

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA
BOUMERDES



FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

Département : Génie des procédés chimiques et
Pharmaceutiques

MEMOIRE DE MAGISTER
Spécialité : Pétrochimie

Thème :

**Synthèse d'organométalliques utilisés comme
additifs polyfonctionnels pour les huiles
lubrifiantes**

Présenté par : Mme DJELID Malya

Soutenu publiquement le : 11 Avril 2007

Devant le jury composé de :

M. HAMMOUDI- K	Professeur UMBB	Président
M. HAMADA- B	Professeur UMBB	Examineur
M. BELLOUL- M	M. C. USTM(Mostaganem)	Examineur
M. MIMOUN- H	M. C. UMBB	Examineur
M. GHERBI- A	M. C. UMBB	Examineur
M. KADDOUR- O	M. C. UMBB	Rapporteur

BOUMERDES 2006

Remerciements

Le présent travail qui constitue ce mémoire a été effectué dans le laboratoire de recherche en synthèse pétrochimique, à la faculté des hydrocarbures et de la chimie de l'université M'hamed Bougara de Boumerdes.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur le Professeur K.HAMOUDI, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance du mémoire de magistère et par la même occasion je le remercie pour les connaissances qu'il a su nous transmettre lors de ses cours sur les produits oxygénés.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur B. HAMADA, pour avoir accepté de m'honorer par sa présence au jury ainsi que pour les cours qu'il nous a dispensés et surtout pour les conseils techniques ,avec modestie, qu'il m'a prodigués lors de la partie expérimentale.

Je remercie vivement Monsieur M. BELLOUL, Maître de conférences à l'université de Mostaganem pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse mes vifs remerciements aussi à Monsieur H. MIMOUN, Maître de conférences à la faculté des hydrocarbures et de la chimie d'avoir accepté de participer au jury ainsi que pour son aide lors de la partie expérimentale.

Que Monsieur A .GHERBI, Maître de conférences à la faculté des hydrocarbures et de la chimie, trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour sa grande disponibilité et son amicale sympathie.

Ma profonde gratitude s'adresse à Monsieur O .KADDOUR , Maître de conférences à la faculté des hydrocarbures et de la chimie pour m'avoir proposée ce sujet, qui est d'actualité, et surtout pour l'avoir dirigé, pour la grande confiance qu'il m'a témoignée durant cette période ainsi que pour sa gentillesse et sa disponibilité malgré son manque de temps vu sa tâche administrative(chef de département de chimie), je tiens aussi à le remercier pour son immense réservoir de connaissances sur les huiles dont il m'a laissé disposer.

J'éprouve une reconnaissance toute particulière envers ma très chère amie Madame S. BEGAG, chef de " U.E.R " (chimie) à l'EMP de Bordj Elbahri, pour sa constante disponibilité, ses encouragements et ses conseils avisés durant tout ce temps.

Je ne saurais oublier la précieuse aide matérielle et la disponibilité que j'ai trouvées auprès de Monsieur ABADLIA, qui m'a permis de faire certaines expériences au sein de son laboratoire à la faculté des sciences et de l'ingénieur (UMBB), Madame F. BENABED et Monsieur H.KHADRAOUI de la même faculté , Messieurs AISSAOUI et AMRANI de la faculté des hydrocarbures et de la chimie, Madame TIBAOUI, du CRD .Que Monsieur M.BENMANSOUR , de la faculté de l'ingénieur trouve ici mon entière reconnaissance pour son aide matérielle.

Enfin, à toutes les personnes qui m'ont aidée, soutenue et remontée le moral, merci ...

INTRODUCTION

L'emploi d'additifs débute lorsque l'on constate l'impossibilité d'améliorer par des procédés de raffinage, même complexes, les propriétés des produits dérivés du pétrole.

Ainsi malgré les progrès continuels de raffinage du pétrole et de la pétrochimie, les huiles de base minérales ou synthétiques pures ne possèdent pratiquement jamais toutes les propriétés requises pour leurs principales applications automobiles, industrielles, marines ou aéronautiques. Aussi, est il nécessaire d'incorporer aux lubrifiants finis (huiles et graisses) des additifs dont la teneur peut varier de moins de 1% pour certaines huiles industrielles à plus de 15%, pour les dernières huiles utilisées dans certains moteurs Diesel de véhicules industriels très sollicités ou pour certains lubrifiants de travail des métaux.

Pendant de nombreuses années les besoins de graissage ont été satisfaits par les huiles minérales pures, surtout après la véritable « révolution » que constituèrent les techniques de raffinage par solvants ; on mélangeait des bases fluides et visqueuses en proportions variables pour obtenir des gammes de lubrifiants.

Le manque d'onctuosité des hydrocarbures fut bien vite corrigé par addition d'huiles d'origine végétale ou animale. Ces dernières contiennent en effet des acides gras (acides oléique, stéarique, margarine, palmique...) dont les molécules polaires sont capables de se fixer très fortement sur les surfaces métalliques par adsorption chimique, grâce à leur radical (COOH). Les surfaces sont ainsi recouvertes d'une sorte de « velours ». Dans certains cas il y a même attaque avec formation de savons insolubles accrochés solidement à la surface.

Ce « compoundage » ne visait qu'à améliorer une propriété particulière ; l'onctuosité, par des produits que l'on peut considérer comme les premiers additifs. Aujourd'hui, l'industrie chimique produit toute une série de composés complexes dont l'apparition dans les huiles a constitué une seconde révolution.

De nombreuses études ont permis d'évaluer l'influence de la composition chimique des huiles et des additifs sur l'usure par fatigue superficielle. On sait que les huiles à tendance paraffinique ont vis à vis de cette forme de dégradation un bien meilleur comportement que les autres, en particuliers les huiles synthétiques.

La formulation d'un lubrifiant contenant de nombreux additifs est une opération généralement longue, qui peut prendre deux à trois ans d'étude, qui requiert une grande expérience et un savoir faire pluridisciplinaire et qui est souvent fort coûteuse car reposant sur de nombreux essais en laboratoire, sur bancs d'essai ou en service et il faut en réaliser un grand nombre pour qualifier une formule d'huile moteur.

La présence d'additifs a des conséquences difficiles à prévoir. La durée de vie des pièces frottantes dépend beaucoup de la viscosité des huiles utilisées mais on peut indiquer par exemple que la présence de dithiophosphate de zinc tend à atténuer les différences. Ce produit augmente la durée de vie dans les films minces et tend à diminuer pour les films épais.

Les additifs sont destinés soit à renforcer certaines propriétés intrinsèques des huiles de base comme le point d'écoulement, l'indice de viscosité, la résistance à l'oxydation, les propriétés antiusure et antifriction ou le pouvoir de protection antirouille, soit à leur apporter des propriétés qu'elles ne possèdent pas (ou peu) naturellement comme la détergence, le pouvoir de protection contre la corrosion des métaux, ou les propriétés extrême- pression (EP).

Il existe des molécules d'additifs ne possédant qu'une seule fonction tandis que d'autres, à structures souvent plus complexes, sont multifonctionnels. C'est ainsi le cas des dialkyldithiophosphates de zinc, à la fois antioxydants, antiusure, anticorrosifs et légèrement dispersants. C'est aussi le cas des additifs détergents de type alkylphénate-sulfure de calcium ou de magnésium dont la structure phénolique et la présence de soufre leur confèrent des propriétés antioxydantes intéressantes, de plus, le soufre leur procure une efficacité antiusure non négligeable et si, par ailleurs, ils sont rendus alcalins par dispersion colloïdale de carbonate de calcium ou de magnésium, ils sont aussi dotés d'un caractère antiacide. On utilise aussi la possibilité de greffer sur une molécule ayant une action spécifique, par exemple un polymère améliorant l'indice de viscosité, un motif chimique destiné à lui conférer une autre propriété comme un pouvoir dispersif dû au greffage d'un motif polaire azoté, par exemple : les succinimides.

Plusieurs additifs ont été synthétisés au niveau du laboratoire de synthèse pétrochimique . [10][54]

Dans ce contexte il nous a été proposé de synthétiser des additifs de haute performance pour les huiles lubrifiantes à partir d'un oligomère obtenu par craquage du déchet de polyéthylène du complexe pétrochimique de Skikda, donc qui de prime à bord la matière première pour la synthèse de ces additifs est très bon marché ,vue que le coût de l'additif qui est important.

Le contenu de ce mémoire peut être décomposé en quatre étapes :

- ✚ La première étape consiste en une étude bibliographique sur les additifs utilisés pour les huiles lubrifiantes.
- ✚ La deuxième étape portera sur les méthodes d'analyses utilisées
- ✚ La troisième étape présentera la synthèse de plusieurs additifs organométalliques polyfonctionnels. et les résultats obtenus par les essais d'exploitation des produits synthétisés.
- ✚ La quatrième étape sera consacrée aux discussions des résultats de tests ainsi qu'à la conclusion.

CONCLUSION

Les produits organométalliques synthétisés au niveau du laboratoire sont destinés à la formulation des huiles moteur. Comme matière première, nous avons utilisé un résidu de polyéthylène provenant du complexe pétrochimique de Skikda.

Nous avons fait subir à celui-ci un craquage sous vide afin d'obtenir un oligomère dans le but d'augmenter la solubilité et améliorer l'indice de viscosité, ensuite par greffage d'un métal nous obtenons des additifs organométalliques.

Ces derniers ont été synthétisés en plusieurs étapes telles que :

- ✚ L'alkénylation
- ✚ L'estérification ou l'amidation
- ✚ Neutralisation

Tous ces produits ont été identifiés par la composition élémentaire et par des spectres Infrarouges

Sur la base des résultats et des essais d'exploitation, nous pouvons déduire que tous les produits synthétisés possèdent une haute stabilité thermique, ce qui nous permet de les utiliser dans la formulation des huiles lubrifiantes travaillant à haute sévérité, et en parallèle ils améliorent les propriétés telles que : l'indice de viscosité (VI), la stabilité thermique à l'oxydation, l'antiusure, l'anticorrosion, la dispersion et la détergence.

Tenant compte de la structure des produits synthétisés on a observé que l'indice de viscosité est amélioré par la présence du groupement « alkényle » ayant une masse molaire de 900 et ayant une structure spirale qui peut emprisonner les molécules de l'huile, dans ce cas le gradient de viscosité est très faible à cause du phénomène de dilatation.

