

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique

Université de Boumerdès

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

**MEMOIRE DE MAGISTER
EN PETROCHIMIE**



Thème

*Synthèse des amides et des amido-esters comme additifs
polyfonctionnels pour les huiles moteurs*

Présenté par : *Mme KHETTAB Nadja*

Dirigé par : *Mr le Professeur B. HAMADA*

Soutenu publiquement le : 19/12/2000

Devant le jury composé de :

Mr DIBI A.	Professeur	U. Batna	Président
Mr HAMMOUDI K.	M.C	U. Boumerdès	Examineur
Mr MIMOUN H.	M.C	U. Boumerdès	Examineur
Mr HAMADA B.	Professeur	U. Boumerdès	Rapporteur

Boumerdès 2000

REMERCIEMENTS

Le présent travail est le fruit d'efforts longs et soutenus. La conception de ce mémoire a nécessité l'apport de réflexions diverses, la contribution judicieuse de personnes compétentes et convaincues.

Dans ce contexte, je voudrai apporter ici la preuve de ma gratitude, de ma reconnaissance et de mes louanges à toutes celles et ceux qui, n'ayant ménagé aucun effort physique ou moral, m'ont soutenue, conseillée, aidée et exhortée à aller toujours de l'avant dans cet immense océan scientifique jalonné de questions épineuses et en même temps de saveur de solutions justes et réconfortantes.

Je tiens à remercier le Professeur B.HAMADA pour avoir proposé le thème étudié et orienté méthodiquement son étude tout en me conseillant . Par la même, je veux que MM. A.DIBI, professeur à l'Université de Batna, K.HAMMOUDI, Maître de Conférences à l'Université de Boumerdès, H.MIMOUN, Maître de Conférences à l'Université de Boumerdès et Mlle F.BADACHE , Maître de Conférences à l'USTHB , pour avoir accepté de siéger dans le jury de soutenance et d'avoir formulé leurs critiques.

Il va de soi que tous les membres de ma belle famille et de ma famille sauront comprendre qu'ils ont été directement l'adresse de remerciements particuliers et de marques d'affection particulière.

DEDICACES

Je dédie ce présent et modeste travail dans lequel j'espère avoir inséré tous mes efforts intellectuels et physiques, et ainsi que mes connaissances à ces chères et bien-aimées personnes :

- **Mon mari Omar**
- **Ma douce et aimée fille Ikram**
- **Ma chère famille**
- **Ma respectable belle famille**
- **Mes amies Roza ; Fadéla ; Salima**

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	01
<u>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	
<u>CHAPITRE I</u>	
GENERALITES SUR LES ADDITIFS	06
1. Introduction	06
2. Obtention des succinimides comme additifs pour les huiles lubrifiantes..	08
3. Cinétique de la réaction d'imidation	10
4. Synthèse d'alkénylsuccinimides	10
MECANISME D'ACTION DES ADDITIFS	15
a) Mécanisme d'action des additifs de détergence	15
b) Mécanisme d'action des additifs dispersants	16
Mécanisme d'action des additifs anti-oxydants	18
Mécanisme d'oxydation de l'huile	18
Inhibition de l'oxydation	20
Inhibiteurs radicalaires	21
Inhibiteurs préventifs	21
a) les désactivateurs métalliques	22
b) Les décomposeurs d'hydroperoxydes	22
Mécanisme d'action des additifs extrême pression , antiusure et modificateurs de friction	23
Mécanisme d'action des additifs anti – corrosion	24

NOUVELLES PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT DU

SUCCINIMIDE	26
Influence de la température et du temps de réaction sur le rendement (η) ...	30
Influence du rapport molaire sur le rendement	31
OBJECTIF DE LA RECHERCHE ET PROBLEMATIQUE	34

CHAPITRE II

METHODES D'ANALYSES DE LA MATIERE PREMIERE ET DES ADDITIFS

II.1. Introduction	37
II.2. Détermination de la masse moléculaire des échantillons	37
II.2.1. Méthode cryoscopique	37
II.2.2. Méthode ébullioscopique	38
II.3. Détermination des oligomères non-saturés	39
III.3.1. Ozonolyse	39
III.3.2. Analyse spectrale	43
III. 4. Etude de la stabilité thermique de la matière première et des dérivés d'acide alkénylmaleïque	45
II.5 – Essais des huiles lubrifiantes en présence des additifs	45
II.5.1 – Méthode de détermination du potentiel de détergence	45
II.5.2 – Méthodes de détermination de la stabilité thermique à l'oxydation par évaporation	46

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

III.1 Matières premières	48
III.2 Synthèse des dérivés de l'acide alkylmaleïque	55
III.2.1 Obtention de l'anhydride alkylmaleïque	55
III.2.2 Obtention de l'alkényl succinimide à partir d'oligomères	58

III.3	Obtention de l'amide de l'acide alkénylmaléïque	63
III 4.	Obtention des amido-esters à partir de l'anhydride alkénylmaléïque.	70
<u>CHAPITRE IV</u>		
	ARGUMENTATION	82
<u>CHAPITRE V</u>		
	STABILITE THERMIQUE	96
V.1	Stabilité thermique des matières premières	97
V.2	Stabilité thermique des succinimides	100
V.3	Stabilité thermique des amides	102
V.4	Stabilité thermiques des amido-esters	105
<u>CHAPITRE VI</u>		
	Essais d'exploitation des produits synthétisés comme additifs	
	pour les huiles lubrifiantes	112
	Etude de la variation de la viscosité en fonction de la température	113
	Test de la corrosion	116
	Test de lubrification	118
	Stabilité thermique à l'oxydation	121
	Dispersion et détergence	123
	CONCLUSION	126
	BIBLIOGRAPHIE	128

AVANT-PROPOS

Le développement de la technologie de raffinage et de la pétrochimie est tributaire d'un choix réfléchi du procédé à mettre en œuvre dans lequel la matière première doit être accessible et moins onéreuse. Actuellement, la principale source demeure le pétrole.

Plus particulièrement, la production des huiles de lubrification connaît un essor grandissant d'année en année, mais reste liée aux exigences des spécifications des moteurs qui leur imposent des conditions de travail très sévères. Une huile de base ne peut pas satisfaire aux normes requises en matière de lubrification. Pour cela, la formulation d'une huile est tributaire des propriétés de ses composants et de sa destination. En même temps, elle doit faire l'objet d'un compoundage à base de produits synthétisés appelés additifs (voir tableau N°1).

Les alkylsulfonates ont été les premiers additifs synthétisés [1] auxquels ont succédé les dialkylphényldithiophosphates [2] et d'autres produits. Ces derniers se distinguent par des inconvénients qui se manifestent au cours de la lubrification et, particulièrement, dans le cas où l'huile travaillerait dans des conditions très sévères, ce qui peut engendrer sa décomposition accentuée en cendres au dépens de l'usure du moteur.

Ce n'est qu'à partir des années 60 que l'idée de synthétiser des additifs, dont la structure renferme un atome d'azote, qui améliorent les propriétés de dispersion et de détergence a vu le jour [3]. Ces additifs, appelés succinimides, sont obtenus à partir de l'anhydride alkénylmaleïque.

Le choix de la matière première dépend du domaine d'application des additifs et conditionne les perspectives de leur développement qui sont orientées vers la synthèse de l'anhydride alkénylmaleïque [4-12].

Selon certains travaux, les matières premières utilisées dans le procédé d'alkénylation sont constituées soit par des oligomères à base de propylène et de butylène, soit par un copolymère à base de styrène et de butylène ou de l'iso-amylène [13,14].

La spécification des nouveaux moteurs, travaillant dans des conditions très sévères, constitue un impératif de la synthèse d'additifs à haute stabilité thermique et à l'oxydation et possédant plusieurs propriétés engendrant l'augmentation de la durée de vie de la lubrification, la diminution de la consommation en additifs et l'utilisation universelle des huiles lubrifiantes. L'intérêt pour les succinimides, en tant que tels, est d'ailleurs suscité à travers les travaux réalisés dans ce domaine ces dernières années [15, 16].

Les exigences actuelles des moteurs en matière d'huiles de lubrification, de plus en plus performantes, ont suscité en nous l'intérêt de synthétiser une série d'additifs polyfonctionnels pour les huiles moteur à partir d'un oligomère obtenu par craquage des déchets du polyéthylène du complexe pétrochimique de Skikda (CMP/K).

Le choix de l'oligomère dépend de sa solubilité dans l'huile et de son aptitude d'améliorer l'indice de viscosité de celle-ci. A cet effet, la structure doit être caractérisée par un certain degré de ramification afin d'augmenter la solubilité dans l'huile et limiter, en même temps, l'oxydation.

Le présent travail a consisté en la synthèse d'une série d'amides et d'amido-esters à partir de l'anhydride alkénylmaléique, en leur caractérisation. Les essais d'exploitation, auxquels ils ont été soumis ensuite, se sont avérés concluants. Cela a permis de confirmer leur utilisation en qualité d'additifs polyfonctionnels pour les huiles moteurs.

La synthèse des succinimides comporte deux stades:

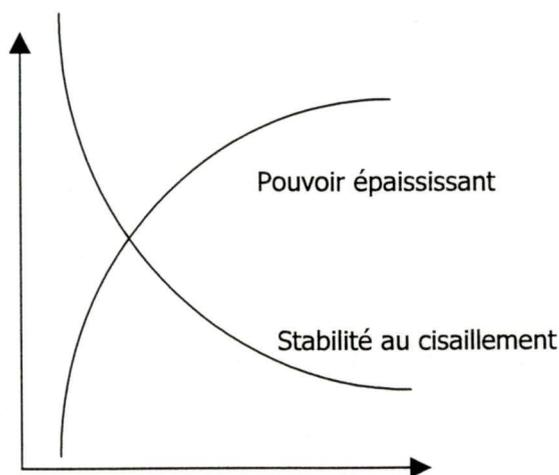
- Alkylation de l'anhydride maléique par les α -oléfines [18].
- imidation par les polyamines [17]

On remarquera que ces produits possèdent une détergence appréciable qui dépend du nombre d'atomes d'azote [fig.2].

Les oligomères sont caractérisés par deux critères essentiels: pouvoir épaississant et stabilité au cisaillement.

La qualité du polymère, nécessaire pour obtenir une viscosité donnée à chaud à partir d'une huile de base, se détermine à partir de son pouvoir épaississant. La stabilité au cisaillement d'un polymère est la mesure de la résistance à la dégradation de son pouvoir épaississant lorsqu'il est soumis à des forces de cisaillement. En général, ces deux paramètres varient de manière inversement proportionnelle à la masse moléculaire du polymère (figure N°1).

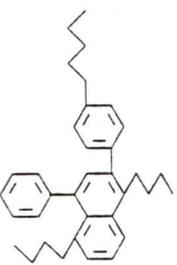
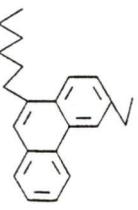
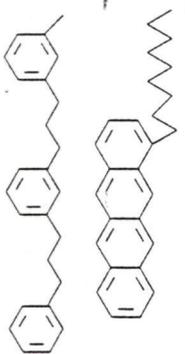
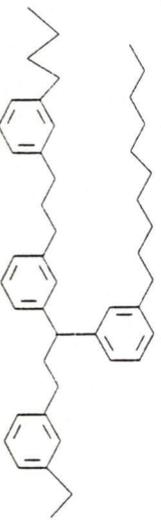
Caractéristiques



Poids moléculaire

Fig.1. Caractéristiques des polymères améliorant l'indice de viscosité

Relation propriétés - structure [19]

Hydrocarbures	Représentation schématique	Propriétés principales
Paraffiniques à chaîne linéaire		<p>Leur γ varie relativement peu avec la température ; résistante à l'oxydation; point de congélation élevé.</p>
Paraffiniques à chaîne ramifiée		<p>Leur γ varie peu avec la température, si ils sont très ramifiés; bonne résistance à l'oxydation; bas point de congélation</p>
Naphléniques ou alkylnaphléniques (chaîne courte)		<p>Ont une bonne résistance à l'oxydation; bas point de congélation; Leur γ varie beaucoup avec la température; deviennent pseudoplastiques à froid.</p>
Aromatiques ou alkylaromatiques (chaîne courte)		<p>Point de congélation très variable suivant structure; très bonne stabilité thermique; γ varie beaucoup avec la température ; s'oxydent très facilement</p>
Alkylnaphléniques (Chaîne longues)		<p>γ varie relativement peu avec la température; ont une bonne résistance à l'oxydation ; leur point de congélation peut être bas.</p>
Alkylaromatiques (Chaîne longues)		<p>Leur γ varie relativement peu avec la température ; peuvent avoir une résistance à l'oxydation acceptable, si les cycles sont peu nombreux ; leur point de congélation peut être bas.</p>

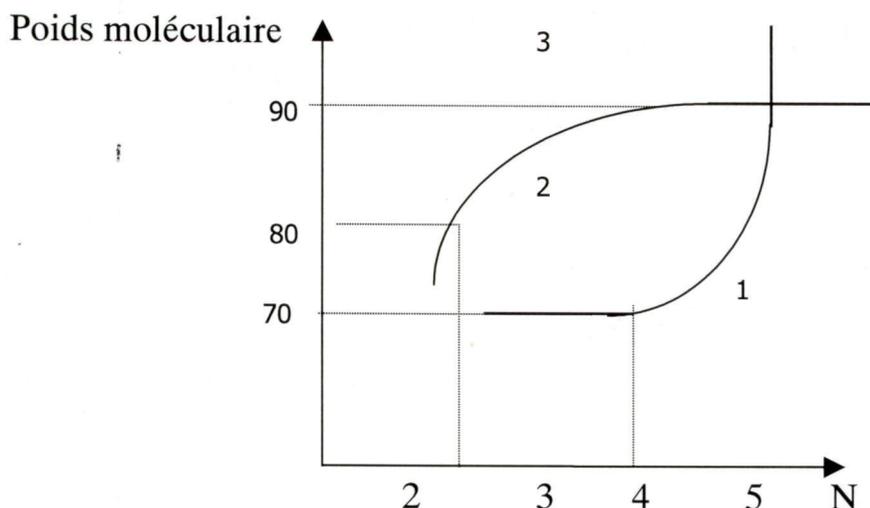


Fig.2. Dépendance du poids moléculaire en fonction du nombre d'atomes d'azote N et de la température.

1 - T = 250 °C. 2 - T = 300 °C ; 3 - T = 350 °C

Une recherche bibliographique approfondie contribue directement à s'enquérir du maximum d'informations inhérentes.

Les produits synthétisés ont été utilisés comme additifs polyfonctionnels lors de la formulation d'une huile lubrifiante travaillant à haute sévérité. De plus, ils ont été soumis à des essais d'exploitation, dans le but de déterminer certaines de leurs propriétés telles que la dispersion, la détergence, etc... en utilisant des normes standard du laboratoire, et à une étude de stabilité thermique.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I. GENERALITES SUR LES ADDITIFS

2. Introduction

Un lubrifiant est une composition chimique, placée entre deux parois métalliques, qui oppose une faible résistance au cisaillement et réduit l'usure des pièces en mouvement [20].

Il est constitué d'une ou de plusieurs huiles de base et de différents additifs améliorant la lubrification.

L'huile de base est généralement constituée d'hydrocarbures aliphatiques saturés linéaires ou ramifiés, d'hydrocarbures cycliques saturés souvent ramifiés (naphtènes), d'hydrocarbures aromatiques) et enfin d'hydrocarbures mixtes.

Autrement dit, les huiles de base peuvent être riches en hydrocarbures paraffiniques, naphténiques ou aromatiques.

Les principaux rôles d'un lubrifiant consistent en :

- La réduction des pertes d'énergie mécanique des machines.
- L'atténuation de l'usure des organes soumis à la friction en les protégeant contre la corrosion et la rouille.
- L'évacuation de la chaleur.
- L'accroissement de l'étanchéité entre les parois du cylindre, des pistons et des segments.
- L'évacuation des impuretés et la dispersion des contaminations pour prévenir l'accumulation des dépôts.
- La neutralisation des acides formés durant la combustion.
- Le contrôle de l'oxydation pour éviter des variations excessives de la viscosité.

Les additifs pour les huiles moteurs peuvent être classés en plusieurs catégories suivant leur mode d'action:

- Au sein de l'huile par des phénomènes physiques (épaississement à chaud apporté par les additifs de viscosité).
- Aux interfaces métal/métal par des phénomènes de sorption physique ou de chimisorption (additifs anti-usure).
- Aux interfaces métal/huile par des phénomènes de sorption physique ou de chimisorption (détergents et dispersants).

Les huiles moteurs doivent être caractérisées par:

- bonne stabilité à l'oxydation.
- une bonne détergence
- un bon pouvoir de dispersion
- une propriété anticorrosion élevée
- une très bonne viscosité à basses et à hautes températures
- une bonne propriété anti-usure.

L'un des rôles essentiels d'une huile moteur consiste à le protéger contre l'usure. Les exigences d'usure pour les huiles moteurs sont devenues plus sévères durant les années 80. Les constructeurs de moteurs à essence exigent des huiles à bas taux de phosphore pour éviter la désactivation des catalyseurs et des détecteurs d'oxygène, alors qu'ils maintiennent au minimum les exigences d'usure [23]. Pour pallier à cette contrainte, il est indispensable de rechercher d'autres additifs, ne contenant pas de phosphore afin de juguler la pollution, et possédant des propriétés lubrifiantes plus élevées.

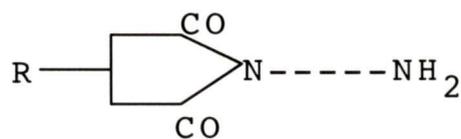
L'objectif fixé vers les années 1990 consiste à limiter le taux de phosphore et, ce, en associant des additifs dispersants sans cendres. Ces données montrent qu'une huile à 0.05 % de phosphore peut être conçue avec un

détergent à base de calcium ou de magnésium à condition de sélectionner le dithiophosphate de zinc approprié [23].

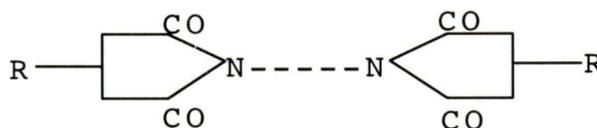
Les dithiophosphates des métaux (Zn, Ba), qui sont employés comme additifs multifonctionnels pour les huiles moteurs, présentent l'inconvénient des provoquer des dépôts de cendres. Par contre les dithiophosphates azotés paraissent offrir de bonnes perspectives en qualité d'additifs sans cendres car ils améliorent les propriétés anti-usure et antioxydantes [25,28]. Mais la présence du phosphore et du soufre ne leur permettrait pas d'être retenus, tant qu'ils ne répondent pas aux exigences en matière de pollution. Certains auteurs ont montré que les produits azotés, à base de succinimides, possèdent un bon pouvoir dispersant et améliorent, en même temps, la viscosité en fonction de la température. Par ailleurs, ils sont caractérisés par une bonne stabilité thermique lorsqu'ils sont obtenus à partir d'oligomères d'isobutylène et de propylène lors de la réaction d'alkénylation [26,27].

2. Obtention des succinimides comme additifs pour les huiles lubrifiantes.

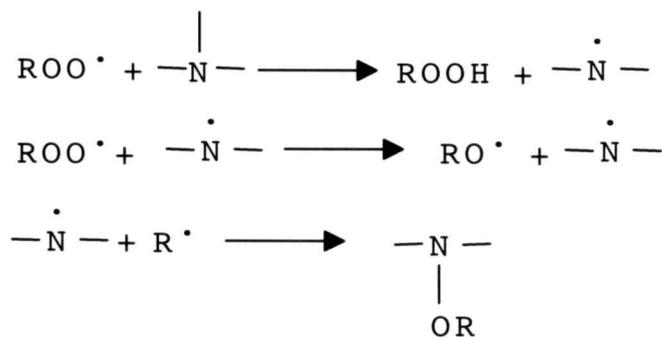
Suivant leur structure, les monosuccinimides :



et les bis-succinimides :



sont utilisés comme de bons dispersants et de détergents sans cendres [32]. Leur rôle consiste à empêcher l'agglomération des particules insolubles et de les maintenir en suspension. La dispersion inhibe la croissance, contrôle l'agglomération et assure une suspension (éviter le dépôt des particules insolubles en formant des micelles.), ce qui a pour effet de diminuer le phénomène d'usure et de favoriser le lavage de la carcasse du moteur [29-31]. D'autre part, ils peuvent jouer le rôle d'inhibiteurs d'oxydation, par élimination de l'hydrogène situés sur l'azote, en formant des radicaux nitroxydes stables dans la réaction. Le radical agit comme un inhibiteur de la chaîne de propagation. Après réaction avec le deuxième radical peroxyde, le radical nitroxyde réagit avec le radical alkyl au lieu du radical peroxyde [21,22]. Le groupe polaire le plus largement utilisé est de la famille des polyéthylènes polyamines [$\text{NH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$].



Ainsi, la formation de l'hydroperoxyde ne peut avoir lieu après l'inhibition du radical alkyl. D'après MURAYAMA, les amines complètement substituées sont des inhibiteurs efficaces: l'activité du radical (1) dans la chaîne de propagation (2) est nulle (3) à cause de l'encombrement stérique (4) [21].

3. Cinétique de la réaction d'imidation.

La synthèse du succinimides a été réalisée en 2 stades:

- Condensation ou alkénylation de l'anhydride maléïque par le polyisobutylène 600
- Imidation par interaction avec le tétraéthylpentamine (TEPA).

L'alkénylation directe se déroule suivant le deuxième ordre et la réaction inverse suivant le 1^{er} ordre (ces données ont été confirmées par des expériences) et l'imidation est du 1^{er} ordre. La constante de vitesse et l'énergie d'activation sont déterminées dans l'intervalle de température variant de 160 à 200 °C [24].

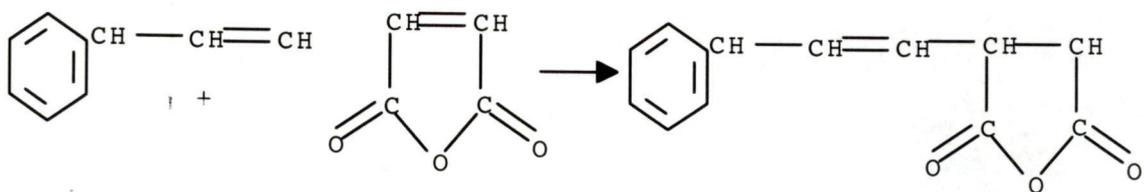
4. Synthèse d'alkénylsuccinimides

C'est à partir des années 70 que les propriétés de détergence des succinimides ont été découvertes. Ils sont obtenus en deux stades :

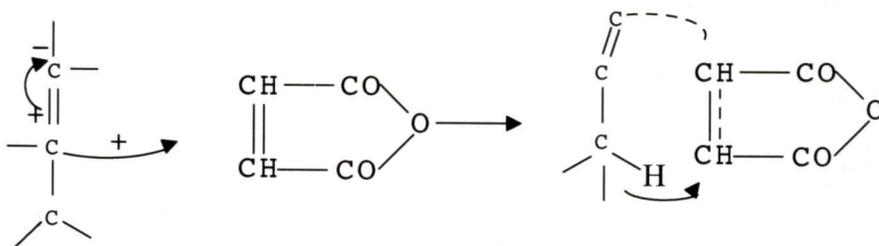
1^{er} étape: réaction d'alkénylation entre l'anhydride maléïque et le mono et la polyoléfine dans le but d'obtenir l'anhydride alkénylmaléïque. Selon différents travaux [33-36], l'anhydride alkénylmaléïque a été obtenu à partir des oligomères de l'éthylène, du propylène et de l'isobutylène destinés à la synthèse de succinimides utilisés comme additifs de détergence pour les huiles lubrifiantes.

La réaction d'alkénylation, entre l'oléfine et l'anhydride maléïque, a été étudiée par DIELS-ALDER en 1943 [37]. Certains auteurs [38] ont démontré que la réaction s'effectue suivant une substitution avec transposition de la double liaison, suivi d'un transfert d'hydrogène du donneur (oléfine) vers l'accepteur (anhydride maléïque) et se distingue de la synthèse des diènes qui s'effectue par le déplacement de la double liaison dans le diène.

L'introduction de l'alkylbenzène a été étudiée par DIELS-ALDER [37] dans le cas de l'obtention de l'anhydride 3-phényl-alkylmaléïque :

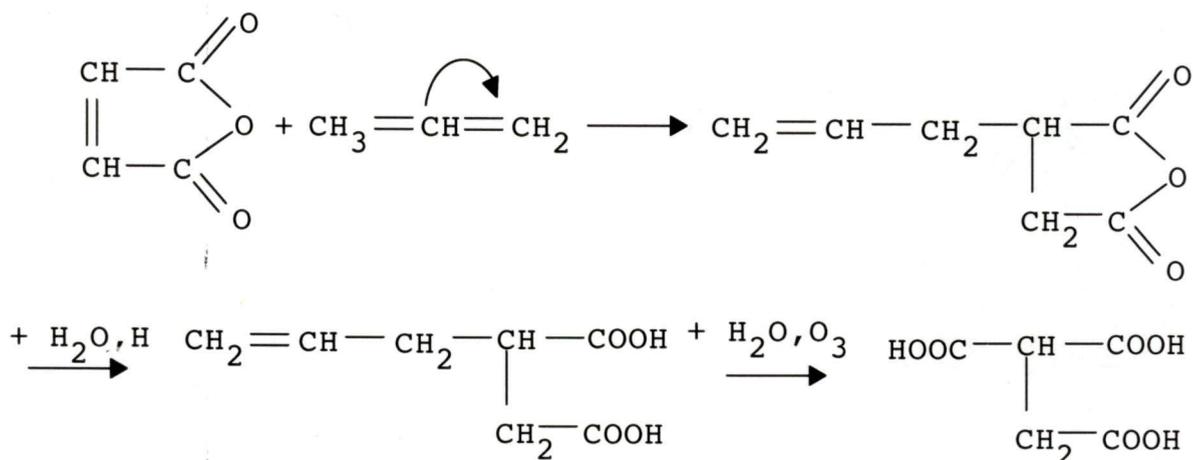


Les résultats obtenus supposent que la réaction entre les monooléfines et l'anhydride maléique s'effectue indirectement. La migration de la double liaison du donneur vers l'accepteur a lieu selon le mécanisme réactionnel :

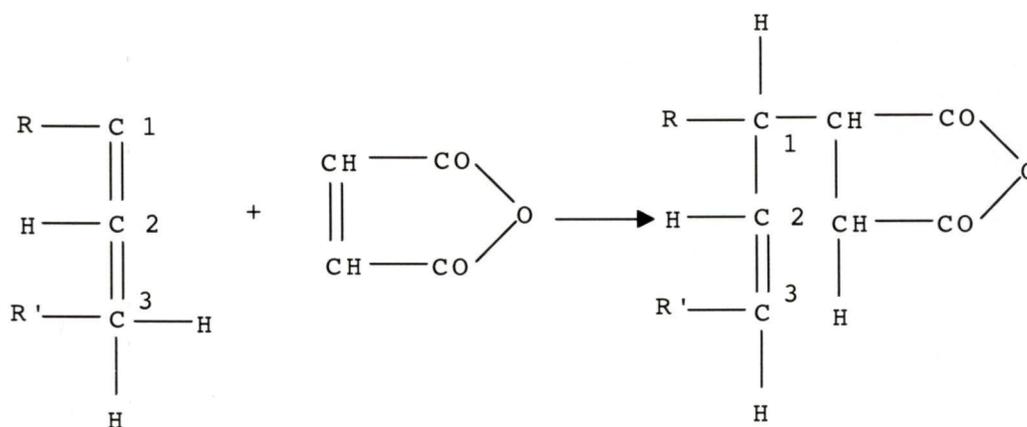


qui a été également proposé par ARNOLD et LEE [39]. Cette réaction a été appelée «adjonction indirecte » et se distingue de la réaction directe par la conservation de la double liaison suivant l'adjonction des α -oléfines.

En 1961, différents travaux consacrés à la réaction, portant sur la migration de la double liaison ont confirmé ce mécanisme. Comme oléfine il a été utilisé le 1-C₁₄ [40].

