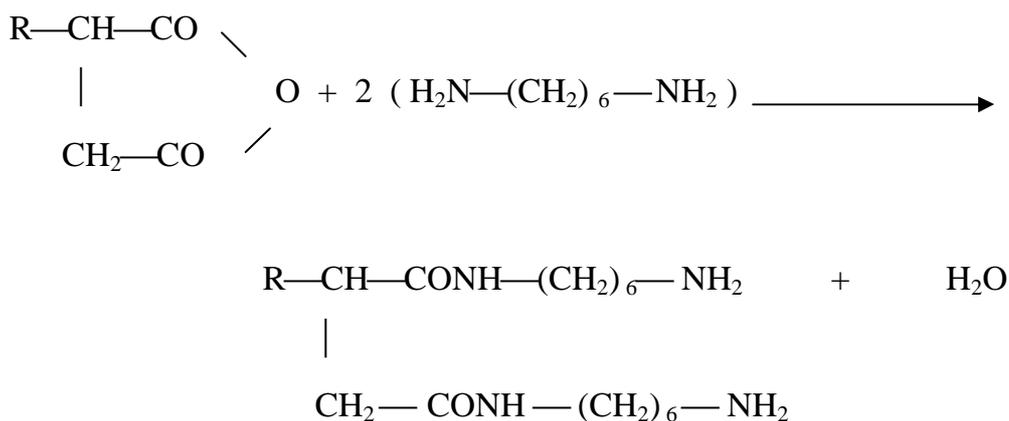
La synthèse de diamine est la même que celle de l'obtention du monoamide, la différence réside entre le rapport molaire de l'anhydride alkénylmaléique et du diphenyldiamine qui est de 1/2,5.

Pour favoriser la formation du diamide on doit opérer avec un excès d'amine. Dans un réacteur tricol, muni d'un piège à eau, d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'un capillaire pour injection d'un gaz inerte (N₂), on introduit 5 g d'acide alkénylmaléique, 1,35g de diphenyldiamine et 25 g de xylène. La masse réactionnelle est chauffée à 120°C pendant 4 heures. Après refroidissement jusqu'à 60°C, on procède à la filtration puis on évapore le xylène.

Le produit obtenu est soumis à une distillation sous vide (10 mmHg) à 150°C pendant une heure, pour éliminer les traces du solvant, de l'amine, et de l'eau obtenu au cours de la réaction.

VIII. 3.2.4. Obtention de diamide de l'acide alkénylmaléique (2) à partir de l'anhydride alkénylmaléique et de l'hexaméthylènediamide

La réaction se déroule ainsi :



Le rapport molaire de l'anhydride alkénylmaléique de l'hexaméthylènediamide est de 1/2,5.

La méthode de synthèse et l'installation sont analogues à celle du VIII. 3.2.3

On introduit dans le réacteur 6g l'anhydride alkénylmalèïque, et 1,740 g de l'héxaméthylènediamide et 25 ml de solvant.

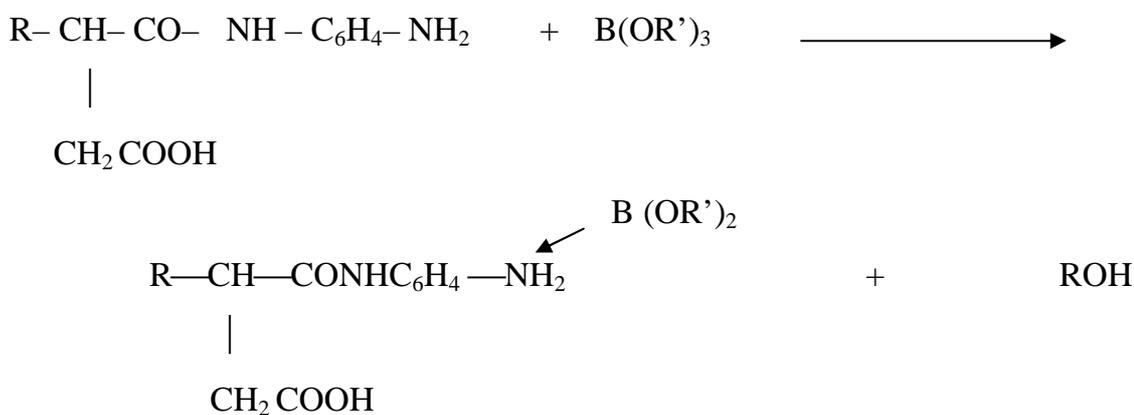
La masse réactionnelle est refroidit jusqu'à 60°C, filtrée et ensuite distillée pour éliminer le solvant, les traces des réactifs non réagi obtenu au cours de réaction.

Les caractéristiques des amides sont portées sur le **tableau VIII. 7**

N°	CONSTIT.	MASSE MOLAIRE MOYENNE		TENEUR EN AZOTE (%)		INDICE D'ACIDE (mg KOH/g)	
		Théorique	Expérimentale	Théorique	Expérimentale	Théorique	Expérimentale
VIII. 3.2.1	Mono-amido (1)	1106	1100	1,74	1,67	34,8	35,01
VIII. 3.2.2.	Mono-amido (2)	1114	1122	1,72	1,69	34,5	34,30
III. 3.2.3.	Diamide (1)	1214	1200	3,2	3,16	-	-
VIII. 3.2.4.	Diamide (2)	1222	1210	3,17	3,05	-	-

VIII. 3.2.5 Formation du complexe boraté (1) à partir de l'acide mono amido-alkénylmalèïque (1) et l'ester boraté

La réaction s'effectue selon le schéma suivant :



Le rapport molaire amide / ester boraté est de 1/1,5

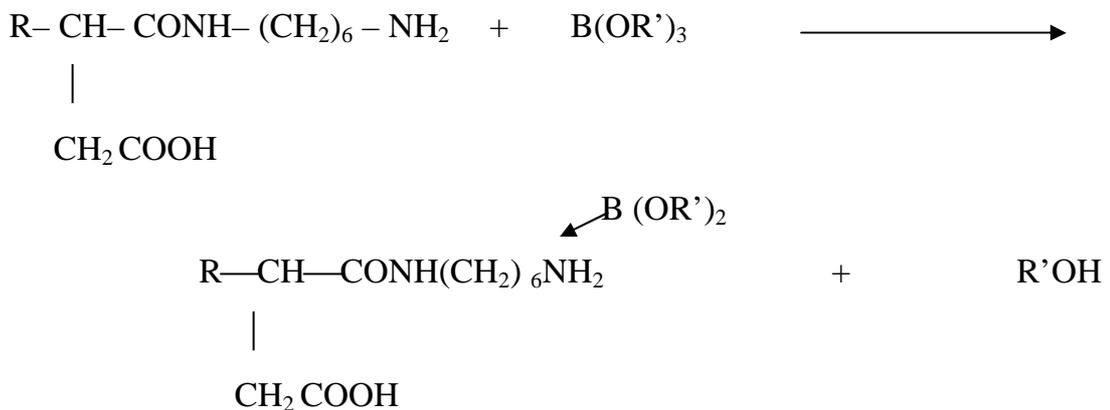
La méthode de synthèse et les conditions opératoires sont analogues à celles du **VIII .3.1.5** (température 120 -125°C, temps de réaction 5 heures)

A partir de 1g d'amide (1) et 0,383 g d'ester boraté après récupération du xylène, on a obtenu une cire de couleur brune.

La cire est chauffée à une température de 60°C en présence de l'heptane, le produit obtenu est filtré ensuite soumis à une distillation sous vide (P=10mmHg) à une température égale à 200°C pour éliminer le solvant et l'alcool formé lors de la réaction

VIII .3. 2.6 Formation du complexe boraté (2) a partir de l'acide mono-amido – alkénylmalèique (2) et de l'ester boraté

Le schéma de la réaction est le suivant :



Cette réaction a été réalisée avec un rapport molaire monoamido – alkénylmalèique(2) et l'ester boraté égal à 1/1,5 .

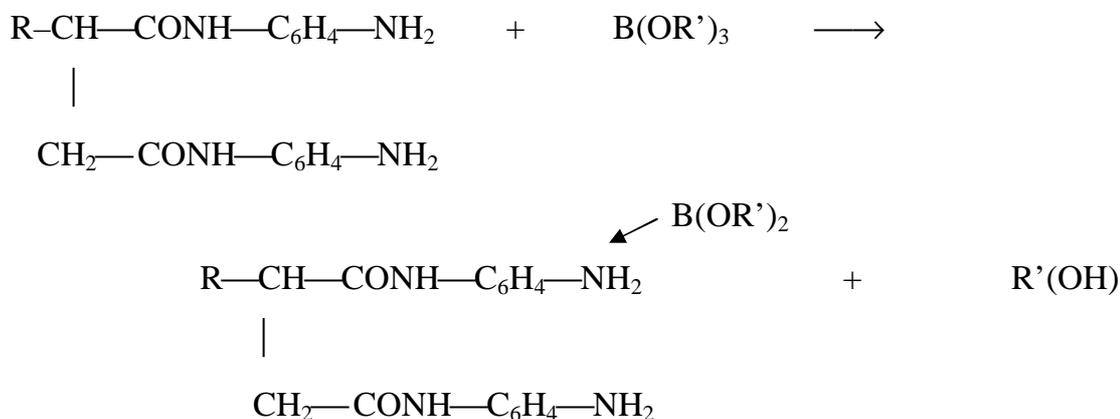
Le complexe boraté (2) est synthétisé dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans le paragraphe **VIII .3.2.5**.

A partir de 3g d'amide (2) et de 1,149 g d'ester boraté on a obtenu une cire de couleur brune

Le procédé de filtration et de distillation sont les mêmes que celles décrit dans le **VIII .3.2.5**.

VIII .3. 2.7. Formation du complexe boraté (3) a partir de l'acide diamido alkénylmalèïque (1) et de l'ester boraté

La synthèse se déroule comme suit :



La méthode de synthèse est identique aux précédentes.