Pour ce qui est des tests de corrosion, on peut conclure que tous les sels synthétisés que ce soit à partir des esters ou des amides améliorent la propriété anticorrosive et en particulier les sels des biesters et biamides.

Concernant la stabilité thermique à l'oxydation, on peut dire aussi que les biesters ou les biamides sont généralement plus stables car les composés oxygénés sont facilement oxydables par rapport aux produits de base, autrement dit les sels à base d'amide sont plus performants que ceux à base d'ester.

Concernant la dispersion et la détergence, tous les produits synthétisés possèdent une bonne détergence et une bonne dispersion à part celle du cuivre ; cette remarque peut être expliquée par le fait que les sels de cuivre s'hydrolysent beaucoup plus facilement que les sels des autres métaux.

En conclusion nous pouvons dire que tous les produits synthétisés possèdent une bonne stabilité thermique et ne subissent aucune transformation chimique, en particulier l'hydrolyse, donc ils peuvent être utilisés comme additifs polyfonctionnels pour les huiles lubrifiantes, ce qui nous permet de réduire la quantité d'additifs dans la formulation des huiles tout en gardant les performances des lubrifiants qui utilisent un paquet d'additifs.

LES LUBRIFIANTS

I-1. Généralités sur les lubrifiants

Depuis le développement de la traction automobile motoristes et spécialistes de la lubrification ne cessent d'innover pour améliorer le rendement des moteurs qui suppose une augmentation de la puissance avec une réduction de la consommation

I-1-1. Fonctions des lubrifiants

Elles sont multiples :

- ✚ Diminuer les frottements et les résistances passives dans les machines, améliorer leur rendement et économiser l'énergie
- ✚ Protéger les organes lubrifiés contre les diverses formes de corrosion et d'usure, donc contribuer à leur longévité.
- ✚ Evacuer la chaleur produite dans les moteurs ou lors de l'usinage, favoriser l'équilibre thermique des machines.
- ✚ Améliorer l'étanchéité vis-à-vis des gaz, des liquides ou des poussières.
- ✚ Eliminer les impuretés et les débris d'usure.
- ✚ Transmettre de l'énergie ou de la chaleur.
- ✚ Assurer l'isolation électrique.
- ✚ Améliorer l'état de surface des pièces usinées.
- ✚ Absorber les chocs, réduire les bruits.

I-1-2. Choix d'un lubrifiant

C'est une question très complexe et l'on peut dire qu'à chaque sorte de contact mécanique correspond une composition de lubrifiant optimale (ou moins mauvaise que les autres...) et une façon de la mettre en œuvre ; à la limite, s'il existe dans une machine 50 sortes de contacts différents, il faudrait idéalement utiliser 50 lubrifiants différents, et l'on devine facilement l'étendue des problèmes pratiques que cela peut poser.

Il serait vain et prématuré de dresser une liste des paramètres qui doivent être pris en considération, car il en existe des centaines.

On ne lubrifie pas dans les mêmes conditions les organes d'une machine produite en grande série, comme une automobile ,et les roulements spéciaux d'une installation industrielle très spécifique, par exemple ceux des rouleaux sécheurs d'une grosse machine pour la fabrication du papier

Le nombre des lubrifiants dans une automobile est beaucoup plus élevé qu'il n'y paraît généralement .L'huile destinée au moteur doit être changée périodiquement ,car en dépit de tous les progrès de la chimie ,on ne sait pas lui donner la même durée de vie que le moteur.Les huiles destinées à la boîte de vitesse et le cas échéant au pont arrière sont renouvelées beaucoup moins souvent et la tendance actuelle est de lubrifier ces deux éléments « à vie ».Les roulements des roues sont graissés à vie depuis quelques dizaines d'années,de même que ceux des multiples

moteurs utilisés pour les essuie-glaces, les ventilateurs, les lève-vitres etc...., et généralement ils le sont avec des graisses différentes. D'autres produits lubrifiants très spécialisés peuvent être rencontrés dans les compresseurs des systèmes de climatisation. En dressant l'inventaire, on arriverait facilement à plusieurs dizaines de produits.

Certains constructeurs automobiles ont été plus loin, sur quelques modèles de leur gamme, ils ont créé des ensembles moteur-boîte-pont lubrifiés avec une seule huile. Celle-ci devenait alors, en quelque sorte, le fil directeur du projet. On peut remarquer que cette solution n'a pas été généralisée, vraisemblablement parce qu'elle posait en fin de compte plus de problèmes qu'elle n'en résolvait.

Dans ce domaine comme en beaucoup d'autres, le choix correct d'un lubrifiant suppose que l'on ait convenablement analysé le problème à résoudre et que l'on connaisse les propriétés des produits disponibles et leurs modes d'action.[7]

I -1-3. Notions de tribologie

L'ensemble des connaissances permettant de mieux appréhender le rôle du lubrifiant fait l'objet d'une science désignée « tribologie ».

D'une manière générale, elle concerne :

- ✚ Le frottement sec et lubrifié.
- ✚ La lubrification et les régimes de lubrification.
- ✚ La mécanique des contacts.
- ✚ La physico-chimie des surfaces et des interfaces.
- ✚ L'usure des surfaces.

C'est un domaine pluridisciplinaire, de développement relativement récent, qui a pour but d'économiser l'énergie en réduisant les pertes par frottement et d'accroître la longévité et la fiabilité des mécanismes.

I -1-3-1. Frottement

Le coefficient de frottement varie dans de grandes proportions selon le régime de lubrification, la nature et la géométrie des matériaux en contact, le type de lubrifiant, ainsi que les conditions de fonctionnement du système (pression, vitesse, température, environnement, etc.)

I -1-3-2. Régimes de lubrification

- **Régime de frottement sec**

Ce régime n'est usité que lorsqu'on recherche l'adhérence : freinage, embrayage, contact pneumatique-sol, etc. , ou dans la lubrification de petits mécanismes (sécurité, ceinture de sécurité) pour lesquels on utilise des vernis antifricion de glissement.

- **Régime de lubrification limite (ou onctueuse)**

Il concerne les surfaces se déplaçant à faible vitesse pour lesquelles un film d'huile visqueux continu ne peut se former en raison des trop fortes pressions de contact. Dans les véhicules, ce régime est prépondérant durant le démarrage ou l'arrêt des mécanismes et

au cours de certaines phases transitoires de fonctionnement comme, par exemple, les contacts segments-piston-cylindre aux points morts.

Tableau : I.1.- Valeurs des coefficients de frottement en fonction du régime de lubrification [7]

RÉGIME	COEFFICIENT de frottement (1)	USURE ADHÉSIVE par contact métal-métal
Hydrostatique	10^{-6} (2) à 10^{-3}	Nulle
Hydrodynamique	10^{-3} à 10^{-2}	Nulle
Elastohydrodynamique	0,01 à 0,05	Nulle à faible
Limite (onctueux)	0,05 à 0,2	Légère
Film de lubrifiants solides	0,03 à 0,3	Légère
Frottement sec métal sur métal	0,2 à 1,5	Légère à sévère

Nota : plusieurs de ces régimes peuvent coexister. Les valeurs ci-dessus sont des ordres de grandeur.
 (1) Le coefficient de frottement est défini comme étant le rapport entre la force qu'il faut fournir pour déplacer un corps reposant sur une surface et le poids de ce corps.
 (2) Cas des paliers à gaz.

▪ Régimes de lubrification fluide

Ces régimes existent lorsque les surfaces sont complètement séparées par un film continu de lubrifiant. Selon la géométrie des deux surfaces en regard et selon l'amplitude des pressions exercées, on est en présence de l'un des trois régimes de lubrification fluide:

le régime hydrostatique, pour lequel la séparation des surfaces est assurée par une très forte mise en pression extérieure du fluide gazeux ou liquide; ce régime n'existe pas dans l'automobile;

le régime hydrodynamique (HD), pour lequel la viscosité du lubrifiant constitue le paramètre essentiel jouant sur la formation d'un film d'huile épais (paliers lisses, contacts segments/piston/cylindre entre points morts...);

le régime élastohydrodynamique (EHD), qui fait intervenir la déformation élastique des surfaces et l'augmentation considérable de la viscosité du lubrifiant sous l'effet des très fortes pressions de contact pour former un film d'huile très résistant mais très mince (cames-poussoirs, cames-patins, engrenages, roulements, etc.).

▪ Régime de lubrification mixte

Souvent rencontré dans la pratique, il est intermédiaire entre le régime limite et les régimes de lubrification fluide: hydrodynamique ou élastohydrodynamique. Il existe chaque fois qu'un film visqueux mince s'établit entre les surfaces dont l'épaisseur est insuffisante pour séparer totalement les aspérités les plus proéminentes; un certain nombre de contacts directs métal-métal se produisent alors, ce qui entraîne une augmentation du frottement, des températures de contact et de l'usure adhésive.

I -2. Notions fondamentales

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

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

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

L'onctuosité est une variable que l'on ne sait pas encore chiffrer et qui qualifie le comportement global des trois matériaux en présence, le lubrifiant et les deux pièces, compte tenu des traitements de surface éventuels et de l'ambiance. Elle caractérise la plus ou moins grande solidité des manteaux protecteurs.

La viscosité est une propriété fondamentale pour deux raisons aussi essentielles que contradictoires : un bon rendement mécanique impose un lubrifiant très fluide mais la sécurité de fonctionnement liée à l'épaisseur des films superficiels le fait préférer très visqueux !

I -2-1. Classification des lubrifiants

Les principaux produits pour la lubrification sont des lubrifiants liquides, des graisses et certains lubrifiants solides.

I -2-1-1. Lubrifiants liquides

Les huiles de graissage modernes sont constituées d'un mélange de plusieurs huiles de base, et d'une quantité variable d'additifs (généralement dilués à 50 %, selon le type d'application et la sévérité du service). [8]

La fabrication d'une huile lubrifiante est assurée par le pétrolier ou l'industriel des lubrifiants qui mélange les huiles de base et les additifs en tenant compte des antagonismes ou des synergies des différents produits entre eux; l'incorporation a posteriori par l'utilisateur de tout produit supplémentaire doit donc être considérée avec la plus grande réserve.