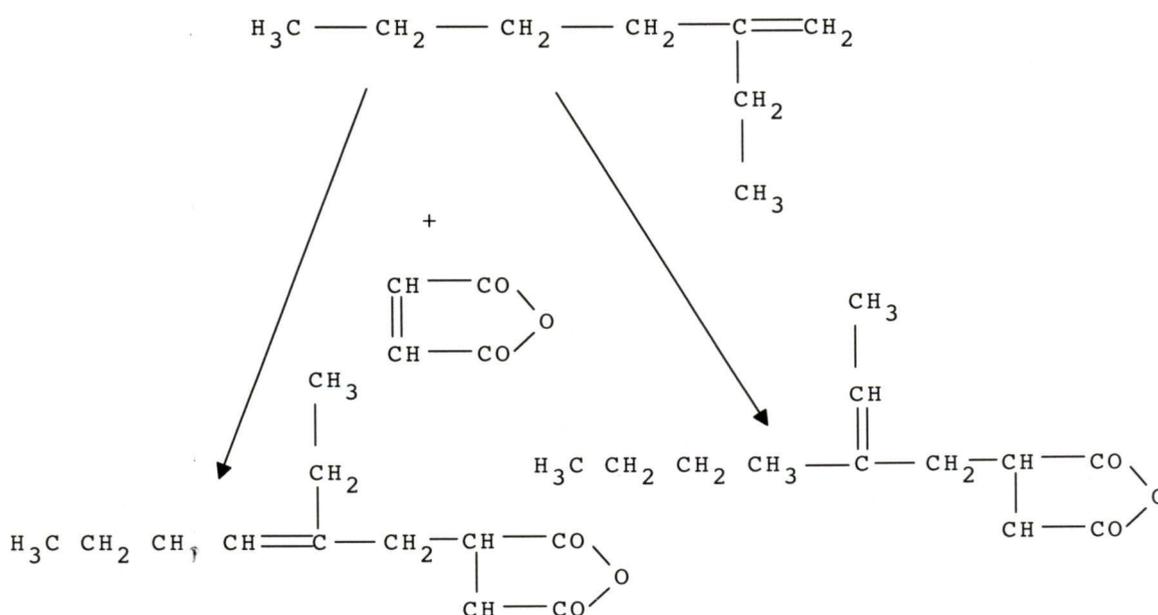


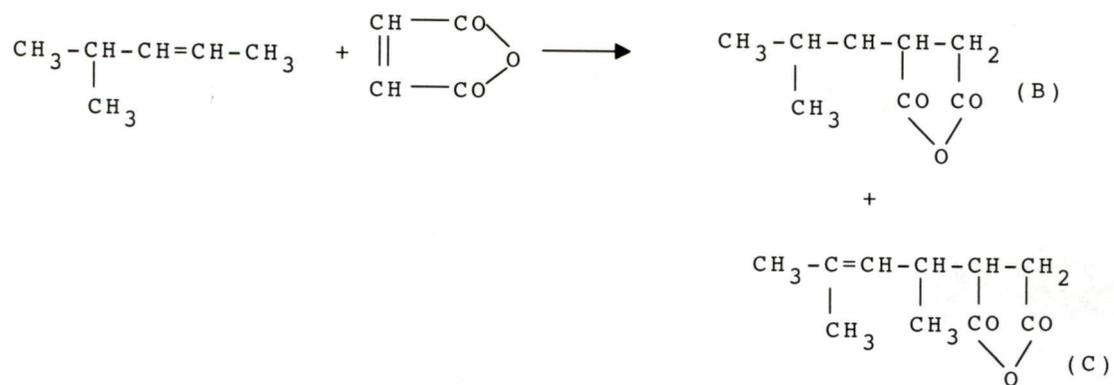
L'interaction entre les mono-oléfines et l'anhydride maléique peut être confirmée comme se déroulant entre l'atome de carbone non saturé, en position α , et l'atome de carbone non saturé de l'anhydride maléique. Ce phénomène a lieu simultanément avec le transfert de l'atome d'hydrogène du carbone substitué vers l'atome de carbone de l'anhydride maléique. C'est ainsi que la migration de la double liaison a lieu :



De la même manière, il peut être utilisé d'autres oléfines et des polyoléfines, en particulier, celles qui ne se forment pas par substitution [41].

Théoriquement, l'interaction se fait de la même manière indépendamment des atomes de carbone non saturés du groupement alkényle:





Le rendement total η de (B) et (C) est de 60% en isomères trans et de 3 % en isomères cis.

Dans le cas où la charge est constituée d'isomères cis, le rendement en produit est de 45 % en B et 55 % en C. A partir de l'isomère trans, le rendement atteint 95 % en C et 5 % en B.

CHAPITRE II. MECANISME D'ACTION DES ADDITIFS

c) Mécanisme d'action des additifs de détergence.

L'une des propriétés d'exploitation des huiles moteurs, caractérisant la capacité (l'aptitude) d'assurer la propreté des détails du moteur, se définit par la détergence. En somme, l'action de détergence se rapporte d'une part à l'aptitude de lavage des produits insolubles de décomposition et d'oxydation de l'huile et, d'autre part, elle consiste à éviter la redéposition sur la carcasse du moteur grâce à un phénomène d'adsorption des additifs sur la surface superficielle du métal du moteur. De ce fait, il y a formation des charges électrostatiques qui permettent une répulsion des particules entre elles et entre la surface superficielle du métal. Sur la base de ce mécanisme, pour avoir une bonne efficacité du pouvoir de détergence des huiles moteurs, il faut disposer d'un additif tel que sa solubilité, dans l'huile lubrifiante, doit entraîner la formation d'une grande quantité de particules possédant une charge électrostatique maximale, c'est à dire que le compondage de cet additif avec l'huile doit être caractérisé par une grande conductibilité électrique. Donc, on peut établir une relation entre le pouvoir de détergence et la conductibilité, ce qui a été d'ailleurs confirmé par certains travaux [46] en démontrant que moins la quantité de suie adhère sur la plaque superficielle, et plus la conductibilité du solvant (huile) contenant l'additif est grande. Par contre, d'après VIPPER, le mécanisme d'action de détergence de certains additifs, dans les conditions des champs électriques, est basé sur la formation de particules d'additifs chargées, dans la zone de chaque électrode électrostatique, qui entravent la séparation de suie dans laquelle est adsorbé l'additif.

La solubilité consiste à faciliter l'adsorption des micelles des détergents des différents produits s'accumulant dans l'huile et caractérisant un centre de coagulation afin de limiter un état embryonnaire dans le procédé d'oxydation, de polymérisation. En général, pour isoler et éviter la propagation du processus [47- 49], l'action de détergence peut être expliquée par trois phénomènes :

- pour FORBX et VOUD [50], le détergent ne forme pas de micelle dans les huiles moteurs.
- en deuxième lieu, par contre, d'autres auteurs supposent la formation de micelles [49].
- La troisième orientation est enfin basée sur un phénomène d'adsorption sur les détails métalliques du moteur pour éviter l'adhésion due à la formation d'un film qui favorise la suspension [53-55]. La stabilité du système colloïdal est déterminée par le facteur de stabilité agrégative, pour éviter la coagulation, et dépend de la force d'interaction entre les particules colloïdales sous l'action des forces de VAN DER WAALS. La répulsion peut être électrostatique ou stérique [52]. Dans un milieu non polaire (milieu organique), la stabilité agrégative est définie par la répulsion stérique. Le phénomène électrostatique influence faiblement sur l'efficacité de l'additif détergence - dispersion (tensio-actif non ionique) et les dispersants avec cendres (tensio-actifs anioniques) diminuent le potentiel électrocinétique du système dispersif de la suie.

d) Mécanisme d'action des additifs dispersants.

Selon sa taille et la polarité des particules, le dispersant doit :

- Empêcher les particules de s'agglomérer.
- Maintenir les particules en suspension.

Il existe plusieurs dispersants tels que: les succinimides, les esters succiniques, les alkylphénols aminés, etc....

La plupart de ces produits sont à base d'un polymère d'hydrocarbures qui sert à améliorer la solubilité des particules afin de faciliter la suspension.

La solution colloïdale contenant des additifs, utilisée comme huile moteur, est caractérisée par un mécanisme d'action des additifs de détergence en relation avec la formation des micelles dans le milieu dispersant « huile ». Le mécanisme d'action de dispersant a permis d'étudier la relation entre les propriétés des additifs et les dimensions des particules formées (micelle) [55].

On sait qu'au cours du fonctionnement du moteur, l'huile donne naissance et développe un nouveau système dispersif du à la formation des produits de condensation entraînant l'obtention de laques, du vernis et de la suie. Evidemment, l'essentiel de cette expérience est d'étudier le changement des systèmes colloïdaux obtenus de l'huile au cours du fonctionnement du moteur. Et on remarque qu'il y a une grande quantité de particules dispersives très fines en comparaison avec les micelles d'additifs et celles qui diffèrent par leur densité optique.

Durant le fonctionnement du moteur, on remarque que la concentration, des micelles dues à l'additif, diminue jusqu'à un minimum, et les particules en suspension ont tendance à s'agglomérer et sont favorisées par les produits de condensation et d'oxydation des huiles et de la polymérisation. A partir de cet instant, la solution se comporte de la même façon que l'huile sans additifs. La phase dispersée de l'huile lubrifiante a été étudiée en utilisant la méthode « électromicroscopique » qui permet de déterminer les dimensions géométriques de la micelle de l'additif [46].

Mécanisme d'action des additifs anti-oxydants

L'oxydation de l'huile, réalisée en phase liquide, conduit à la formation des acides organiques, en plus de ceux amenés par le BLOW-BY, à l'épaississement rapide de l'huile et à la formation de vernis et laques due à la présence des NO_x [56]. Donc il y aura deux actions différentes:

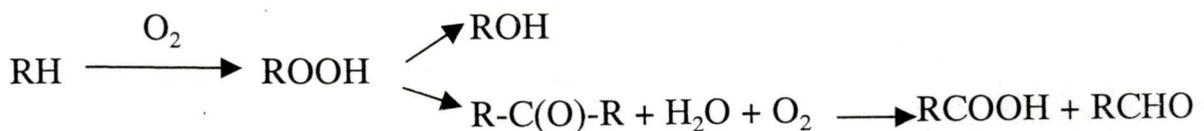
- Utiliser les détergents pour nettoyer les vernis
- Diminuer ou empêcher l'épaississement de l'huile par utilisation d'anti-oxydants qui doivent agir de plusieurs manières :
 - * Rupture des chaînes contenant des radicaux libres
 - * réduction de la formation d'hydroperoxydes
 - * Désactivation des métaux qui peuvent faire office de catalyseurs [58]

L'action de l'anti-oxydant peut s'exercer suivant trois possibilités :

1. anti-oxydants préventifs qui servent à réduire l'initiation des radicaux libres
2. anti-oxydants bloquant les chaînes de propagation.
3. synergie qui consiste en la combinaison d'anti-oxydants préventifs et d'anti-oxydant intervenant dans le stade de propagation.

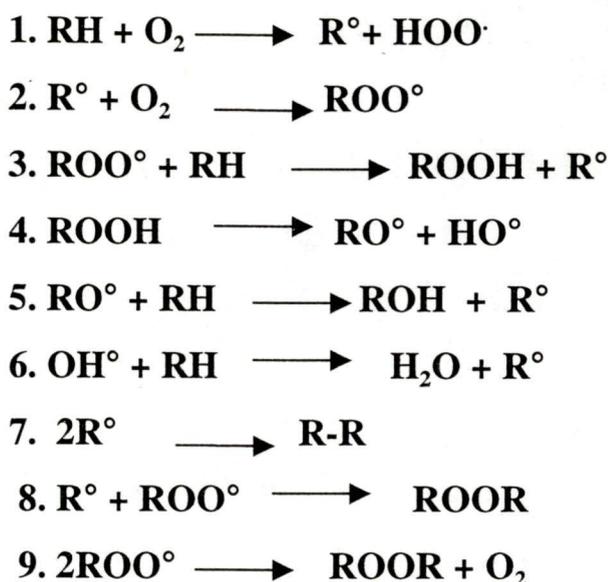
Mécanisme d'oxydation de l'huile

L'oxydation est une réaction radicalaire en chaîne qui conduit à la formation d'hydroperoxydes intermédiaires.

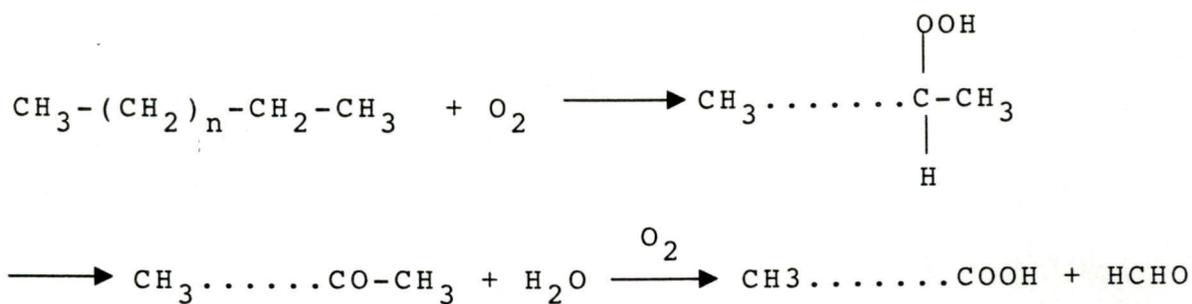


Suivant les classes d'hydrocarbures, l'oxydation des paraffines se déroule sur l'atome de carbone en position β et conduit à la formation des hydroperoxydes. Les naphènes sont attaqués sur l'atome de carbone appartenant au cycle et lié au groupement alkyl. Pour les aromatiques, l'oxydation s'effectue sur l'atome de carbone du noyau. Les hydrogènes de la chaîne saturée, situés en position α par rapport au cycle aromatique, sont des sites très actifs lors de l'oxydation.

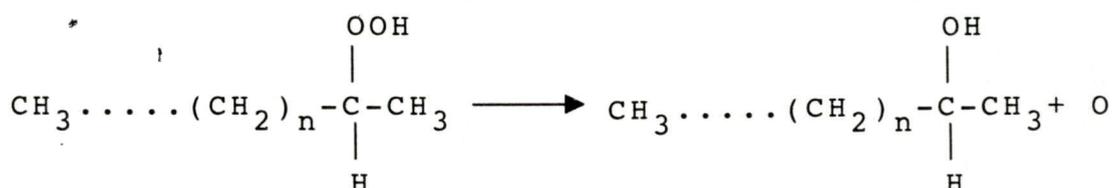
Le mécanisme d'oxydation est décrit comme suite en général :



Certains travaux [57] ont montré que les paraffines ne subissent l'attaque de l'oxygène que dans certaines conditions: elle a lieu sur le groupement CH_2 adjacent au CH_3 terminal. De même, ils ont démontré que les paraffines en C_{15} et C_{25} , oxydées à 100 - 120 °C, forment des hydroperoxydes qui se décomposent aussitôt en cétones:



La formation d'alcools exigerait une réduction de l'hydroperoxyde, celui-ci perdant un atome d'oxygène qui agit comme un agent oxydant:

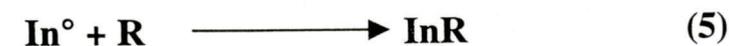


Les esters pourraient être formés par condensation de l'acide et de l'alcool.

Pour les hydrocarbures insaturés, l'attaque s'effectue sur les atomes de carbone insaturés.

Inhibition de l'oxydation

Le mécanisme général de l'inhibition est décrit ainsi:



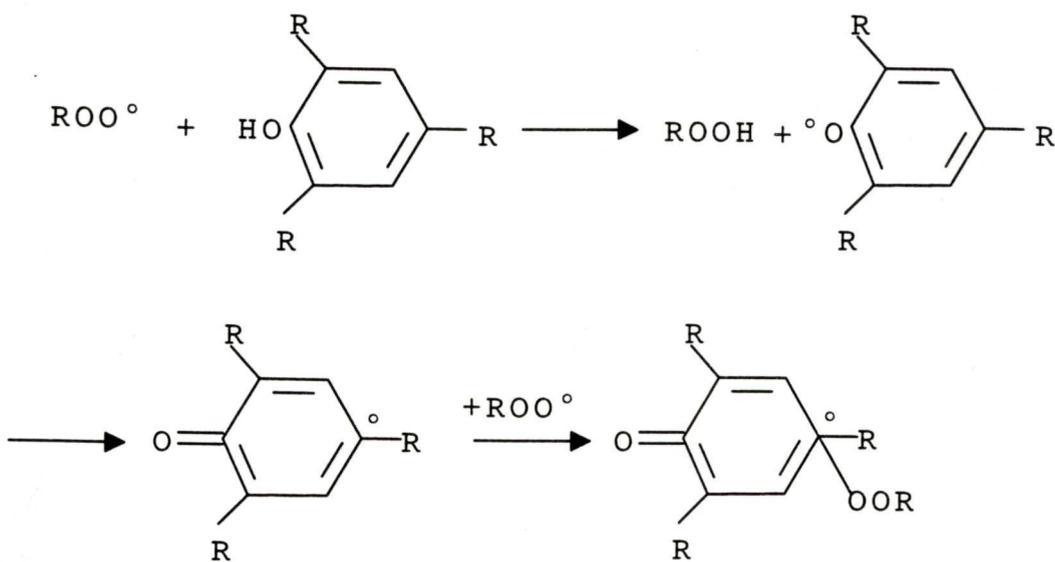
Inhibiteurs radicalaires

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 peroxydes, forme des radicaux phénoxyles qui sont généralement stables par résonance et incapables de propager la réaction en chaîne.



Inhibiteurs préventifs.

Les anti-oxydants 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. la présence de métaux dissous dans l'huile qui catalysent la décomposition des hydroperoxydes en radicaux.
2. les températures élevées

Ils sont repartis en 2 classes :

- * les désactivateurs métalliques
- * les décomposeurs d'hydroperoxydes

c) les désactivateurs métalliques:

Ils forment des complexes avec les métaux en les empêchant ainsi de catalyser la décomposition des hydroperoxydes [59].

Ces agents sont de 2 types :

- ◆ Agent 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.

d) Les décomposeurs d'hydroperoxydes.

Aux hautes températures de fonctionnement des moteurs, il s'avère avantageux d'inhiber l'oxydation au niveau de l'amorçage des chaînes radicalaires [59].

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

Ces inhibiteurs réagissent avec les radicaux de l'hydrocarbure pour éviter la formation des radicaux peroxydes. Le meilleur choix de l'anti-oxydant repose sur l'interaction avec les radicaux de l'hydrocarbure et les radicaux peroxydes pour freiner une oxydation plus poussée et doit dépendre des facteurs suivants :

a)- la vitesse de réaction entre ROO° et R° et l'inhibiteur. Si la vitesse est lente dans ce cas une partie de ROO° et des radicaux se propage (favorise les réactions 2 et 3).

b)- l'activité du radical de l'inhibiteur qui ne doit pas réagir avec l'oxygène et avec les hydrocarbures suivants la réaction inverse de (4).

Mécanisme d'action des additifs extrême pression, antiusure et modificateurs de friction.

Les additifs utilisés sont des produits à base de soufre et du phosphore. L'efficacité antiusure est déterminée sur les machines à 04 billes. La présence de ces additifs donne la possibilité de former un film protecteur afin de minimiser l'usure. Ce film est dû à la décomposition thermique des ces additifs pour obtenir des produits plus stables thermiquement. L'objectif des additifs antiusure est d'utiliser les produits ayant une faible concentration en soufre et phosphore. Ces derniers sont des poisons pour les pots catalytiques. Suite aux expériences [60], le phénomène de l'usure, au niveau des roulements, est différent de celui du glissement à hautes températures. L'usure des roulements au cours du frottement se fait superficiellement entre le milieu, caractérisé par les propriétés physico-chimiques, et le métal. Par contre, l'usure par glissement, due au cisaillement, s'effectue par adhérence des particules insolubles sur la surface superficielle

Les différentes huiles se distinguent entre elles par la propriété antiusure, autrement dit elle dépend de la composition de l'huile au point de vue classe d'hydrocarbures dont la propriété antiusure varie ainsi: aromatiques bicycliques, naphthènes, paraffines. Donc une huile contenant moins de paraffines et, relativement plus de tensioactifs oxygénés, favorise une bonne propriété antiusure. Comme additifs antiusure on peut citer: les composés chlorés, les acides organiques, les produits soufrés et le dithiophosphate de zinc. Ce dernier est largement utilisé dans la formulation des huiles moteurs en procédant à un équilibrage avec un détergent et un dispersant sans cendres. L'exploitation de cette matrice d'additif a conduit aux résultats suivants :

Le sulfonate de magnésium associé avec le dithiophosphate de zinc provoque une faible usure par comparaison au sulfonate de calcium associé au dithiophosphate de zinc [61].

Mécanisme d'action des additifs anti – corrosion

Ces additifs sont utilisés dans la formulation des huiles lubrifiant pour des moteurs à combustion. La propriété anti-corrosion est déterminée par la perte de métal (Cu) en fonction du temps et de la température. Le processus de corrosion, au cours de l'oxydation de l'huile, se déroule en un temps minimal à vitesse constante. La vitesse de corrosion augmente jusqu'à une grandeur bien déterminée, puis elle se stabilise. Cette déduction est expliquée par l'étude cinétique du procédé de corrosion [62]. On remarque qu'au cours des essais d'exploitation, il y a formation d'un film sur la surface superficielle du métal en contact avec l'huile. Ce film est constitué par les additifs anti-corrosifs. C'est pour cette raison qu'au début du fonctionnement du moteur, il n'y a pratiquement pas de corrosion. Les produits oxygénés, formés au cours de l'oxydation de l'huile, attaquent le film et accentuent la corrosion.

Tout en formant une couche de produits issus de la corrosion, qui rendent difficile la diffusion des produits corrosifs vers le métal, elle favorise la stabilité de la vitesse de corrosion. L'augmentation de la température accroît la corrosion. Mais en utilisant différents additifs, on peut parvenir à une bonne propriété anti-corrosive, même à haute température. Cela peut être expliqué par la formation de produits de décomposition de l'additif qui améliorent aussi la propriété anti-corrosive.

NOUVELLES PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT DU SUCCINIMIDE.

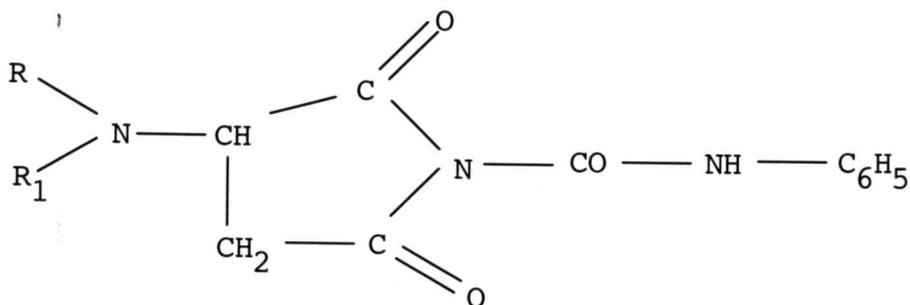
Il est connu que les produits contenant des atomes d'azote, et, en particulier, la fonction imide, peuvent être utilisés comme dispersants, mais ils présentent des propriétés anti-oxydantes relativement faibles. Pour remédier à ce phénomène, on doit soit, le combiner avec d'autres additifs tels que les sulfonates, soit introduire de nouveaux groupements dans la molécule du succinimide, tel que les composés sulfurés, phosphorés [63,64], les composés chlorés, sulfurés, phosphorés sur le groupement alkényle pour améliorer en même temps la propriété anti - usure, anti - grippage pour les huiles moteurs [65]. La transformation, en composés hétérocycliques azotés, améliore la propriété anti - oxydante [66], en particulier les pyrazolidones, jouant le rôle d'inhibiteurs d'oxydation en fonction de leur structure : les radicaux phényle, sis en positions 1 ou 5, sont destinés pour les huiles moteurs naphthéno-paraffiniques.

On remarque que les succinimides peuvent améliorer plusieurs propriétés, suite avec l'introduction d'autres groupements dans la molécule. Indépendamment de la structure du succinimide, il y a amélioration des propriétés dispersantes et, en parallèle, la stabilité thermo-oxydative, anti-corrosion, anti-oxydante augmente. Dans certains travaux [67], on démontre que la stabilité à la thermo-oxydation ne dépend pas de la structure du groupement alkyl, mais le bi-succinimide possède une stabilité à la thermo-oxydation supérieure par comparaison avec le monosuccinimide. Mais, on constate que les groupements fonctionnels introduits sont néfastes et sont limités par leur teneur pour en éviter la pollution.

Jusqu'à présent, tous les travaux publiés sont consacrés à l'utilisation des dispersants, sans cendre, combinés, par compondage, avec les sulfates, les phénolates, les salicylates, ce, dans le but de réduire la teneur en cendre.

Les succinimides, utilisés comme dispersants, existent sous plusieurs formes :

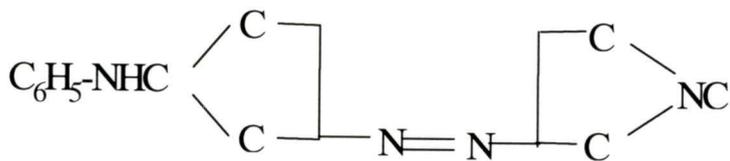
en qualité d'anti-oxydants [68], on utilise les N,N-dialkylamino, [N-phénylaminolcarbonyl] succinimides, dont la structure est la suivante:



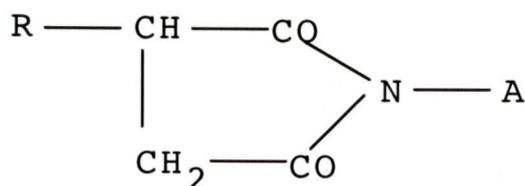
$R_1 = C_4H_9, C_6H_5, C_6H_5-NHCO, HO-CH_2CH_2-$

$R_2 = H$

Ces composés sont connus comme inhibiteurs d'oxydation et, en qualité d'anti- oxydant, on utilise le N,N-pipérazino-bisphénylcarbamyle-succinimide.



et en qualité de dispersants:



ou $\text{R} = \text{C}_{30} - \text{C}_{300}$

A = groupement aminé de formule :



En qualité de détergent-dispersant, à propriétés anti-oxydantes, anti-corrosives améliorées, suivant l'augmentation de la stabilité thermique, l'auteur [69] propose les formules suivantes:



ou Z = azote ou oxygène

$\text{R} = \text{C}_{40} - \text{C}_{200}$

$\text{R}_1 = (\text{R}_3\text{O})_2\text{H}$ si $\text{Z}=\text{N}$ $(\text{R}_3\text{O})_m\text{H}$ si $\text{Z}=\text{O}$

$\text{R}_2 = \text{C}_2 - \text{C}_{20}$ $\text{R}_3\text{NHR}_3\text{OH}$ ou $(\text{R}_3\text{O})_m\text{H}$

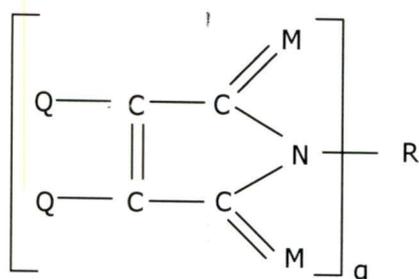
$\text{R}_3 = \text{Alkényl}$

$\text{Y} = \text{Alkyl } (\text{C}_1 - \text{C}_{20})$

$n = 3-8$

$m = 5 - 20$

En qualité de dispersant [...], il est proposé les composés de formule générale :



Où $M = O$

$Q = H ; RArOR(Ar.Ph ; Naphtyl)$

$q = 12$

Le premier produit est : **HO-R₂(R₃)NR₁NCOCH₂CHCH(R*)CO**

R = C₂₀ - C₂₀₀

R₁ = Composé oxygéné

R₂ = C₂ - C₃

R₃ = Composé oxygéné azoté

La production de cette gamme de produits dépend essentiellement de la disponibilité de la matière première à base d'un oligomère, soit d'alkyl, soit d'isobutylène, soit de propylène.

La matière première utilisée pour l'alkylation est à base d'oléfines supérieures, obtenues par polymérisation du propylène [70] et du butylène et amylène [71], soit par craquage thermique du pétrole [72]. Leur structure diffère et dépend du procédé d'obtention. Pour le cracking thermique, on favorise la formation des α -oléfines à structure linéaire et la présence des paraffines n'est pas souhaitables. Par contre, la polymérisation engendre des oléfines avec un degré de ramification. Pour la synthèse des tensioactifs, on utilise les oléfines dont le nombre d'atomes de carbone est égal à 8-16. Pour les dispersants, dans les systèmes organozol (huile), le nombre d'atomes de carbone peut atteindre 150. La matière première doit être bien caractérisée du point de vue structure pour avoir une bonne solubilité dans l'huile. Pour cela, elle doit posséder

un degré de ramification bien déterminé afin d'aboutir à un système dispersif, lors de l'utilisation du succinimide comme additif dispersant, et d'augmenter la stabilité agrégative du système dans le but d'éviter la décantation (participation des particules) au cours de la lubrification.

L'alkylation est réalisée à la température de 150 - 200 °C en fonction de la masse moléculaire de l'oligomère, la pression atmosphérique, et sans catalyseur [73] pendant 2 à 24 h. La réaction s'effectue sans solvant.

Les masses moléculaires des oligomères utilisés pour la synthèse de succinimides, sont 200 -2000.

Influence de la température et du temps de réaction sur le rendement (η)

La réaction d'alkénylation a été réalisée avec un oligomère du butylène, sous un rapport molaire 1:1 [74,75,76]. Ces travaux ont confirmé, que le rendement de la réaction augmente tant que la température ne dépasse pas 230 °C. Au-delà, il diminue. Cela peut être expliqué par certains auteurs, par la prédominance de réactions secondaires sur la réaction principale [76] et d'autres auteurs l'explique par le déroulement de la réaction inverse, suivie d'une isomérisation de la double liaison de l'oligomère [77]

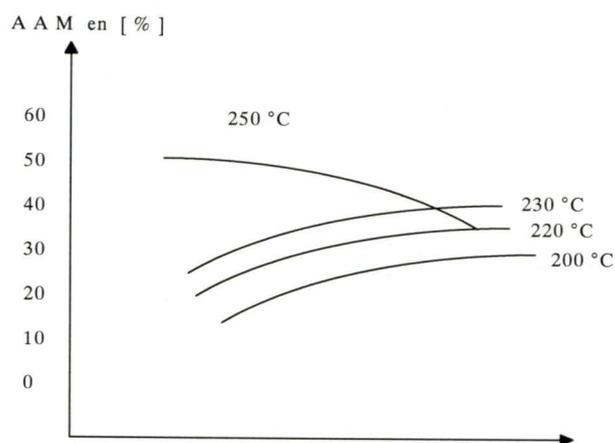


Fig.3 Influence de la température et du temps de la réaction sur le rendement.

D'après ce graphe on remarque que plus la température est augmentée, et la durée de la réaction diminue, et plus on déplace l'état d'équilibre.