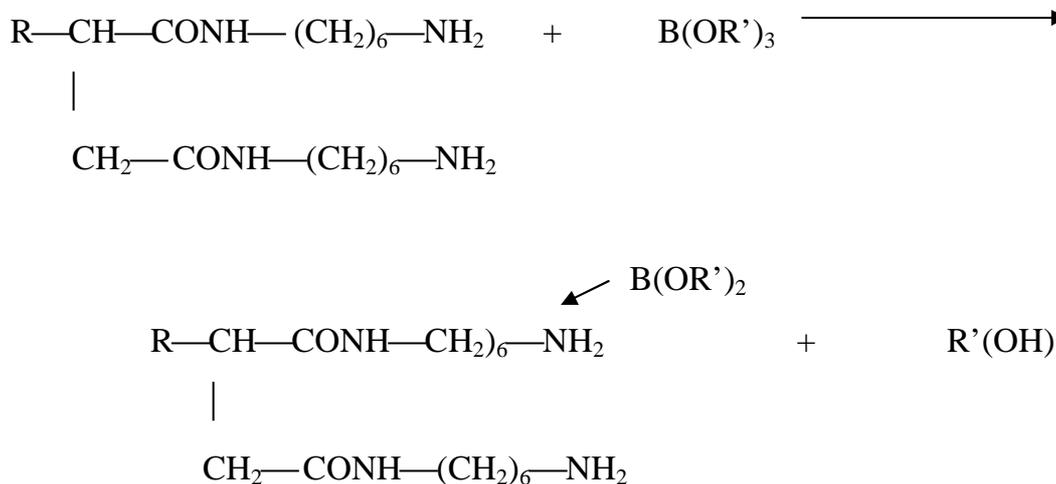
On a pris 5g d'acide diamido alkénylmalèïque et 1,745 g d'ester boraté dans 100 ml de xylène. Le mélange réactionnel est soumis à une agitation dans un milieu inerte, à une température de 125°C, pendant 5heures.

La masse obtenue est soumise à une distillation atmosphérique pour éliminer le xylène.

Le principe de purification et de distillation sous vide sont identiques que celle de la synthèse **VIII .3.2.5.**

VIII .3. 2.8. Formation du complexe boraté (4) à partir de l'acide diamido alkénylmalèïque (2) et de l'ester boraté

Le schéma général de la réaction est comme suit :



La réaction se déroule avec un rapport molaire égal à 1/1,5

La méthode de synthèse et les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre **VIII .3.1.5.**

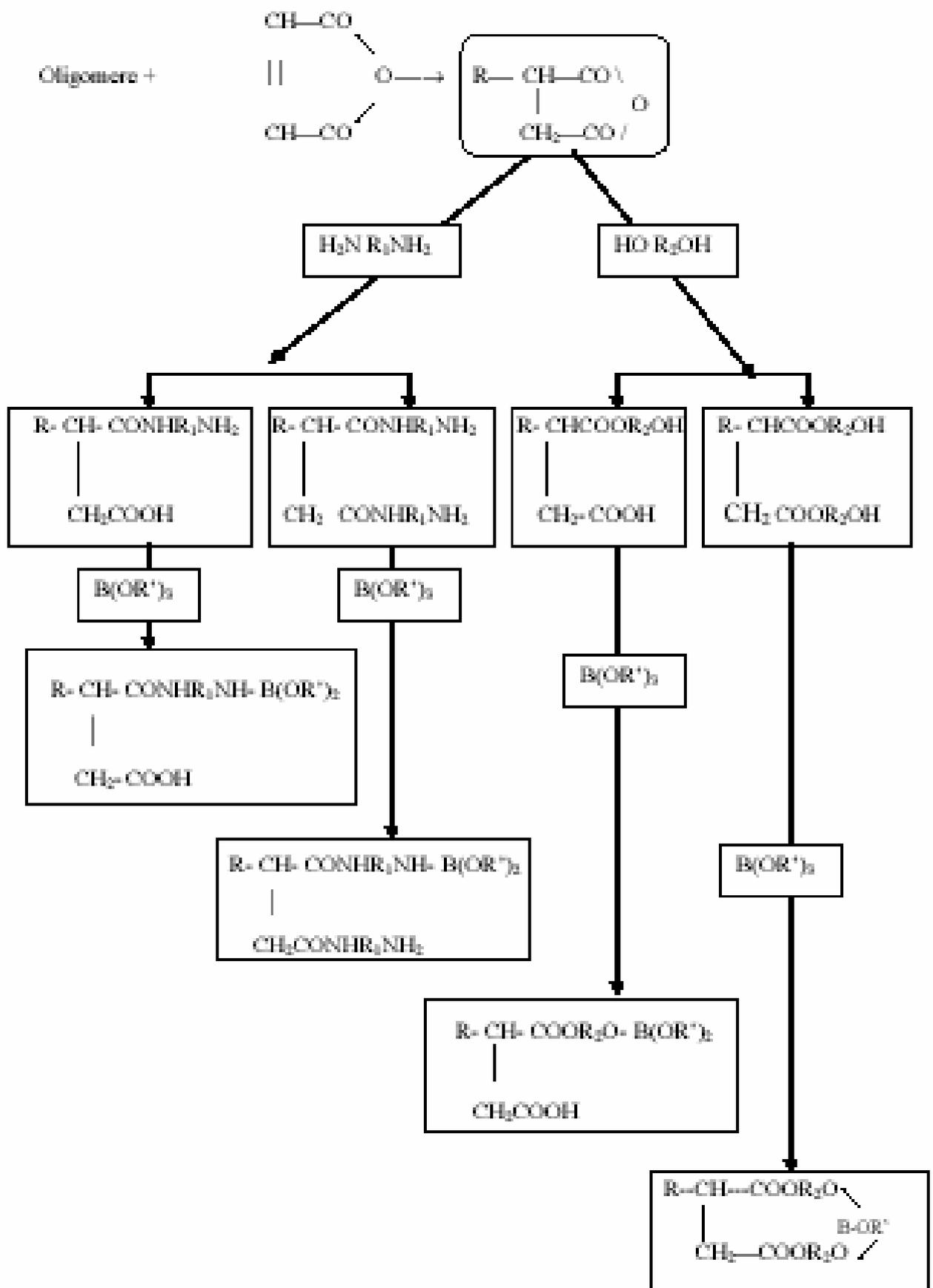
A 100 ml de xylène, on ajoute 4g d'acide diamido alkénylmaléique et 1,392 g d'ester boraté, on chauffe, le mélange réactionnel à 125 °C pendant 5 heures.

La masse obtenue est chauffée à 60°C en présence de l'heptane, elle est ensuite soumise à une filtration puis à une distillation sous vide à 10 mmHg pour éliminer les traces de réactifs non réagis le solvant et l'alcool formé lors de la réaction.

Les caractéristiques complexes boratées sont portées sur le tableau VIII .8

N°	CONSTIT.	MASSE MOLAIRE MOYENNE		TENEUR EN BORE (%)		TENEUR D'AZOTE (%)		QUANTITE D'ALCOOL / 10 g	
		Théorique	Pratique	Théorique	Pratique	Théorique	Pratique	Théorique	Pratique
VIII. 3.2.5.	Complexe (1)	1300	1298	0,77	0,60	2,15	2,11	0,50	0,60
VIII. 3.2.6.	Complexe (2)	1308	1305	0,76	0,72	2,14	2,08	0,48	0,45
III. 3.2.7.	Complexe (3)	1396	1400	0,71	0,68	4,01	4,09	0,45	0,50
VIII. 3.2.8.	Complexe (4)	1404	1410	0,71	0,73	3,98	4,00	0,45	0,48

D'où le schéma général de synthèse :



l'interaction l'anhydride alkénylmaléique et les amines favorise la synthèse des amides relativement à basse température (140°C). leur structure est déterminée à partir de la masse moléculaire moyenne, le pourcentage en azote et les spectres infrarouges.

Les bandes d'absorption concernant les fragments d'alkényl sont comprises entre 1200 –1500 cm⁻¹ et 2800-3000 cm⁻¹ les bandes 2880 et 2965 cm⁻¹ représentent la vibration symétrique et asymétrique de valence du CH - CH- et la bande 2935 cm⁻¹ la vibration asymétrique de valence-CH₂.

Les faibles bandes d'absorption, dans les domaines 745 et 780 cm⁻¹ , déterminent respectivement les groupements --CH₂ - CH₂ - CH₃ ; -CH₂ - CH₃ .La bande intense entre 1465 - 1470 cm⁻¹ représente, en somme, la vibration symétrique de -CH₂ et une vibration de déformation asymétrique du groupement -CH₃ .

La bande de vibration de déformation symétrique du groupement -CH₃ se révèle sous trois formes : 1368, et 1380 et 1390 cm⁻¹, dépendant du groupement ramifié. Les bandes 1368 et 1390 cm⁻¹ correspondent à la vibration du groupement diméthyl et celle de 1380 au groupement méthyle terminal.

L' alkényl possède aussi des doubles liaisons telles que :



Ces structures sont confirmées par de faibles bandes d'absorption de déformation de vibration C=CH à 890, 910 et 980 cm⁻¹ . Une bande de vibration de valence à faible intensité à 1650 cm⁻¹ caractérise la double liaison de différentes structures.

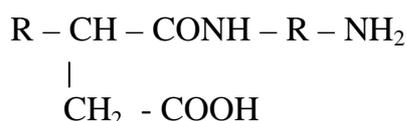
Pour l'anhydride alkénylmaléique, le spectre est identique à celui de l'oligomère dans le domaine comprenant les bandes 1715 cm⁻¹ (groupement carbonyle C=O de l'acide carboxylique), 1790 cm⁻¹ et 1870cm⁻¹ (groupement C=O de l'anhydride) . L'acide carboxylique est obtenu par hydrolyse suite à l'humidité et à l'oxygène de l'air.