La mise au point des formules d'huiles moteur modernes est longue et extrêmement coûteuse car elle repose sur de nombreux essais moteurs dont certains sont très chers. En effet, chaque produit doit répondre à un ensemble de spécifications émanant d'organismes internationaux (API, CCMC/ACEA) et satisfaire les cahiers des charges des grands constructeurs d'automobiles. [20]

Les huiles de base peuvent être d'origine naturelle ; végétale ou minérale extraite du pétrole (les plus utilisées), ou bien d'origine synthétique.

I -2-1-1-1. Huiles de base minérales

Les huiles minérales d'origine pétrolière sont extraites de coupes provenant de la distillation du pétrole brut; ces coupes, que l'on nomme « distillats », subissent des opérations de raffinage dont la complexité dépend à la fois de l'origine du brut utilisé et de la qualité recherchée pour les produits; elles couvrent actuellement l'essentiel des besoins les plus courants (plus de 90 % du marché).

A côté de la chaîne traditionnelle de raffinage des huiles (distillation atmosphérique, distillation sous vide, raffinage classique aux solvants), différents procédés de traitement à l'hydrogène sont apparus conduisant à des huiles plus performantes.

On trouve par ordre de qualité croissante:

- ✚ les huiles hydrosolubles;
- ✚ les huiles hydrocraquées;
- ✚ les huiles hydro-isomérisées.

Par ailleurs, les huiles lubrifiantes usagées, récupérées dans les stations-service ou en usine, peuvent être reraffinées pour être recyclées comme huiles de base.

I -2-1-1-2. Huiles de base de synthèse

Désignées aussi bases synthétiques, elles sont obtenues par synthèse chimique (addition d'un produit sur lui-même ou polymérisation, addition d'un produit sur un autre comme l'estérification, l'alkylation, etc.) de composants provenant de la pétrochimie, de la carbochimie, de la lipochimie (ou chimie des corps gras) et de la chimie minérale.

Les principaux produits sont les suivants:[2][5]

- **Les polyalphaoléfinés** :elles sont désignées par un chiffre qui indique leur viscosité à 100°C ex ; PAO 4, PAO 6, PAO 100.elles sont fabriquées selon un procédé complexe à partir de l'éthylène transformé en a décène, oligomérisé et hydrogéné.Ces produits,entièrement isoparafiniques,sont caractérisés par une absence totale de composés aromatiques et d'impuretés, par des indices de viscosité très élevés (de l'ordre de 120 pour les plus fluides ,170 pour les plus visqueux, la moyenne se situe vers 135 pour une PAO 6)et par une gamme de viscosités très large, pratiquement entre 1,7 et 100 mm²/ s à 100°C.Les PAO les plus visqueuses (PAO 40 et PAO 100)sont moins disponibles et plus chères , sont très résistantes à la thermo-oxydation et par conséquent , forment peu de dépôt en service.A viscosité égale, leur volatilité est très inférieure à celle des huiles minérales classiques .De caractère très apolaire ,elles possèdent un très faible pouvoir solvant ,ce qui leur confère un comportement au moussage ,aération et désémulsion,ainsi qu'une parfaite neutralité vis-à-vis des élastomères (pas de gonflement) et des peintures.en revanche ,ce faible pouvoir solvant constitue un handicap pour la solubilité des additifs, aussi doit -on y remédier par adjonction d'une certaine quantité d'ester (3 à 15%) qui permet à la PAO ainsi corrigée de retrouver la même action vis-à-vis des joints que les bases minérales classiques.
- **Les polyoléfinés internes** :Ces hydrocarbures de synthèse (PIO), très récemment mis sur le marché ,possèdent des propriétés voisines de celle des PAO ;faible viscosité à basse température (point d'écoulement de -42 à -57°C),faible volatilité (pertes par évaporation Noack de 5 à13% selon la viscosité), points d'éclair un peu supérieurs à ceux des PAO, très bonne stabilité thermique et résistance à l'oxydation (comparable aux PAO de même viscosité),propriétés antiusure naturelles supérieures à celles des PAO ,biodégradabilité supérieure aux PAO mais indices de viscosité un peu plus faibles (118 à 128,contre 123 à137 pour les PAO de même gamme de viscosité.Les PIO sont fabriquées à partir des paraffines issues du procédé de déparaffinage des gazoles qui sont transformées en n-oléfinés puis oligomérisées et hydrogénées.Elles devraient être un peu moins chères que les PAO car si le coût de fabrication est similaire, la matière première (n-paraffines) est moins onéreuse que l'a-décène.Les .Elles devraient être un peu moins chères que les PAO car si le coût de fabrication est viscosités actuellement disponibles pour ces produits sont 4,5 et 8mm² /s à100°C.

- **Les polybutènes et polyisobutènes** : Ces hydrocarbures synthétiques, mélanges de polybutènes et de polyisobutènes (PIB) en proportions variables, existent dans une très large plage de viscosité (plus de $4000 \text{ mm}^2/\text{s}$ à 100°C). Les utilisations de ces produits sont très variables. Parmi celles-ci, on peut citer : les additifs d'adhésivité pour huiles de chaînes et d'organes mécaniques rapides fonctionnant sans protection, les produits d'isolation et d'imprégnation de câbles électriques, les agents épaississants pour huiles industrielles visqueuses. En automobile, ils sont essentiellement utilisés pour la lubrification des moteurs à essence deux temps à cause de leur faible tendance à former des dépôts, car ils se dépolymérisent vers $280\text{-}300^\circ\text{C}$ en donnant des produits volatils. Leurs propriétés lubrifiantes sont assez comparables à celles des huiles minérales, mais leurs indices de viscosité sont bas.
- **Dialkylbenzènes (DAB)** : Désignés aussi par alkylats du benzène, ils sont fréquemment utilisés dans les compresseurs frigorifiques à cause de leurs très bonnes caractéristiques à basse température (point d'écoulement de -25°C à -50°C), de leur faible tendance à donner des résidus carbonés lorsqu'ils sont soumis à la thermo-oxydation, de leur très bas point de floculation avec les fluides frigorigènes. Par contre, ces produits ont une action solubilisante marquée vis-à-vis de certains élastomères et des peintures, des vernis et des plastiques à cause de leur caractère aromatique prononcé.
- **Alkylnaphtalènes** : De développement récent, ils sont obtenus par alkylation du naphtalène avec des alpha oléfines à longue chaînes ($\text{C}_8\text{-C}_{26}$). Les huiles ainsi obtenues ont des viscosités s'étalant de 6 à $18 \text{ mm}^2/\text{s}$ à 100°C , des indices de viscosités de -45 à -15°C . dotées d'un bon pouvoir lubrifiant, d'une stabilité thermique élevée et d'une faible volatilité, ces huiles sont utilisables comme fluides caloporteurs, huiles isolantes et les fluides hydrauliques, bases pour huiles moteurs et pour la préparation de certaines graisses.
- **Esters de diacides (diesters)** : Ils furent les premières huiles de synthèse utilisées pour lubrifier les turboréacteurs d'aviation. Aussi sont ils appelés quelques fois esters de type I. Ils résultent de la réaction d'un diacide organique avec un monoalcool. Les diacides sont issus de la lipochimie, c'est-à-dire dérivés de corps gras naturels, tandis que les monoalcools sont, en général, issus de la pétrochimie. Outre les applications aéronautiques, en régression pour ce type de produit, les diesters entrent dans la formulation de certaines huiles moteurs synthétiques et partiellement synthétiques et de lubrifiants industriels et de graisses. Les diesters classiques (sébacates, adipates, etc.) restent fluides à des températures comprises entre -40°C et -70°C . Leurs indices de viscosités sont élevés ($\text{VI}=120$ à plus de 200 avec 140 comme valeur moyenne). Ils sont peu volatils, possèdent un très bon pouvoir solvant et des propriétés lubrifiantes naturelles élevées. Mais il faut noter quelques inconvénients tels qu'une grande sensibilité à l'hydrolyse, des caractéristiques de moussage et de désémulsion médiocres, l'attaque de certains élastomères, plastiques et peintures, une limitation de l'efficacité des additifs à action de surface tels que les antiusures, à cause du trop fort pouvoir solvant de ce type d'huile de base qui, en séquestrant les additifs au sein du liquide, les gêne pour jouer leur rôle sur les surfaces métalliques.
- **Esters de néopolyols** : Ils ont supplanté en aéronautique les produits précédents, d'où leur désignation d'esters de type II, à cause de leur plus grande stabilité thermique. Ils sont préparés en estérifiant des polyols avec des monoacides. Les principaux polyols utilisés possèdent une structure néopentylique qui est très ramifiée et très compact. Ils ont ramifiée ($\text{VI}= 90$ à 180). En revanche, la structure néopentylique leur confère une plus

grande stabilité thermique et une meilleure résistance à l'oxydation. Leurs propriétés à basse température (viscosité, point d'écoulement) et leur pouvoir lubrifiant sont quelque peu inférieurs à ceux des diesters. Les diesters et les esters de polyols sont des produits relativement fluides, leur viscosité cinématique à 100°C étant, pour la majorité d'entre eux, comprise entre 2 et 8 mm²/s.

- **Esters polymères ou polyesters** : Plus visqueux (jusqu'à 65 mm²/s) [5] et moins volatils que les précédents, ils sont utilisés soit pour épaissir les esters fluides, soit pour renforcer le pouvoir lubrifiant d'huiles synthétiques ou semi synthétiques. Il existe plusieurs types de structure possibles puisqu'ils résultent de la combinaison de polyacides et de polyols avec blocage des chaînes terminales par des monoacides ou des monoalcools. Les esters complexes les plus fréquemment rencontrés sont des esters de néopolyols.
- **Polyglycols** : Ce terme s'applique à une famille de polymères linéaires fabriqués à partir d'oxyde d'éthylène ou de propylène. Les polyglycols dérivés de l'oxyde d'éthylène sont solubles dans l'eau mais insolubles dans les huiles minérales, tandis que ceux fabriqués à partir de l'oxyde de propylène sont insolubles dans l'eau et peu solubles dans les huiles minérales. Il existe des polyglycols mixtes préparés à partir de mélanges d'oxydes d'éthylène et de propylène qui possèdent des propriétés intermédiaires ; Les polyglycols et leurs dérivés sont utilisés pour la préparation des liquides de freins automobiles, des liquides de refroidissement de moteurs, certains lubrifiants industriels tels que les fluides hydrauliques résistant au feu, lubrifiants pour réducteurs à roue et vis sans fin, des lubrifiants pour compresseurs de gaz hydrocarbures. D'une manière générale, ces produits possèdent un bon pouvoir lubrifiant, un indice de viscosité élevé à très élevé, un bas point d'écoulement, un bon pouvoir réfrigérant supérieur à celui des huiles minérales, une faible tendance à la formation de dépôts carbonés à haute température. De plus, ils sont peu toxiques et biodégradables s'ils contiennent une forte proportion d'oxyde d'éthylène.