Influence du rapport molaire sur le rendement.

L'augmentation du rapport molaire entraîne une augmentation du rendement à une température et un temps bien déterminés.

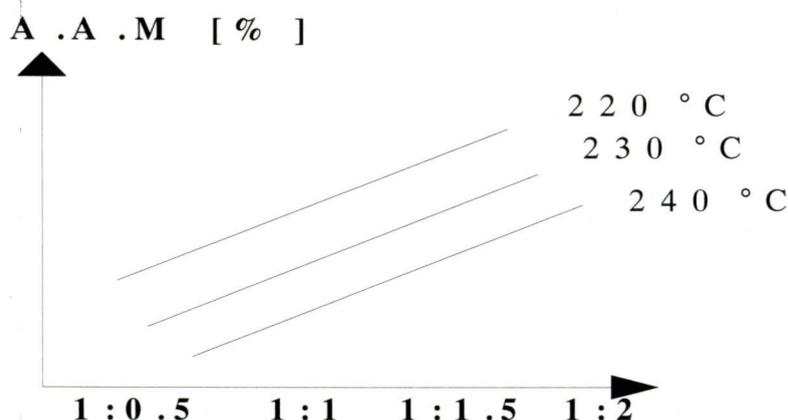
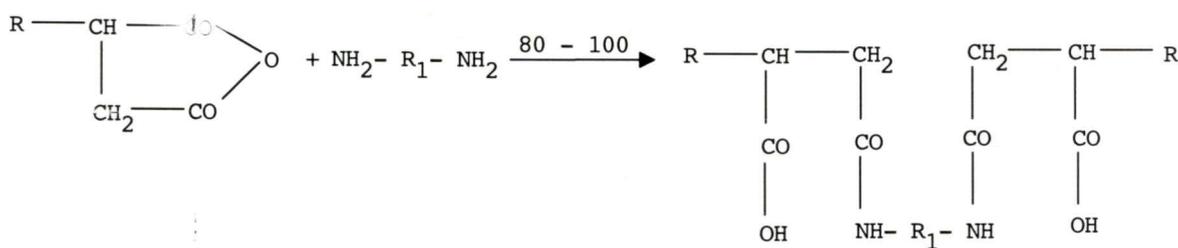
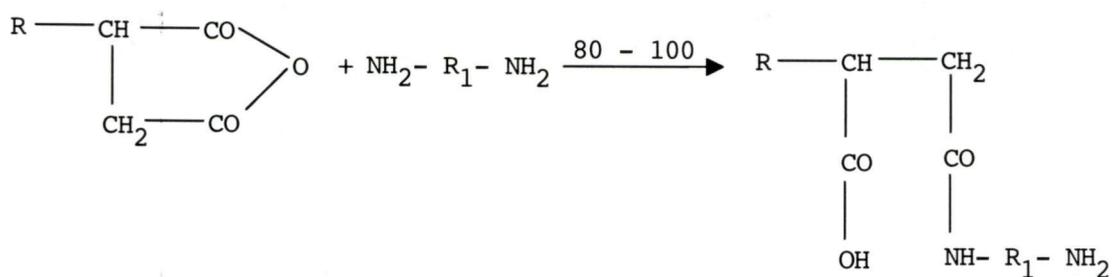


Fig. 4 Influence du rapport molaire sur le rendement à différentes températures.

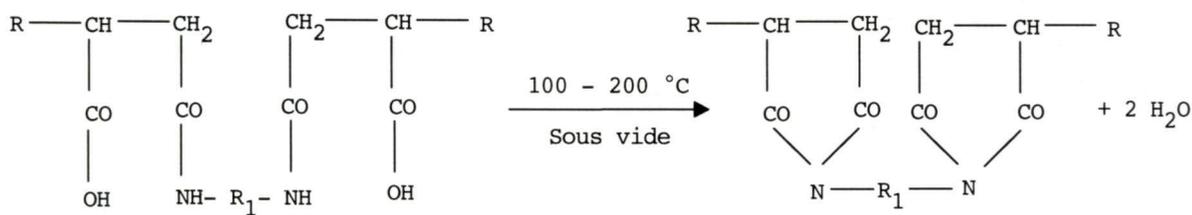
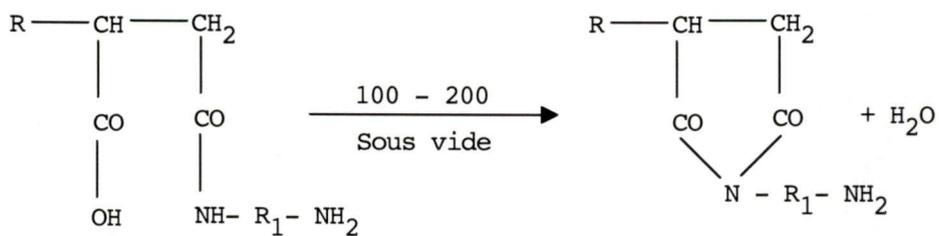
On remarque qu'avec l'augmentation de la température, le rendement diminue. Cela peut être expliqué par le déroulement de réactions de condensation favorisant la formation de la suie [78, 79].

L'imidation, en milieu inerte, est effectuée suivant la température et le rapport molaire des réactifs. Il peut se former soit :

a - le mono- ou le bis- amidoalkényl d'acide maleïque



b - le mono- et bis- alkénylsuccinimide.

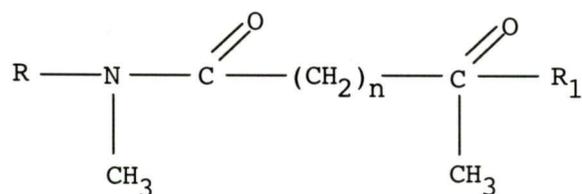


OBJECTIF DE LA RECHERCHE ET PROBLEMATIQUE.

A part le succinimide, on peut obtenir différents produits, tels que les ester [80,81], les amides [82, 83], sels d'acides [84, 85] et un composé mixte dont la structure renferme un mélange de groupements fonctionnels. A titre d'exemple ? certains sels des mono-esters [86] sont utilisés comme émulsionnants. D'autres dérivés de l'acide alkénylmaléïque sont utilisés comme détergents et plastifiants. Jusqu'à présent, il n'est pas reporté d'informations sur la synthèse, l'analyse et l'utilisation des amides obtenues à partir de l'anhydride alkénylmaléïque. Il existe des huiles synthétiques contenant de l'azote.

Le but de notre travail consiste en la synthèse d'amides et d'amido-esters en vue de leur utilisation comme additifs polyfonctionnels et travaillant à basses températures et dans des conditions très sévères. Comme matière première, il a été utilisé un oligomère obtenu par craquage sous vide des déchets du polyéthylène de l'unité de CMP/K de Skikda. Comme réactifs, il a été utilisé les polyalcools et les polyamides. Le choix s'est référé aux données bibliographiques.

L'exigence des huiles lubrifiantes est de travailler à hautes températures (conditions sévères) $> 200^{\circ}\text{C}$ pendant une longue durée. Pour satisfaire à cette dernière, il est nécessaire de synthétiser des composés organiques contenant des atomes d'azote et de soufre. Il est à noter que pour le soufre, on est limité par les normes afin d'éviter la pollution. Les premières huiles synthétiques azotées [93] possèdent une structure :



où $n = 1 \div 12$ $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CHR}_1 - (\text{CH}_2)_2$; $\text{R}_1 = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_5$

$m = 2 \div 8$, $x = 1 \div 5$

Ils sont obtenus soit par interaction des acides avec l'amine secondaire.



$n = 2 \div 4$

Soit par interaction de l'anhydride chloré des acides dicarboxyliques avec les amines secondaires.



Les amides des acides maléïque et citrique possèdent une bonne propriété anti-corrosive. Les succinimides sont employés comme additifs dispersants pour les huiles minérales. Ce dernier présente des inconvénients et, en particulier, sa solubilité dans l'huile synthétique à base d'ester. Pour remédier, il est intéressant d'introduire des groupements ester ou éther dans le groupement alkényl du succinimide décrit par la structure suivante :

CHAPITRE II METHODES D'ANALYSES DE LA MATIERE PREMIERE ET DES ADDITIFS.

II.1. INTRODUCTION

Les méthodes d'analyses des oligomères oléfiniques et des dérivés des acides alkénylmaléïques sont très limités et se rapportent pour la plupart au oligomères à base de butène.

La détermination des propriétés physico-chimiques de l'oligomère d'éthylène, de l'anhydride alkénylmaléïque obtenu à partir de ce dernier, et des dérivés d'acides alkénylmaléïques a été effectuée comme suit:

- détermination de la masse moléculaire par cryoscopie et ébullioscopie
- détermination des hydrocarbures insaturés par ozonolyse
- spectroscopie infrarouge et autres méthodes chimiques.

II.2- DÉTERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE DES ECHANTILLONS.

II.2.1 – METHODE CRYOSCOPIQUE

La masse moléculaire de la matière première, de l'anhydride alkénylmaléïque et de ses esters a été déterminée par la méthode standard [83].

Il a été utilisé plusieurs échantillons d'oligomères de l'éthylène, de l'anhydride alkénylmaléïque 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 de différentes doubles liaisons qui influent sur la réaction d'alkénylation.

II.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 [84]. La haute température d'ébullition de la solution d'oligomère est mesurée habituellement à l'aide d'une thermistance à l'aide d'un galvanomètre. L'indication obtenue (Δd) est proportionnelle à la température.

$$\frac{\Delta d}{p} = Q \frac{1}{M_m}$$

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.5].

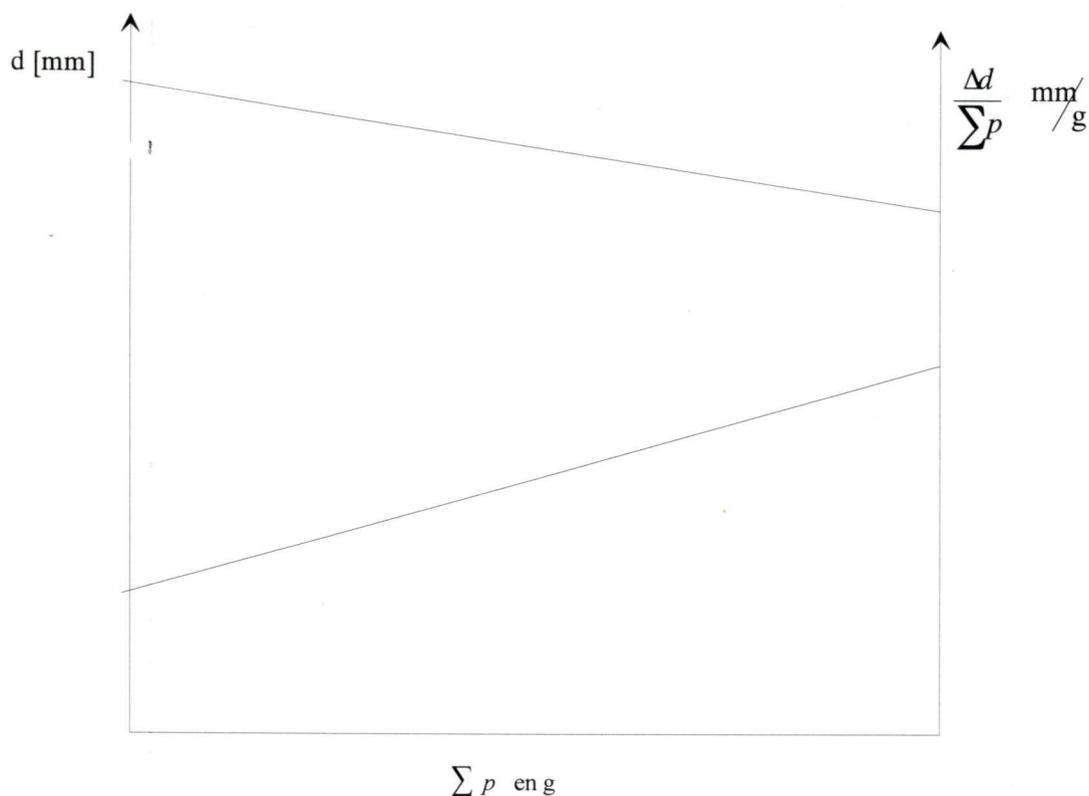


Fig. 5 Détermination de la masse moléculaire.

A partir de ce graphe, on détermine $\Delta d/\sum p$ et la masse moléculaire moyenne de l'oligomère est calculée suivant la relation :

$$M_m = \frac{Q}{\Delta d / \sum p}$$

II.3 – DÉTERMINATION DES OLIGOMÈRES NON-SATURÉS.

Les oligomères non-saturés sont déterminés, en général, par plusieurs méthodes basées sur différentes réactions, caractéristiques de la double liaison : halogénéation [85, 86] et par des méthodes spectrales [87, 88].

Certaines d'entre elles n'aboutissent pas à des résultats probants, suite aux réactions secondaires. La méthode la plus utilisée est l'iodométrie (méthode de Halpen) [86].

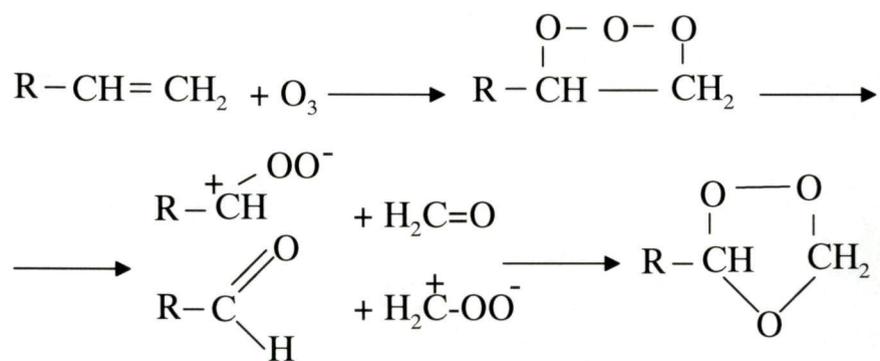
$$\eta_{C=C} = \frac{I.I_{\text{exp}}}{I.I_{\text{théor.}}} = \frac{I.I_{\text{exp}} M_m}{254 \times 100}$$

M_m : masse moléculaire moyenne de l'oligomère.

254 : masse moléculaire de l'iode.

III.3.1 – Ozonolyse

Elle a été appliquée au cas de l'anhydride alkénylmaléïque et ses esters. Cela est dû au fait, que dans le cas précédent, les résultats obtenus sont moins précis. Cette méthode [89] est basée sur la réaction entre l'échantillon à analyser et l'ozone (O_3). Celui-ci réagit aisément avec la double liaison pour former l'ozonide.



Le produit intermédiaire formé est instable et se décompose facilement en ion bipolaire et un groupement carbonyle qui, à leur tour, réagissent entre eux pour donner un produit stable appelé ozonides. En parallèle, il peut y avoir formation négligeable d'acides et d'aldéhydes, vu que la vitesse de réaction de l'interaction de l'ozone sur la double liaison ($k=10^4$ à 10^5) est très grande en comparaison de celle de l'interaction de l'ozone sur d'autres groupements.

Cette méthode est réalisée suivant le schéma ci dessous :

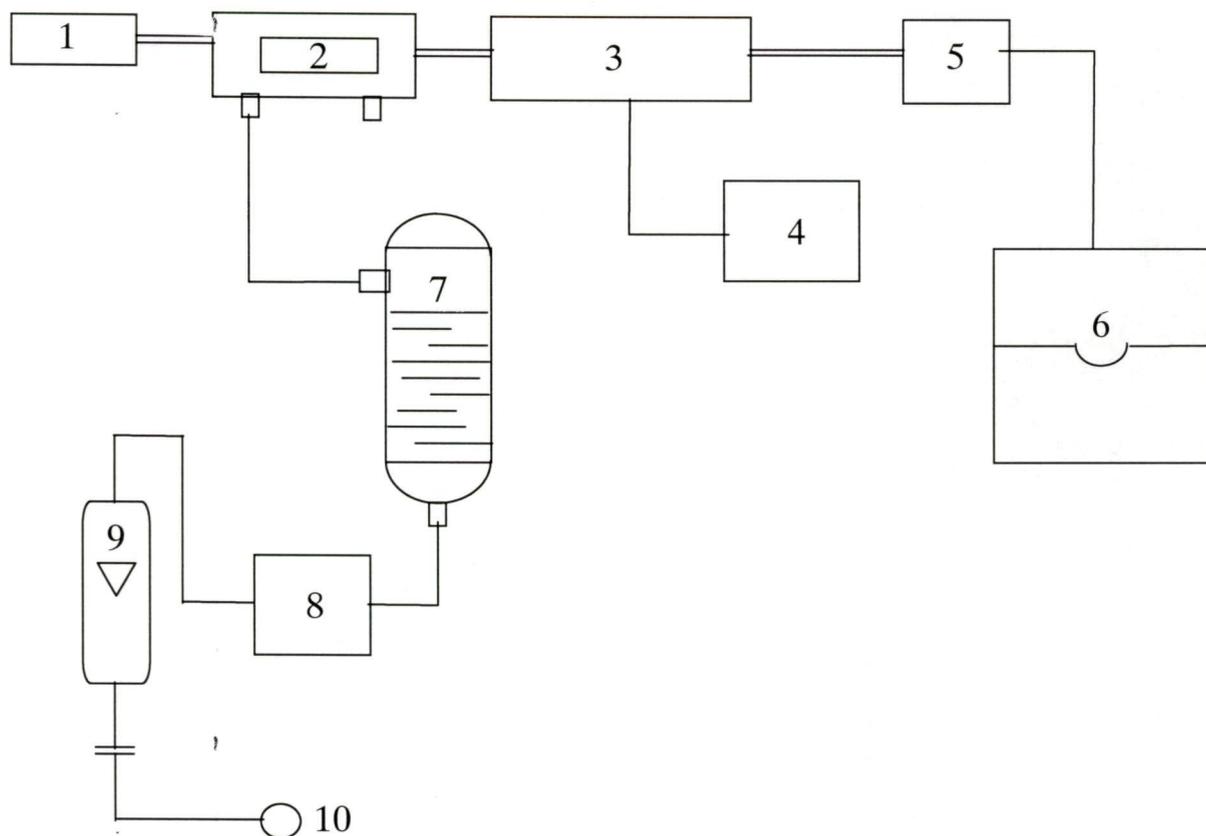


Fig. 6 Schéma de l'installation d'ozonation et d'ozonolisation.

L'oxygène provenant du ballon (10), à travers le rotamètre (9), passe par l'ozonisateur (8) et barbotte dans la solution composée de tétrachlorure de carbone et de l'échantillon à analyser sur un support poreux (7). Ensuite, le mélange d'oxygène (O_2) et d'ozone (O_3) est introduit dans la cuve (2), puis dans le spectrophotomètre (1). La concentration de l'ozone dans le gaz est déterminée à la sortie du réacteur à l'aide d'un spectrophotomètre SF-I.

Les mesures s'effectuent dans le domaine de l'ultraviolet à une longueur d'onde de 254 nm correspondant à une absorption maximale d'ozone. Le signal est enregistré sur le photomultiplicateur (3) qui est alimenté par un stabilisateur à haute tension (4) et amplifié par l'amplificateur (5). Ensuite, il est introduit dans l'enregistreur (6). Le débit maximal enregistré correspond à l'inexistence d'ozone dans le système. L'absorption maximale correspond à la concentration

maximale d'ozone dans le système. La variation de la concentration de l'ozone en fonction du temps est présentée comme suit :

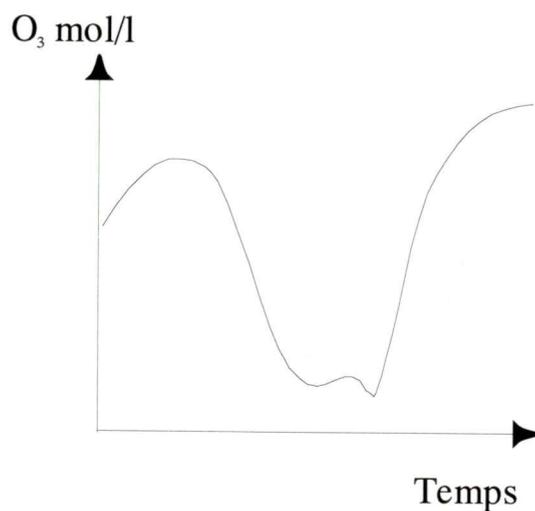


Fig. 7 Ozonographe

L'intégrateur calcule la surface du pic relativement à l'unité.

Pour la détermination de la quantité d'oligomères insaturés, on doit calibrer par une solution étalon des produits insaturés connus.

Dans notre cas, il a été utilisé comme solution étalon le stilbène dans du tétrachlorure de carbone. Les insaturés sont déterminés et calculés par la formule suivante :

$$D = \frac{C^{et} V_{pr}^{et} S_{pr} V_{C=C}}{S_{et} V_{pr} q}$$

C^{et} : nombre de doubles liaisons dans l'échantillon étalon en [mole = liaison / g]

V_{pr}^{et} : Volume de la solution étalon en [ml]

S_{et} : surface du pic étalon

S_{pr} : surface du pic de l'échantillon

V_{pr}^{pr} : volume de l'échantillon à étudier

q : masse de l'échantillon

On peut déterminer la masse moléculaire moyenne de l'oligomère par ozonolyse, si l'on considère que chaque molécule d'oligomère contient une seule double liaison. Dans ce cas, elle peut être déterminée comme suit :

$$M_{C=C} = 1/d$$

II.3.2 – ANALYSE SPECTRALE

Pour la recherche des groupements fonctionnels composant la matière première et l'étude de la composition des dérivés de l'acide alkénylmaléïque, nous avons utilisé les méthodes qualitatives et quantitatives basées sur la spectroscopie infrarouge. Les spectres des échantillons sont obtenus à partir d'un spectrophotomètre IR-20 dans le domaine 650 à 4000 cm^{-1} , avec l'utilisation du prisme NaCl (650 à 2000 cm^{-1}) et LiF (2000 à 4000 cm^{-1}).

Pour l'analyse qualitative des échantillons, nous avons utilisé la grandeur de la densité optique correspondant à l'absorption maximale :

$$D_{\max} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Où I_0 et I caractérisent les intensités incidentes et réfléchies.

Pour déterminer les groupements fonctionnels, nous avons utilisé le coefficient molaire d'absorption correspondant à la bande maximale, en calculant les structures des groupes (groupements fonctionnels) [87].

D'après les pics intenses et suivant les bandes, nous avons compté sur leur densité optique D_{\max} qui est proportionnelle au coefficient molaire d'absorption :

$$\varepsilon = \frac{D_{\max}}{C \times d}$$

Où C est le pourcentage des groupements fonctionnels, d l'épaisseur de la couche du produit donné.

Les bandes qui caractérisent quelques groupements fonctionnels se trouvant dans les polyoléfinés correspondent à la vibration de déformation ou au plan des atomes d'hydrogène de la double liaison C=C [83, 84]. Un exemple de fragment déterminant leur absorption maximale et le coefficient d'absorption relative [83] est porté sur le tableau suivant:

Tableau 1 Spectres déterminant les fragments de polyoléfinés.

Structures des fragments	Absorption maximale [cm ⁻¹]	Coefficient d'absorption
-CH=CH ₂	910 – 915 (985 – 995)	149
-CH=CH- (trans)	965 – 975	167
-C=CH ₂	890	173
-C=CH-CH ₃	810 – 830	21
-CH=CH- (cis)	675 – 730	-

II. 4 – ETUDE DE LA STABILITE THERMIQUE DE LA MATIERE PREMIERE ET DES DERIVES D'ACIDE L'AKENYLMALEIQUE.

La stabilité thermique de la matière première et des dérivés d'acides alkénylmaleïque font qu'il sont choisis comme additifs pour huiles moteurs soumises à des conditions sévères.

L'étude de la stabilité thermique des échantillons est réalisée par analyse différentielle thermique (ATD) et thermogravimétrie (ATG) à l'aide d'un dérivatographe de marque Paulik F, Paulik J, Erdey L (Hongrie).

II.5 – ESSAIS DES HUILES LUBRIFIANTES EN PRESENCE DES ADDITIFS.

II.5.1 – Méthode de détermination du potentiel de détergence.

Pour déterminer les propriétés d'exploitation des produits synthétisés, nous avons préparé des solutions de 1.5 % massique dans l'huile minérale. La détermination du potentiel de détergence de la solution huileuse s'effectue par la méthode PAPOK (Gost 10734 – 64).

Cette méthode est basée sur l'oxydation d'un film d'huile épais à haute température ($> 200^{\circ}\text{C}$), en présence d'un produit étalon qui favorise dans ces conditions la formation d'un système dispersif qui permet d'éliminer les produits insolubles par filtration.

Le potentiel de détergence caractérise l'évaluation qualitative de la capacité de détergence pour assurer une grande dispersion des produits obtenus au cours de l'oxydation de l'huile.

Le nombre de potentiel de détergence est équivalent au pourcentage maximum du produit étalon se trouvant dans l'huile et qui permet de conserver une stabilité agrégative dans les conditions d'oxydation.

Le potentiel de détergence est réalisé par la méthode suivante :

On prépare plusieurs échantillons d'huile à étudier et de produit étalon à différentes concentrations. Ensuite, de chaque échantillon préparé, on prend 5 g et on les verse dans une cartouche spéciale qui est chauffée à 250 °C pendant trente minutes. On refroidit ensuite la cartouche jusqu'à température ambiante. L'huile oxydée est dissoute dans 45 ml d'une essence spéciale. La solution obtenue est filtrée à travers un papier filtre. La valeur qualitative du potentiel de détergence est exprimée par le temps de filtration et par la couleur du filtre (blanc, gris, marron clair, marron foncé, noir). La valeur quantitative du potentiel de détergence est exprimée par la quantité oxydée de l'huile à étudier, avec différentes concentrations du produit étalon correspondant, correspondant à la concentration maximale de ce dernier.

Cette valeur est déterminée après oxydation dans l'essence spéciale d'un échantillon de cinq grammes.

La concentration maximale du produit étalon en [%] dans l'huile correspond au potentiel de détergence. L'écart de mesure entre deux échantillons du même type ne doit pas dépasser 5 %.

II.5.2 – Méthodes de détermination de la stabilité thermique à l'oxydation par évaporation.

La méthode de détermination de la stabilité thermo-oxydative des huiles lubrifiantes consiste en un chauffage d'un film d'huile sur une plaque métallique ; elle est exprimée par la perte de masse due à la volatilité

des produits légers et à la décomposition des produits lourds. La masse restante est séparée par extraction sous forme de fractions et laque. La stabilité des huiles par cette méthode, est donnée par le temps (min) pendant lequel l'huile doit se transformer en 50 % de fractions et 50 % de laque à haute température. Cette méthode permet de déterminer les propriétés des huiles travaillant dans des conditions sévères et effet des additifs à diminuer la formation des laques (résines). L'écart entre deux échantillons de l'ordre de 5 %.

Le coefficient (K_{laq}) caractérise l'aptitude du film d'huile à former des laques et il est déterminé comme suit :

$$K_{laq} = \frac{2I_T}{T_t^e}$$

I_T : Aptitude de l'huile à former de la résine, à une température T pendant un temps t

T_t^e : stabilité thermo-oxydative de l'huile à étudier en min

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

III - 1 Matières premières

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 favorise la formation des α -oléfines.

Les procédés d'oligomérisation, mis au point, permettent d'obtenir des oléfines avec une masse moléculaire entre 200 et 1200 [87], qui sont utilisés comme matière première pour la production des huiles, avec des spécifications imposées, et pour la synthèse d'additifs, de plastifiants etc... L'oligomérisation est réalisée en présence des catalyseurs Friedel-Crafts. La masse moléculaire est réglée en fonction des paramètres opératoires (température, catalyseur, durée de la réaction). Cet oligomère est utilisé pour l'obtention des succinimides utilisés comme additifs pour les huiles moteurs [88], et pour l'obtention des alkylbenzènesulfonates - additifs des huiles moteurs [87]. Les α -oléfines peuvent être obtenus par craquage thermiques des produits solides dans le but de les employer comme matières premières pour la synthèse de tensioactifs, l'obtention des alcools supérieurs [89], la fraction oléfinique contenant 70 - 80 % des α -oléfines.

Les produits de décomposition des macromolécules possèdent des structures originales caractérisées par une propriété de viscosité variant en fonction de la température. 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. D'après certaines sources bibliographiques [90], ces produits de décomposition

entrent dans la formulation d'huiles synthétiques.

L'huile lubrifiante synthétique, caractérisée par une bonne propriété de viscosité, une haute stabilité thermique et une basse température de congélation, est obtenue en 2 stades :

1- Polymérisation

2- 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 $- 18^{\circ}\text{C}$, et une haute stabilité à l'oxydation après hydrogénation [91]. Un haut indice de viscosité (128 - 178), une basse température de congélation ($- 59^{\circ}\text{C}$) de l'huile lubrifiante, sont atteints par craquage thermique des poly α -oléfinés [92].

Par craquage du copolymère éthylène-propylène, contenant 46 % d'éthylène, ayant une masse moléculaire de 350000, à 400°C et 1.33 KPa, il est obtenu une huile avec un indice de viscosité = 120-134, une température de congélation de -12 à -46°C . Ces différentes huiles peuvent être utilisées comme huile synthétique avec compoundage avec des huiles pétrolières.

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, il faut mentionner que 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 proposée permet d'aboutir à différentes fractions α -oléfiniques plus étroites.