Pour les mono-amides, ils sont obtenus par interaction de l'anhydride alkenylmaleïque et de différentes amines :

Sous la forme :



Sous la forme :



Ces produits sont identifiés par leur masse moléculaire moyenne, le pourcentage massique d'azote et les spectres infrarouges. Leurs caractéristiques sont représentées dans le tableau N° **VIII.7**

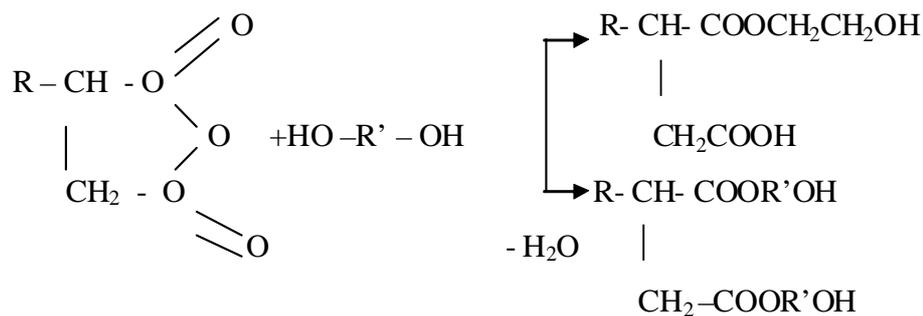
Dans le spectre infrarouge de tous les produits, on remarque des bandes d'absorption caractérisant le groupement carbonyle (C=O) de l'acide carboxylique (1710-1715 et 1775 cm^{-1}) et le groupement amide d'acide carboxylique CONH- (1650 cm^{-1}).

Il existe aussi un intervalle de 3200-3500 cm^{-1} qui représente une bande d'absorption caractérisant une déformation de valence (NH-). Par contre, le groupement alkényl est représenté de la même façon que celui de l'anhydride alkenylmaleïque.

La différence des spectres entre les monoamides et les diamides réside entre les intensités de bande d'absorption du groupement carbonyle de l'acide carboxylique. Pour les diamides pratiquement il y a disparition de la bande d'absorption caractérisant le groupement carbonyle de l'acide carboxylique (1710-1715 et 1775 cm^{-1}) et intensifiant de la bande d'absorption de l'amido (CONH 1650 cm^{-1}).

L'estérification de l'anhydride alkenylmaleïque avec les différents alcools dépend des conditions de la réaction (température, catalyseurs. Rapport molaire des réactifs et ordre de dosage), et peut donner les monoesters et les diesters.

L'estérification thermique favorise la formation du monoester, par contre le diester est obtenu par estérification catalytique (cationique KY-2).



R est un alkényl d'oligomère

R' - (CH₂)₂ -, -CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₂ -, -CH₂ - CH(OH)CH₂

L'obtention du mono et diester est confirmée par les analyses mentionnés ci-dessous :

Masse moléculaire moyenne théorique et pratique, indice d'estérification, indice d'acidité et spectre infra-rouge. Voir tableau **VIII.5**. Dans les spectres infra-rouges des esters, nous avons deux bandes d'absorption 1745 cm⁻¹ et 1220 cm⁻¹ caractérisant les esters. La première définit la vibration de valence C=O et la seconde celle de C-O-C.

Dans le monoester, il existe des groupements d'acides carboxyliques C=O qui correspondent à la bande d'absorption 1720 cm⁻¹. Quant à la vibration de valence OH des alcools, elle est caractérisée par une bande étroite dans le domaine de 3600 cm⁻¹.

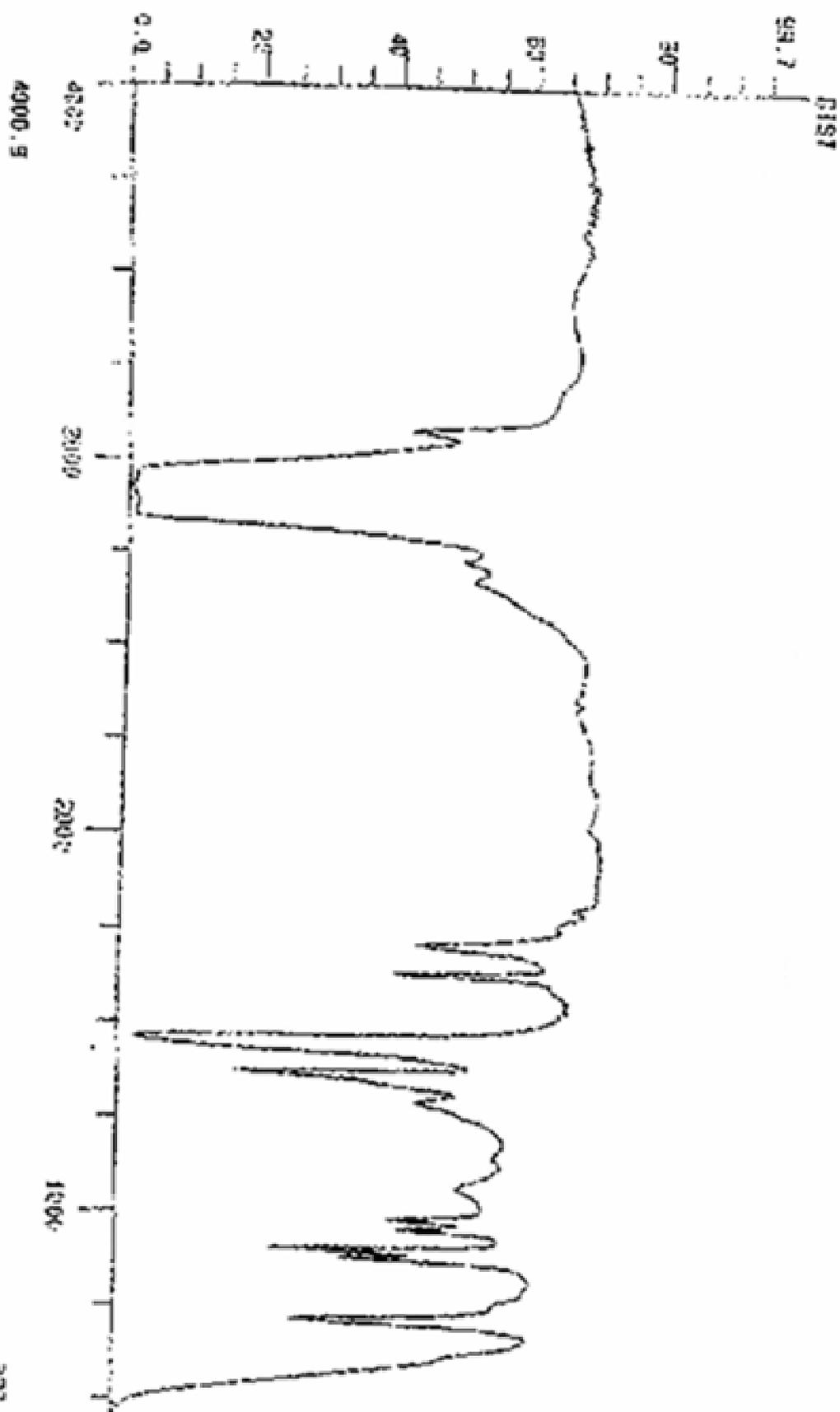
La vibration de valence OH de d'acide carboxylique se trouve dans une bande d'absorption large de 3400 cm⁻¹ à 2500 cm⁻¹. la structure du groupement alkyl est la même que celle de l'anhydride alkénylmaléïque et le succinimide.

La différence entre les spectres infra-rouges du mono ester et du di ester, est que dans celui-ci, il y a diminution de l'intensité de la bande de 1720 cm⁻¹ caractérisant le groupement carboxylique C=O et augmentation de l'intensité de la bande 1745 cm⁻¹ caractérisant le groupement C=O de l'ester.

Concernant les complexes boratés, il a été constaté dans le spectre des complexes boratés à base d'ester qu'il y a disparition de la bande large d'absorption caractérisant la vibration de valence OH dont le domaine 3160cm^{-1} et l'apparition de la bande d'absorption avec une forte absorption dans le domaine 1050cm^{-1} et 1110cm^{-1} caractérisant le groupement B-O.

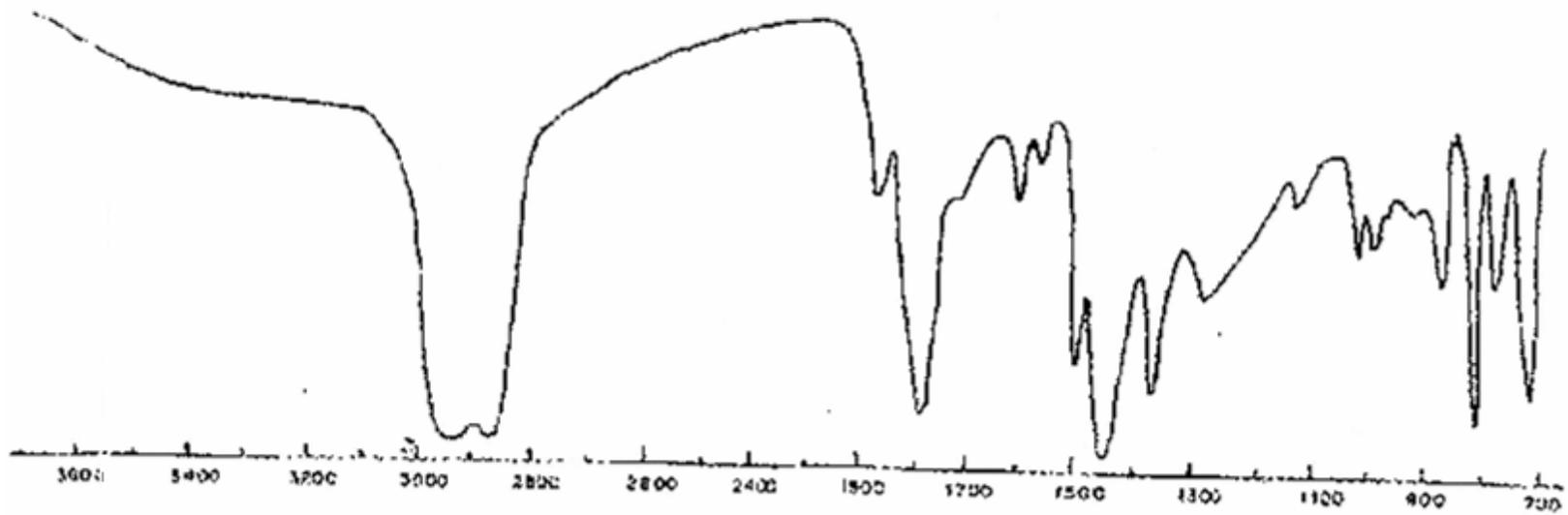
Pour les complexes à base d'amide il y a disparition de la bande d'absorption large caractérisant le groupement O-H, du groupement hydroxyde de l'acide carboxylique et apparition des bandes d'absorption de vibration de 722cm^{-1} et une bande d'absorption de déformation de 670cm^{-1} caractérisant le groupement B-N .