En revanche, leur affinité pour l'eau peut entraîner des corrosions de métaux ferreux.

Ils attaquent certains matériaux de joints, surtout acryliques, les peintures et les vernis classiques. Leur immiscibilité aux huiles minérales nécessite des précautions lors de

leur mise en œuvre sur du matériel ayant déjà fonctionné avec des huiles à base minérale. Ou lors des appoints d'huiles neuves.

I-2-1-1-3. Additifs

Les additifs se présentent soit sous forme d'additifs élémentaires (composants de base) soit, surtout, sous forme de mélanges d'additifs (pré-formulations) désignés par « paquet d'additifs », « additifs de performances » ou par « packages » en anglais.

Ils sont ajoutés pour renforcer certaines propriétés des huiles de base, ou pour leur conférer des propriétés qu'elles ne possèdent pas naturellement. Un lubrifiant peut en compter jusqu'à 20 provenant des principales familles suivantes:

- ✚ additifs améliorant l'indice de viscosité (polymères hydrocarbonés pouvant contenir de l'oxygène voire de l'azote);
- ✚ additifs abaisseurs de point d'écoulement (polymères hydrocarbonés et oxygénés);
- ✚ additifs détergents (à base de calcium, de magnésium);
- ✚ additifs dispersants (contenant souvent de l'azote, et parfois du bore);
- ✚ additifs antioxydants (pouvant contenir de l'oxygène, du soufre, du phosphore et du zinc);

- ✚ additifs extrême-pression (à base de soufre, de phosphore, de bore, de potassium)
- ✚ additifs antiusure (à base de soufre, de phosphore, de zinc et d'oxygène);
- ✚ additifs antirouille (pouvant contenir du calcium, du magnésium, du phosphore, de l'azote);
- ✚ additifs anticorrosion (à base d'azote avec ou sans soufre);
- ✚ additifs réducteurs de frottement (pouvant contenir du soufre, du phosphore, du molybdène, du graphite, des polymères fluorés...);
- ✚ additifs modificateurs de frottement (pouvant contenir de l'oxygène, de l'azote, du soufre du phosphore...);
- ✚ . additifs antimousse (à base de silicium le plus souvent). [5][12]

I -2-1-2. Graisses

Ces produits sont utilisés de préférence aux huiles lorsque la quantité de chaleur éliminée du mécanisme à lubrifier est faible.

Une graisse lubrifiante automobile est un produit de consistance semi-fluide, obtenue par dispersion d'un agent épaississant ou gélifiant, dans une huile lubrifiante minérale ou synthétique et pouvant comporter divers additifs destinés à lui conférer des propriétés particulières selon les applications visées. Une illustration souvent évoquée de la structure d'une graisse à savon métallique est celle d'une éponge imbibée de liquide.

I -2-1-2-1. Agents épaississants ou gélifiants

Les agents épaississants constituent la phase solide dispersée de la graisse (réseau). La consistance de la graisse dépend de la nature et de la concentration de l'agent gélifiant, celle-ci s'échelonne entre 5 et 40 %; ces agents épaississants comprennent:

- ✚ des savons métalliques simples, en particulier: savons de lithium, de calcium, d'aluminium et de sodium.
- ✚ des savons métalliques mixtes, à base de lithium et de calcium, très utilisés dans les graisses multiusages pour l'automobile;
- ✚ des savons métalliques complexes à base de calcium, de lithium ou d'aluminium. [1]

I -2-1-2-2. Bases lubrifiantes

L'huile lubrifiante entre généralement pour 80 à 95 % en masse de la constitution de la graisse. Dans le domaine de l'automobile, la presque totalité des graisses est à base d'huiles minérales.

I -2-1-2-3. Additifs

Les additifs utilisés peuvent être solubles dans l'huile ou insolubles (lubrifiants solides); ils sont souvent de même nature que ceux employés dans les huiles lubrifiantes, mais auxquels peuvent s'ajouter certains additifs spécifiques tels que des agents d'adhérence (ou agents filants), des modificateurs de structure, des colorants, des masques d'odeurs, etc.

Les produits d'addition insolubles utilisés sont le plus souvent du bisulfure de molybdène, du graphite et plus rarement du polytétrafluoroéthylène (PTFE).

I -2-1-3. Lubrifiants solides

Les lubrifiants solides sont utilisés soit seuls en substitution des graisses (lubrification sèche), soit associés aux lubrifiants conventionnels pour améliorer leurs performances ou assurer une lubrification temporaire « de secours » en cas de défaillance accidentelle du système de graissage.

En lubrification automobile, beaucoup d'usages de ces produits concernent les constructeurs d'automobiles et les équipementiers: revêtements de jupes de pistons, articulations de charnières de portes, mécanismes des ceintures de sécurité, revêtement des filetages des goujons de culasse et de collecteurs d'échappement, rotules, pivots, etc.

L'utilisateur n'a accès quant à lui, pour un nombre limité d'applications, qu'à des produits lubrifiants déjà formulés contenant des lubrifiants solides.

Les lubrifiants solides sont utilisés pour solutionner les problèmes de frottement et d'usure dans des conditions variées telles que :

- ✚ Des températures extrêmes allant de -250 à $+1000^{\circ}\text{C}$; [8]
- ✚ Les radiations à haute énergie de l'espace ou des réacteurs nucléaires;
- ✚ Des milieux corrosifs, acides ou chimiquement agressifs tels que l'oxygène liquide, des solvants, l'essence;
- ✚ Des charges très élevées, des mouvements oscillants ou des vitesses très faibles;
- ✚ Des mécanismes délicats, des contacts électriques ou des environnements qui ne tolèrent pas la contamination possible d'un lubrifiant liquide.

Les lubrifiants solides n'évacuent pas la chaleur, ni les débris d'usure du contact; ils ne se renouvellent pas et le frottement reste quand même relativement élevé. Dans le choix d'un lubrifiant solide, l'ingénieur doit considérer comme première propriété une faible résistance à la déformation plastique. À cette fin, ces lubrifiants doivent pouvoir se distribuer facilement sur la surface et bien y adhérer. Lors du choix, il faut aussi considérer la compatibilité avec l'environnement auquel il est destiné, la ductilité et la conductivité électrique entre autres.

Les lubrifiants solides sont déposés sur les surfaces de différentes façons. L'une est sous la forme d'une poudre très fine appliquée soit à la main, par brossage ou par tonnelage. Pour obtenir des couches plus épaisses et plus durables, on les mélange à un liant (une laque ou un polymère thermodurcissable), qui est séché ou polymérisé sur la surface à température ambiante ou au four. Les lubrifiants solides sont aussi utilisés comme additifs en suspension dans les huiles ou les graisses.

Les industries aérospatiale et aéronautique ont codifié les lubrifiants solides les plus utilisés en industrie dans une norme *SAE AS 1701* présentée au Tableau 3.1.[8]

Tableau 3.1 – Essai de codification de la lubrification par films solides, *SAE AS 17*

TYPE	Températures limites, °C	Usages	Lubrifiant de base	Liant
I	-55 à 230	Général : Titane, Aluminium, aciers alliés	MoS ₂	Epoxy / Phénoliques
II	-55 à 230			Epoxy
III	-55 à 400	Aciers résistants à la corrosion et la température, alliages de Titane		Polyamide-imide
IV	455 +	Aciers résistants à la corrosion et la température		Silicone
V				Phosphate, Silicone ou silicate
VI		Aciers résistants à la corrosion et la température, alliages Nickel et Titane pour usage avec l'essence et des fluides oxydants		

I -2-1-3-1. Les oxydes

La première catégorie de lubrifiants solides pour les **métaux** est constituée par les films d'oxydes, qui existent sur toutes les surfaces métalliques placées dans l'atmosphère terrestre. Ce film est uniforme et se renouvelle bien si son taux d'usure est modéré, donc à des vitesses de glissement faibles. Les oxydes de fer et de cuivre ne sont efficaces qu'à faibles charges. Pour certains matériaux, il peut être dur et très résistant à l'usure comme dans le cas des oxydes d'aluminium. Dans le vide, ces films ne peuvent pas exister en milieu corrosif ou chimiquement agressif. Le coefficient de frottement sur les films d'oxyde est de l'ordre de 0,3 à 0,8.[7]

Les **céramiques** ne forment pas de couche d'oxyde. Cependant, la présence d'eau et d'oxygène dans l'environnement plastifie une mince couche de matériau à la surface et constitue un film lubrifiant efficace, qui se renouvelle bien. Le coefficient de frottement dans les contacts avec les céramiques varie de 0,1 à 0,5.