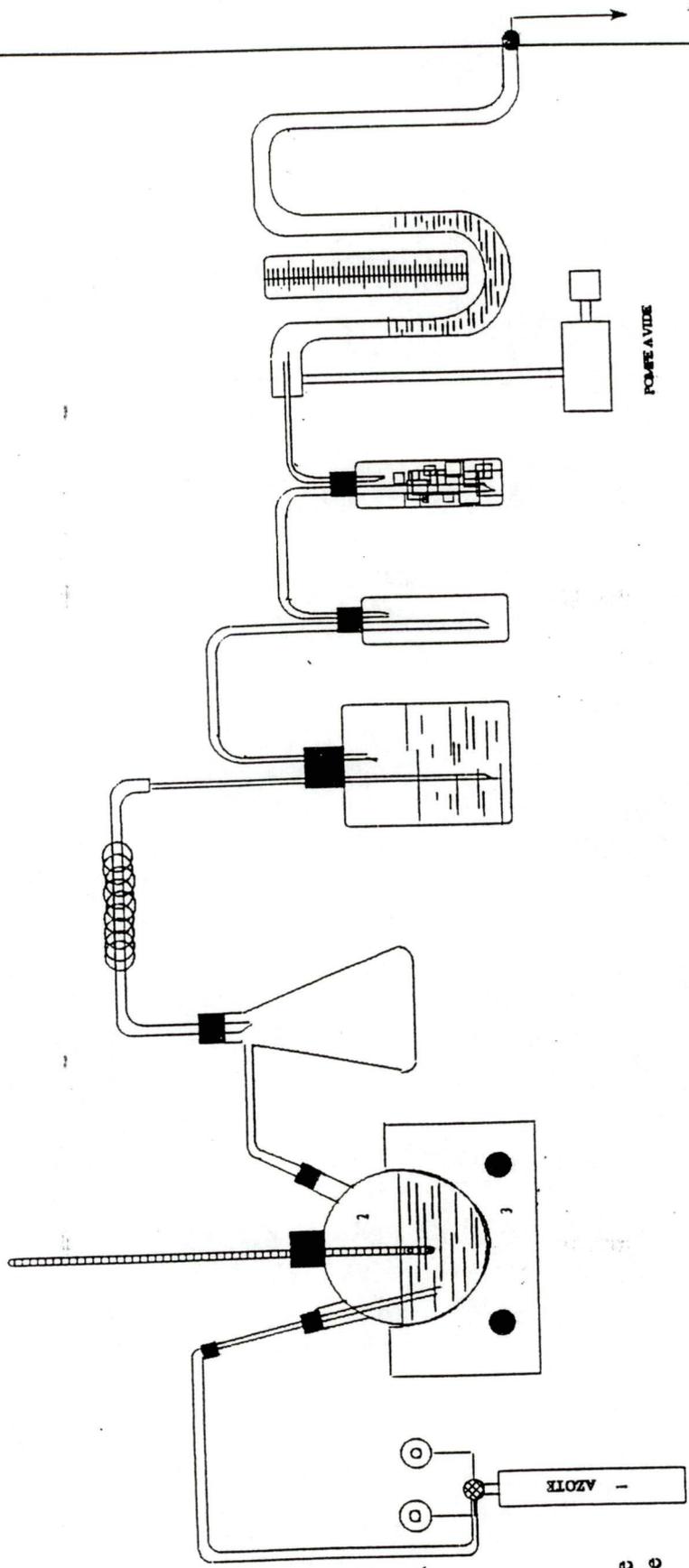
En conséquent, cela permet de sélectionner la fraction nécessaire afin que l'additif qui en est synthétisé soit soluble dans l'huile lubrifiante.

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

Le procédé de craquage est effectué, en présence d'azote, pendant 1 heure, à différentes température de 300 – 500 °C et sous un vide de 30 – 50 mmHg. L'installation est composée d'un réacteur de craquage, d'échangeurs de chaleur et de deux ballons de récupération des fractions huileuses. Une fraction des produits de décomposition est récupérée au niveau du 1^{er} ballon et la 2^{ème} fraction, relativement moins légère, est absorbée par l'héxane au niveau du 2^{ème} 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. Lorsque celle-ci dépasse 500°C, le processus conduit à la formation de la suie. Cela peut être expliqué par un craquage profond et une augmentation de la vitesse de condensation, favorisant ainsi la formation de la suie. A la base de ces observations, il a été retenu l'intervalle de température cité pour obtenir des oligomères à différents masses moléculaires dépendant de la température du procédé. Les oligomères obtenus ont été traité par le n-héxane suivant un rapport héxane : oligomère = 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 à 8000 tr/min. Le précipité est constitué d'hydrocarbures à structure linéaire.

La solution obtenue est soumise à une distillation atmosphérique, suivie d'une distillation sous vide dans le but d'éliminer complètement le solvant (héxane) . Les échantillons obtenus sont analysés comme suit:

a) En déterminant la masse moléculaire moyenne de l'oligomère par la méthode ébullioscopique et cryoscopique.



- 1- Ballon d'azote
- 2- Réacteur
- 3- Chauffage
- 4- Thermomètre
- 5- Ballon récepteur
- 6- Résistance chauffante
- 7- Manomètre à mercure
- 8- Pompe à vide

FIG. III.1

CRAQUAGE THERMIQUE DU DECHET DE POLYETHYLENE

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.1

Tableau III.1. Caractéristiques des oligomères

<u>Echantillon</u>	Masse moléculaire Moyenne	Température du procédé [°C]
I	880	470
II	1100	400
III	1300	350

Leur présence dans l'huile influe sur les propriétés d'exploitation des huiles lubrifiantes, en particulier, sur la stabilité thermo- oxydative. 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.

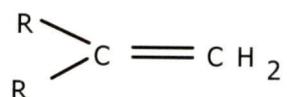
b) – en déterminant la teneur en polyoléfines selon l'indice de brome. Les résultats sont portés dans le tableau III.2

Tableau III.2 rendement en hydrocarbures non saturés

Echantillon	<u>Indice de brome</u>	Rendement en hydrocarbures non saturés [%]
I	130	82
II	125	75
III	131	84

Donc, les fractions obtenues par craquage sous vide, possèdent un rendement en hydrocarbure non saturés d'environ de 80 %mas .

b) – en caractérisant les hydrocarbures à structure ramifiée et les différents types de double liaison (vinylique : $-\text{CH}=\text{CH}_2$, vinyliénique : $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ et vinyliénique :



par les méthodes d'analyse suivantes: spectroscopie IR, bromatométrie, ozonolyse.

Le déchiffrement des spectres IR montre la présence des bandes d'absorption essentielles suivantes : 830 cm^{-1} - double liaison vinyliénique ; 910 cm^{-1} - double liaison vinyle ; 980 cm^{-1} – double liaison vinyliénique. De plus, il faut également noter l'existence d'autres bandes caractérisant certains groupements ou fonctions: 1380 cm^{-1} $-\text{CH}_3-$; 720 cm^{-1} $-\text{CH}_2-$; 1460 cm^{-1} CH_3-CH_2- . A la base de ces résultats, on a pu déterminer le degré de ramification en groupements CH_3 pour 1000 groupements CH_2 , et le nombre de doubles liaisons par mole d'échantillon.

Les résultats obtenus sont reportés dans tableau III.3.

Tableau III.3 Structure des oligomères.

Echantillon	M. M.	$\frac{\text{CH}_3}{1000 \text{ CH}_2}$	$\frac{\text{C} = \text{C}}{1000 \text{ CH}_2}$			C = C / mole	
			RCH= CH ₂	R ₂ C=CH ₂	RC=CR H H	IR	Ozonolys e
I	880	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

L'analyse des échantillons d'oligomères a montré que :

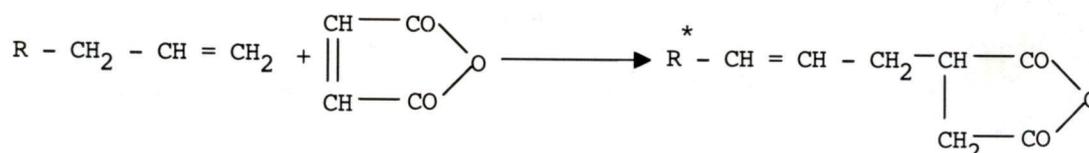
- l'échantillon I contient 74% de fragments vinyles, 13% de vinylidène et 13% de vinylène.
- l'échantillon II contient environ 21% de fragments vinylènes et vinyles et 58 % de vinyldiène.
- l'échantillon III est composé de 60 % de fragments vinyles, 20 % de vinylène et 20% de vinyldiène.

Ces résultats sont intéressants, du point de vue structure, car permettant d'utiliser ces oligomères comme matière première pour la synthèse d'anhydride alkylmaleïque. Celui-ci est un semi-produit de la synthèse des amides et des amido-esters utilisés comme additifs polyfonctionnels pour les huiles lubrifiantes.

III.2 - SYNTHÈSE DES DERIVES DE L'ACIDE ALKYLMALÉÏQUE

III.2.1 - Obtention de l'anhydride alkylmaleïque.

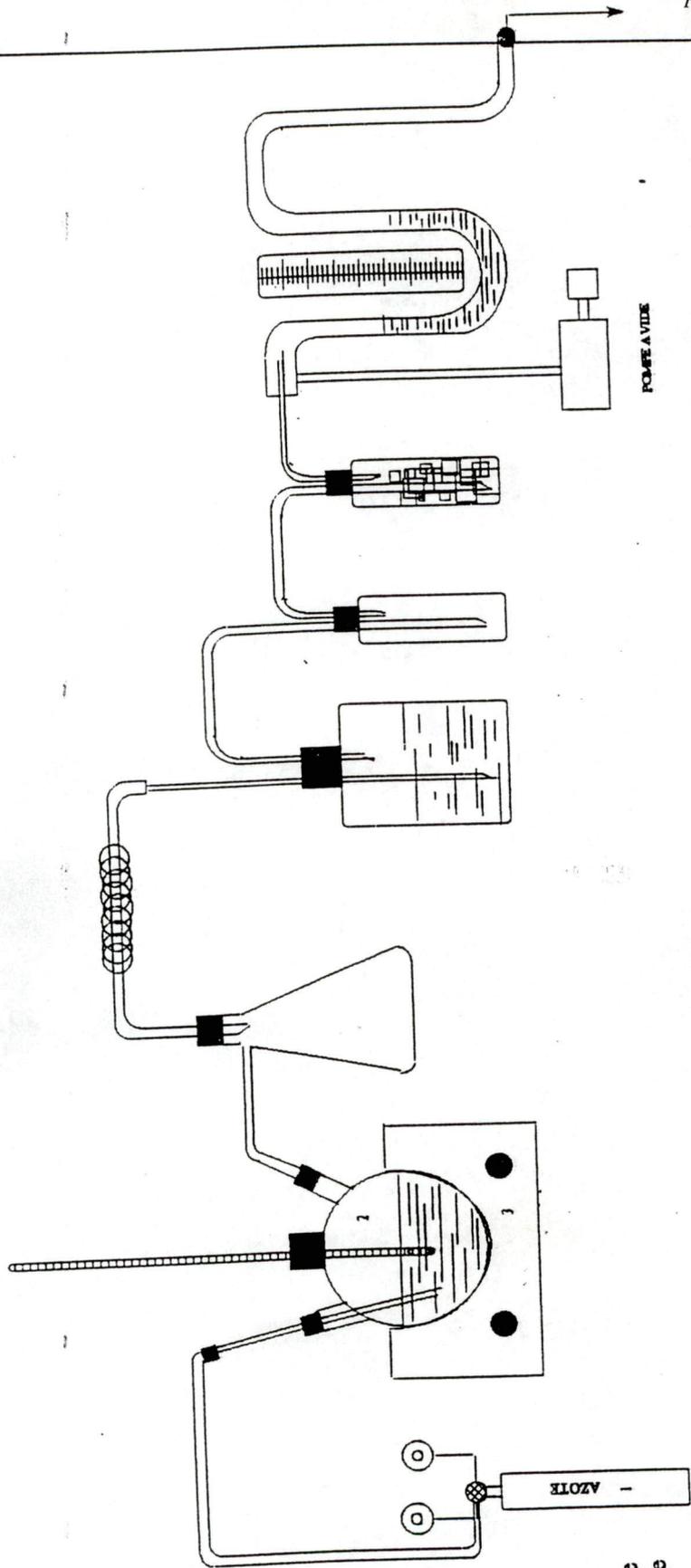
Il est obtenu suivant la réaction "synthèse énolique"



En qualité de matière première, il a été utilisé les échantillons des oligomères, obtenus par craquage sous vide à différentes températures, de masse moléculaire moyenne de 880 – 1300, purifiés et d'anhydride maleïque. La réaction s'est déroulée en milieu inerte dans un réacteur tétracol, muni d'une agitation, et d'un réfrigérant ascendant, dans lequel la température a été maintenue à 55 °C à l'aide d'un thermostat pour éviter la cristallisation de l'anhydride maleïque non transformé (Fig.I)

La réaction s'effectue à la température 220 - 230 °C, pendant 16-20 heures, sous un rapport molaire oligomères : anhydride maleïque = 1:2. Les réactifs sont introduits, au début, en quantité équimolaire.. Au bout d'une certaine durée (quelques heures), on ajoute encore 1 mole d'anhydride maleïque. A la fin de la réaction, la masse réactionnelle est refroidie jusqu'à 65 °C, tout en ajoutant la quantité équivalente de n-héxane.

La solution obtenue est ensuite filtrée pour éliminer les résines issues des réactions de condensation et l'anhydride maleïque non réagi. Le filtrat est soumis à une distillation pour éliminer le solvant. Puis, on ajoute 100 ml de benzène et on distille. Cette opération est répétée plusieurs fois. Finalement, la masse réactionnelle est distillée sous vide (10 mmHg), pendant 2 heures, à 170 - 180 °C en milieu inerte afin d'éliminer complètement le solvant et les traces de



51 1 - Ballon d'azote

2 - Réacteur

3 - Chauffage

4 - Thermomètre

5 - Ballon récepteur

6 - Résistance chauffante

7 - Manomètre à mercure

8 - Pompe à vide

FIG. III.1

CRAQUAGE THERMIQUE DU DECHET DE POLYETHYLENE

l'anhydride maléïque non converti. En analysant, après refroidissement, la masse réactionnelle, il a été obtenu une masse moléculaire moyenne 970-1400, un indice de saponification de 55.5 à 79 mg KOH /g, et un rendement en anhydride alkénylmaléïque de 64-72 %. Ces échantillons sont à leur tour utilisés dans la synthèse des dérivés de l'anhydride alkylmaleïque, tels que les imides comme produits de référence, afin de les comparer, à la base de leurs propriétés d'exploitation des huiles, avec les amides et les amido-esters.

La masse moléculaire moyenne de l'anhydride alkénylmaléïque à été déterminée par cryoscopie [95] et ébullioscopie (Appareil IP.75).

Les résultats sont portés sur le tableau III.4

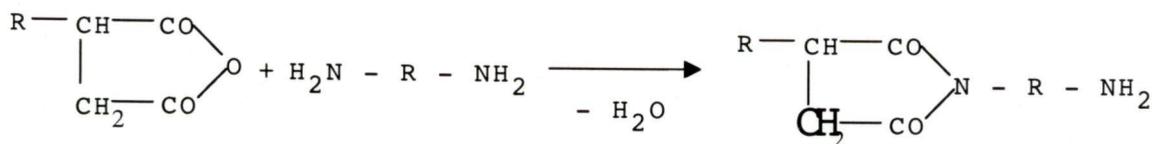
Tableau III.4 - Caractéristiques de l'anhydride alkénylmaléïque.

Echantillon	M.M oligomère	Propriétés de l'A.A.M			
		M.M. moyenne		Indice de saponification	η % massique
		Cryo- scopie	Ebullio- scopie		
I	880	968	970	79	68.7
II	1100	1215	1230	65.5	72
III	1300	1420	1450	51	64

III.2.2 Obtention de l'alkényl succinimide à partir d'oligomères.

Les succinimides sont utilisés actuellement comme additif de détergence pour les huiles moteurs. L'obtention de ce derniers est réalisée afin de comparaison avec les nouveaux produits synthétisés, qui sont utilisés comme additif pour les huiles minérales

Sa synthèse est effectuée comme suit:

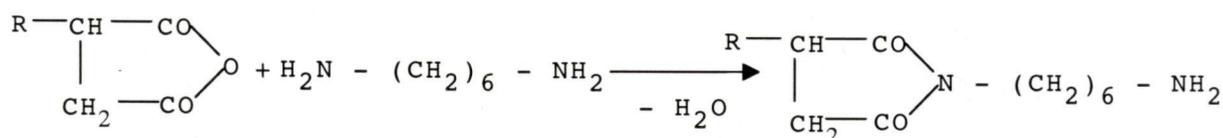


La matière première est l'anhydride alkénylmaléïque, obtenu à partir d'oligomères de masse moléculaire 1100, avec un indice de saponification égal à 65,5mgKOH/g d'échantillon, et un rendement de 72 % massique. Ce choix est défini de telle manière à obtenir un succinimide avec une teneur maximale pour le considérer comme produit de référence.

Il a été utilisé des amines ayant au moins deux atomes d'azote, dans le but d'obtenir un mono ou bi-succinimide, suivant le rapport molaire.

III.2.2.1 Obtention du succinimide à partir de l'anhydride alkénylmaléïque et de l'héxaméthylènediamine.

La réaction se déroule ainsi:



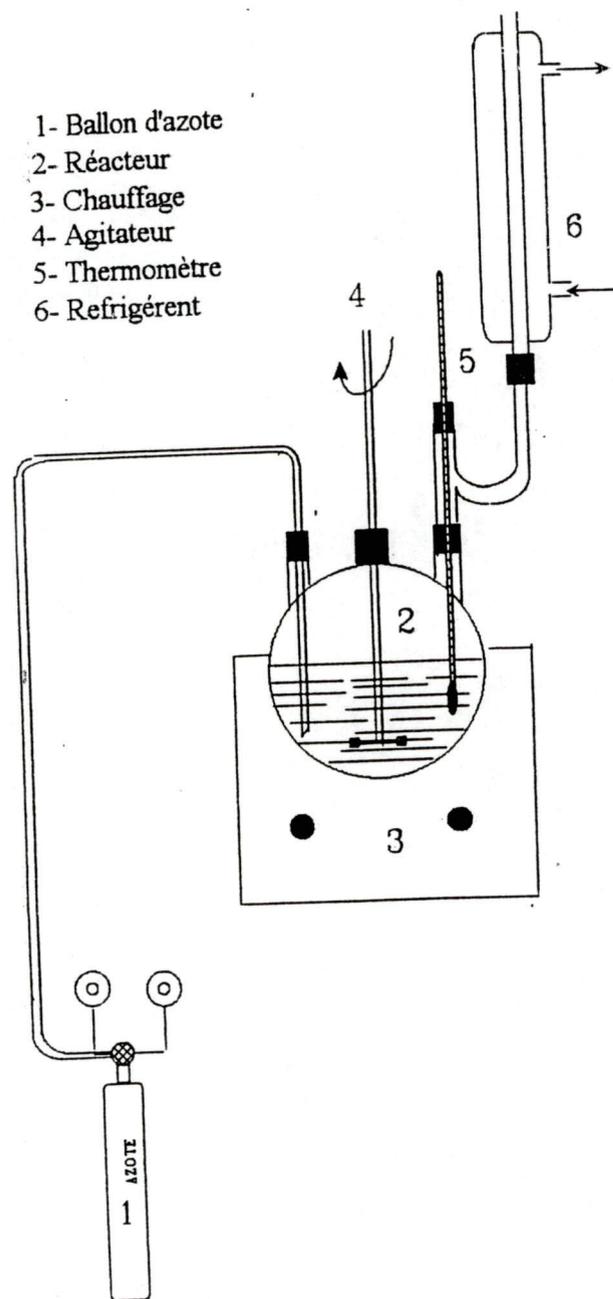


FIG.III.3

SYNTHESE DE L'ALKENYLSUCCINIMIDE

Le rapport molaire anhydride alkénylmaléïque : hexaméthylène diamine = 1:1,5 favorise la formation du mono-succinimide [96].

Les caractéristiques de hexaméthylène diamine sont :

- point de fusion = 41.5 °C
- température d'ébullition = 195 - 196°C

Ces données concordent avec les données bibliographiques.

L'imidation s'effectue facilement, sans catalyseur, avec un rendement de 96 - 98% mas. La réaction est réalisée, dans un milieu inerte, dans un réacteur tricol, muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un agitateur (Inst.III.3).

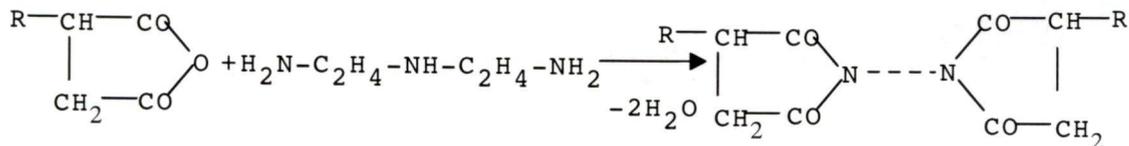
Dans le réacteur, on introduit 3g ($2.58 \cdot 10^{-2}$ g.moles) d'hexaméthylène diamine et $1,72 \cdot 10^{-2}$ moles.g (30g) d'anhydride alkénylmaléïque, tout en effectuant un barbotage d'azote comme gaz inerte. La température de LA réaction est 220°C et la durée de 02 heures.

Ensuite, la masse réactionnelle est soumise à une distillation sous vide (20-30 mmHg) pendant 1 heure pour éliminer les produits de décomposition, de l'eau et de l'hexaméthylènediamine en excès. Après refroidissement de la masse réactionnelle, le produit à été analysé:

- % d'azote pratique = 1.32 % mass.
- % d'azote théorique. = 1.42 %
- Rendement η = 98 %
- Masse moléculaire pratique = 1258
- Masse moléculaire théorique = 1297

III.2.2.2 OBTENTION DE L'ALKENYLSUCCINIMIDE A PARTIR DE L'ANHYDRIDE ALKENYLMALEÏQUE ET DIETHYLENE TRIAMINE.

la réaction s'effectue selon le schéma suivant:



La matière première est la même que celle qui a été utilisée au cours de la réaction précédente.

Le diéthylènetriamine possède les caractéristiques suivantes :

$$T_{\text{ébul}} = 86^\circ\text{C à } 10 \text{ mmHg ;}$$

$$\text{Indice de réfraction} = 1.4855 ;$$

$$\text{Densité} = 0.9621.$$

Le rapport molaire anhydride alkénylmaléïque : diéthylène triamine = 2:1.

L'installation de synthèse et les conditions opératoires sont analogues à celles précédentes (température 220°C , $t = 2$ heures.).

Donc, à partir de $(3,5 \cdot 10^{-3})$ moles de diéthylènetriamine et $7 \cdot 10^{-3}$ moles d'anhydride alkénylmaléïque, on a obtenu 1.19 g de succinimide, soit un rendement de 96 %.

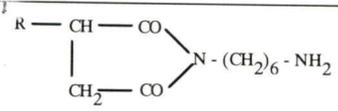
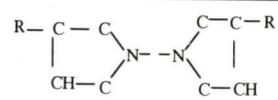
Les résultats d'analyse sont :

- % d'azote pratique = 1.12%.
- % d'azote théorique = 1.16 %
- Masse moléculaire pratique = 2423
- Masse moléculaire théorique = 2399.

Le choix des amines a été basé sur l'étude bibliographique afin de déterminer l'influence de la teneur en azote sur les propriétés de détergence et de dispersion pour les huiles moteurs[17], en utilisant deux structures monosuccinimides est bisuccinimides.

les caractéristiques des imides synthétisées sont représentées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 – Les caractéristiques des produits synthétisés

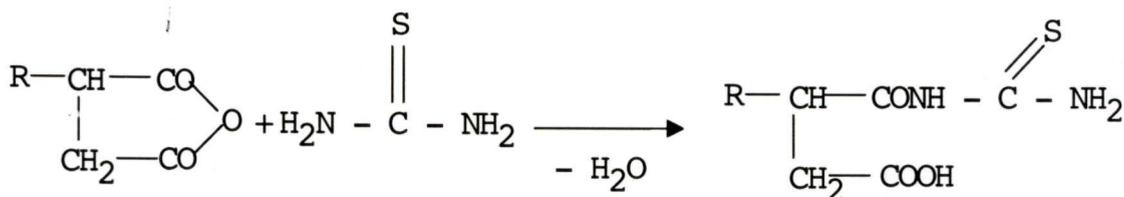
Echantillon	Formule	M.M. moyenne		% N ₂	
		Théorique	pratique	Théorique	Pratique
I		1297	1258	1.42	1.32
II		2399	2423	1.16	1.12

III.3 -OBTENTION DE L'AMIDE DE L'ACIDE ALKENYLMALÉÏQUE.

Il est connu que l'interaction de l'anhydride alkénylmaleïque avec les amines à températures relativement basses (jusqu'à 150°C) favorise la formation des amides, tandis qu'à hautes températures (180 - 230°C), il se forme des succinimides [97].

3.1.1 Obtention de l'amide de l'acide alkénylmaleïque à partir de la thiourée

La réaction se déroule ainsi.



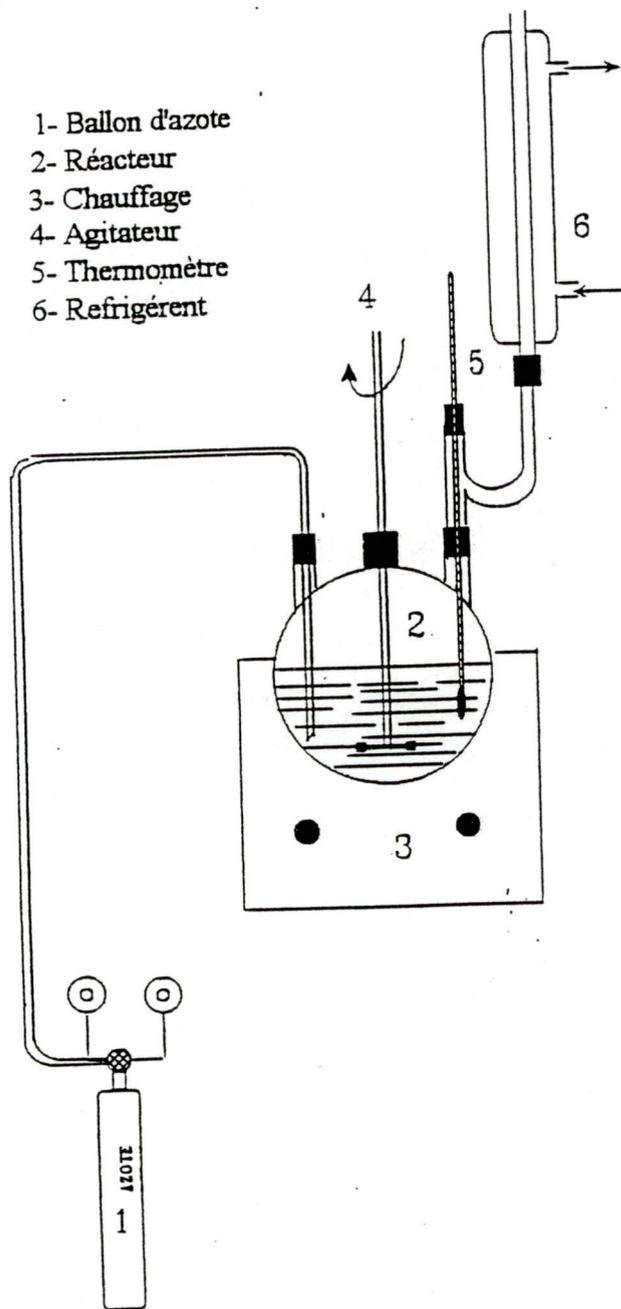
L'anhydride d'alkénylmaleïque utilisé est l'échantillon N°III avec un indice de saponification = 51 mgKOH/g, et contenant 64 % massique de matière active. Le rapport molaire thiourée : l'anhydride alkénylmaleïque = 1:1.

Dans un réacteur tétracol, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'un capillaire pour injection d'un gaz inerte (N₂), on introduit 14.10⁻³ moles d'anhydride alkénylmaleïque contenant 64% de matière active, 14.10⁻³ moles de thiourée et 25 ml de xylène comme solvant.

La solution obtenue est chauffée jusqu'à 120 °C, température maintenue ainsi pendant 2 heures. Après refroidissement jusqu'à 60 °C, on procède à la filtration, et puis on évapore le solvant (xylène).

Le produit obtenu est soumis à une distillation sous vide (40 mmHg) pendant une heure pour éliminer les traces du solvant. Ensuite, il sera refroidi

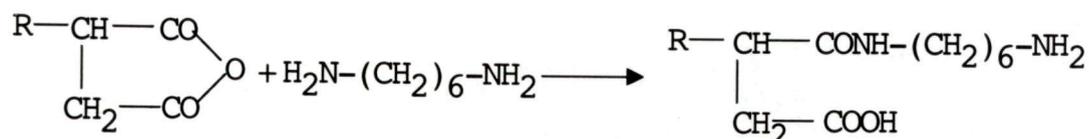
- 1- Ballon d'azote
- 2- Réacteur
- 3- Chauffage
- 4- Agitateur
- 5- Thermomètre
- 6- Refrigérant



III.3.3 OBTENTION D'AMIDE D'ACIDE ALKENYLMALÉÏQUE A BASE DE L' HEXAMETHYLENEDIAMINE.

De la même façon, l'anhydride alkénylmaleïque utilisé est l'échantillon N°III avec un indice de saponification de 51 mg KOH/g, contenant une matière active de 64 %.