% TRANSMITTANCE



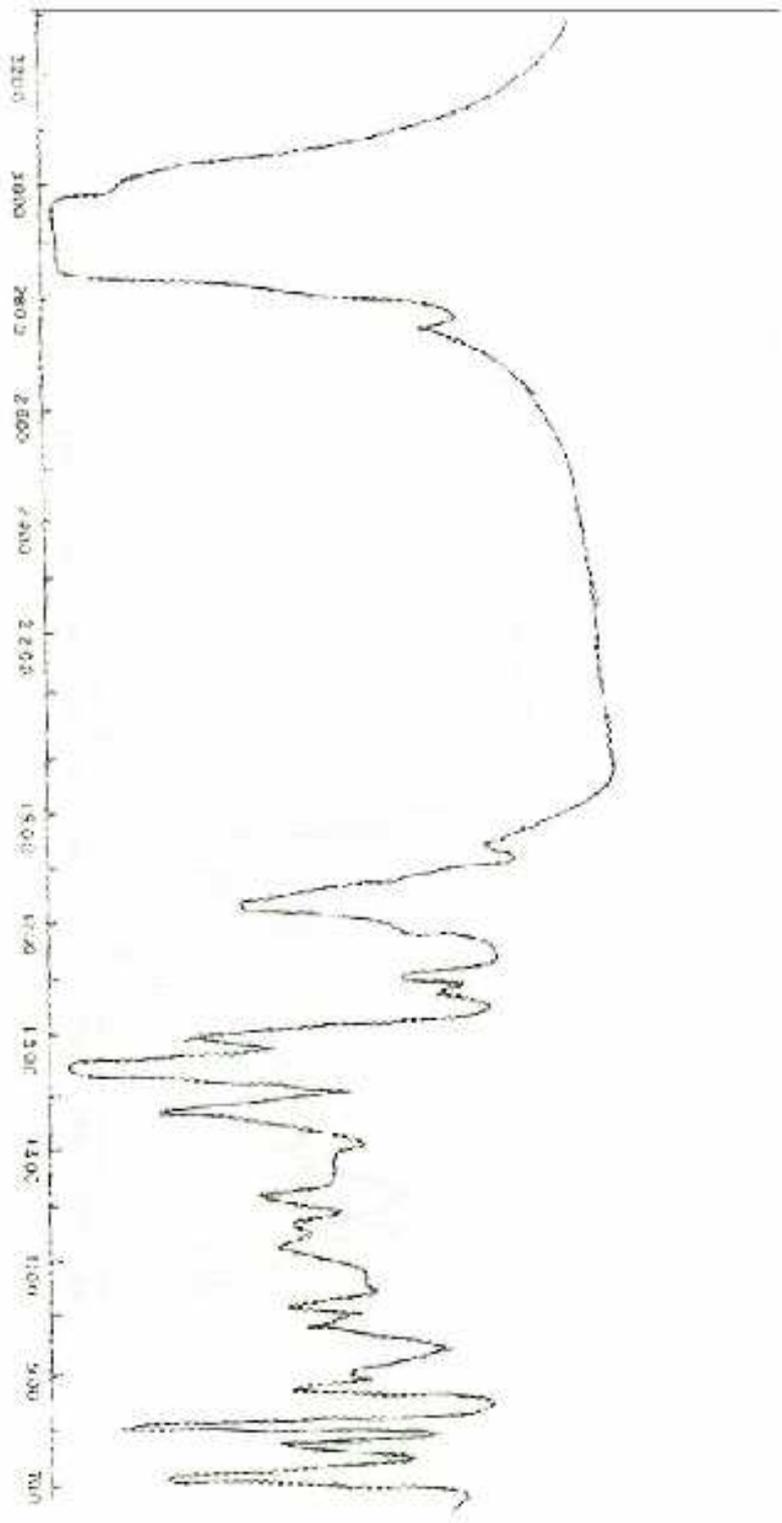
OLIGOMERE D'ETHYLENE

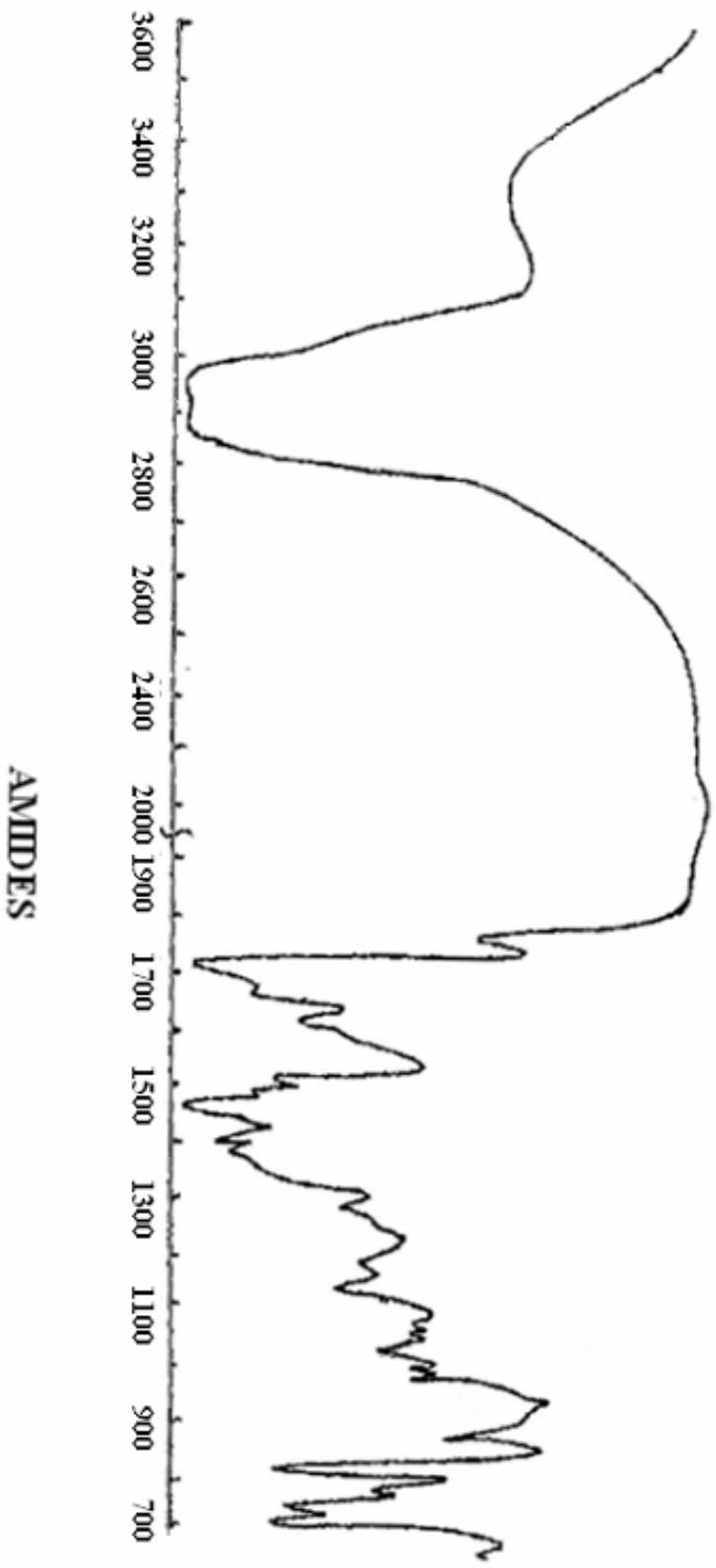
397.