Les **polymères** ne s'oxydent pas, mais ils sont autolubrifiants à cause de leur faible résistance au cisaillement : ils lubrifient en créant un mince film sur la surface en frottement. L'adhérence de ce film sur la surface est fonction de nombreux facteurs et reste difficile à caractériser. Le coefficient de frottement des polymères contre l'acier varie de 0,05 pour le PTFE (téflon), passe de 0,2 à 0,5 pour le *nylon* (polyamides) et l'*acétal* (polyoxyméthylène), et peut atteindre 0,8 et même 1 pour l'UHMWPE (« *Ultra High Molecular Weight Polyethylene* »). Il n'est pas recommandé d'utiliser les polymères en frottement mutuel, mais si cela est nécessaire, on recommande d'employer deux polymères différents.[7][8]

I -2-1-3-2. Graphite et bisulfure de molybdène (MoS₂)

Les mieux connus et les plus utilisés des lubrifiants solides sont le **graphite** et le **bisulfure de molybdène (MoS₂)**. Dans l'air en présence d'humidité, le *graphite* est un lubrifiant solide utilisé très efficace pour réduire le frottement jusqu'à 450°C. Au-delà de cette température, il s'oxyde et devient abrasif. Le graphite n'adhère pas bien aux surfaces. On l'insère généralement sous la forme d'une fine poudre dans des pièces frettées en bronze, cuivre ou étain, ou bien on le *colle* sur la surface à lubrifier à l'aide d'un liant. On l'utilise aussi en suspension dans l'huile ou la graisse. Le graphite précipité sous forme lamellaire ou globuleuse est à l'origine des bonnes propriétés tribologiques des fontes. Dans l'air, le coefficient de frottement du graphite varie de 0,08 à 0,2; il atteint 0,8 dans le vide.[2][7]

Tableau 3.2 - Coefficients de friction caractéristiques de quelques lubrifiants solides[2]

Matériau	Température °C	Coefficient de frottement	Commentaires
Ag	500	0,4	Très dispendieux
Au	520	0,57	
Pb	300	0,25	Toxique
Graphite	450	0,1 – 0,5	Peu dispendieux
MoS ₂	400	0,05 – 0,2	Peu dispendieux, le plus commun
TgS ₂	-	0,1	Dispendieux
PbO , ZnO	500	0,25	Toxique
PTFE	250	0,08	Résistant aux radiations
Cu ₂ O	700	0,45	

Le bisulfure de molybdène, MoS_2 , est efficace dans l'atmosphère et dans le vide. Il est très stable chimiquement, ce qui lui confère une excellente résistance à la plupart des acides et le rend insensible aux radiations. La présence de l'atome de soufre dans sa structure l'aide à bien adhérer aux surfaces. À $400^\circ C$ il s'oxyde et se décompose en fluorures et chlorures. Dans l'air, le coefficient de frottement du MoS_2 varie de 0,02 à 0,05, mais il peut augmenter jusqu'à 0,2 en présence d'eau; dans le vide, son coefficient de frottement demeure aux environs de 0,05.[2]

I -2-1-3-3 Métaux mous

Un métal mou comme l'argent, le cuivre ou le plomb peut aussi être utilisé comme lubrifiant solide. Beaucoup de recherches ont été effectuées pour trouver des lubrifiants solides plus efficaces.

I -3. Incompatibilités et lubrifiants spéciaux

- ✚ compresseurs à chlore : ce gaz attaque tous les lubrifiants ordinaires et forme avec les hydrocarbures des composés explosifs (panclastite). L'acide sulfurique parfaitement anhydre, encore appelé huile de vitriol, constitue une solution possible.
- ✚ compresseurs de machine frigorifiques : les fluides frigorigènes (fréons, foranes ...) présentent diverses incompatibilités avec les huiles : destruction catalytique mutuelle, dissolution du frigorigène dans le lubrifiant et précipitation des paraffines qui forment des bouchons dans les parties froides. On utilise aujourd'hui des huiles à base d'alkylbenzènes.
- ✚ compresseurs de gaz naturels ou synthétiques comme le chlorure de vinyle : ces gaz sont solubles dans les hydrocarbures et l'on utilise des huiles à base de polyglycols protégés de la destruction catalytique.
- ✚ hypercompresseurs d'éthylène pour la fabrication du polyéthylène : le problème vient non seulement des énormes pressions de refoulement utilisées, 2 500 à 3 000 bars, mais aussi de ce que le polyéthylène est utilisé pour emballer les aliments : il faut donc des produits lubrifiants absolument dépourvus de toxicité. On utilise les polyglycols, sauf pour le polyéthylène destiné à servir d'isolant électrique pour lequel on préfère, pour ne pas en altérer les qualités diélectriques, les polyisobutènes.
- ✚ Fluides non inflammables : on utilise, entre autres pour le matériel hydraulique, des huiles émulsionnées d'eau, des fluides à base de polyglycols, des esters phosphoriques. La dépense supplémentaire n'est pas destinée à améliorer le fonctionnement des mécanismes concernés mais à éviter les incendies.
- ✚ Joints d'étanchéité : tous les lubrifiants ne conviennent pas pour tous les types de matériaux. Parmi les incompatibilités essentielles, citons caoutchouc butyl et huile de pétrole, Viton et esters phosphoriques de type aviation, caoutchouc éthylènepropylène et hydrocarbures, par contre on peut associer caoutchouc butyl ou éthylènepropylène et esters phosphoriques, Viton et polyglycols.
- ✚ compresseurs à oxygène : ils peuvent être lubrifiés par l'eau, tout les corps inflammable (y compris les métaux !) pouvant s'enflammer violemment en présence d'oxygène sous pression. L'eau est un très mauvais lubrifiant pour les métaux mais convient parfaitement pour le cuir et certaines matières plastiques [8]

I -4. Classification et spécifications des huiles

D'une manière générale, les lubrifiants répondent à des classifications, à des spécifications, à des normes et à des cahiers des charges émanant d'organismes nationaux ou internationaux, de constructeurs de matériels et de grands utilisateurs comme les armées nationales ou les grandes administrations. Ces documents sont destinés à mieux qualifier et homologuer les produits.

Les lubrifiants automobiles sont actuellement définis par les classifications et spécifications nationales et/ou internationales suivantes:

- association des constructeurs européens d'automobiles (ACEA) pour l'Europe qui a remplacé en 1991 le Comité des constructeurs d'automobiles du marché commun (CCMC);
- Society of Automotive Engineers (SAE) et American Petroleum Institute (API) pour les Etats-Unis;
- International Lubricant Standardization and Approval Committee LSAC) qui ne concerne que les huiles destinées aux moteurs à essence aux Etats-Unis et au Japon;
- spécifications civiles françaises du GPEM;
- spécifications des constructeurs;
- spécifications militaires.

Ces documents sont en constante évolution du fait, à la fois des progrès technologiques réalisés dans la conception et les performances des véhicules, et de la prise en compte de plus en plus grande des exigences environnementales. [5]

Exemple de Classification : viscosité SAE J300 [5]

Cette classification d'usage universel est basée sur des critères de viscosité; elle définit dans la dernière version de décembre 1995 (SAE J 300 DEC 95) onze niveaux de base ou « grades»:

- ✚ six grades d'huiles HIVER « W », de l'abréviation anglaise « Winter », caractérisés par deux viscosités à basse température qui simulent l'une : l'aptitude de l'huile à favoriser le démarrage à froid, l'autre sa pompabilité à froid;
- ✚ cinq grades d'huiles ÉTÉ caractérisés par deux viscosités à chaud; l'une (cinématique) est mesurée à 100°C sous faible taux de cisaillement, et l'autre (dynamique), à 150 °C sous taux de cisaillement très élevé.

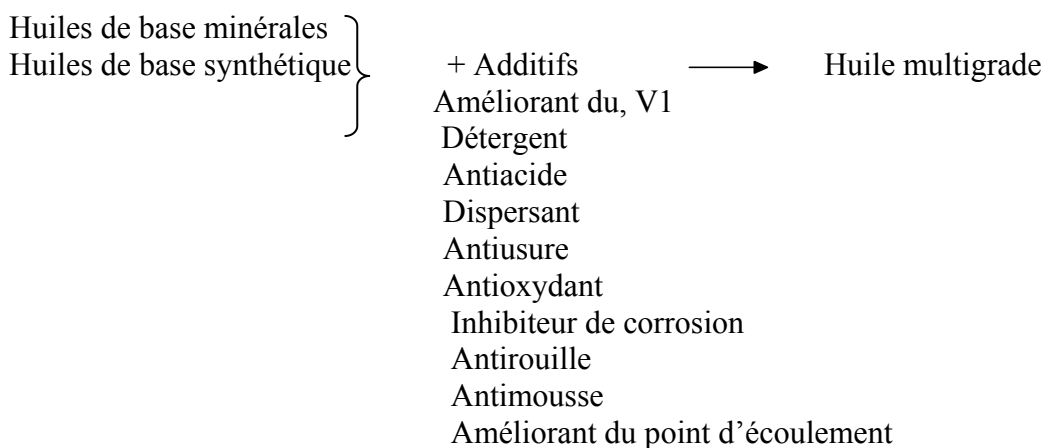
Les huiles qui répondent aux limites de viscosité d'un grade à froid ou à chaud sont dites monogrades (SAE 10 W, SAE 30...).

Celles qui satisfont, à la fois, les limites de viscosité d'un grade à froid et d'un grade à chaud sont dites multigrades (5 W-40, 10 W-40...)

NOTIONS SUR LES ADDITIFS

Bien que le principe de la lubrification soit simple, les phénomènes physiques gouvernant le comportement des contacts lubrifiés sont complexes. Ceux-ci dépendent étroitement des réponses des couples : surface-lubrifiant, à des sollicitations mécaniques externes variées. Ainsi de différents additifs ont été mis au point, mais il faut se garder de penser qu'il suffit d'ajouter une certaine quantité de n'importe quel additif à n'importe quelle huile.

Représentation schématique de la formulation des huiles moteurs



Dans l'huile multigrade, il y a : 10 à 20 composants (additifs) et font 12 à 25% du poids de l'huile finie. [30][35]

Les additifs sont présents dans les huiles finies :

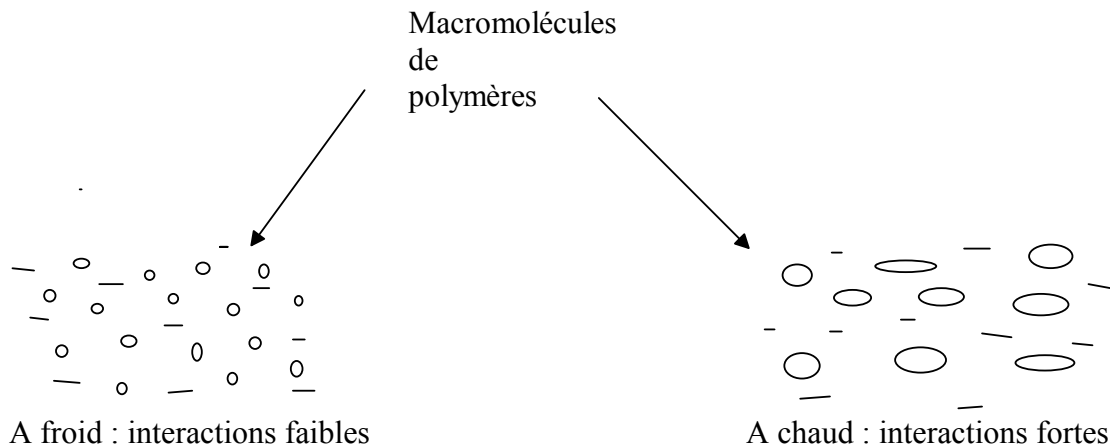
- ✚ Soit pour renforcer certaines propriétés de l'huile de base
- ✚ Soit pour apporter à l'huile de base des propriétés qu'elle ne possède pas naturellement.