La réaction se déroule comme suit:



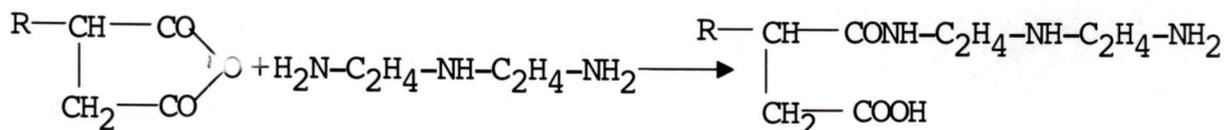
La température de réaction est de 120 °C pendant 2 heures. Le rapport molaire est suivant le rapport stœchiométrique. La méthode de synthèse et l'installation sont analogues à celle de la synthèse N°.III.3.1. A partir de $7.16 \cdot 10^{-3}$ moles d'anhydride alkénylmaleïque et de $7.16 \cdot 10^{-3}$ moles de hexaméthylènediamine, on a obtenu 10 g de produit, dont le rendement est de 92 % mas. La masse moléculaire de la masse réactionnelle est de 1480, contenant 1.90 % massique d'azote.

Pour l'amide : la masse moléculaire théorique est de 1515, et le % $\text{N}_2 = 1.85$ % mas.

III 3.4 OBTENTION D'AMIDE DE L'ANHYDRIDE

ALKENYLMALÉÏQUE A PARTIR DE LA DIETHYLENETRIAMINE.

La synthèse se fait suivant la réaction :



L'anhydride alkénylmaleïque utilisé est l'échantillon N°III avec un indice de saponification de 51 mg KOH/g contenant 64 % de matière active.

La réaction s'effectue suivant le rapport stœchiométrique à la température de 120 °C, pendant 2 heures. La méthode de synthèse est l'utilisation sont les mêmes que celle de la synthèse N° III 3 .1 .

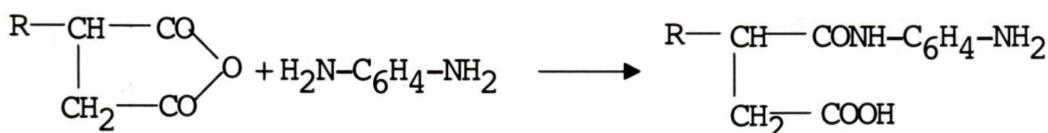
A partir de $6.50 \cdot 10^{-3}$ moles d'anhydride alkénylmaleïque et de $6.50 \cdot 10^{-3}$ moles de diéthylènetriamine, on a obtenu 9.75 g de produit, dont la masse moléculaire est de 1480, et contenant 2.84 % massique d'azote.

La masse moléculaire théorique de l'amide est de 1503 et la teneur en azote est de 2.80 % mas.

III 3.5 OBTENTION DE L'AMIDE DE L'ANHYDRIDE

ALKENYLMALÉÏQUE A PARTIR DE L' O-PHENYLDIAMINE.

L'amide est obtenu par réaction d'amidation.



La température de réaction est de 120°C, la durée - 2 heures, le rapport molaire e anhydride alkénylmaléïque - o-phényl diamine = 1:1.

Ce produit est obtenu de la même façon que lors de la synthèse N° III 3.1.

A partir de $2.60 \cdot 10^{-3}$ moles d'anhydride alkénylmaléïque et de $2.60 \cdot 10^{-3}$ moles d'o-phényl diamine, on a obtenu 4 g de produit dont la masse moléculaire est de 1475 et la teneur en azote de 1.88 % mass.

La masse moléculaire théorique de l'amide est de 1507 et le % d'azote est de 1.92 % mas.

Tous les résultats sont représentés dans le tableau III.6.

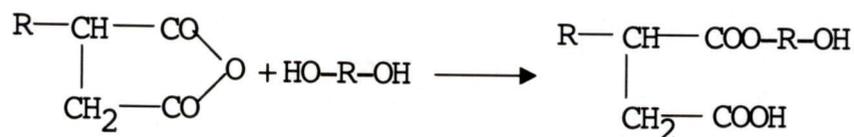
**TABLEAU N° III.6 - CARACTERISTIQUES D'AMIDES
D' ANHYDRIDE ALKENYLMALÉÏQUE.**

Echantillon	Formule	M.M. moyenne		% N ₂	
		Théorique	pratique	Théorique	pratique
I	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONH}-\text{C} \begin{array}{l} // \text{S} \\ \backslash \end{array} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	1475	1450	1.80	1.72
II	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONH}-\text{C} \begin{array}{l} // \text{S} \\ \backslash \end{array} \text{NHOC-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	1316	1360	1.48	1.40
III	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	1515	1480	1.85	1.90
IV	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	1503	1480	2.80	2.84
V	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	1507	1475	1.92	1.88

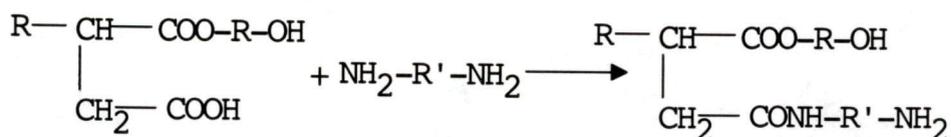
III 4.1 OBTENTION DES AMIDO-ESTERS A PARTIR DE L'ANHYDRIDE ALKENYLMALÉÏQUE.

La synthèse des amido-esters est réalisée en deux stades :

a)-Estérification de l'anhydride alkenylmaleïque.



b) Amidation du 2^{ème} groupement acide.

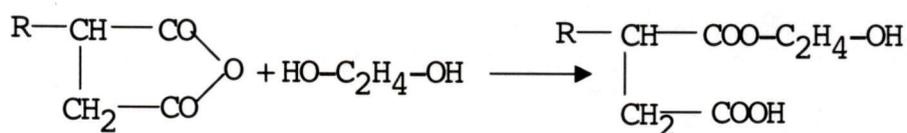


III 4.1.1 SYNTHÈSE D'AMIDO-ESTERS A PARTIR DE L'ANHYDRIDE ALKENYLMALÉÏQUE, DE L'ETHYLENE GLYCOL ET DE L'HEXAMETHYLENEDIAMINE.

L'anhydride alkenylmaléïque utilisé a une masse moléculaire = 970 et contient 68.7% de matière active.

L'estérification a été réalisée, en un milieu inerte (azote), dans un réacteur tétracol, muni d'une agitation, d'un thermomètre et d'un réfrigérant ascendant.

La réaction se déroule suivant un rapport stœchiométrique :



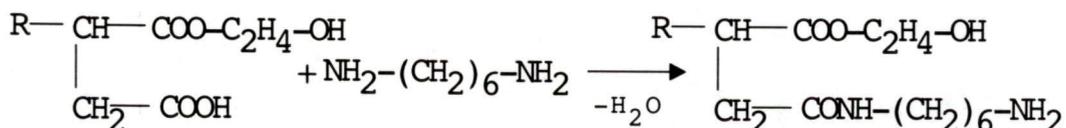
Dans 100 ml de solvant (o-xylène), on verse $2.75 \cdot 10^{-2}$ moles d'anhydride alkénylmaléique. La masse réactionnelle est chauffée jusqu'à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, pendant 2 heures, tout en ajoutant goutte à goutte $2.75 \cdot 10^{-2}$ moles d'éthylène glycol.

Ensuite la température est augmentée jusqu'à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant quatre heures. Le produit obtenu est refroidi jusqu'à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis soumis à la distillation sous vide (10 mmHg) pour éliminer les traces d'éthylène glycol non réagi et le solvant.

On a obtenu 3 g de la masse réactionnelle avec un rendement massique de 90%. La masse moléculaire moyenne pratique est de 1070, et celle calculée de 1040;

L'indice d'acidité pratique (mg KOH/g) est de 29.6, et le théorique de 32.7. L'indice de saponification pratique en mg KOH/g est 57.90, et le théorique de 59.20

le deuxième stade qui consiste à l'amidation :



On a utilisé la même installation où on a ajouté 100 ml d'orthoxylène et $8.5 \cdot 10^{-3}$ moles grammes de hexaméthylène diamine. Dans une mole inerte (azote) à la température de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures.

Le solvant est ensuite éliminé par distillation sous vide (10 mmHg), à la température de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, pendant 1 heure, pour éliminer le solvant et les traces d'hexaméthylènediamine non réagi.

Le produit obtenu est refroidi dans un milieu inerte est analysé.

$$\% \text{ azote pratique} = 2 \% \text{ mas}$$

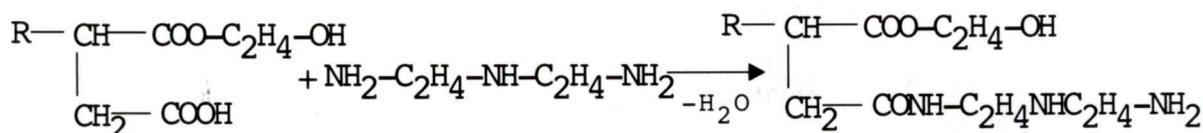
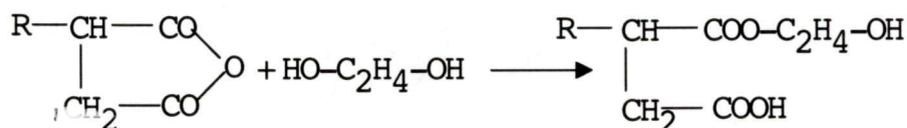
$$\% \text{ azote théorique} = 2.12 \%$$

$$\text{La masse moléculaire pratique} = 1300.$$

$$\text{La masse moléculaire théorique} = 1270.$$

III 4.1.2 SYNTHÈSE D'AMIDO-ESTERS A PARTIR DE L'ANHYDRIDE ALKENYLMALÉÏQUE, DE L'ÉTHYLENE GLYCOL ET DU DIÉTHYLENETRIAMINE.

la synthèse se déroule comme suit :



La méthode de synthèse est identique à la précédente. On a pris la même proportion d'anhydride alkénylmaléïque et d'éthylène glycol. Après, on a ajouté $8.5 \cdot 10^{-3}$ moles de diéthylènetriamine.

Après purification, le mélange réactionnel est analysé.

$$\text{La masse moléculaire pratique} = 1100$$

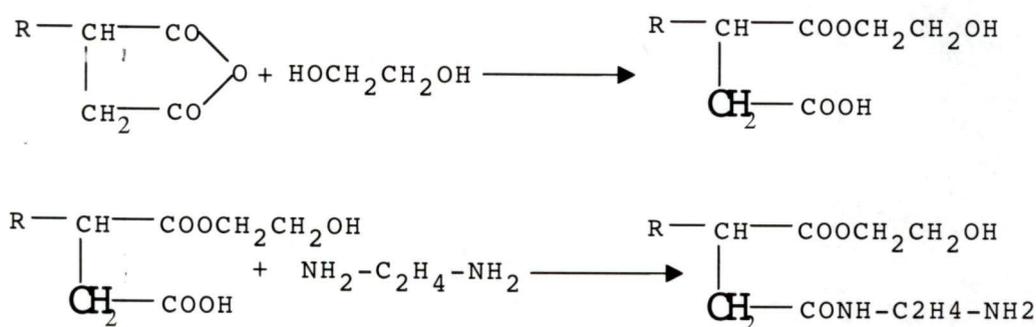
$$\text{La masse moléculaire théorique} = 1124$$

$$\% \text{ N}_2 \text{ pratique} = 3.81 \%$$

$$\% \text{ N}_2 \text{ théorique} = 3.73 \%$$

III.4.1.3 Synthèse d'amido-esters à partir de l'anhydride alkénylmaléïque, de l'éthylène glycol et de l'o-phénylène diamine

Le schéma général de la réaction est le suivant:



La méthode de synthèse de la 1^{er} étape est identique à la précédente. Le mono-ester obtenu est amidifié par addition de l'o-phénylamine. Toutes les expériences ont été réalisées avec un rapport molaire égal au rapport stoechiométrique. A partir de $8.5 \cdot 10^{-3}$ moles d'anhydride alkénylmaléïque, de $8.5 \cdot 10^{-3}$ moles d'éthylèneglycol et de $8.5 \cdot 10^{-3}$ moles d'o-phénylènediamine, il a été obtenu 9.5 g de produits réactionnels. Après purification, la masse réactionnelle a été caractérisée et analysée. Les principales caractéristiques sont:

Masse moléculaire pratique = 1120

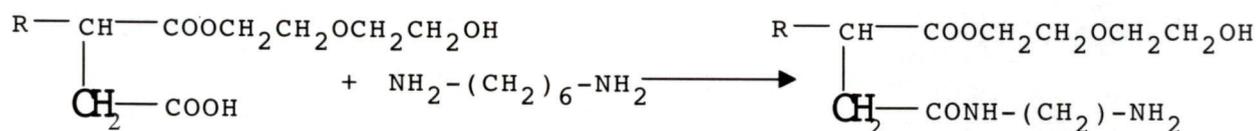
Masse moléculaire théorique = 1124

% N₂ pratique = 2.50

% N₂ théorique = 2.48

III.4.1.3 Synthèse d'amido-esters à partir de l'anhydride alkénylmaleïque, du diéthylèneglycol et de l'héxaméthylène diamine

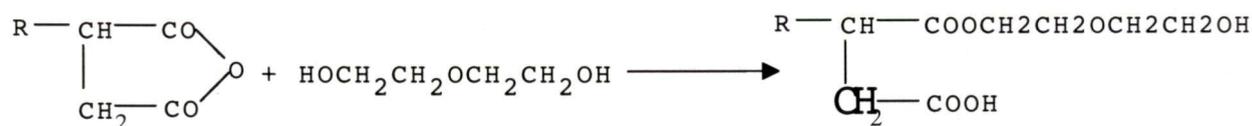
Le produit de réaction est obtenu par estérification suivie d'amidation.



*Estérification : elle a été effectuée dans un réacteur tétracol, en milieu inerte (azote), muni d'une agitation, d'un thermomètre et d'un réfrigérant de Liebig ascendant.

A 100 ml de solvant (o-xylène), on ajoute 10^{-2} moles d'anhydride alkénylmaleïque. Tout en instillant 10^{-2} mole gr du diéthylène glycol, on chauffe le mélange réactionnel à 140°C pendant deux heures. Ensuite, la température est augmentée jusqu'à 200°C et on la maintient telle quelle pendant quatre heures. A la fin, le mélange obtenu est refroidi jusqu'à 140°C , puis soumis à une distillation sous vide (10 mmHg) pour éliminer les traces des réactifs et de solvant.

La réaction se déroule suivant un rapport stœchiométrique



La masse réactionnelle obtenue est égale à 9,5g, et son rendement équivaut à 90 %. Les principaux paramètres déterminés sont les suivants

Masse moléculaire pratique = 1040

Masse moléculaire théorique = 1076

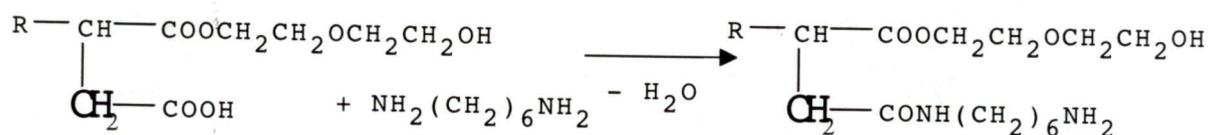
Indice d'acidité théorique = 29.70

Indice d'acidité pratique = 26.50

Indice d'ester théorique = 59.20

Indice d'ester pratique = 56.20

Ce produit, intermédiaire, est soumis à une amidation subséquente :



L'amidation est réalisée de façon analogue aux réactions précédentes. A partir de 10^{-2} moles de mono-ester et de 10^{-2} moles d'hexaméthylènediamine, il est obtenu 10 g de masse réactionnelle avec un rendement massique de 96 %.

De même que ci-haut, les paramètres déterminés sont les suivants :

Masse moléculaire pratique = 1150

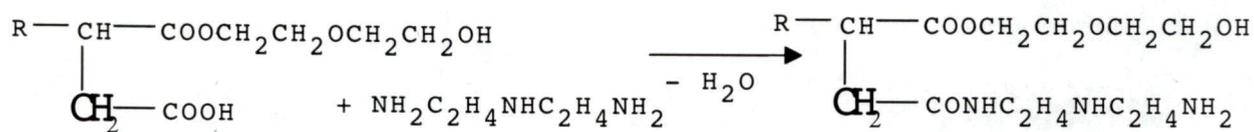
Masse moléculaire théorique = 1200

% N₂ pratique = 2.43

% N₂ théorique = 2.39

III.4.1.4 Synthèse d'amido-esters à partir de l'anhydride alkénylmaleïque, du diéthylèneglycol et du diéthylènetriamine.

Le mono-ester, synthétisé dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans le paragraphe 4.1.3, est ensuite amidifié par du diéthylènetriamine.



A partir de 10 g du mono-ester à base de diéthylène glycol et de 1 g de diéthylène triamine, il est obtenu 10.17 g de produit avec un rendement de 95%.

De même que ci-haut, les paramètres déterminés sont les suivants :

Masse moléculaire pratique = 1280

Masse moléculaire théorique = 1260

% N₂ pratique = 4.78 %

% N₂ théorique = 4.9 %

III 4.1.6 SYNTHÈSE D'AMIDO-ESTERS A PARTIR DE L'ANHYDRIDE ALKENYLMALÉÏQUE, DU DIETHYLENEGLYCOL ET DE L'ORTHO-PHENYLENEDIAMINE.

Le schéma et la méthode de synthèse sont identiques à celles décrites ci-haut :

A partir de $8.5 \cdot 10^{-3}$ moles d'anhydride alkénylmaléïque, de $8.5 \cdot 10^{-3}$ moles de diéthylène glycol et de $8.5 \cdot 10^{-3}$ mole d'o-phénylamine, on a obtenu 9.5 g de produit réactionnel avec un rendement de 96%. Après purification le produit est analysé.

Masse moléculaire pratique = 1130

Masse moléculaire théorique = 1166

% N₂ pratique = 2.50 %

% N₂ théorique = 2.40 %

III 4.1.7 SYNTHÈSE D'AMIDO-ESTERS A PARTIR DE L'ANHYDRIDE ALKENYLMALÉÏQUE, DE LA GLYCERINE ET DE L'HEXAMETHYLENEDIAMINE.

L'estérification est réalisée suivant un rapport stœchiométrique des réactifs. On introduit dans le réacteur 4.2 g d'anhydride alkénylmaléïque,

contenant 64% mas de matière active, et on y ajoute 2.25g de glycérine dans un solvant (o-xylène) La température est maintenue à 140°C et la durée de la réaction est gale à 2 heures.

Après évaporation de l'o-xylène, on augmente la température jusqu'à 200°C et on la maintient ainsi pendant 4 heures. Ensuite, la réaction la masse réactionnelle est purifiée par distillation sous vide (10 mmHg) à 160°C afin d'éliminer les traces de solvant et de la glycérine qui n'a pas réagi. De cette façon, on a obtenu 43.80g du mono-ester.

De même que ci-haut, les paramètres déterminés sont les suivants :

Masse moléculaire pratique = 1030

Masse moléculaire calculée = 1062.

Indice d'acidité pratique = 27.7

Indice d'acidité théorique = 30

Indice d'ester pratique = 56

Indice d'ester théorique = 60.10

L'amidation est effectuée en mélangeant 10g de monoester avec 0.9g hexaméthylènediamine. Il est obtenu 10.5 g de masse réactionnelle avec un rendement massique de 95%.

Masse moléculaire pratique = 1136

Masse moléculaire théorique = 1120

$$\% \text{N}_2 \text{ pratique} = 2.50 \%$$

$$\% \text{N}_2 \text{ théorique} = 2.46 \%$$

III.4.1.8 Synthèse d'amido-ester à partir de l'anhydride alkénylmaleïque, de la glycérine et du diéthylènetriamine.

Le produit intermédiaire - le mono-ester à base de glycérine- est soumis à l'amidation avec le diéthylènetriamine suivant un rapport stœchiométrique. La température de la réaction est égale à 140°C et sa durée 4 heures. Elle a été effectuée en présence d'un solvant (o-xylène) dans un milieu inerte. La masse réactionnelle est soumise à une distillation sous vide de 10 mmHg pour éliminer les traces de solvant et le diéthylènetriamine.

Les analyses du produit ont abouti aux résultats suivants :

$$\text{Masse moléculaire pratique} = 1142$$

$$\text{Masse moléculaire théorique} = 1127$$

$$\% \text{N}_2 \text{ pratique} = 3.73 \%$$

$$\% \text{N}_2 \text{ théorique} = 7.67 \%$$

III.4.1.9 Synthèse d'amido-esters à partir de l'anhydride alkénylmaleïque et de l' o-phényldiamine

La méthode de synthèse est identique à la précédente. A partir de $8.5 \cdot 10^{-3}$ moles d'anhydride alkénylmaleïque, de $8.5 \cdot 10^{-3}$ moles glycérine et de $8.5 \cdot 10^{-3}$ moles d'o-phényldiamine, on a obtenu 9.2g avec un rendement de 94%.

Masse moléculaire pratique = 1130

Masse moléculaire théorique = 1152

% N₂ pratique = 2.47 %

% N₂ théorique = 2.43 %

Les caractéristiques des esters sont reportées dans le tableau N° III.7.

Tableau III.7. Caractéristiques des esters

Echantillon	Masse moléculaire moyenne		Indice d'acide		Indice de saponification	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	1034	1032	29.6	32.7	57.3	59.2
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	1040	1076	26.5	29.7	56.2	53.2
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	1030	1062	27.7	30	56	60.1

Les caractéristiques des amido-esters sont reportées dans le tableau N° III.8

Tableau III.8 Caractéristiques des amido- esters

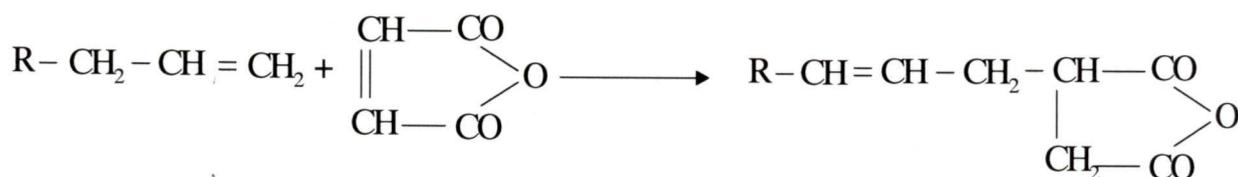
Echantillon	Masse moléculaire Moyenne		% N ₂ (massique)	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \end{array}$	1200	1130	2.00	2.12
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	1100	1115	3.81	3.73
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	1120	1124	2.50	2.48
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \end{array}$	1200	1150	2.43	2.39
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	1210	1157	3.45	3.63
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \end{array}$	1130	1166	2.50	2.40
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \end{array}$	1120	1136	2.50	2.46
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	1127	1142	3.73	3.67
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \end{array}$	1130	1152	2.47	2.43

CHAPITRE IV

ARGUMENTATION

Il est connu que l'obtention de l'anhydride alkénylmaléique est réalisée à partir des polyoléfines à base de propylène et de l'isobutylène. Ceux-ci sont utilisés comme matière première, pour la synthèse des succinimides - additif pour différentes huiles moteurs. Au niveau du laboratoire de Synthèse Pétrochimique de la Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie - Université de Boumerdès -, nous avons synthétisé des succinimides à partir d'une matière première obtenue par craquage thermique sous vide d'un déchet du polyéthylène au niveau de l'unité de CMP/K de SKIKDA. Ceux-ci se sont avéré posséder de bonnes propriétés dispersives pour les huiles moteurs. L'utilisation de cette matière première nous a permis d'obtenir une grande variété de produits, tels que les amides et les amidoesters, pouvant augmenter différentes propriétés pour les huiles moteurs.

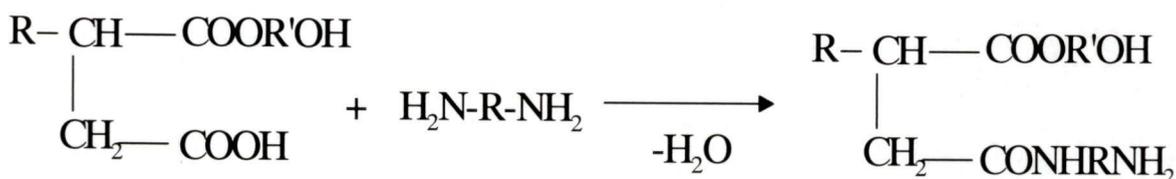
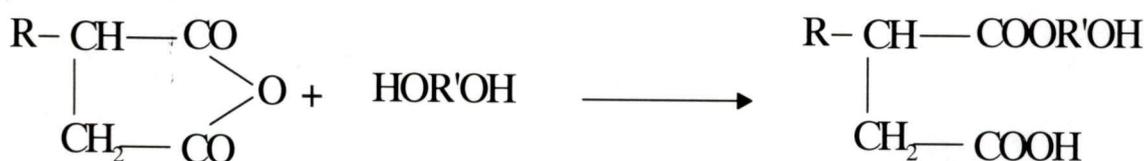
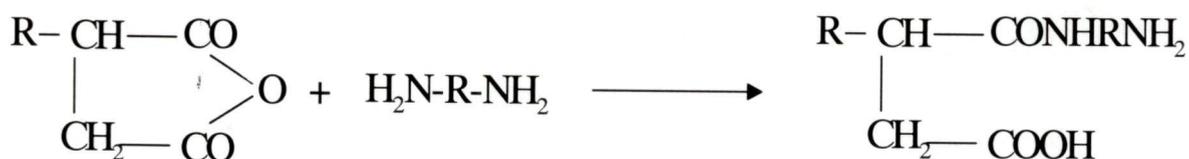
Notre travail a consisté à synthétiser des amides et des amido-esters à partir d'un oligomère à partir de la matière première décrite ci-haut. Ce dernier, de masse moléculaire moyenne de 880 - 1300 et contenant en moyenne une double liaison, est utilisé ultérieurement pour l'alkénylation suivant la réaction.



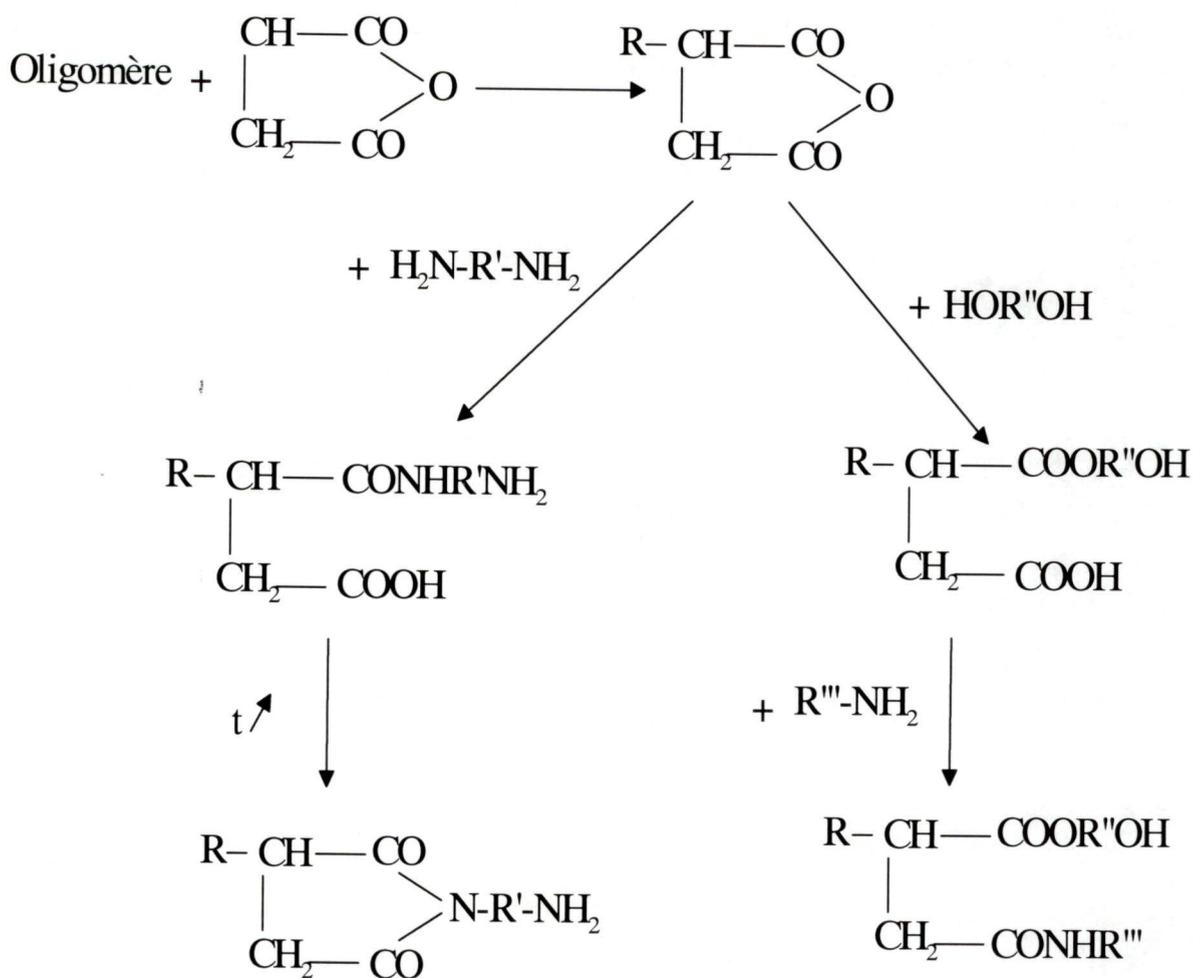
Les propriétés physico-chimiques de l'anhydride alkénylmaléique sont représentées dans le tableau N° III.4

L'utilisation de l'infrarouge et de l'ozonolyse a permis de déterminer le degré de ramification, la structure de l'oligomère vinylique, vinyldiènique et trans vinylnique. Les analyses des échantillons ont été réalisées après leur purification. L'alkénylation a été effectuée sans catalyseur et sans solvant. Le rendement de la réaction est de 64.72 % et il dépend de la masse moléculaire et de la structure de l'oligomère, et il est d'autant plus élevé que l'oligomère est plus ramifié. Ceci confirme les travaux concernant l'oligomère de l'isobutylène.