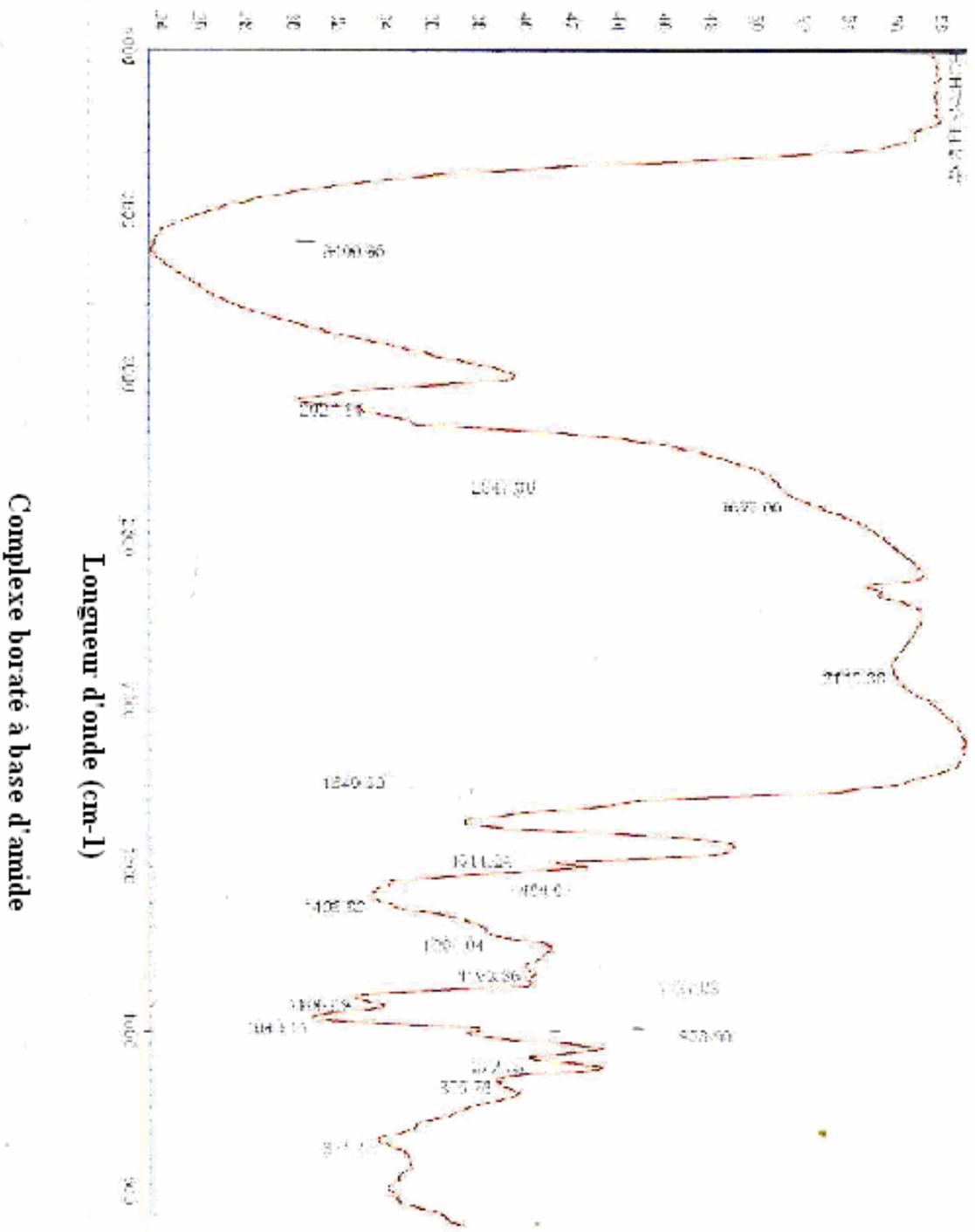
ANHYDRIDE ALKENYLMALEIQUE

ESTER

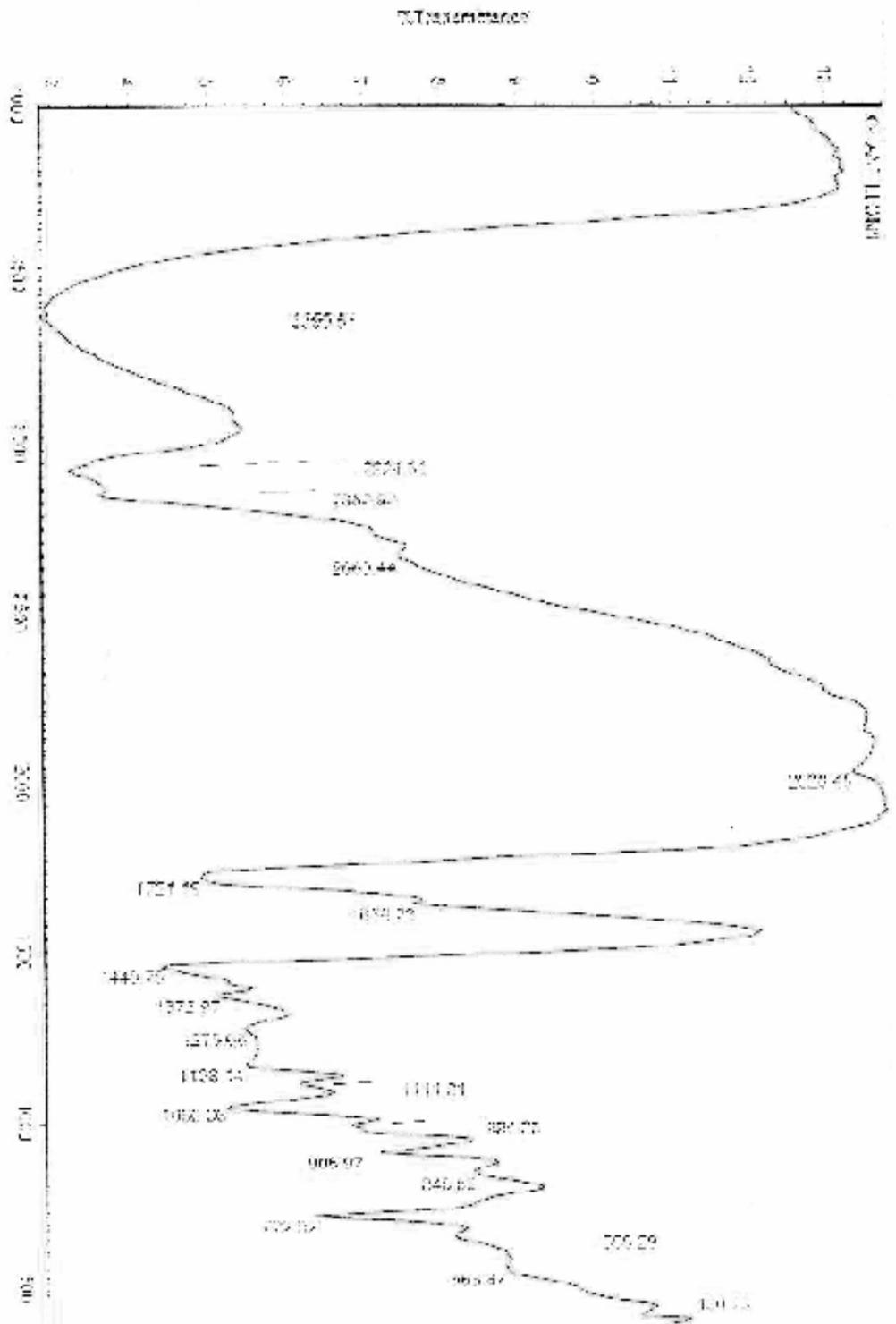




AMIDES



Complexe boraté à base d'ester



ESSAIS D'EXPLOITATION DES PRODUITS SYNTHETISES COMME ADDITIFS POUR LES HUILES LUBRIFIANTES.

Pour augmenter les paramètres d'exploitations des moteurs modernes, dont les spécifications sont très sévères vis à vis de la lubrification, il faut utiliser des huiles moteurs contenant des additifs de haute performance. Au cours de ces dernières années, l'évolution des moteurs a été telle que, lors de l'utilisation de ces additifs dans différentes huiles, il a été constaté qu'ils présentent certains inconvénients pendant leur exploitation. Ils peuvent provoquer des phénomènes néfastes et, plus particulièrement, l'usure dans les moteurs travaillant à haute température.

Leur décomposition engendre la formation de composés empoisonnant les pots catalytiques. C'est pour cette raison que le choix d'un additif est basé sur sa stabilité thermique ce, dans le but d'être activé à haute et basse température et d'inhiber la formation de produits dangereux de décomposition.

L'utilisation d'un additif pour la formation de n'importe quelle huile lubrifiante a pour but d'augmenter les propriétés suivantes : détergence et dispersion, antioxydant, anticorrosion, antiusure et indice de viscosité etc.

Les perspectives de développement des additifs consistent en :

- a) la synthèse d'un produit améliorant simultanément plusieurs propriétés des huiles. Cela permettrait de réduire la teneur des additifs dans les huiles et d'augmenter, en même temps, la durée de vie de la lubrification.
- b) L'utilisation des huiles universelles pour les moteurs essences et diesels ayant des performances optimales.
- c) La réduction de la teneur en soufre et en phosphore afin d'éviter la pollution.
- d) L'utilisation d'additifs sans cendre.

Pour répondre à ces exigences, nous avons orienté notre recherche vers la synthèse d'une série de dérivés d'acide d'alkénylmaléique, à haute stabilité thermique, en vue de les utiliser comme additifs pour les huiles moteurs pour cela, nous avons utilisé de l'huile de vaseline, ne contenant pas de tensioactifs, en qualité d'huile de base. Cette façon de procéder permet d'étudier l'influence des produits synthétiser et des additifs sur les propriétés des huiles.

En application de ces normes, nous avons utilisé, en quantité d'échantillon, de l'huile de vaseline contenant 2% de produits synthétisés. Les conditions de température dans lesquelles à été déterminé la stabilité physique du système sont comprises dans l'intervalle 20-50°C. Il fut déduit de cette étude que les produits synthétisés peuvent être utilisés comme additifs pour les huiles de bases

Etude de la variation de la viscosité en fonction de la température

L'indice de viscosité est un critère pratique pour les huiles destinées à la lubrification, il est déterminé à des températures de 50°C et 100°C. L'huile testée est la vaseline contenant 2% de produits synthétiser. Comme additifs de viscosité, ont utilise généralement des polymères a base de propylène et d'isobutylene possédant une bonne solubilité.

L'introduction de ces produits augmente l'indice de viscosité tout en préservant les structures initiales des hydrocarbures formant l'huile de base. Généralement, la viscosité varie avec l'élévation de la température et dépend de la structure et de la stabilité des molécules qui constituent l'huile de base :

- elle diminue lorsque les paramètres thermodynamiques varient
- elle augmente lors de transformations chimiques (réaction de condensation) (88)

L'essai a permis déterminer la viscosité cinématique de l'huile de base contenant 2% de produits synthétisés aux températures de 50°C et de 100°C, suivant la norme ASTM D 445-68 et l'indice de viscosité, suivant la norme ASTM D 94 –71.

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux. X-1.a X.1.b.