Les mélanges et les dosages des différents entrant dans une formulation de lubrifiant doivent tenir compte des antagonismes ou des synergies des différents produits entre eux. L'incorporation à posteriori par l'utilisateur de tout additif supplémentaire est à considérer avec la plus grande réserve

Il existe des molécules d'additifs ne possédant qu'une seule fonction tandis que d'autres, à structure souvent complexe sont multifonctionnels, c'est le cas par exemple pour les dithiophosphates de zinc, à la fois antioxydants, anticorrosifs, antiusure et légèrement dispersants suivant la longueur des chaînes organiques contenues dans la molécule. C'est aussi le cas des polyméthacrylates dispersants obtenus par greffage d'un groupe polaire azoté sur un polymère, qui sont à la fois améliorant l'indice de viscosité, dispersant et abaisseur du point d'écoulement.

II -1. Additifs améliorant l'indice de viscosité

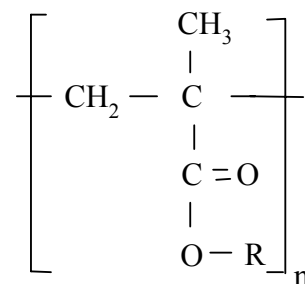
Ces produits appelés encore additifs de VI (de l'anglais Viscosity Index), sont des polymères qui, en solution dans une huile de base, l'épaississent notablement à haute température (forte interaction huile polymère) pour éviter le contact des pièces en mouvement tout en n'ayant qu'une très faible influence sur la viscosité à base température, (faible interaction), ce qui facilite le démarrage à froid des mécanismes en réduisant en même temps les pertes énergétiques par frottement.



II-1-1. Polyesters ou polymères d'esters

Ce sont des polyfumarates, polyacrylates et surtout les polyméthacrylates (P.M.A) d'alcools (C_1 à C_{20}) répartis statiquement le long de la chaîne principale. Les masses molaires moyennes varient de 10000 à 150000. Les P.M.A, de relativement faible masse molaire donc peu cisailables, sont utilisés de préférence pour la formulation d'huiles destinées à des mécanismes sévères en terme de contrainte de cisaillement tels que les boîtes à vitesse, les ponts, les circuits hydrauliques etc. Ceux de masse molaire plus élevée entrant surtout dans la formulation des huiles moteurs. [1][12][35]

La formulation Chimique Générique D'un P M A



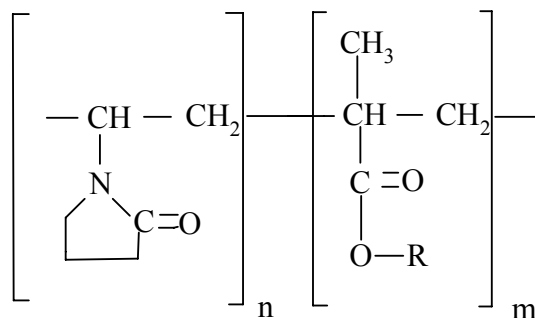
Durant ces dernières années en raison notamment de l'espace des vidanges et de nouvelles conditions de fonctionnement des moteurs (dépollution), le problème de la formation des boues à froid dans les moteurs à essence et l'augmentation de la teneur en suies des huiles pour moteurs Diesel ont conduit les formulateurs à renforcer le pouvoir dispersant de leurs huiles ;

Pour cela on doit procéder soit.

- ✚ à l'augmentation de la quantité d'additifs dispersants spécifiques
- ✚ à l'introduction d'une fonction dispersante dans la chaîne du polymère améliorant l'indice de viscosité, ce dernier venant renforcer l'action de l'additif dispersant utilisé à sa dose habituelle.

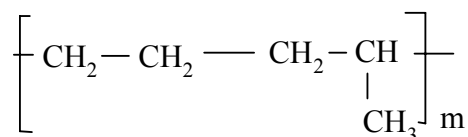
C'est ainsi que les P.M.A ont été les premiers additifs de V.I rendus dispersant par greffage d'un motif polaire azoté comme par exemple, la vinylpyredine, la vinylpyrolydone, la vinylimidazole etc.

Le P.M.A -d (dispersant) a pour formule chimique générique d'un P.M.A-d à base de vinylpyrrolidone.



II -1-2. Polymères hydrocarbonés

- ✚ Les polyisobutènes (P.I.B) ont figuré parmi les premiers additifs de V.I utilisés dans les huiles moteurs mais ils ne sont plus utilisés de nos jours en raison d'un pouvoir épaississant jugé maintenant trop élevé à basse température.
- ✚ Certains polybutadiènes correspondants, après hydrogénation, à des copolymères d'oléfines tels que les copolymères éthylène-butène sont peu utilisés.
- ✚ Les copolymères d'oléfine, en anglais olefin copolymères (O.C.P) sont fabriqués à partir d'éthylène et de propylène. Leur masse molaire est comprise entre 50000 et 100000. Ce qui, associé à une polydispersité assez faible, les rend moins cisailables que les P.M.A par ailleurs, leur plus faible coût les rend très attractifs aux yeux des formulateurs.
- ✚ O.C.P (éthylène – propylène)

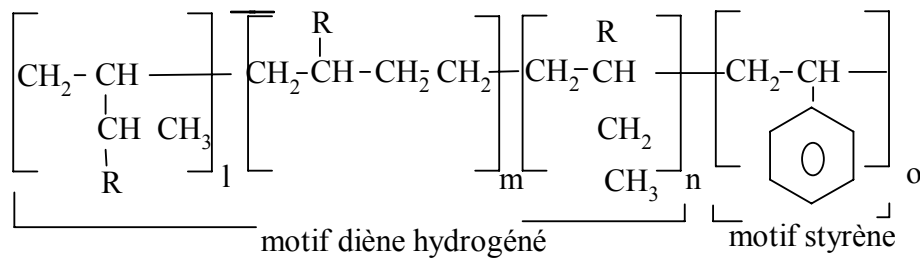


Comme les P.M.A les O.C.P peuvent être rendus dispersants par incorporation de motifs polaires azotes, d'où la notation « O.C .P-d ».

Les copolymères diènes styrène hydrogènes

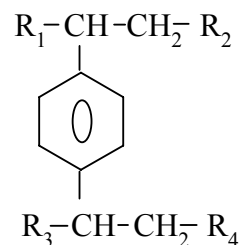
Ils sont obtenus par copolymérisation d'un diène tel que le butadiène ou l'isoprène avec le styrène suivie d'une hydrogénation.

Ils ont une masse molaire qui varie entre 50000 et 120000 ce qui les rend peu cisailables



Avec $\text{R} = \text{H}$ (pour le polybutadiène – styrène hydrogène P B S H)
 $\text{R} = \text{CH}_3$ (pour le polyisoprène – styrène hydrogène P I S H)

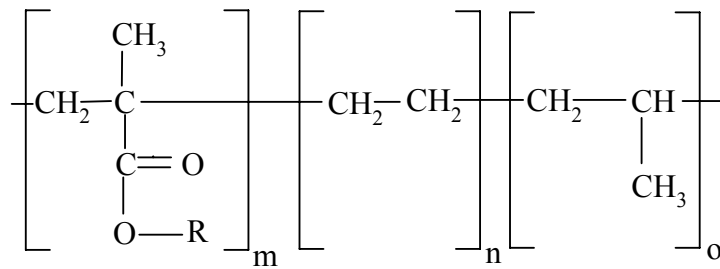
Des copolymères particulièrement performants, obtenus par réaction de copolymères blocs diène/styrène/diène avec le divinylbenzène suivi d'une hydrogénation sont également en pleine expansion dont la formule générale est



$\text{R}_1 \text{ R}_2 \text{ R}_3 \text{ R}_4$; Sont des copolymères diène / styrène / diène hydrogènes

II -1-3. Polymères mixtes esters - oléfines

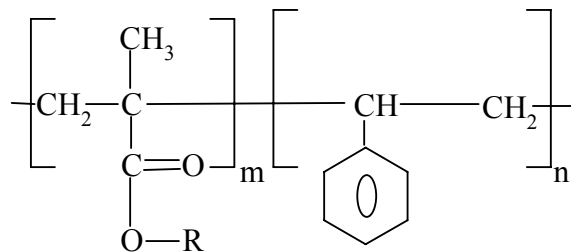
Ces produits sont obtenus soit par mélange de polyméthacrylates et de copolymères d'oléfines (P M A – O C P) soit par copolymérisation de PMA dans une solution de copolymères d'oléfines dans une huile (PMA – OCP).



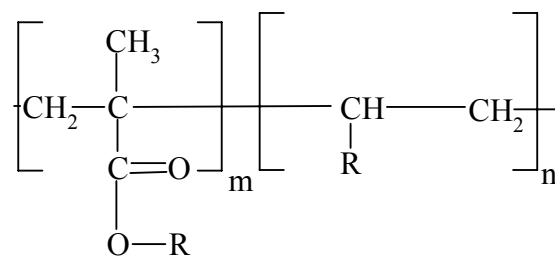
Copolymère PMA - OCP

R : de C₁ à C₂₀ :

✚ Soit par copolymérisation de méthacrylates avec le styrène



✚ Soit par polymérisation d'un mélange de méthacrylates et d'alpha oléfine dans une huile de dilution (P M A - ALPHA OLEFINE).



D'une manière générale à masse molaire moyenne égale les O C P, les copolymères diène styrène et les polybutadiènes hydrogènes sont plus épaisissants que les P M A.

II-2. Additifs détergents

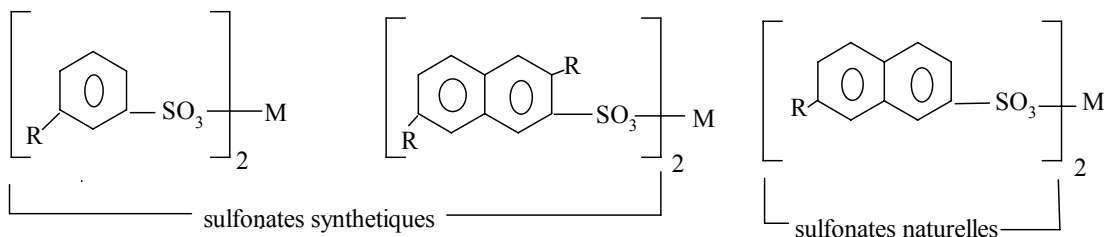
On utilise actuellement une association d'additifs détergents organométalliques dont le rôle est d'empêcher que les résidus charbonneux de combustion, ainsi que les composés oxydés et les particules d'usure, ne se déposent sur les surfaces du moteur, et en particulier au fond des gorges de segment, ce qui provoquerait leur gommage, ou sur la couronne du piston ce qui donnerait lieu à l'usure par polissage des cylindres.