L'anhydride alkénylmaleïque est utilisé pour la synthèse des succinimides, des amides et des amido-esters.



D'où le schéma général de synthèse :



L'interaction entre l'anhydride alkénylmaléique et les amines favorise la synthèse des amides à basse température (140°C) et des succinimides à haute température supérieure (> 180°C).

Leur structure est déterminée à partir de la masse moléculaire moyenne, du pourcentage d'azote et des spectres IR. Les caractéristiques des succinimides sont portées dans le tableau N° III.5. Le déchiffrement des spectres infrarouge des succinimides confirme la présence de bandes d'absorption caractéristiques des vibrations de valence du groupement carbonyle dans le succinimide (1710 cm^{-1} , ν^{as} ; 1775 cm^{-1} ν^{s}) [98].

L'identification du monosuccinimide est basée sur la bande d'absorption de 1670 cm^{-1} caractérisant la déformation (δ) de la bande d'absorption du groupement $-\text{NH}_2$ primaire.

Les bandes d'absorption du groupement alkyl sont les mêmes que celles caractéristiques de l'oligomère.

Les bandes d'absorption concernant les fragments d'alkyl sont comprises entre $1200 - 1500\text{ cm}^{-1}$ et $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$. Les bandes 2880 et 2965 cm^{-1} représentent la vibration symétrique et asymétrique de valence du CH_3 , et la bande 2935 cm^{-1} la vibration asymétrique de valence $-\text{CH}_2-$. Les faibles bandes d'absorption, dans les domaines 745 et 780 cm^{-1} , déterminent respectivement les groupements $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. La bande intense entre $1465 - 1470\text{ cm}^{-1}$ représente, en somme, la vibration symétrique de $-\text{CH}_2-$ et une vibration de déformation asymétrique du groupement $-\text{CH}_3$. La bande de vibration de déformation symétrique du groupement $-\text{CH}_3$ se révéla sous trois formes : 1368 , 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'alkényle possède aussi des doubles liaisons telles que :



Ces structures sont confirmées par de faibles bandes d'absorption de déformation de vibration $\text{C}=\text{CH}$ 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 alkenylmaleïque, 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 1870 cm^{-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.

Le spectre IR du succinimide comparé avec celui de l'anhydride alkényl maleïque a révélé la disparition de la bande intense de 1870 cm^{-1} et $1715 - 1790\text{ cm}^{-1}$. La bande intense 1775 cm^{-1} diminue et celle 1710 cm^{-1} augmente. Il apparaît une nouvelle bande d'absorption à 1670 cm^{-1} de déformation de NH_2 .

Dans l'intervalle $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$, il y a présence d'une bande large caractérisant le groupement NH-.

Pour les mono-amides, ils sont obtenus par interaction de l'anhydride alkénylmaléique et de différentes amines : $\text{NH}_2\text{CS-NH}_2$, $\text{H}_2\text{N-C(S)NHCH}_3$, $\text{H}_2\text{N(CH}_2)_6\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$

Sous la formule :



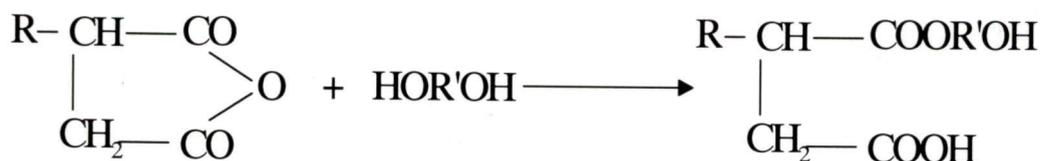
Ces produits sont identifiés par leur masse moléculaire moyenne, le pourcentage massique d'azote et les spectres infrarouges. leurs caractéristiques sont représentées dans le tableau N° III.6.

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 alkenyl est représenté de la même façon que celui de l'anhydride alkenyl maleïque.

L'obtention des esters est effectuée par la réaction d'estérification entre l'anhydride alkenylmaleïque et différents polyalcools tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et la glycérine.

La réaction s'effectue en fonction des conditions opératoires (température, catalyseurs et rapport molaire) lors de l'obtention des différentes structures : mono-esters, bi-monoesters et di-esters d'acide alkenyl maleïque. L'estérification thermique nous permet d'obtenir des mono-esters suivant un rapport molaire anhydride alkenyl maleïque : alcool = 1 :1



Ou R : radical oligomère

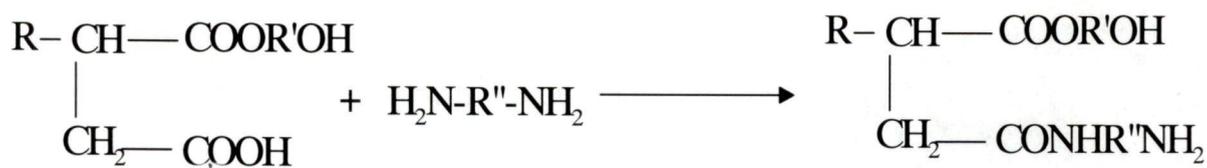
R' = (CH₂)₂- ; -(CH₂)₂O(CH₂)₂- ; -CH₂-CH(OH)-CH₂-

La formation des mono-esters a été confirmée par les analyses telles que la masse moléculaire moyenne théorique et pratique, l'indice d'estérification, l'indice d'acide et les spectres infrarouges. Les résultats sont mentionnés dans le tableau N° Dans le spectre IR des esters, il existe deux bandes d'absorption : 1745 et 1220 cm⁻¹ caractérisant les esters. La première définit la vibration de valence C=O et la seconde celle de C-O-C. Il existe aussi la bande 1720 cm⁻¹ caractérisant le groupement carbonyle de l'acide carboxylique (C=O) et la vibration de valence

ν -OH des alcools est caractérisée par une bande faible d'absorption de 3600 cm^{-1} et celle de ν -OH des groupements acides carboxyliques par une bande large d'absorption de 3400 – 3500 cm^{-1} .

La structure du groupement alkényl est le même que celui de l'anhydride alkényl maleïque, du succinimide et des amides.

L'amido-ester est obtenu par amidation du monoester de l'acide carboxylique synthétisé suivant la réaction :



où $\text{R}'' = -(\text{CH}_2)_6-$; $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4-$; $-\text{C}_6\text{H}_4-$

Après purification de la masse réactionnelle, les produits sont soumis à des analyses : indice d'acide, % d'azote, masse moléculaire moyenne et spectres infrarouge. Les résultats sont représentés dans le tableau N° III.7. Par comparaison des spectres infrarouges des monoesters et des amidoesters, on remarque qu'il y a disparition et apparition alternées de bandes d'absorption : disparition de la bande d'absorption 1720 cm^{-1} caractérisant la vibration de valence C=O de l'acide carboxylique et de la bande large d'absorption de 3400 – 2500 cm^{-1} caractérisant la vibration de valence -OH de l'acide carboxylique, apparition d'une bande d'absorption 1650 cm^{-1} caractérisant le groupement amide de l'acide carboxylique- CONH-.

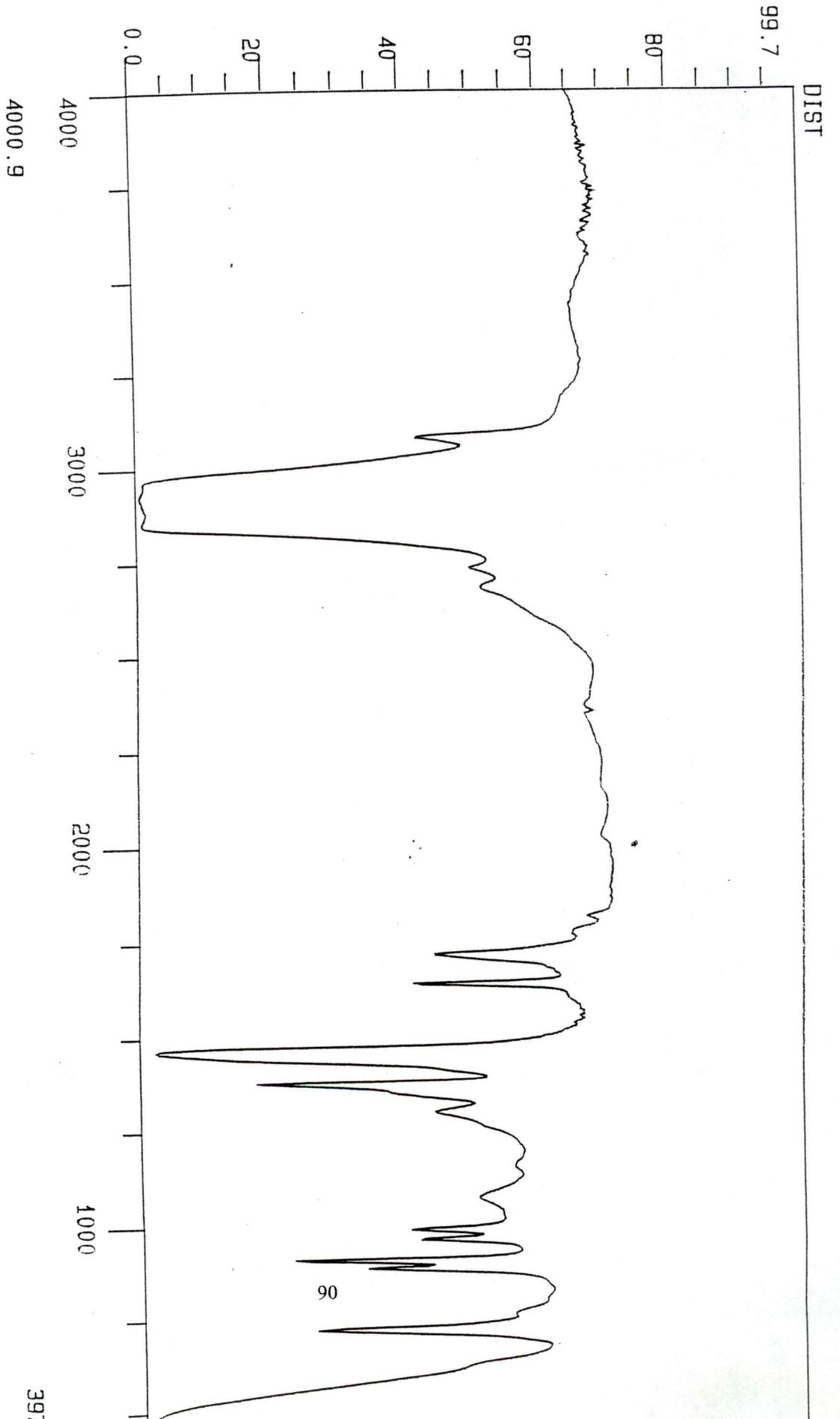
Il existe aussi un intervalle de 3200 – 3500 cm^{-1} représenté par une bande d'absorption caractérisant une déformation de valence (NH-).

Pour le groupement alkenyl, il est représenté de la même façon que celui de mono-esters.

Pour les composés sulfurés, on a remarqué qu'il existe une bande d'absorption 1225 cm^{-1} caractérisant le groupement C=S. La structure aromatique a été défini par les bandes suivantes: 3030 cm^{-1} - vibration de valence =C-H ; $1600 - 1500\text{ cm}^{-1}$ - vibration de valence C=C ; $770 - 730\text{ cm}^{-1}$ - vibration de déformation C-H du benzène.

% TRANSMITTANCE

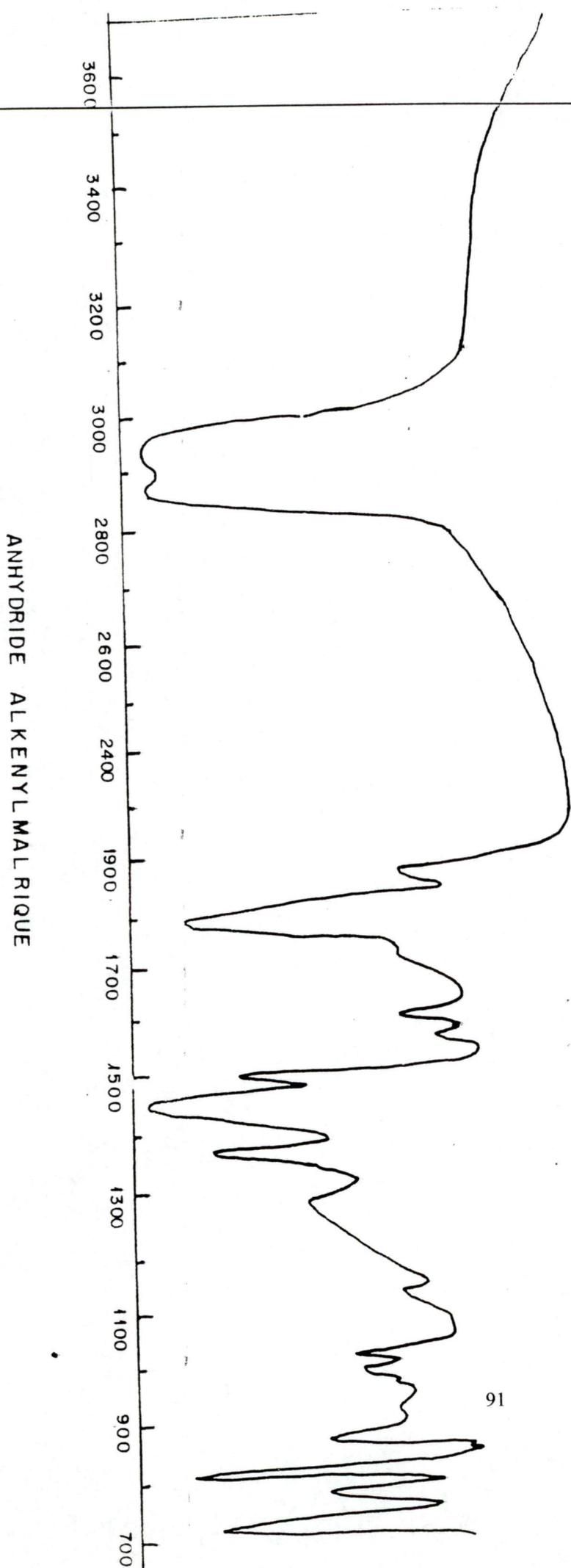
ARGUMENTATION



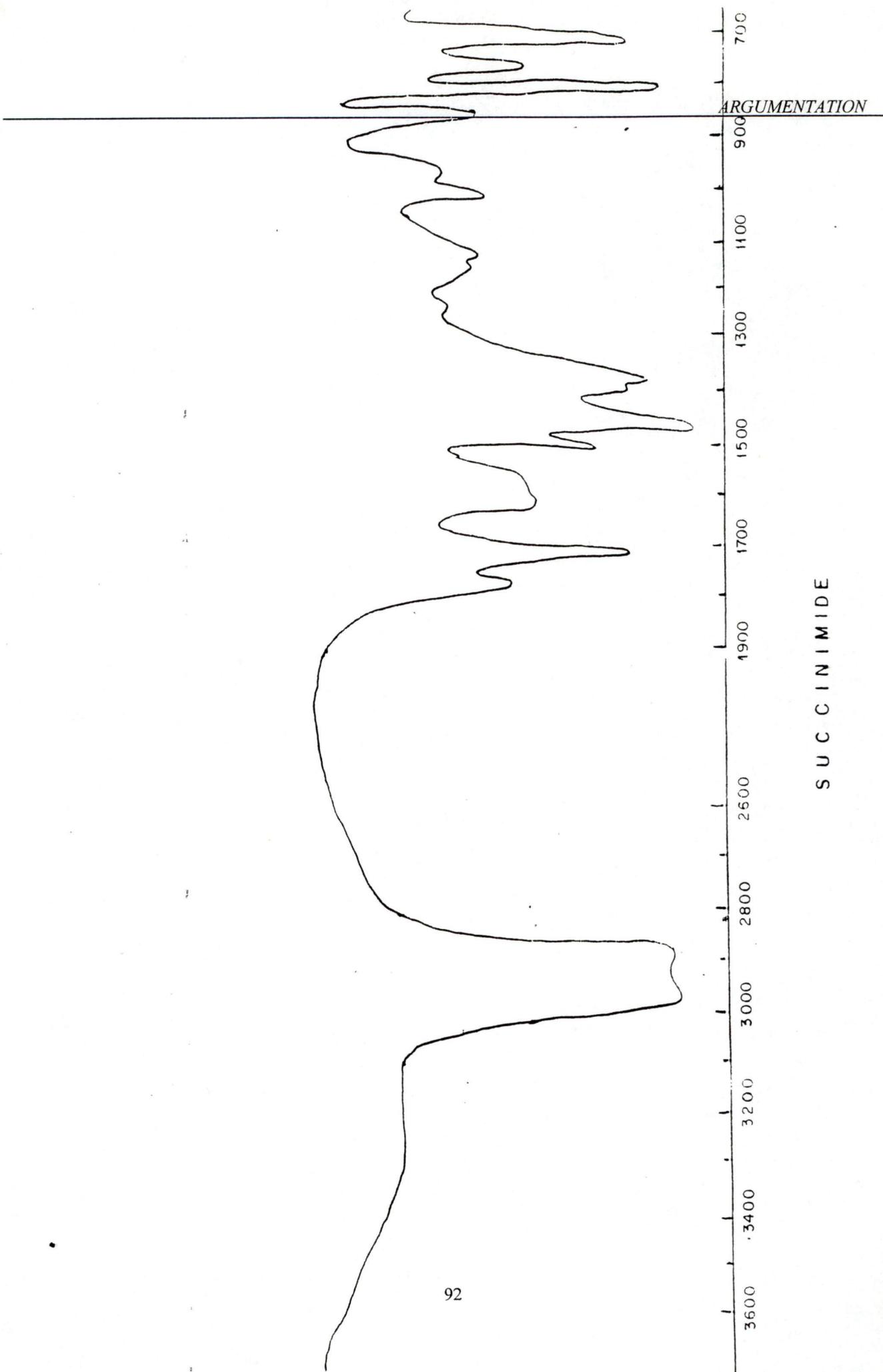
OLIGOMERE D'ETHYLENE

..

39

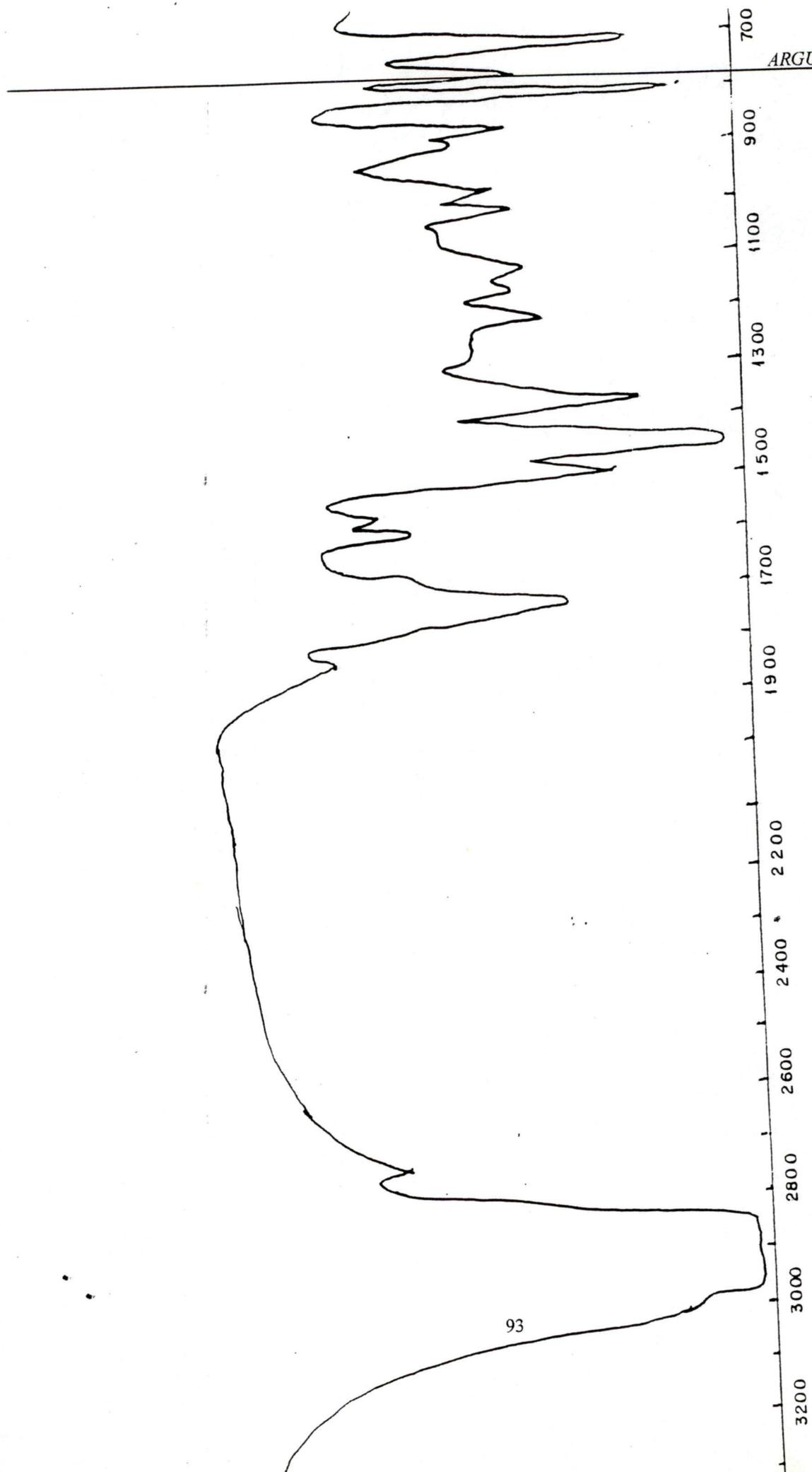


91



S U C C I N I M I D E

92

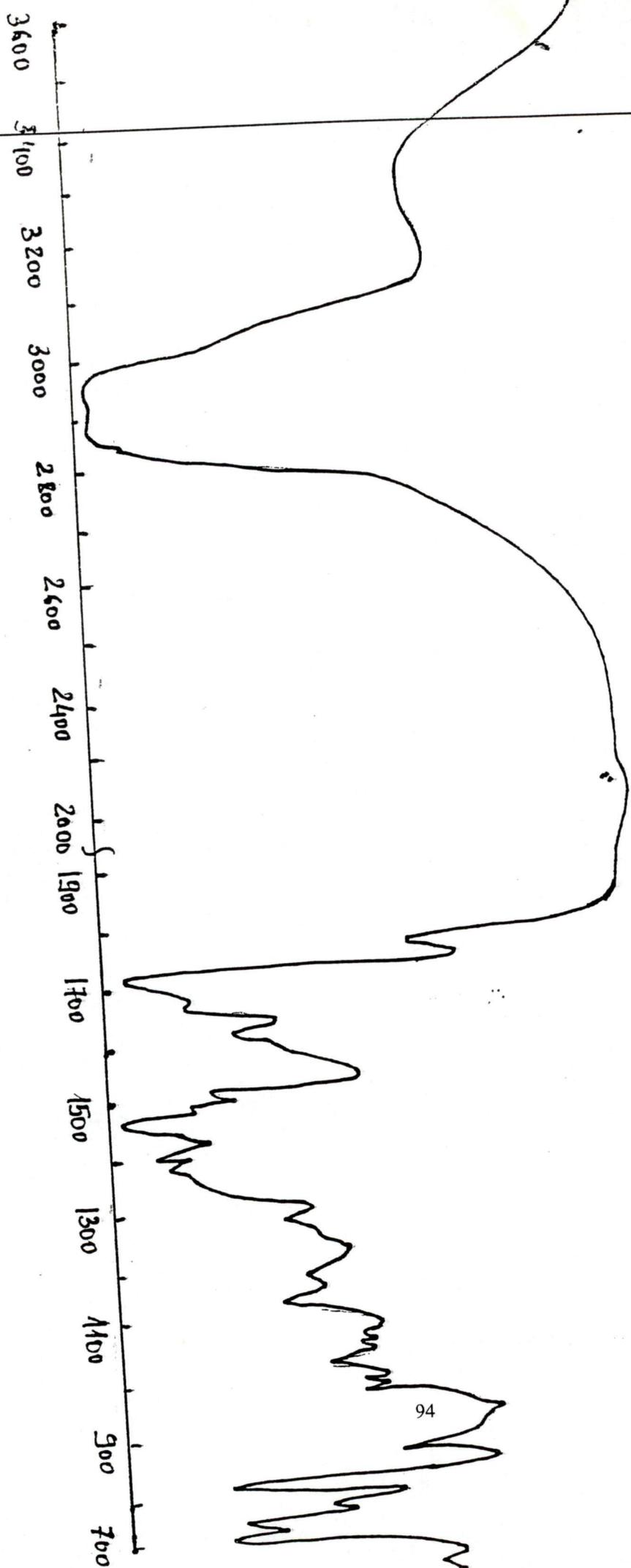


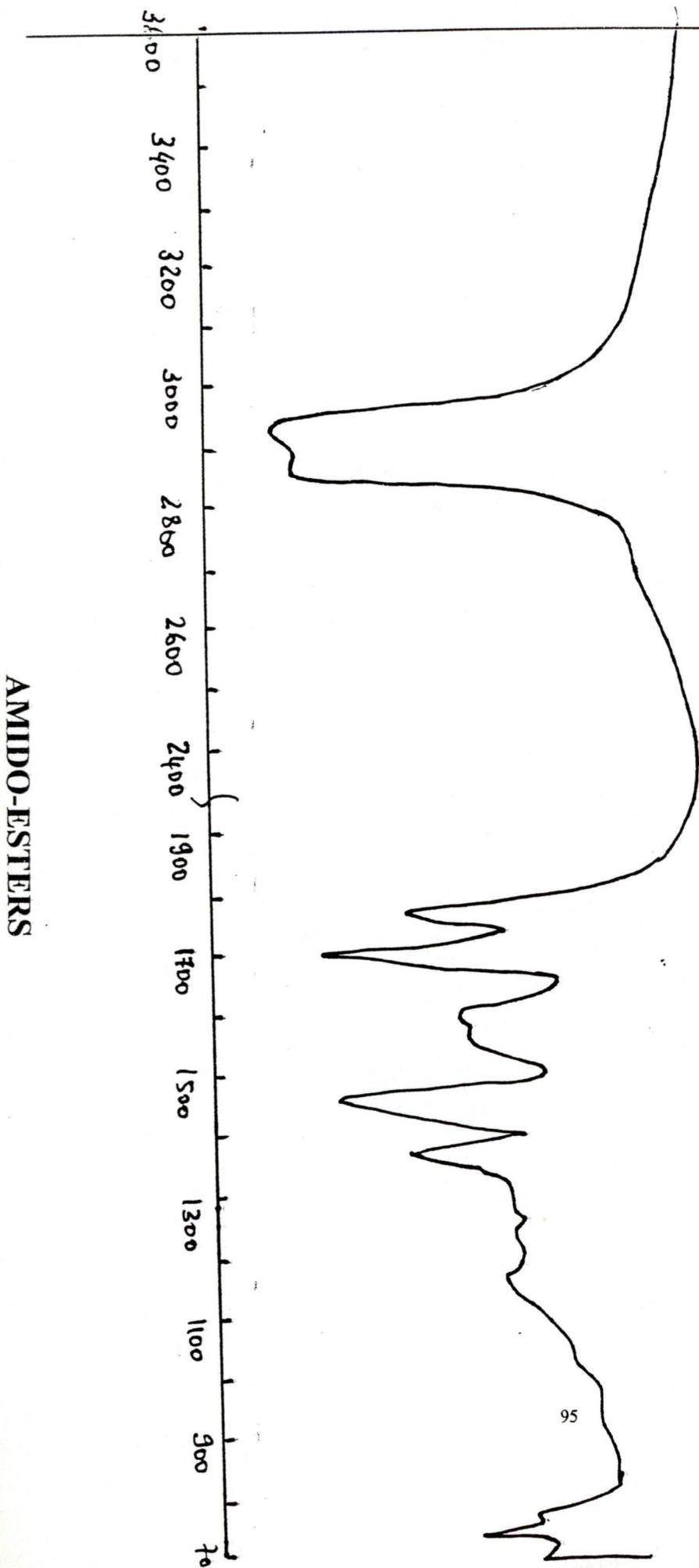
ARGUMENTATION

E S T E R

93

AMIDES





AMIDO-ESTERS

CHAPITRE IV

STABILITE THERMIQUE

L'efficacité des additifs dépend de leur stabilité aux hautes températures, auxquelles ils ne doivent pas subir de changement de structure. Cela a pour effet de les rendre actifs à basses et à haute températures.

Au cours de son fonctionnement, l'huile lubrifiante est soumise à plusieurs contraintes telles que: la variation de la température et la stabilité de l'huile, du point de vue dispersion, pour éviter la formation de laques, de suies et leur précipitation.