Tableau X 1. a Test de viscosité

N°	Formule	Viscosité cinématique mm ² /s		Indice de viscosité
		50°C	100°C	
	Huile de base	29,00	6,60	103
VIII.3.1.5	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O — B — (OR')}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	37,00	8,00	115
VIII.3.1.6	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O — B — (OR')}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	34,58	7,59	110
VIII.3.1.7	$\begin{array}{c} \text{R — CH — COOCH}_2\text{CH}_2\text{O — B — (OR')} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 — \text{COOCH}_2\text{CH}_2 — \text{O} \end{array}$	35,00	7,70	112
VIII.3.1.8	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O — B — (OR')} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 — \text{O} \end{array}$	38,56	8,07	117

Tableau X 1. b Test de viscosité

N°	Formule	Viscosité cinématique mm ² /s		Indice de viscosité
		50°C	100°C	
VIII.3.2.5	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CONHC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">↙ B(OR')₂</p>	34,58	7,59	110
VIII.3.2.6	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CONH(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">↙ B(OR')₂</p>	34,05	7,79	110
VIII.3.2.7	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CONHC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">↙ B(OR')₂</p>	35,60	8,01	112
VIII.3.2.8	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CONH-(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CONH(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">↙ B(OR')₂</p>	35,45	7,90	115

D'après les résultats, on peut dire que l'huile formulée avec les produits synthétisés améliore l'indice de viscosité.

La présence de ces additifs très visqueux, augmentent la viscosité. Cette augmentation est due à la présence du groupement alkényl dans les produits synthétisés, qui sont des oligomères.

L'augmentation de l'indice de viscosité est expliquée par le phénomène de gonflement, c'est à dire, que les molécules d'huile sont emprisonnées par l'oligomère ayant une structure spirale.

L'huile ne se dilate pas avec l'augmentation de la température ce qui implique le maintien de la viscosité, autrement dit, un indice de viscosité élevé.

La différence des valeurs entre les dérivés des esters et des amides est expliqué par la présence des groupements fonctionnels.

Les groupements fonctionnels des esters, possèdent, une viscosité plus grande que celle des amides

Test de corrosion

Les essais sont basés sur la durée d'expérience qui peut atteindre 50 heures en présence des catalyseurs d'oxydation à la température de 140°C afin d'établir une relation entre le temps d'oxydation et le potentiel de corrosion de pièces métalliques, constituées par un alliage contenant du cuivre, au cours de la lubrification.

Ce dernier peut jouer un rôle catalytique pour la réaction d'oxydation jusqu'à l'obtention des acides carboxyliques provoquant le phénomène de corrosion. On remarque qu'au début de l'essai, la vitesse de corrosion est très faible à cause de la formation d'un film protecteur formé par l'additif.

Les pertes de métal dépendent de la structure et des propriétés du film. La corrosion est accentuée au moment où il y a destruction du film protecteur.

Le test de corrosion a été effectué par la méthode normalisée ASTM D 130. Elle consiste à chauffer, pendant 3 heures, une plaque polie en cuivre contenant l'échantillon à différentes températures. Ensuite, la plaque est débarrassée de l'huile et lavée à l'iso octane, puis frottée avec du papier filtre. Ce dernier est comparé à l'échelle étalon de l'ASTM.

Les couleurs de la pâque étalon représente la reproduction lithographique sur l'alumine et sont reportées dans le tableau N° X.2.

Tableau VI.2 Etat des lames de cuivre en fonction de la corrosion par la méthode ASTM-D-130.

Degré de corrosion	Caractéristique de la lésion corrosive	Couleur de la lame
Lame polie fraîche		Lame de Cu polie comme étalon pur pour l'essai
1a	Peu trouble	Orange pâle
1b	Peu trouble	Même couleur que la lame polie
2a	Modérément trouble	Orange sombre
2b	Modérément trouble	Rouge foncé
2c	Modérément trouble	Lilas bleu clair
2d	Modérément trouble	Argenté a rouge foncé
2	Modérément trouble	Foncé
3a	Trouble intense	Argenté
3b	Trouble intense	Couleur d'or
4a	Corrosion	Noir, sombre foncé ou marron
4b	Corrosion	Couleur graphite ou noir
4 ^e	Corrosion	Noir brillant

L'huile testée est constituée de vaseline contenant 2% de produits synthétisés.
Les résultats dans les tableaux N°X.3.a et X. b

Tableau X 3. a Test de corrosion

N°	Echantillon	Corrosion ASTM D – 130-120°C, 3 H
	Huile de Base	3 b
VIII.3.1.5	$\begin{array}{c} R - \text{CHCOOCH}_2 - \text{O} - \text{B} - (\text{OR}')_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	2 a
VIII.3.1.6	$\begin{array}{c} R - \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{B} - (\text{OR}')_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	1 b
VIII.3.1.7	$\begin{array}{c} R - \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{B} (\text{OR}') \\ \qquad \qquad \qquad / \\ \text{CH}_2 - \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \end{array}$	1 a
VIII.3.1.8	$\begin{array}{c} R - \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{B} - (\text{OR}') \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2 - \text{O} \end{array}$	2 a

Tableau X 3. b Test de corrosion

N°	Echantillon	Corrosion ASTM D – 130°C, 3 H
	Huile de Base	3 b
VIII.3.2.5	$ \begin{array}{c} \text{R-CH-CONHC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} $ <p style="text-align: center;"> \swarrow B(OR')₂ </p>	1 b
VIII.3.2.6	$ \begin{array}{c} \text{R-CH-CONH(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} $ <p style="text-align: center;"> \swarrow B(OR')₂ </p>	1 b
VIII.3.2.7	$ \begin{array}{c} \text{R-CH-CONH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CONH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \end{array} $ <p style="text-align: center;"> \swarrow B(OR')₂ </p>	2 a
VIII.3.2.8	$ \begin{array}{c} \text{R-CH-CONH-(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CONH-(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 \end{array} $ <p style="text-align: center;"> \swarrow B(OR')₂ </p>	2 a

D'après ces résultats on constate que tous les produits synthétisés améliorent les propriétés anticorrosive. Le mécanisme d'action de ces additifs se manifeste par un phénomène d'adsorption.

Ces complexes boratés forment un film sur la carcasse du moteur, la présence de ce film est due à l'interaction entre les complexes boratés synthétisés et les métaux de transition, qui constituent l'acier.

Test de lubrification

Ce test a été réalisé suivant la norme ASTM D –2266-67 (machine à quatre billes). Déterminant l'influence des produits synthétisés sur les propriétés de la lubrification, caractérisées par les paramètres suivants.

Indice de grippage (Ia)

Charge de grippage (P.a)

Charge de soudure (Ps)

Diamètre de l'empreinte.

la propriété antiusure.

L'indice de la charge de grippage, la charge de soudure caractérisant la propriété anti- grippage et le diamètre de l'empreinte- la propriété anti-usure.

Propriété anti-grippage : elle est déterminée en régime de frottement avec une charge de grippage supérieure à la charge critique (Pc).

Une bonne lubrification est caractérisée par un minimum d'usure sous l'action des charges, tout en assurant un fonctionnement normal du régime du moteur.

Propriété antiusure

La plupart des mécanismes travaillent sous une charge modérée ne dépassant pas une charge qui provoque un frottement entre les métaux lubrifiés.

Pour une huile de bonne spécification, l'intensité d'usure diminue, ce qui permet d'augmenter la durée de vie du moteur. Donc les propriétés antiusures dans notre cas sont caractérisées par le diamètre de l'empreinte.

Les échantillons d'huile de vaseline, contenant 2% de produits synthétisés, ont été testés pour la lubrification. Les produits en question sont des succinimides, des amides et des amido-esters. Le choix qui a été fait, par rapport aux succinimides, est justifié d'une part, par le fait, que ces derniers sont des produits commerciaux, et d'autre part, il permet d'évaluer la variation des propriétés en fonction des différentes structures.

Les résultats des essais sont portés sur le tableau X.4.a. et X.4.b

Tableau X 4. a - Test de lubrification

N°	Echantillon	Indice de grippage	Charge de soudure (N)	Charge dégroupage (N)	Diamètre de l'empreinte (mm)
VIII.3.1.5	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{O-B-(OR')}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	26	1500	560	0,65
VIII.3.1.6	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-B-(OR')}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	26	1330	560	0,70
VIII.3.1.7	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{-O-B-(OR')} \\ \quad \quad \quad / \\ \text{CH}_2\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \end{array}$	26	1600	600	0,69
VIII.3.1.8	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-B-(OR')} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-O} \end{array}$	26	1450	580	0,72

Tableau X 4. b- Test de lubrification

N°	Echantillon	Indice de grippage	Charge de soudure (N)	Charge de groupage (N)	Diamètre de l'empreinte (mm)
VIII.3.2.5	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CONHC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">\swarrow B(OR')₂</p>	26	1450	565	0,73
VIII.3.2.6	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CONH(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ <p style="text-align: center;">\swarrow B(OR')₂</p>	26	1500	560	0,65
VIII.3.2.7	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CONH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CONH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">\swarrow B(OR')₂</p>	26	1330	570	0,70
VIII.3.2.8	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CONH-(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CONH-(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">\swarrow B(OR')₂</p>	26	1330	560	0,62

Ces résultats montrent que les produits synthétisés améliorent les propriétés de lubrification et les propriétés antiusures. Cette amélioration est due à la formation d'un film provoqué par les complexes boratés.

Ont tenant compte de ces charges élevées, on peut dire que le film formé est très rigide, cela s'explique par le fait qu'à haute température, au moment du contact entre les métaux en mouvement, il y a décomposition du complexe suivi d'une interaction entre les métaux

Stabilité thermique à l'oxydation

Il existe plusieurs orientations pour augmenter la stabilité thermique à l'oxydation de l'huile. Pour cela, on utilise :

- des additifs antioxydants
- des désactiveurs à base des métaux.
- des polymères stables à l'oxydation.

La stabilité thermique à l'oxydation est une caractéristique importante. Elle est liée au phénomène de corrosion (obtention des produits oxygénés corrosifs) et à la variation de viscosité due aux réactions d'oxydations et de condensation.

Les essais ont été réalisés par une méthode normalisée et certifiée sous le n°23/1- 268, à l'aide de l'appareil DK -2 NAMI à 140°C, pendant vingt quatre heures en présence d'un catalyseur à base de cuivre.

A partir de cet essai, nous avons déterminé le pourcentage de résidu, la corrosion à la lame de cuivre (g/cm^2), l'indice d'acidité (g/cm^2), l'indice d'acidité (mg KOH/g d'huile) et la variation de la viscosité dans l'intervalle de température 50-100°C.