Ces additifs sont des organo-sels de calcium ou de magnésium. Les dérivés du baryum en particulier les alkylphosphates de baryum utilisés dans d'anciennes formules sont en voie de disparition pour des raisons de toxicité.[31]

Les principaux additifs détergents utilisés sont :

II-2-1. Les alkylarylsulfonates de calcium ou de magnésium

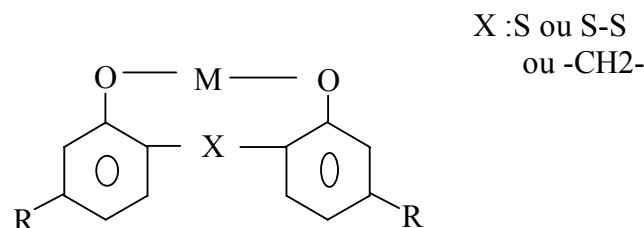
Fortement détergents, modérément dispersants, présentent une bonne aptitude à la protection des métaux contre la rouille.



R : chaîne longue et hydrocarbonée assurant la solubilité dans les huiles.

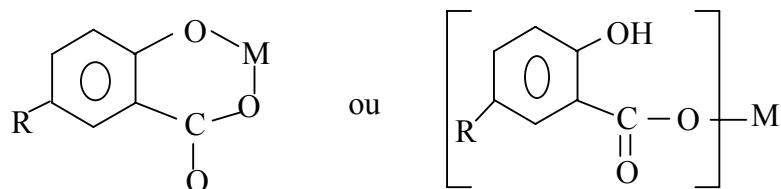
II -2-2. Les alkyl phénates de calcium ou de magnésium

Ils sont obtenus par réaction de la chaux ou de la magnésie sur les alkylphénols, puis traités par du soufre ou du formaldéhyde. Ils sont moins détergents que les sulfonates, mais possèdent des propriétés antioxydantes non négligeables, surtout dans le cas des alkylphénates soufrés. En effet, leur structure phénolique leur confère des propriétés de capteurs de radicaux libres tandis que la présence du soufre induit une activité de destruction des hydroperoxydes responsables de la propagation du processus d'oxydation. Par ailleurs le soufre apporte des propriétés anti usure non négligeables.



II -2-3. Les alkylsalicylates de calcium ou de magnésium

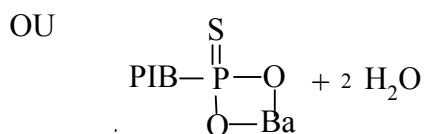
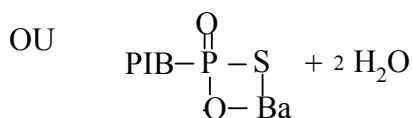
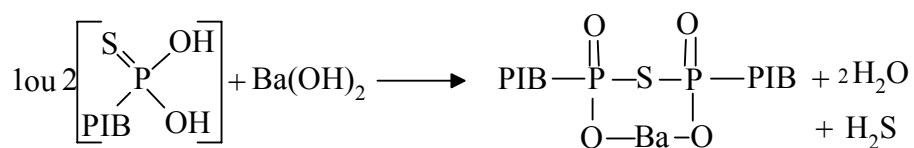
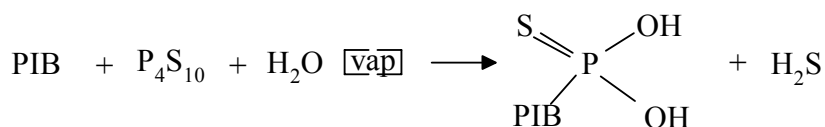
Ils sont obtenus par carboxylation des alkylphénols (CO₂) puis par neutralisation avec la chaux ou la magnésie (présence phénolique).



Les additifs détergents sont utilisés à la fois sous forme neutre ou légèrement basique (indice d'acidité 5 à 30 mg de KOH/g) pour apporter la détergence et les propriétés anti rouille sous la forme dite "surbasée" pour apporter des propriétés anti corrosives en plus des propriétés détergentes (indice d'acidité 150 à 500mg de KOH/g).

II -2-4. Les alkylthiophosphonates de baryum

Ils sont obtenus par réaction du P₄S₁₀ des polyisobutènes (PIB) de masse molaire 800 à 1500 suivie d'une hydrolyse à la vapeur surchauffée pour former des acides alkylthiophosphoniques et pour éliminer sous forme de H₂S la majeure partie du soufre introduit par P₄S₁₀, puis d'une neutralisation de ces acides par la baryte : Ba(OH)₂

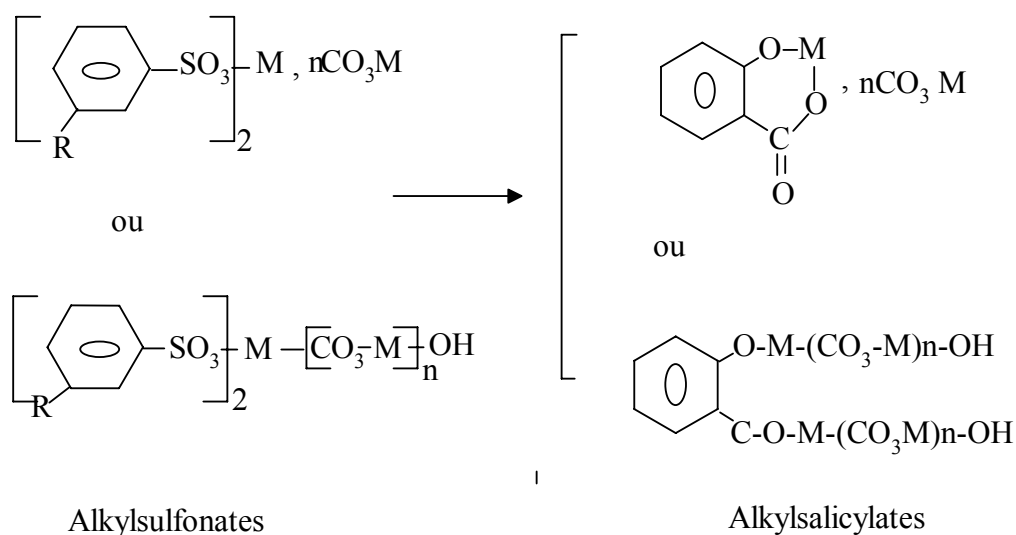


Outre leurs propriétés détergentes, ces derniers produits possèdent des propriétés, antiusure et antioxydante, notables. Ils sont cependant thermiquement moins stables que les additifs détergents précédent et sont en voie de disparition du fait qu'ils renferment du baryum réputé toxique. Les alkylthiophosphonates de calcium très difficile à fabriquer.

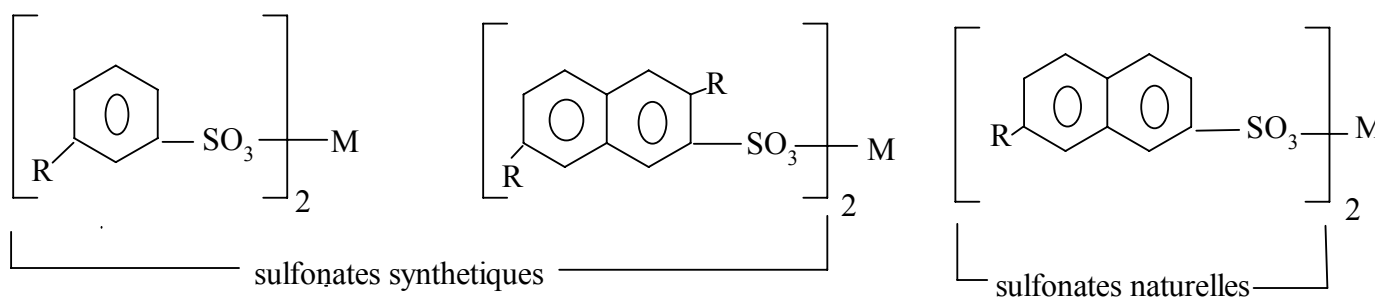
L'alcalinité est apportée par une dispersion colloïdale ultrafine de Ca CO_3 ou Mg CO_3 ; un additif commercial concentré du type sulphonate de calcium surbasique peut contenir jusqu'à 35 % en masse de Ca CO_3 (Ca CO_3 ou Mg CO_3) dans un solvant en présence de sulfonates, phénates, ou salicylates etc....).

Ces carbonates neutralisent les composés acides formés dans les moteurs du fait de la formation à froid de l'acide sulfurique, issu du soufre contenu dans les combustibles Diesel, de HCl et HBr issus de l'additif anti-détonant des essences sans plomb et du fait de la formation à chaud d'acide organique provenant de l'oxydation de l'huile.

Les additifs détergents surbasiques sont de formule chimique suivante



La faible alcalinité observée avec les alkylsulfonates dits " neutres" donc théoriquement dépourvus de basicité peut être expliquée par les représentations chimiques non carbonatés suivantes :



Des salicylates / phénates de calcium, commercialisés sous le nom de “phénalates” de calcium, ont été récemment développés.

Ce sont des “mélanges chimiques” de produits de réaction comprenant des alkylphénates, des alkylsalicylates des alkylphénates – alkylsalicylates, des alkylphénates soufrés, des alkylsalicylates soufrés, des alkylphénates-alkylsalicylates soufrés et du carbonate de calcium sous forme micellaire.

Ce sont de bons détergents thermiquement stables, dotés par ailleurs de propriétés antiusure résultant de la présence du soufre chimiquement combiné.