Au cours de la lubrification, l'huile est soumise à un régime turbulent et peut subir des transformations de craquage et de condensation sous l'influence de la température, favorisant ainsi l'oxydation et l'hydrolyse. Donc, il est impératif d'étudier la stabilité thermique des produits synthétisés en vue de les tester en qualité d'additifs pour les huiles moteurs, et de les comparer avec les additifs commerciaux, tels que les sulfonates de sodium, de calcium et les succinimides.

La stabilité thermique a été étudiée par thermogravimétrie sur un système dérivatographe « Paolik », à pression atmosphérique. Le principe de la méthode repose sur l'utilisation d'un échantillon de 200 mg, une vitesse de chauffe de 5 °/min. et de l'alumine (Al_2O_3) comme étalon. Elle permet, dans ce cas, d'obtenir trois types de pics:

1. Les pics thermographiques caractérisant l'analyse thermique différentielle (ATD), et enregistrant l'effet thermique qui dépend de la décomposition physique et chimique des additifs.
2. Les pics thermogravimétriques caractérisant la diminution de leur masse (pics dus à la décomposition des additifs) au cours du chauffage.

3. Les pics thermogravimétriques différentiels qui déterminent la vitesse de diminution de la masse due à la décomposition des additifs

IV – 1 Stabilité thermique des matières premières

En absence d'oxygène, la dégradation des polymères commence, en général, à partir d'une température supérieure à 200 °C. En premier lieu, il se produit une décomposition au niveau de la liaison C-C, relativement faible, en position β, ramifiée et liée aux groupements peroxydes, avec formation de macroradicaux. Ceux-ci peuvent libérer des monomères suite à une dépolymérisation :



Cette réaction est d'autant plus aisée pour les polymères ayant une plus petite énergie de formation (pas plus de 42 KJ/mole) qui dépend essentiellement de leur structure. Les monomères s'éliminent plus facilement des polymères dont la structure renferme des atomes de carbones quaternaires. Généralement, la décomposition thermique des polymères est réalisée au niveau de la chaîne latérale et des groupements fonctionnels.

La stabilité thermique des polymères en solution et, en particulier dans l'huile, est reflétée par des signes particuliers importants. En solution, le macroradical est animé d'un mouvement, de plus en plus turbulent, d'où une probabilité élevée d'entrechocs, et par conséquent, soit il se produit la combinaison des radicaux, soit le macroradical entre en réaction avec une molécule de solvant (huile) pour freiner la dépolymérisation.

A la base de ces données, il a été choisi comme matière première un oligomère d'éthylène, à structure linéaire à faiblement ramifiée, et ne contenant

pas de groupements fonctionnels. Celui-ci est obtenu par craquage sous vide du déchet de l'unité de polyéthylène CMP/K de SKIKDA.

Le critère essentiel de la stabilité thermique des additifs est la température de commencement de décomposition, correspondant à la température de début de formation des produits légers.

Les essais ont été menés dans un intervalle de température compris entre 20 et 500 °C, tout en ayant en vue que la température maximale de fonctionnement du moteur, dans les conditions les plus sévères, est de l'ordre de 350 °C.

Les résultats obtenus à l'issue des analyses des échantillons de l'oligomère et de l'anhydride d'alkylmaleïque montrent que ces derniers possèdent une haute stabilité thermique. On remarque que la stabilité thermique de l'anhydride d'alkylmaleïque est plus importante que celle de l'oligomère. Cela peut être expliqué par la structure et le mode d'obtention de l'oligomère. Il est connu que les oligomères à base d'éthylène sont très stables et que leur stabilité thermique augmente en même temps que leur masse moléculaire, mais qu'elle dépend aussi des groupements terminaux [99]. Par ailleurs, une étude similaire, reportée par certains travaux [100], a confirmé ces résultats basés sur la stabilité thermique, en présence d'oxygène (oxydation thermique), des différents succinimides en utilisant comme matière première le polyisobuthylène.

La thermo-oxydation des polymères s'effectue en général à la température de 100-200 °C, plus basse que la température de stabilité thermique. En solution, le procédé se déroule de la même façon qu'une oxydation en phase liquide des hydrocarbures. Donc l'oxydation des polymères dépend de leur structure. L'oligomère obtenu par craquage sous vide, dans le cadre de l'étude présente, possède une structure linéaire.

Cela permet de conclure à sa haute stabilité à l'oxydation, car la fixation de l'oxygène sur les atomes de carbone entraîne la formation d'un hydroperoxyde, produit intermédiaire, qui se décompose, soit en produits oxygénés, soit en radicaux qui joueront le rôle d'initiateurs d'oxydation de l'huiles.

Il est connu que les hydroperoxydes sont relativement instables sous l'action de la température. Cependant, ceux à chaîne linéaire sont plus stables, ce qui confirme la haute stabilité à l'oxydation de l'oligomère, obtenu par craquage sous vide du déchet du polyéthylène, et utilisé comme matière première pour la synthèse des différents produits pouvant être exploités, comme additifs pour les huiles moteurs, même à hautes températures.

Dans le tableau IV-1, il est reporté les résultats de l'analyse thermogravimétrie de la matière première composée de l'oligomère d'éthylène et de l'anhydride d'alkénylmaléïque. On remarque que la température de commencement de décomposition de l'oligomère d'éthylène (240°C) est inférieure à celle de l'anhydride alkénylmaléïque (280°C). Autrement dit, la stabilité thermique de l'anhydride maléïque est prépondérante par rapport à celle de l'oligomère d'éthylène, en se basant sur les pertes de masse, entre 20-350°C, réparties en 21% pour l'oligomère et 9% pour l'anhydride alkénylmaléïque. Néanmoins, la température correspondant à la vitesse de décomposition maximale de l'oligomère est égale à 450 °C, alors que pour l'anhydride alkénylmaléïque, elle n'est que de 440 °C. La diminution de cette température peut être expliquée par la présence de groupements fonctionnels carboxyliques (les produits oxygénés sont plus facilement oxydables que leur matière première), ce qui a été, d'ailleurs, confirmé par certains travaux [101, 102].

Tableau IV-1- Stabilité thermique de la matière première et l'anhydride alkénylmaléïque

Echantillon	Temp. de décomp. [°C]	Température de commencement des pertes en [°C]					Perte de masse entre 20/350 °C	Relation entre TCD et pertes de masse	Temp de vitesse max de décomp
		1%	2%	10 %	30 %	50 %			
R-CH ₂ =CH ₂	240	220	243	310	380	420	21	11.4	450
$ \begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CO} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} $	280	230	250	340	390	420	09	27.7	440

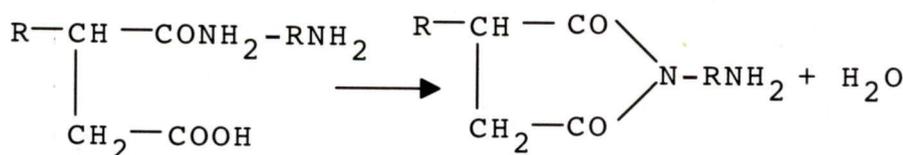
IV - 2 Stabilité thermique des succinimides.

Les succinimides sont utilisés comme additifs de dispersion pour les huiles moteur. Ils sont obtenus à partir de différentes matières premières telles que le polyisobutylène, le polypropylène. D'après le tableau IV-2, on constate que les succinimides, synthétisés à partir de l'oligomère obtenu par craquage du déchet de l'unité de polyéthylène CMP/K SKIKDA, possèdent une stabilité thermique supérieure à celle des succinimides obtenus à partir de l'isobutylène [101]. La température de commencement de décomposition des imides est de 280-300 °C. Cet intervalle dépend de la structure de l'amine utilisée comme réactif et du nombre d'atomes d'azote, dont la diminution entraîne

IV-3 Stabilité thermique des amides

Les amides synthétisés possèdent une haute stabilité thermique. Ils peuvent être utilisés comme additifs pour les huiles moteurs. Si on considère que la température maximale d'exploitation des lubrifiants est de l'ordre de 250°C, la température de commencement de décomposition sera alors de 260 à 280°C. Cette variation de température dépend du nombre d'atomes d'azote dans l'amine utilisé comme additif. L'augmentation du nombre d'atomes d'azote entraîne la diminution de la température de commencement de décomposition (la température minimale est de 250 °C). Les pertes de masse de ces produits sont de l'ordre de 10-12% tant que la température ne dépasse pas 350 °C.

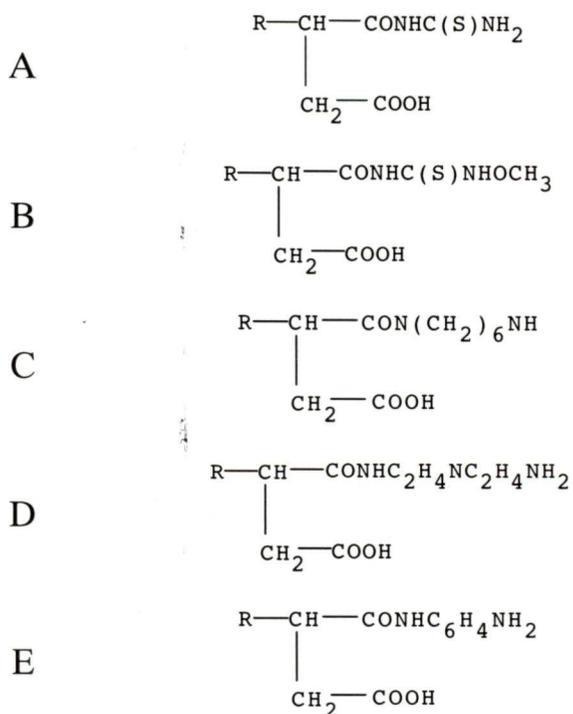
Celles-ci sont 2 fois plus petites que celles occasionnées lors de la décomposition de la matière première. La stabilité thermique est exprimée par la relation entre la température de commencement de décomposition et les pertes de masse jusqu'à une température de 350 °C. Pour l'oligomère, utilisé en qualité de matière première, elles sont égales à 11.4 % ; pour l'anhydride alkénylmaléïque - 28% ; pour le succinimide -31%, et enfin pour les monoamides - 28%. Effectivement, la stabilité des succinimides est supérieure à celle des amides. Cela est dû uniquement au début de la température de décomposition comme il est indiqué sur les tableaux concernant l'étude de la stabilité thermique. Ce phénomène peut être expliqué par la transformation thermique des amides en imides à haute température.



Donc, on peut dire qu'au-delà de cette température de transformation chimique, le comportement de ces produits est le même que celui des succinimides. Ce qui implique aussi que la température, correspondant à la vitesse maximale de décomposition des amides, est la même que celle des imides. Etant donné que les succinimides sont utilisés comme additifs pour les huiles moteurs, et, suivant les résultats concernant la stabilité thermique des amides, on peut proposer ceux-ci comme additifs pour la formulation des huiles lubrifiantes travaillant à différentes températures (basse et haute). A basse température, c'est les amides qui sont actifs, et à haute température les amides se transforment en imides qui seront actifs.

Tableau IV.3. Stabilité thermique des amides

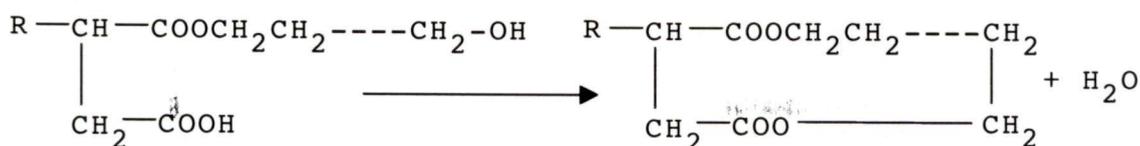
Formule	Temp. de commc. de décompo. [°C]	Temp. [°C] de pertes de masse en quantité					Pertes de masse de 20–350°C	Relation TCD pertes de masse jusqu'à 358 °C	Temp.de vitesse max de décompo sition
		1 %	2%	10 %	30 %	50 %			
A	280	210	260	370	410	430	9.50	29.50	460
B	280	200	250	350	405	430	10.00	28.00	460
C	270	200	240	355	405	430	9.85	27.50	450
D	260	190	230	330	400	430	11.00	23.60	445
E	280	210	250	340	405	430	10.30	27.18	455



IV-4. STABILITE THERMIQUES DES AMIDO-ESTERS.

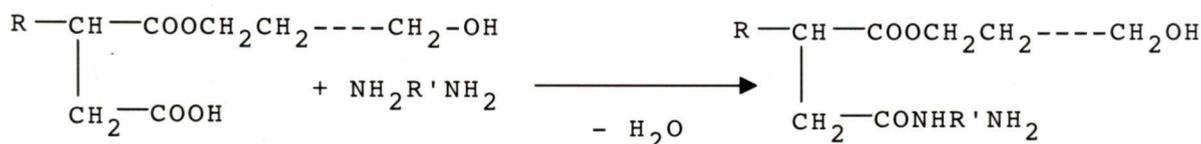
Les amido-esters sont obtenus en deux stades : estérification et amidation.

On constate que les mono-esters possèdent une stabilité thermique légèrement inférieure à celle de l'anhydride alkénylmaleïque et supérieure à l'oligomères d'éthylène. Cela est dû à la présence du groupement carboxylique libre (COOH) qui facilite sa décomposition. Par contre, en augmentant le nombre d'atomes de carbone dans les polyalcools, on constate que la stabilité thermique augmente relativement. Cela peut être expliqué par le déroulement du processus de cyclisation ces produits, avant la décomposition, suivant la réaction :



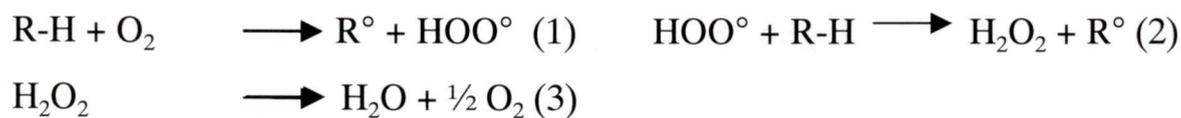
Donc en comparant les esters à base d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol et de glycérine, on constate que le monoester à base de glycérine est le plus stable.

Pour augmenter la stabilité thermique de ces esters, il faut transformer les acides carboxyliques libres en amides par amidation suivant la réaction :



Suivant les résultats, il existe une relation entre la température de commencement de décomposition et les pertes de masse des amido-esters, qui entraîne la variation du rapport entre 32 et 35. Cette haute stabilité peut être expliquée par la structure des amido-esters. L'augmentation de la température ne peut pas favoriser l'hydrolyse du produit, étant donné que l'huile possède une certaine basicité (TBT) maintenue par l'additif de détergence. Une température supérieure à 400°C favorise, par contre, la formation des imides qui, à leur tour, sont dotées d'une haute stabilité thermique. Parmi cette gamme de produits, ce sont les amido-esters qui sont les plus stables. Et leurs pertes de masse sont égales à 9 %, tant que la température ne dépasse pas 350°C. On peut conclure que les amido-esters possèdent une haute stabilité thermique supérieure à celle des esters et des matières premières, en particulier à celle des succinimides.

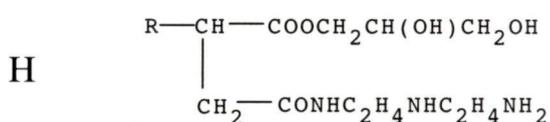
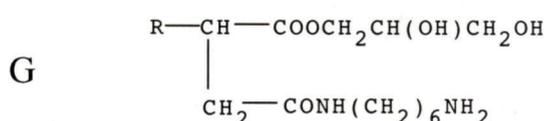
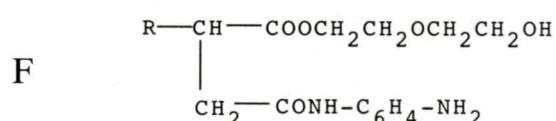
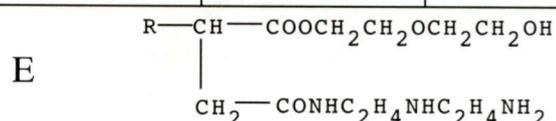
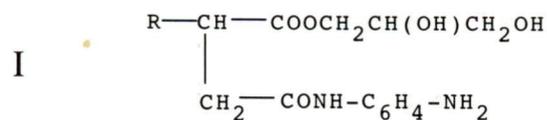
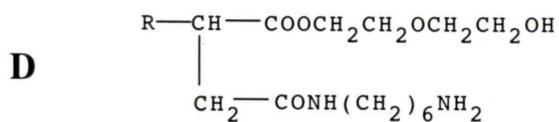
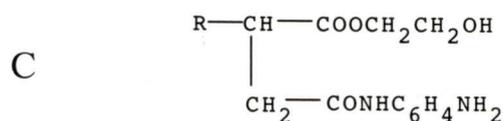
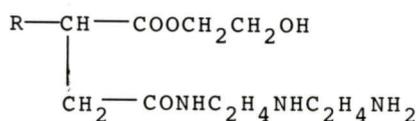
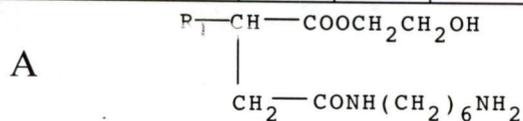
Donc ils peuvent être proposés comme additifs pour les huiles moteurs à haute sévérité. Cette haute stabilité des produits synthétisés est due à la structure de l'oligomère. La présence de l'oxygène ne favorise pas la formation de peroxydes à haute température. Par contre l'expérience [103] a montré que les produits de décompositions légers sont riches en eau (voir mécanisme)

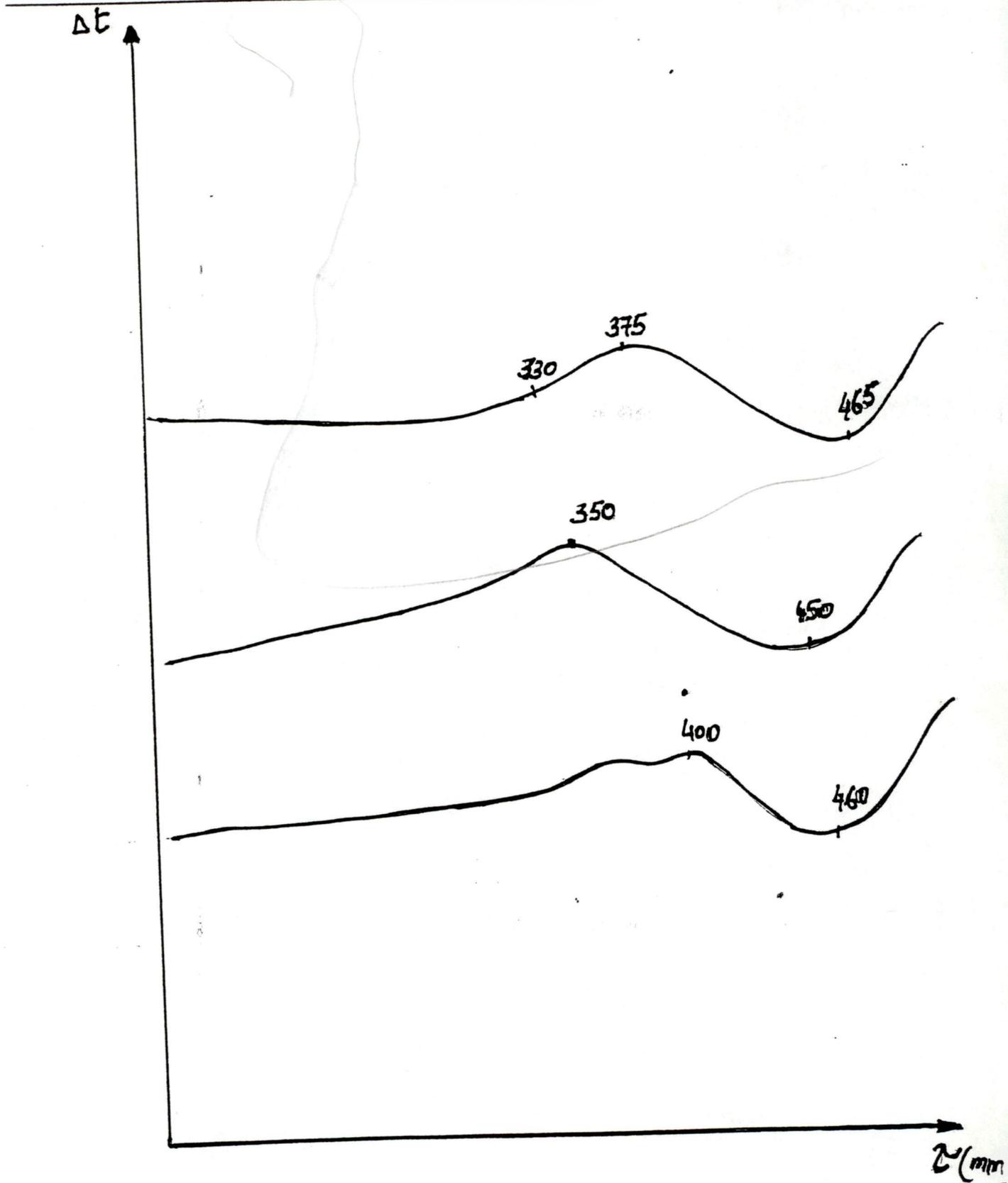


Les radicaux formés peuvent se combiner soit par transfert soit par dismutation.

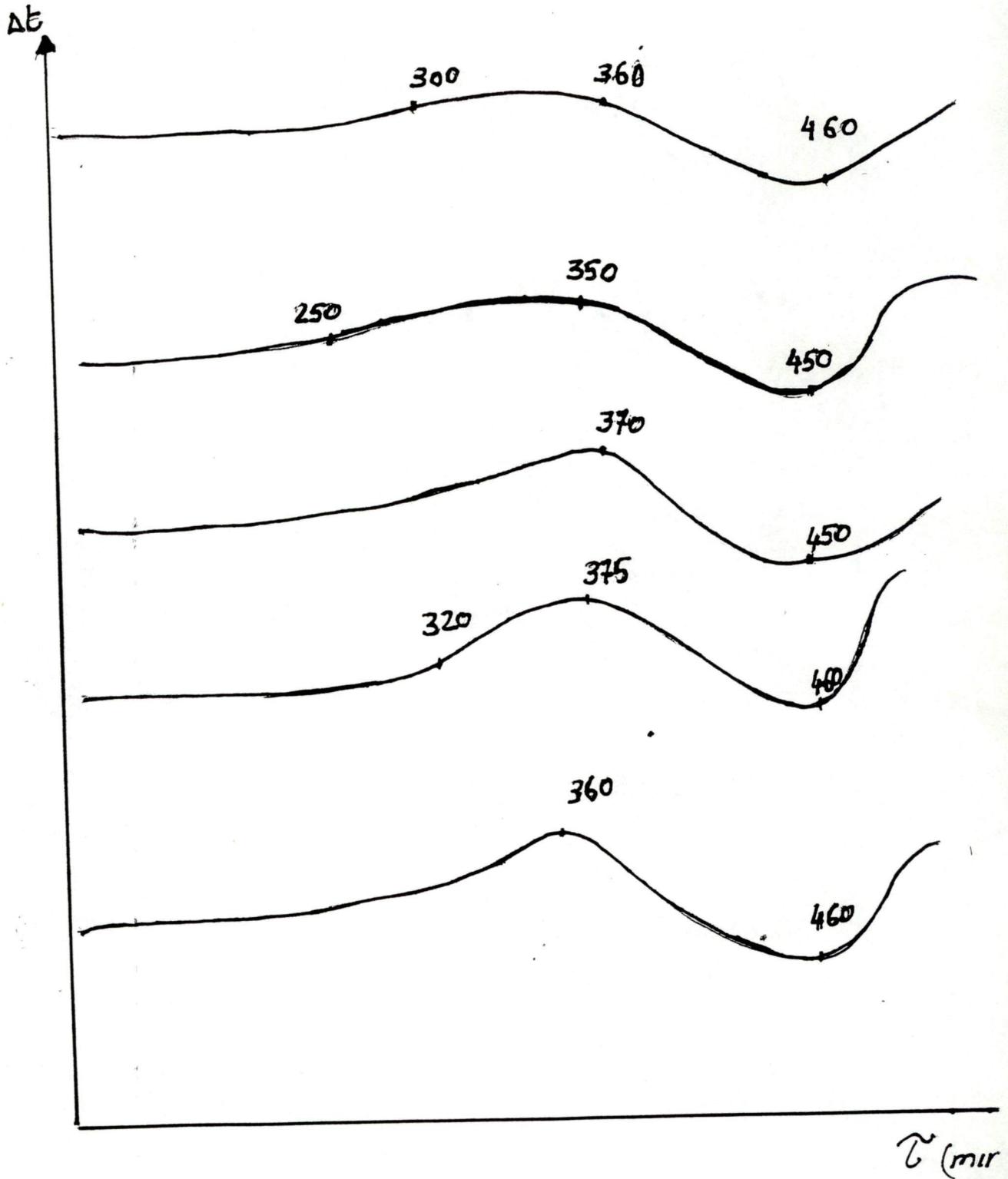
Tableau IV-4 Stabilité thermique des amido-esters

	LCD [°C]	Température de perte de masse					Perte de masse 20 – 350°C	Relation TCD et perte de masse 350°C	Temps de vitesse de décompositio n
		1%	2%	10%	30%	50%			
A	295	260	280	380	405	440	9.00	32.70	460
B	290	265	275	360	390	420	9.70	30.00	460
C	300	270	280	380	410	440	9.00	33.50	460
D	285	260	275	360	400	425	9.00	32.00	455
E	280	250	260	380	390	425	9.00	31.50	450
F	290	260	270	360	400	430	9.70	30.00	455
G	295	270	300	380	410	445	9.00	33.00	460
H	300	260	290	375	405	435	9.00	33.00	460
I	310	280	300	390	420	440	8.90	35.00	460

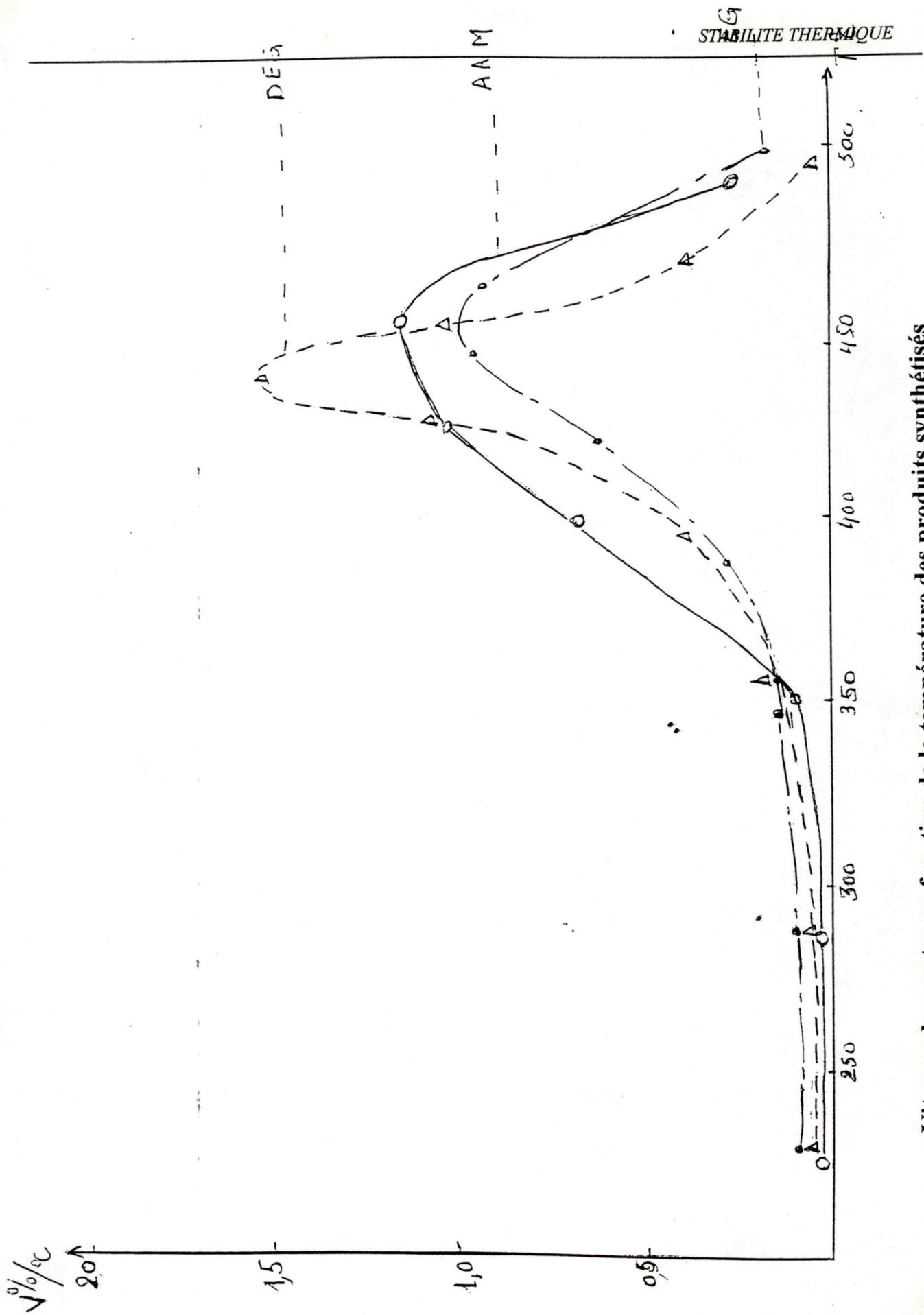




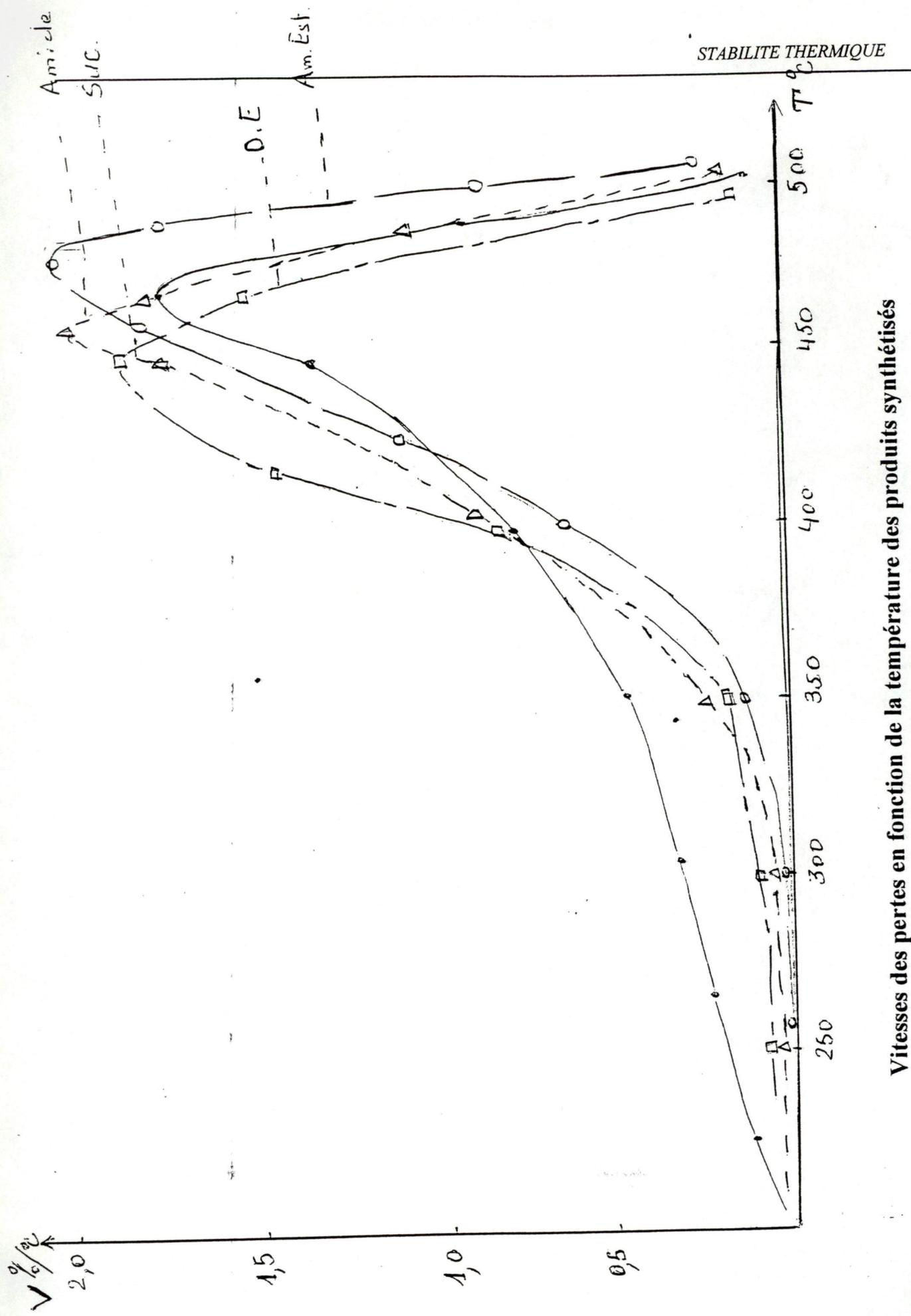
Thermogramme des esters synthésés



Thermogramme des dérivés de l'anhydride alkényl maléique



Vitesses des pertes en fonction de la température des produits synthétisés



Vitesses des pertes en fonction de la température des produits synthésés

CHAPITRE VI

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

Pour augmenter les paramètres d'exploitation 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 températures et d'inhiber la formation de produits dangereux de décomposition.