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux X.5.a et X.5.b

Tableau X 5.a- Test de stabilité thermique à l'oxydation par la méthode a la lame de cuivre

N°	Echantillon	Résidu (%)	Corrosion à la lame deCu (g/cm ²)	Indice d'acidité (Mg.KOH/g)	
				avant	après
	Huile de base	0,10	3,00	-	1,50
VIII.3.1.5	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O — B — (OR')}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	0,02	0,43	1,05	1,30
VIII.3.1.6	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-O-B(OR')}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	0,03	0,56	0,94	1,01
VIII.3.1.7	$\begin{array}{c} \text{R — CHCOOCH}_2\text{ CH}_2\text{ O — B (OR')} \\ \qquad \qquad \qquad / \\ \text{CH}_2\text{ COOCH}_2\text{CH}_2\text{-O} \end{array}$	0,01	0,25	0,38	0,50
VIII.3.1.8	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O — B(OR')} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{ — O} \end{array}$	0,02	0,35	0,47	0,65

Tableau X 5.b- Test de stabilité thermique à l'oxydation par la méthode a la lame de cuivre

N°	Echantillon	Résidu (%)	Corrosion à la lame de Cu (g/cm ²)	Indice d'acidité (Mg.KOH/g)	
				avant	après
	Huile de base	0,10	3,00	-	1,50
VIII.3.2.5	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONHC}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ <div style="text-align: right; margin-right: 20px;"> \swarrow B(OR')₂ </div>	0,03	0,65	1,75	2,00
VIII.3.2.6	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ <div style="text-align: right; margin-right: 20px;"> \swarrow B(OR')₂ </div>	0,04	1,03	1,80	2,10
VIII.3.2.7	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONHC}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \\ \\ \text{C H}_2\text{CONHC}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \end{array}$ <div style="text-align: right; margin-right: 20px;"> \swarrow B(OR')₂ </div>	0,02	0,50	1,00	1,20
VIII.3.2.8	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \end{array}$ <div style="text-align: right; margin-right: 20px;"> \swarrow B(OR')₂ </div>	0,02	0,42	0,90	1,30

Les produits synthétisés possèdent une bonne propriété antioxydante et augmentent la stabilité thermique à l'oxydation de l'huile.

Ces phénomènes de corrosion à la lame de cuivre sont très faibles par rapport à l'huile de base.

Ces résultats, confirment le test d'anticorrosion réalisé suivant la norme ASTM F 130.

Les indices d'acidité avant et après l'oxydation ne sont pas très variables. Ce faible gradient de valeurs d'indice d'acidité est expliqué par le fait qu'au cours de l'oxydation, les complexes boratés se décomposent et donnent naissance à des dérivés d'acide borique qui réagissent avec les produits oxygénés, en particulier les alcools formés au cours de l'oxydation des huiles. Ces dérivés d'acide borique freinent l'oxydation et on obtient ainsi des esters stables à l'oxydation. Le seul inconvénient est que, lorsque l'huile s'oxyde avec un degré d'oxydation élevé, on peut avoir formation de l'eau.

La présence de l'eau favorise l'hydrolyse des complexes boratés. Dans ces conditions l'huile lubrifiante possède de bonne propriété antioxydante mais les propriétés anticorrosion sont relativement affaiblies

Dispersion et détergence

Cette propriété a pour objet de maintenir les particules insolubles dans l'huile de lubrification en suspension et d'éviter, la précipitation pour ne pas engendrer le phénomène d'usure.

Le potentiel de détergence a été déterminé par la méthode PAPOK suivant la norme GOST 10734-64. Cette méthode consiste à préparer plusieurs échantillons à différentes concentrations du produit étalon, l'essai est répété plusieurs fois jusqu'à précipitation des résidus insolubles qui sont déterminés après filtration.

Le potentiel de détergence caractérise le pourcentage du produit étalon qu'on ajoute à l'huile et qu'après oxydation à la température supérieure à 220°C, on obtient un système dispersif (stabilité agrégative maintenue pendant l'oxydation).

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux X.6.a. et X.6.b

Tableau X 6.a- Test de dispersion et de détergence

N°	Formules	Potentiel de détergence (%)
VIII.3.1.5	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{-O-B-(OR')}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	90
VIII.3.1.6	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-O-B(OR')}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	70
VIII.3.1.7	$\begin{array}{c} \text{R - CHCOOCH}_2 \text{ CH}_2 \text{ O - B (OR')} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \text{ COOCH}_2\text{CH}_2\text{- O} \end{array}$	80
VIII.3.1.8	$\begin{array}{c} \text{R-CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-B(OR')} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{- O} \end{array}$	90

Tableau X 6.b- Test de dispersion et de détergence

N°	Formules	Potentiel de détergence (%)
VIII.3.2.5	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONHC}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">$\swarrow \text{B(OR')}_2$</p>	75
VIII.3.2.6	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">$\swarrow \text{B(OR')}_2$</p>	75
VIII.3.2.7	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONHC}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CHCONHC}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">$\swarrow \text{B(OR')}_2$</p>	80
VIII.3.2.8	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \end{array}$ <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">$\swarrow \text{B(OR')}_2$</p>	80

Tous les produits synthétisés possèdent une bonne propriété de détergence et de dispersion.

Toutefois, cette caractéristique est meilleure chez les produits dérivés des esters que chez ceux dérivés des amides. A basse température les complexes de dérivés d'amides ne s'oxydent pas, autrement dit, pas de formation de produits oxygénés insolubles. Mais à haute température ces complexes se décomposent en donnant des amides qui à leurs tours se transforment en imides (succinimides), ces derniers possèdent de bonne propriété de dispersion.

La bonne propriété de détergence et de dispersion de ces produits synthétisés peut s'expliquer premièrement, par la formation d'un film évitant le dépôt et l'adhésion des particules et deuxièmement, par la formation d'une micelle favorisée par les particules d'additifs en suspension.

En tenant compte des conditions du test et de la présence d'additifs dans l'huile lubrifiante, on peut dire que les complexes boratés augmentent la stabilité agrégative du système dispersif.

CONCLUSION

1- Il a été procédé à la synthèse des complexes boratés des dérivés des esters et amides à partir d'un oligomère obtenu par craquage sous vide du déchet du polyéthylène provenant du complexe pétrochimique de Skikda.

2- La masse moléculaire moyenne des oligomères est comprise entre 800 et 1300. Ces valeurs ont été déterminées en fonction de la température du procédé de craquage sous vide et également en fonction de leur solubilité dans l'huile. Dans notre travail on a choisi une masse moléculaire moyenne égale à 900.

3- Tous les produits synthétisés, sur la base des essais, participent à l'amélioration de plusieurs propriétés en même temps, à savoir ; la viscosité, la lubrification, la stabilité thermique à l'oxydation et la propriété de détergence et de dispersion.

4- Tous ces complexes boratés peuvent être utilisés comme additifs poly fonctionnels pour les huiles moteurs.

5- Suivant leurs structures, les complexes boratés peuvent se manifester à basses comme à hautes températures

6- À haute température la décomposition du complexe donne l'apparition des produits pouvant inhiber la réaction d'oxydation

REFERENCES

- 1- Bost, J. " Matière plastique, 1. chimie applications " ; technique et documentation (Lavoisier) Paris 1985
- 2- Richard, J. Roux, F. " Technique de l'Ingenieur Lubrifiants " Fiches B 590, B 591 et B 592.
- 3- Encyclopédia Universalis, Vol.1,6,12 et 14, France SA
- 4- Roux, Fernand .Graissage des moteurs thermiques alternatifs. Paris, techniques de l'ingenieur, notice B 2750, Février 1990
- 5- Schilling, A. les huiles pour moteurs d'automobiles, progrès réalisés depuis 40 ans, perspectives d'avenir. In : revue de l'Institut Français du Pétrol, vol XXIV, n°2 Février 1969.
- 6- Mahan ,B.H. "Chimie, " University of California, Berkeley, 2éme edition, inter edition; Paris, S.A.; 1977.
- 7- Merck and CO. inc " the merck index an encyclopedia of Chemicals Drugs and biologicals" eleventh edition, Rahway, N.J. Usa., 1989.
- 8- Karleskind, A. Wolff, J.P. " Manuel des Corps Gras " , Lavoisier Tec DOC, PP 65-87, 1150-1205 et 1470-1509.1992.
- 9- Armbruster, M. le contrôle qualité et la tribologie. In : Revue Pratique du Contrôle Industriel , n°131, P.29-43, Février 1985.
- 10- " La Grande famille des Graisses Lubrifiantes" .in. Mobil magazine n°62, Janvier 1990

- 11- Martin, Lucien . Lubrifiants solides et Produits anti-friction. In: industries et techniques, P.49, 1 er Mai 1983.
- 12- Pliedt,N., Glavati, O.L., Popovitch, T.D. Etude de la structure des succinimides à haute masse moléculaire, n°12, P. 32-46 , 1970
- 13- Brendle, M. et Cron, A. Aspects physico-chimiques dans la lubrification solide.in. : Revue Française de mécanique n°67,P 51-56, 1978
- 14- Hirz, R. " forensic.Analyse of lubrifiants" , Forensic science.Review, vol. 3 : n°.2, PP 91.;1991
- 15- Maratray,F. La lubrification par le bisulfure de molybdène. conference, école centrale de Lyon, journée d'ECULLY, Septembre 1978.
- 16-Play, D., et Godet ,M. Etude des propriétés lubrifiantes du monofluorure de graphites (Cfx)n.in : colloques internationaux du C.N.R.S...,n°233- polymères, et lubrification (après 1974).
- 17- Bruxelles, M. La ferrographie par la surveillance des transmissions mécaniques et des circuits hydrauliques .in : Revue Générale des transmissions, P.19-21, Octobre 1982.
- 18- Gamer, M. L'analyse des lubrifiants appliquée à la surveillance.Des machines. In :Revue générale des transmissions ; P.25-31, Février 1983
- 19- Corvaisier, A. et du Parquet, J Bases et additifs pour les lubrifiants.Conférence , école centrale Lyon Journée d'ecully, Septembre 1978.
- 20- Miraille, J., le Douaron ,A., Ohamoux,P. etDE LAPRADE, M.Influence du lubrifiant sur la fatigue de surface- viscosité, additifs. Conférence école contrôle, Lyon, journées d'ecully, Septembre 1978.

- 21- Georges, J.M., Martin, J.M., Kapsa, Ph. et Meille, G. Lubrification limite : mécanisme d'action des additifs antusure. conférence, école centrale Lyon, journée d'ecully, Septembre 1978
- 22- Martin., J.M., Chappuis, J. et Georges, J.M. rôle des additifs anti usure des huiles lubrifiantes dans un test de frottement simulant le contact segment-chemise. In : Revue de l'Institut Français du pétrole, vol; XXXII, n°1, Janvier-Février 1977
- 23- Bereza, L.I., Yarmoluk, B.M. Influence de la structure des additifs pour les lubrifiants à base de succinimides sur les propriétés dispersantes n°6 p. 27-29 XXIM 92.
- 24- Armbruster, M. Revue des travaux sur la corrosion de contact. in : journal du frottement industriel, n°12, Juillet 1981
- 25- Filon, M. et Frene, J. Lubrification et frottement. in : matériaux et techniques, PP 35-37 Septembre- Octobre 1990
- 26- Belanger, G. le frottement et l'usure à sec en relation avec les propriétés physiques et chimiques des couches superficielles sous-jacentes. In ; revue de l'Institut Français du pétrole, P.217-235 Janvier 1960
- 27-. Curran, H.J. , Goffuri, P., W., J Pitz, W.J, C.K. Westbrook, C.K. A comprehensive modelling study of iso-octane oxidation, Combustion and flame, vol.129
- 28- H.J. Curran, H.J, Godffuri, P., PIZ, W.P. , Westbrook, C.K. Comprehensive modelling study of heptane oxidation, combustion and flame, vol 114, P.149 177-1998.
- 29- Dagant, P. on the kinetics of hydrocarbons. Oxidation from natural gas kerosene and diesel fuel, physical chemistry chemical physics, vol.4, P.2079 2094, 2002.

- 30- Ristori, A., Dagant, P., Cathonnet, M. the oxidation of n hexadecane experimental and detailed kinetic mode combustion and flame, vol 125, p 1128-1137, 2001.
- 31- Vaprek-Skiska, J. Oxid. Commun., 8 (34) p.301-307, 1985
- 32- Ingad, J.A. the chemistry of functional groups; peroxides. Patei, S., Ed., Wiley and sons Ltd, 1983.
- 33- Ingolds, U.K. ACC. Chem. Res, 2 (1), p 1-9, 1969.
- 34- Jenen, R.K., Korcek, S, Mahoney, L.P. and Zinbo, M., J. Am. Chem. Soc., 103, P1 742-1748, 1981.
- 35- Mortier, R.M. Grszulik, S.T. Chemistry and technology of lubricants, ed. VCH. Publishers, Inc ; New York, 1992.
- 36- Ali, A., Lockwood, F., Klans, E.E., Duda, J.L. and Tewksbury, E.J., ASLE trans., 22, p.267, 1979
- 37- Mortier, R.M., Orszulik, S.T. Chemistry and technology of lubricants, ED. VCH Publishers, New York, 1992
- 38- Mageman, J . étude cinétique de l'autoxydation du diphenylmethane thèse université catholique de Louvain, 1974.
- 39- Tilitcheva, M.D. propriétés physico-chimique des hydrocarbures, Gostomtekhizdat, 1953, P.436.
- 40- Pibak, B.M. analyse du pétrole et des produits pétrochimiques. M. Moscou, 1966, P.549.

- 41- Bûzll, J.C. « méthodes optiques d'analyse instrumentale » Institut de Chimie Minérale et Analytique, Lausanne.1987 .
- 42- Sadtler Research Laboratories, « The infrared spectra ci lors of manomers and polymers, "Division of bio-rad laboratories, Pennsylvannia 1983.
- 43- Silverstein, R.M. Bassler, C.G. Morill, T.C. "Spectrometric indentification of organic campouds", John Wiley and sons, Inc., 1974.
- 44- Ning,Y. Structural determinaton of organic compounds and organo-spectroscopy (Chinese) Tsinghra university Press., 1989.
- 45- Rouessac, F. et Rouessac, A. analyse chimique, Méthodes et Technique Instrumentales modernes. 5éme édition, Durand, Paris.,2000.
- 46- Florence Desangers, Levecques Dominique Ilenera, Anne Sophie Moreau, Jean Marie Ponies Chimie PC- PC., 2000
- 47- Ishiaru,M. and Watanda,H. Junkatsu, lubrication, 15,6(1970), p.215 (in Japanes)
- 48- Inoue, K., Junkatsu,lubrication, 31, 2 (1986), p.71 (In Japanaese)
- 49- Hara, T. Petrouchka, 13,8, (1990), p.624
- 50- Inoue, K. lubrification engeneering, 49, 4 (1993), p.263
- 51- Georges, E. , Georges, J.M. and Hollinger, S. Langmuir,13 (1997),p.3454
- 52- Clayfield, E.J. and Lumb, E.C. discuss. Faraday soc, 42 (1966), p.285
- 53- Erdman, T.R. SAE paper, 81 0015 (1981)

- 54- Igarashi, J. and Yagisite, K. Proc.Int. Trib. Conf., Yokohama 1995 (1996)
- 55- Aud Ibert, François. les huiles usagées raffinage et valorisation energetique, édition 2003.
- 56- Revue de l'Institut Française du Pétrole Vol.52n n°01 Janvier –Février 1997
- 57- Lubrifiants Review Institute OF The Society Of Automative Engineers, Inc, "Produres of Engine Oil Review Committée" Septembre 1983.
- 58- Horodysky, A.G., Ashyan, H. Borated Friction Reducing additives and compositions thereof, USP 4522734, 1985.
- 59- Braid, M. borate esters and lubrifiant compositions containing uch ester, USP4 547302,1977
- 60- Baldwin, B.A .relative antiwear efficiency of boron and sulfur surface species, wear 45(1977) 345
- 61- Steinberg, H. organoboron chemistry, vol.1, interscience 1964, p.376
- 62- Luo, Y. ,S.Li Investigation on boraté anti-rust and lubricating additives and hydrolyzing stability, lubr. Eng.1 (1996) 27, (Chinese)
- 63- Parloy, A.G. , Brien, J.P. Lubricating oil composition containing boranated N. Hydroxymethyl succinimide friction reducers, USP 4295983,1981
- 64- Yao, J., Dong ,J. Improvenant of hydrolic stabilité of barate esters used a lubricant additives, lubr. Eng.51 (1995) 475
- 65- Zhi Zheng, Yomg Wan, Tianpian Sun- Senthesis , hydrolytic Stability and tribological propriétés of borate esters containing Nitrogen as 1998

- 66- Mendelson, L.T. lubricating composition, USP 4892670,1990

- 67- Reng,Z.,dong ,S.(EDS) elemental organic chemistry, BRD Division: Chemistry OF Organic Boron Compounds (Chinese)

- 68- Lieu, W., Xlue, Q., Zhang, X. the performance and antiwear mechanism of tridodecyl birate as an oil additives, lubr.Eng.48 (199 2) 475

- 69- Coleman ,L.E. brevet americain n° 3 666730 (1972) Lubrizol

- 70- Brandi ,Get AL, agip, brevet europeen n°0164807 (1985)

- 71- Hart ,W.P. et Liu,C.S. Texaco, brevet americain n°4668412 (1987)

- 72- Keromest, C. Thèse, universite Paris VI (1992)

- 73- Flowers, D.L. et. Poresen, L.E. Shell, Brevet Americain n°3151078 (1964)

- 74- Germano ,L.P Azorin, M. Chopital et N.Truong-Dinh Elg, Brevet Français n°2620452 (1987)

- 75- Minoura ,Y.U., Mizunuma, S. et Oba, M. the réaction of polypropylene With maleic anhydride. J.Appl. Pol. Sci , 13, p.1625- 1640. 1969

- 76- Liu ,C.S., Hart, W.P. et Kapucinski, M. Texaco, Brevet Americain n°4790948 (1988)

- 77- Engel, I.J. et Gardiner, J.B. Exxon, Brevet Americain n°4089794 (1978)

- 78- Pellegrini, J.P. et Thayer, H.L. Gulf, brevet Americain n°4148981 (1979)

- 79- Keromest, C. , Durand, J.P. , Born ,M. et Gateau, P.Synthèse, caractérisation et

application aux huiles lubrifiantes d'additifs polymères phosphosoufrés améliorants de VI, antiusure et extrême pression, Revue de l'Institut Française du pétrole vol. 52. n°01 Janvier-Février 1997.

-80- Born, M., Hipeau, J.C. , Marchand, P. et Parc, G. Relations between. Chemical Structure and effectiveness of some metallic dialkyl and diaryldithiophosphates in lubricated mechanisms. Revue de l'Institut Français du pétrole, 45,6 Novembre- Décembre 1990, p.759-773

-81- Hmon, M. , Pellerin , F., Guernet, M. ,Mahuzier, G. Méthodes spectrales et analyse organique. Septembre 1999.

-82- Tchernik S.P. Nouveaux procédés de synthèse organique Chimie Moscou 1989.

-83- Mamidiarov, M.A .chimie des huiles synthétique Chimie LINIGRAD 1989, P.39

-84- Brevet USA 3851011- Obtention d'huile par décomposition thermique des copolymère éthylène propylène

-85- Brevet Anglais 14.61.131 obtention des huiles par crackage thermique des poly- α -oléfines.

-86- Chternine, I.R. Production de la matière première pour la synthèse pétrochimique Chimie Moscou 1983 P.121

-87- Boukherissa, A.thèse magister en pétrochimie, synthèse de nouveaux additifs poly fonctionnelles pour huiles moteurs, 1995

-88- Pantchenkou, G.M. , Demianouski ,V.B, influence de la température sur la viscosité des huiles en fonction de sa composition.Chimie et Technologie des carburants et des huiles 1980,n°1 p.38.70