L'utilisation d'un additif pour la formulation de n'importe quelle huile lubrifiante a pour but d'augmenter les propriétés suivantes: détergence et dispersion, antioxydation, anti - corrosion, anti - usure 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 l'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 diesel 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'alkénylmaïeïque, 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 synthétisés sur les propriétés des huiles.

1. la compatibilité des additifs est évaluée par des méthodes normalisées et confirmées par une norme standard, mise au point le 10.09.1993 sous le N° 23/1-105, par l'Institut de Technologie de Normalisation de Saint Pétersbourg, en utilisant différentes huiles de base.

2. La stabilité est confirmée par une méthode normalisée le 17.03.1992 sous le N° 23/1-79.

En application de ces normes, nous avons utilisé, en qualité d'échantillon, de l'huile de vaseline contenant 2 % de produits synthétisés. Les conditions de température dans lesquelles il 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.

3. l'influence des additifs sur les propriétés des huiles et, en particulier, la variation de la viscosité en fonction de la température.

ETUDE DE LA VARIATION DE LA VISCOSITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

L'indice de viscosité est un critère pratique pour les huiles destinées à la lubrification et il est déterminé à des températures de 50 °C et 100°C. L'huile testée est la vaseline contenant 2% de produits synthétisés. Comme additifs de viscosité,

on utilise généralement des polymères à base de propylène et d'isobutylène 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) [104].

L'essai a permis de 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 le tableau N° VI.1

Tableau VI.1 Test de Viscosité

N°	Formule	Viscosité cinématique mm ² /s		Indice de viscosité
		50 °C	100°C	
01	Huile de base	29.2	6.6	103
02	$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	32.8	7.2	110
03	$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \end{array}$	34.58	7.59	110
04	$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}-\text{CONH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHOCCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	33.5	7.3	105

D'après ces résultats, on remarque que la viscosité est approximativement la même et que l'indice de viscosité est légèrement supérieur à celui de l'huile de base. Cela peut être expliqué par le phénomène de gonflement des macromolécules de l'oligomère sous l'effet de la température, c'est à dire qu'il y a pénétration des molécules de l'huiles dans l'oligomère ce qui freine sa fluidité et diminue le phénomène de dilatation de l'huile.

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 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 D130. 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 plaque étalon représentent la reproduction lithographique sur l'alumine et sont reportées dans le tableau N° VI.2.

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

Degrés de corrosion	Caractéristique de la lésion corrosive	Couleurs 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 à rouge foncé
2 ^e	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 sont représentés dans le tableau N° VI.3

Tableau VI.3 Test de corrosion.

N°	Echantillon	Corrosion ASTM D-130 120°C, 3 h
01	Huile de base	3b
02	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	1b
03	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	1b
04	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	1b

D'après le tableau, on remarque que les produits synthétisés améliorent les propriétés anti-corrosives et peuvent être recommandés comme additifs pour les huiles moteurs. L'évaluation de la propriété anti-corrosive pour les huiles lubrifiantes doit être aussi caractérisée par le temps pendant lequel la stabilité du film formé par l'additif est maintenue.

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 (Pa)

Charge de soudure (Ps)

Diamètre de l'empreinte.

L'indice et la charge de grippage, la charge de soudure caractérisent 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 (P_c).

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 anti-usure:

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 anti-usures 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 VI.4

Tableau VI.4 – Test de lubrification.

N°	Echantillon	Indice de groupage	Charge de soudure [N]	Charge de groupage [N]	Diametre de l'empreinte [mm]
	Huile de base	26	1120	560	0.76
	$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}-\text{CO} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	26	1410	560	0.73
	$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	26	1500	560	0.65
	$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	26	1410	560	0.74

Ces résultats montrent que les produits synthétisés améliorent les propriétés de lubrification. Ils améliorent également les propriétés anti usure. La charge de soudure de tous les échantillons est supérieure à celle de l'huile de base. On constate que les imides et les amides possèdent à peu près les mêmes propriétés, à part le diamètre de l'empreinte. Cette légère variation est due principalement au groupement d'acide carboxylique libre pouvant accentuer le phénomène de corrosion. Par contre, pour les autres caractéristiques, les valeurs sont les mêmes. Cela peut être expliqué par le fait qu'à haute température, au moment du contact entre les métaux en mouvement, il y a transformation de l'amide en imides par imidation.

STABILITE THERMIQUE A L'OXYDATION

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

- des additifs anti oxydants
- 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 certifiés sous le N° 23/1-268. à l'aide de l'appareil DK-2 NAMI à 140°C, pendant vingt 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/cm²), 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 le tableau VI.5

**Tableau VI.5 Test de stabilité thermique à l'oxydation
par la méthode à la lame de cuivre.**

Echantillon	Résidu [%]	Corrosion à la lame de Cu [g/cm ²]	Indice d'acidité [mg.KOH/g]		Augmentation de la viscosité	
			Avant	Après	50 °C	100° C
Huile de base	0.1	3	-	1.5	5 à 10	-
$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	0.03	0.85	1.78	2.05	7.8	6.9
$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	0.04	0.9	2.05	2.54	7.6	6.5
$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	0.035	0.75	1.8	2.0	7	6.8

D'après les résultats, on peut dire que les produits synthétisés possèdent de bonnes propriétés antioxydantes et augmentent la stabilité thermique à l'oxydation de l'huile. On remarque que le phénomène de corrosion à la lame de cuivre est très faible par rapport à celui de l'huile de base. Pour cette dernière, l'huile de base est de 30 g/cm² et les échantillons contenant des produits synthétisés ne dépassent pas 1 g/cm².

Le résidu, obtenu après oxydation de l'huile contenant les produits synthétisés, est négligeable par rapport à celui de l'huile de base. Pour l'huile de base, il est de 0.1 %, tandis que pour l'huile de base contenant les produits synthétisés, il varie de 0.03 à 0.04 %.

L'indice d'acide des échantillons, avant et après l'oxydation, ne varie pas considérablement. L'augmentation de la viscosité varie légèrement.

Sur la base de ces données, on peut dire qu'au cours du test, l'huile contenant des produits synthétisés, n'a pas subi pratiquement aucune transformation vis à vis des réactions d'oxydation et de condensation.

Les légères variations de ces données peuvent être expliquées par les structures des produits synthétisés, et aussi par le nombre d'atomes de carbone et d'azote contenus des réactifs d'estérification et d'amidation.

En déduction, tous les produits synthétisés soumis au test possèdent de bonnes propriétés antioxydantes et augmentent la stabilité thermique à l'oxydation des huiles lubrifiantes.

DISPERSION ET DETERGENCE

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.

Ce test a été déterminé par la méthode PAPOK suivant la norme GOST 10734-64, les résultats obtenus sont représentés dans le tableau VI.6

Tableau VI.6 - Test de dispersion et de détergence.

N°	Formule	Potentiel de détergence [%]
	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CO} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CO} \quad \text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \end{array}$	90
	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONHC(S)NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	75
	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CONHC(S)NHOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	75
	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	80
	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array}$	90

D'après ces résultats, on peut dire que tous les produits synthétisés possèdent une bonne propriété de détergence.

En comparant les produits synthétisés avec le succinimide commercial, on remarque que sa détergence est maximale. Cependant, il présente certains inconvénients par rapport aux amido-esters portant sur la stabilité thermique à l'oxydation. Donc, on peut proposer une substitution du succinimide par les amido - esters.

En résumé, sur la base des données obtenues lors de ces essais, on peut

conclure que tous les produits synthétisés et, en particulier, les amido-esters possèdent une haute stabilité thermique et améliorent, en même temps, plusieurs propriétés : antioxydation, dispersion, détergence, anti-corrosion, anti-usure et indice de viscosité. Ces produits sont obtenus à partir d'un oligomère issu du craquage sous vide d'un effluent de déchet de polyéthylène de l'unité de CMP/K de SKIKDA. Les amido-esters peuvent être proposés comme additifs polyfonctionnels pour les huiles moteurs, ce qui implique une réduction remarquable de la teneur des additifs dans la formulation de l'huile lubrifiante et entraîne, en même temps, une augmentation de la durée de vie de l'huile moteur.

CONCLUSION

1. Il a été procédé à la synthèse de succinimides, d'amides et d'amido-esters 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 880 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.

3. Les amido-esters ont été obtenus en trois stades:

- a) par alkénylation de l'oligomère et de l'anhydride alkénylmaléïque.
- b) par estérification de l'anhydride alkénylmaléïque et des polyalcools.
- c) par amidation de l'acide carboxylique du mono-esters.

Il a été déduit que le rendement de la première réaction ne dépend pas de la masse moléculaire moyenne de l'oligomère dans l'intervalle de 800 - 1300, alors que le degré de ramification influe sur le déroulement de la réaction.

La deuxième étape consiste en une estérification thermique pour favoriser la formation des monoesters.

4. Tous les produits synthétisés sont caractérisés par une haute stabilité thermique supérieure à celles de l'oligomère et de l'anhydride alkénylmaléïque. Cette stabilité dépend de la structure des molécules et du nombre d'atomes d'oxygène fixés sur la molécule. Les composés oxygénés sont moins stables à l'oxydation que la matière première dont ils en sont synthétisés.

5. La synthèse des amides est plus aisée que celle des imides (faible dépense énergétique). Ces produits peuvent être proposés comme additifs dispersants pour les huiles lubrifiantes travaillant à basse et haute température. Il faut relever qu'à haute température, il y a transformation des amides en imides.

6. les amido-esters peut être utilisés comme additifs polyfonctionnels pour les huiles moteurs travaillant à haute sévérité.

BIBLIOGRAPHIE

1. C.E KREINA , P.I CANINA “ Additifs pour huiles” Edit. Chimie 1968.
2. V.I. VOLKOVA, A.A. FOUFAEV “ Synthèse des dialkylphényl thioposphates”. Additifs, pour huiles 1966 p 121-128.
3. R.E. KAREL, J.V. PETERSON, “ Advances in technology of motor oil détergents, 6th world phénol congress. Frankfurt (main), 1963, sec 6 ”puprint S.A, N°19, p7.
4. KLAMA A., EILTI K. “ Propriétés des résines à base d’anhydride alkénylmaleïque” Toshiba peïvou, 1961, 16, N12 , p 1467-1471.
5. POTEKHINA E.C., MOLDAVSKI V.L. “Utilisation des dérivés d’anhydride alkénylmaleïque en tant qu’epouxides” plastique 1966 N°3 p 54 - 57
6. Brevet USA. 2.693.996 Water – resistant leather / Ge(OH)/Von Fuchs/ C.A. 1955 V-49, p4318.
7. Brevet USA 2.692.204. Organomercury dicarboxylate microbicides /Nowak Nilton/ RG. Khimic 956.7417P.
8. Brevet USA 2.502.962. Cellulose compound plasticized with and alpha-alkenylsuccinimides. / MEARL A. , KIZER / C.A 1950 V44 p.7583.
9. Brevet USA 3.1366.725. Lubrificating greases / JOHN W Nelson / C.A 1964 V61 p.5438
10. Brevet USA 3.234.131 Viscous fluid lubrifiant / Norway Arnold J. / 1966 V64 p.11008.
11. SCHWARZ A., PERI Dj. “Tensioactifs et détergents” références étrangères 1960 p.555.
12. Brevet USA 2.491.066 Rust Inhibitors for mineral oils / SOKN I., WASSON Gordon W. DUNCAN/ CA. 1950, V44, p.3248.
13. Brevet USA 2297.039 Production of 3,4- addition products from mono olefinic hydrocarbons / Johannes A., Van Melson/ CA. 1943 V37 p.1862.
14. Brevet USA 2.133.734 Lubrificating oil preventing corrosion / Franz R.Moser/ CA. 1939 V33 p.852.
15. SMIRNOV OK., VAINER UB. Production d’acide alkenyl maleïque à base de produits pétrochimique. Pétrochimie 1967 p.51.
16. Brevet USA 3.154.560 N,N-azaolkylène bis- (alkénylsuccinimides)/ OSU ch. Carl / 1966.
17. V.I. ICOGGILIANS, A.P. PABAKOV, R. TTM. ‘Synthèse A. succinimide’ T12, 1970 p 21-23.
18. KOULIEV A.M., Chimie et technologie des additifs pour huiles moteurs, M. Chimie 1982, 360 p.

19. A. SCHILLING, " Motor oil and engine lubrication" Edit. scientific, publications, 1968.
20. J. RICHARD et F. ROUX " les lubrifiants" technique de l'ingénieur, mécanique et chaleur N° 13590, Bnovembre 1978.
21. L. F. CHO " Oxidative behavior of hydrocarbon lubrifiants P.D.D" 1982.
22. M. BORN, J. DENIS et G. PARC ' Structure chimique et efficacité des additifs pour lubrifiants' rapport IFP. Ref. 29166, mai 1981.
23. J. A. Mc GEEHON, E.S. YAMOGUCHI ' Influence des dithiophosphates de Zn et des détergents sur l'usure des moteur.'Socit. OROGIL. Seminaires sur les lubrifiants ARZEW 1982.
24. T. D. POPOVITCH, O.L. GLAVATI 'Synthèse des succinimides comme additifs.' J. Pétrrochimie 1976, 16, N°5, p 778-784.
25. G.A. ZEJNALOVA, A.K. KYAZIM-ZADE, E.H. NAGIEVA 'Additifs sans cendre à base de dithiophosphates pour les huiles lubrifiantes' XXTM 1993. N°4 p 15.
26. L.I. BEREZA, B.M. YARMOLUK 'Influence de la structure des additifs pour les lubrifiants à base de succinimides sur leurs propriétés dispersantes.' XXTM 92 N°6 p 27-29.
27. V.M. FRAZALIEV, A.I. AKHMEDOV, M.A. AGAEVA 'Amilioration de la qualité des huiles pour moteurs à l'aide d'additifs polymères' Azerbajdzanskoe neftnoe hozjstvo 91 N°1 p46.
28. N.S. KYAZIMOVA, V.S. SMOLENKOVA 'Additifs sans cendres pour huiles contenant du S.N. et P'XXTM 90 N°2 p 37-39.
29. KAREL R.E., PETERSON J.V., Advances in technology of motor oil detergents 6th World petrol congres. Frabfurt (Main), 1963, sec.6 (Preprint) SA N°19, p.7 ill RG. Khimie, 1964, 9, p.263.
30. KOULIEV A.M., Chimie et technologie des additifs pour huiles moteurs, M. Chimie 1982, 360 p.
31. JNOUE KIGOSMI, WAANABE HARUMICHI. Micelle formation of detergent dispersant additives in non aqueous solutions J. Jap Petrol. Ind. 1981, 24, N°2, p.92-100
32. NEPAGODEV AV., KOLOUPAEV VG. Evaluation suceptible d'une huile vers la formation des dépôts à basse température. Traitement du pétrole et pétrochimie 1991, N°4, p. 17-18.
33. KAREL R.E, PETERSON J.V, Advences in technology of motor oil detergents 6th World petrole congres. Franfurt. Main 1963 sec 6 (preprint) S.A., N°19, P 7 ill.
34. KOULIEV A.M., Chimie et technologie des additifs pour les huiles moteurs M. Chimie, 1982, P 360.
35. KUIPPER P.J.C, Water transport accross root, cell membrane ; effect of alkenylsuccinic acides. Sciences 1964, N° 3607, V 143. P. 690-691.

36. KUIPPER P.J.C, Temperature dependance of photo syntheses of bean, plants as affected by decenylsuccinic acid. *Plant physiol*, 1965, 40 (5) P.915-918.
37. ALDER K., PASCHER F., HANN FREID Vogt. Diene synthesis XV the addition of maleïc anhydrid to indene *Ber.* ; 1942, 75B, p. 1501 – 1504.
38. ALDER K., SOLL Ha., SOLL He., Indirect substuting addition. *Lieb. Ann.* 1949, 565 p.73 – 99.
39. ARNOLD R.T., LEE W.W., The low temperature halogenation of iso butylenes. *J. Chim. Soc.* 1953, 75 p. 5396 – 5450.
40. SUBLEH B.J., BOWMAN N.S., Reachon of propylene $-1-e^{14}$ with maleïc anhydrid. *J. Org. Chim.*, 1961, 26, N°7, p. 2594 – 2596.
41. FARMER E.H., Certain fubdamental concepts relating to non polar mechanisms in olefine systems. *J. Soc. Chim. Ind. (London)*. 1947, 66, p.86-93.
42. ALDER K., Pasher F., Diene synthesis XV the addition of maleic anhydrid to indene *ber.* 1942, 75B, P 1501-1504.
43. ALDER K., SOLL He., Substituting additions. IV the addition of maleïc anhydrid to single unsaturated hydrocarbons. *Lieb. Ann.*, 1947, 565 p.57-72.
44. Brevet USA 2.510.902. Copolymers of maleïc anhydrid and 10-hendecenoïc acid / Sireans T. PUTMAN / CA. 1950, 44, p.8699.
45. AGAMI C., ANDRAC TAUSSING M., JUSTIN C., PREVOST C., Reactivité comparée des méthyl-2-penteine -3 cis et trans dans leur condensation avec l'anhydride maleïque *C.R. Acol. Sci.*, 1965, 261, N°9, p.3877 – 3839.
46. G.I. CHOR, Y.S. ZACLAVSKI, Mécanisme d'action d'additif de détergence pour les huiles moteurs. *Additifs pour les huiles*. Edit. Chimie 1966 – MOSCOU.
47. VIPPER A.B., KREIN C.E., Etude de la solubilités des additifs des huiles. *Additifs pour huiles*. M. Chimie, 1978 p.184 – 187.
48. VIPPER AB., KREIN CE., L'effet synergique des additifs dans les systèmes colloïdaux. *Additifs pour huiles*. M. Chimie 1978, p. 187 – 189.
49. VIPPER AB., KREIN CE., CHER BB., CANINE I.P., Mécanisme d'action de la solubilité des différents additifs avec différents structure et son influence sur les propriétés des huiles lubrifiantes. *Pétrochimie*, 1988, T. VIII N°4, p. 797 – 806.
50. FORBES E.S., WOOD J.M., The effect of metal containing detergents on low meduim dispersany test. *Journal of the institute of petroleum*, 1969, V55, N°544, p. 237 – 244.

51. PAPOK K.K., Mécanisme d'action des additifs de détergence et anti-oxydant, additifs pour les huiles et carburants. M. GOSTOPKHIZYAT, 1981, p. 185 – 189.
52. LYKLEMA J., Principales of the stability of lyphobie colloïdal dispersions in non aqueous media laboratory for physical and colloïd chemistry, agricultural university, DC Dreijen G. WAGENINGEN, The Netherlands advances Col-interface Sci., 1978, N°2, p. 65 – 114.
53. VIPPER A.B., KREIN S.E., BAOUMAN V.N., TARASSOV V.A., Mécanisme d'action des additifs de détergence des huiles moteurs. Pétrochimie 1992, XII, N°3, p. 419 – 423.
54. VIPPER A.B., BAOUMAN V.N., MALICHEVA T.G., 'Etude de la tension superficielle des additifs à base de succinimides' Chimie et technologie des huiles et carburants, 1981, N°2, p45 - 47.
55. G.I. CHOR, ZASLAVSKI Y.S., 'Mécanisme d'action des dispersons' Chimie et technologie des huiles et carburants, 1965, N°4, p55.
56. L.F. CHO 'Oxidative behavior of hydrocarbon lubricants' Ph.D. 1982.
57. VIPPER A.A., BAOUMAN V.N., MALICHEVA T.G., Etude de la tension superficielle des additifs à base de succinimides. Chimie et technologie des huiles et carburants. 1981, N°2, p. 45 – 47.
58. M. BORN, J. DENIS 'Structure chimique et efficacité des additifs pour lubrifiants' Rapport IFP Ref. 29166 mai 1981.
59. J. MAGEMAN, 'Etude cinétique de l'autoxydation du diphénylméthane' thèse université catholique de louvain 1974.
60. A.F. AXENOV, K.S. CHERNOVA 'Influence de la composition de l'huile sur la propriétés antiusure' XTTM N°2 p 41-44 1972.
61. J.A. Mc GREHAM, E.S. YAMAGUCHI 'Influence des dithiophosphates de Zn et des détergents sur l'usure des moteurs.' Firme OROGIL 1992.
62. N.N. PIASANZEV, B.C. DEMCHENKO 'L'évolution de l'additifs anti corrosion pour les huiles moteurs' XTTM N°6 p 46-51 1968.
63. C.I.GAFT, L.F. EFIMOVA, Nouveaux additifs antioxydant, Chimie et technologie des huiles et carburants, 1970, N°8, P. 19-21
64. ROGATCHEVSKAIA T.A., VIPPER A.B., MALECHIVA T.G., Etude des propriétés des succinimides. Chimie et technologie des huiles et carburants, 1985, N°9, p. 47 – 50.
65. Brevet USA 3.309.316. low corrosivity nitrogen and sulfur containing detergent for lubricant oil formulations / HERBERTA MAC NINCH. Portage, ROBERT E., KARLL/.
66. GALSTERNE G.D., Analyse bromométrique. Travaux des sciences académiques. URSS. M. AN CCCP, 1964, p.141.

82. GAROUN, A.E., KOTCHEVA Z.V., BOKALO G.A., Détermination des groupements insaturés de l'oligomère d'isobutylène. Congrès traitement du pétrole et pétrochimie, Kiev, 1976, 14, P. 25-28.
83. PLIEV T.N., GLAVATI O.L., POPOVITCH T.D., Etude de la structure des succinimides à haute masse moléculaire avec la méthode infrarouge, structures à haute masse moléculaire, 1970, N° 12, P. 32-46.
84. PIBAK B.M., Analyse du pétrole et des produits pétrochimiques. M. Moscou, 1966, P. 549.
85. PIBAK B.M., POZNIAK T.I., GERBITCH V.I., Les méthodes de détermination des caoutchoucs. Caoutchoucs et résines. 1972, N° 8, P. 51-52.
86. Brevet 2.380.699 salts of monoesters of mono alkenylsuccinic acid / LUCAS P. KYRIDES/ C.A, 1946, 40.230
87. TCHERNIKH S.P. Nouveaux procédés de synthèse organique. Chimie MOSCOU 1989.
88. M.A MAMIDIAROV, Chimie des huiles synthétiques. Chimie LININGRAD. 1989, P. 39.
89. I.R. CHTERNINE 'Production de la matière première pour la synthèse pétrochimique' Chimie MOSCOU 1983 .p-121.
90. M.A MAMIDIAROV, Chimie des huiles synthétiques. Chimie LININGRAD. 1989, P. 39.
91. Brevet USA 3851011. Obtention d'huile par décomposition thermique des copolymère éthylène propylène.
92. Brevet Anglais 14.61.131 Obtention des huiles par crackage thermiques des poly- α - olifines.
93. Brevet USA 3312620.
94. Brevet JAPON 49-15185.
95. TILITCHEVA M.D., Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures 1953 Gostomtechizdat. P.436.
96. GLAVALI O.L., POPOVITCH T.D. Amélioration de la qualité du uccinimide comme additif. Chimie et technologie des huiles et carburants. 1991 N°2, p.22-24.
97. Brevet USA 3.879.308 Lubrifiants and fluides containing ester containing compositions / MILLER CLARK Ober.
98. NAKANISSI K., Spectre infra-rouge et les structures des produits organiques, M. Mir, 1965.
99. KAPLAN S.Z, RABZEVENTCHOUK I.F, Additifs de viscosité et d'épaississement des huiles, 1982, p.136.
100. ZASKALKO P.P., TEREKHOV A.S., 'Influence de la température sur la lubrification des réducteurs' Chimie et technologie des huiles et carburants, 1987, N°4, p 48 – 50.

101. VAMOS E. ADONYL Z., KOROSOIG. Bobomlasa es esribgogia, Tola y donsagai Kozorg. Magron Ket Lapja 176, N°5, 233-237 (Etudes des propriétés des additifs pour les huiles moteur).
102. Brevet Anglais KL S5F (C10M 3/20) 159.11.80. Les huiles synthétiques à base de mélanges d'esters.
103. A.A TAGEZ 'Physico-chimie des polymères' Edit. M. Chimie p-378, 1978.
104. PANTCHENKOV G.M, DEMIANOVSKI 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.

استخلاص اميدات الستر المنظف اساسا من اندريد الكيل الماليك المستخدم كمظيف لزيوت المحركات

ملخص

لوحظ في العوام اللخيرة تطبيق واسع للمنظف الناشر بدون رماد باستعمال مجموعة الكيلية منيية اساسا على مختلف متعددات محدودة (oligomées) عالميا البحث ميني اساسا على استخلاص و استغلال المنظفات التي تحتوي على ذرات الازوت لتحسين مميزات الانتشار و التنظيف لزيوت المحركات على مخبر الاستخلاص البتروكيميائي لجامعة بومرداس , كلية المحروقات و الكيمياء, سلسلة من المنتجات الحاوية على ذرات الازوت استخلصت و استعملت كمنظف متعدد الاستعمالات للزيوت ,

لتحسين مميزات الانتشار, التنظيف, مقاومة ضد الأكسدة وكذلك مقاومة ضد التكسير و ضد التآكل كذلك مقاومة فعالة للحرارة ,

المادة الأولية المستعملة متعددة محدودة (oligomère) الناتجة عن التكسير الحراري لبقايا متعدد الأيلين المستخلص من مركب البتر وكيمياء لولاية سكيكدة , و قد تم تعريف مجمل النواتج بمختلف طرق التحليل مثل مؤشر الحموضة , مؤشر الأسرة, سنية الأزوت للتطيف تحت الحمراء و الخ ...

و من جهة أخرى خضعوا لتجارب كمظيف لزيوت المحركات تحصلنا على نتائج حسنة كمظيف متعددة الاستعمالات لزيوت المحركات .