La teneur des huiles en additifs détergents, varie de 3 à 8 % pour les moteurs à essence et de 4 à 12 % pour les moteurs Diesel. [31]

II -3. Additifs dispersants sans cendres

Renfermant presque toujours un motif dispersant azoté, ces additifs ont pour fonction de maintenir en suspension stable toutes les impuretés solides (suies, d’usure, poussière etc..), Pâteuses (boues a froid, gomme etc....) ou liquides non miscibles (eau, glycol, produits d’oxydation insolubles etc....) formés ou introduites au cours du fonctionnement des moteurs.

Ils empêchent notamment les résidus solides de s’agglomérer en limitant les risques de dépôt de boues sur les surfaces froides des moteurs et en particulier évitent l’obstruction des canalisations de graissage.

Les molécules d’additifs dispersants sont en général constituées d’une partie lipophile (soluble dans l’huile) de type polyisobutène (P I B), de masse molaire généralement comprise entre 800 et 1500 et d’une polaire, le plus souvent constituée d’un groupement azoté, présentant une affinité particulière pour les matières en suspension.[17]

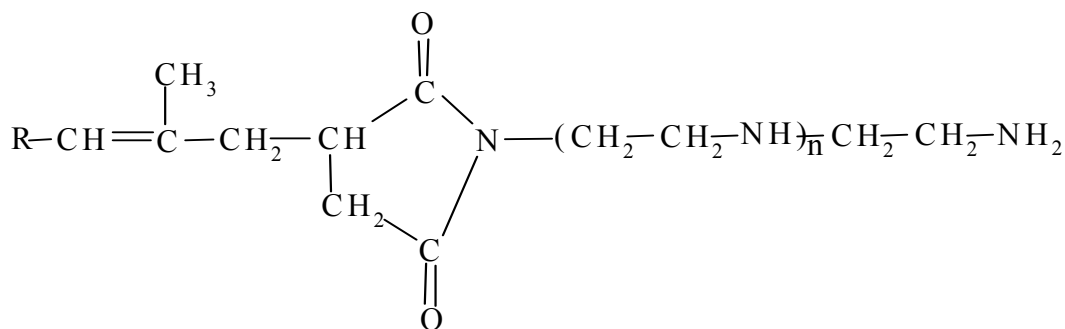
Les principaux additifs dispersants sont :

II -3-1. Les succinimides

Ils sont désignés encore par polyalkénylsuccinides, les alkénylsuccinides, polyisobutinylesuccinimides et alkylsuccinimides ou encore plus simplement “ succinimides” ces produits sont obtenus par réaction de polyisobutenes avec l’anhydride maléique puis avec une polyacrylate-polyamine (le plus souvent la tétraethylene- pentamine). On peut distinguer :

Les monosuccinimides

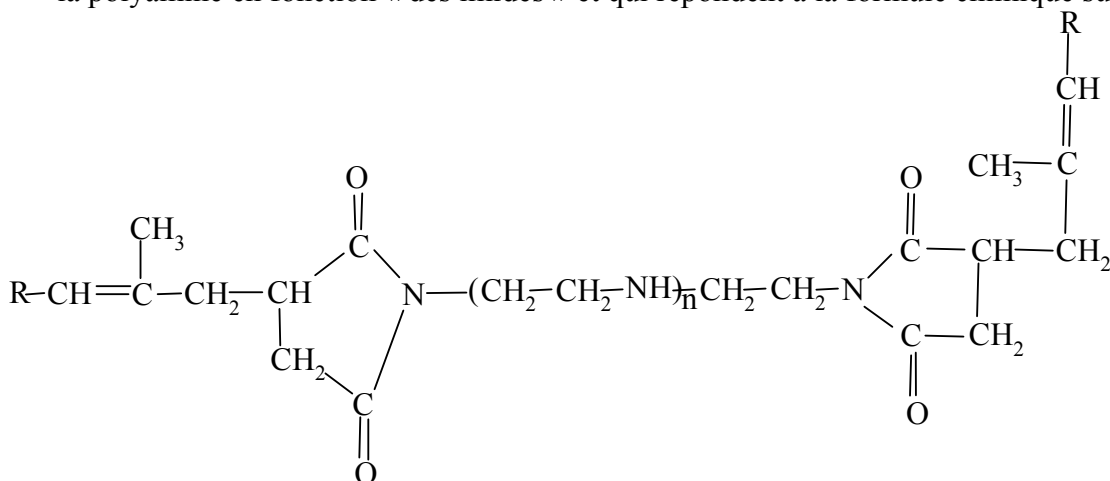
qui sont très dispersants à froid mais de stabilité thermique limitée (formation de vernis), ils sont susceptibles d’attaquer certains métaux élastomères de joins, comme par exemple les élastomères fluorés, qui répondent à la formule générale suivante :



R : Chaîne polyisobutane (PIB)

✚ Les bissuccinimides

qui sont plus stables thermiquement mais un peu moins dispersants que les monosuccinides. Ils sont obtenus en transformant les deux fonctions « amine primaire » de la polyamine en fonction « des imides » et qui répondent à la formule chimique suivante :



R : Chaîne polyisobutylene
n = 2 ou 3

Les qualités dispersives des succinimides peuvent être améliorées par des réactions complémentaires sur les fonctions amines. Ce sont par exemples :

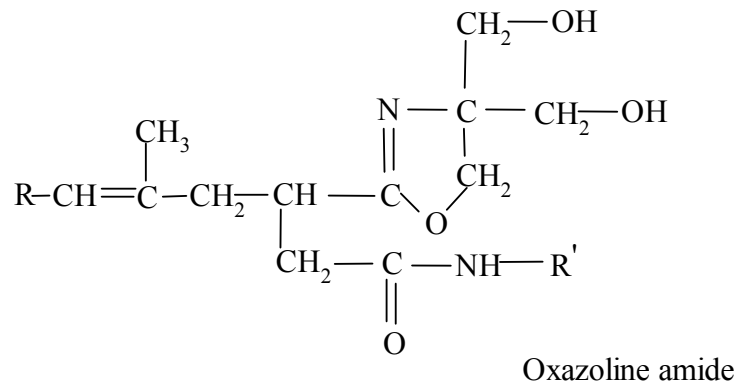
- La réaction avec les acides, tels que les acides boriques, sulfoniques ou alkylphosphoriques.
- La condensation de Mannich du succinimide avec un alkylphenol ou du formaldéhyde

Les succinimides, d'une façon générale, peuvent réagir de façon néfaste avec les additifs antiusure de type Zn DTP en formant des complexes de coordination. Sous cette forme chimique, les Zn DTP présentent des antiusure et anti oxydantes sensiblement altérés.

Pour remédier à cet inconvénient il est possible de traiter préalablement par l'acide borique pour obtenir les succinimides boratés dont les interactions avec les ZnDTP sont beaucoup plus limitées. La teneur en bore de ces produits est de 0.3% à 0.9% en masse.[17]

Des succinimides complexes de masse molaire plus élevée que des bisuccinimides classiques obtenus à partir du PIB particuliers, très réactifs, sont décrits dans la littérature spécialisée

✚ Oxazoline-amide

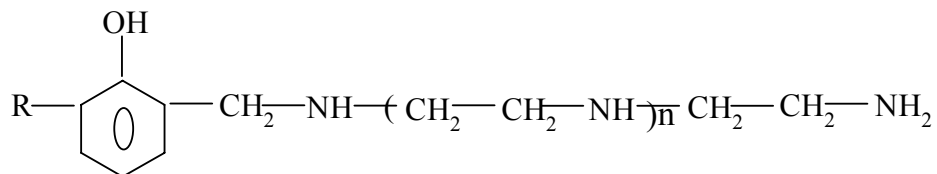


R : chaîne polyisobutylène (PIB)

R' et R'' : chaînes organiques.

II -3-4. Les bases de mannich

Ce sont des produits de condensation entre un alkylphénol, formaldéhyde et une polyalkylène – polyamine.



R : Chaîne organique

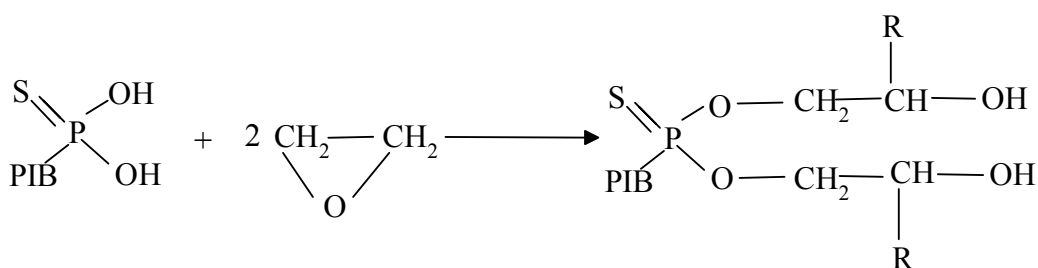
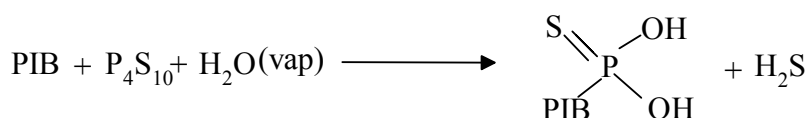
n = 2 ou 3

La fonction phénol peut être éventuellement salifiée par la chaux ou la magnésie.

En plus de leur pouvoir dispersant, les bases de Mannich possèdent ; du fait de leur caractère phénolique des propriétés antioxydantes modérées mais elles sont de moins utilisées pour des raisons de tenue de joints et de formation de vernis.

II -3-5. Les Esters d'Acides Alkylthiophosphoriques

Ils sont obtenus par réaction du decasulfure de phosphore (P_4S_{10}) sur des polyisobutènes (PIB) suivie d'une hydrolyse à la vapeur surchauffée, puis d'une addition d'époxydes sur les acides.



En fonction de l'utilisation visée du lubrifiant (moteurs essence ou Diesel, sévérité du service, espacement des vidanges) le formulateur associe au mieux ces différentes familles de produits. Les teneurs habituelles de ces additifs dans les huiles des moteurs à essence est comprise entre 3 à 6% et jusqu'à 8 % pour les huiles des moteurs Diesel.[7][8][39]

Il est à noter que les additifs dispersants sans centres sont légèrement à moyennement alcalins puisque, à l'état non dilué, leurs indices d'acidité varient de 25 à 60 mg KOH/g.

Ils possèdent en outre des propriétés anticorrosives indirectes, du fait de leur aptitude à former, par adsorption sur les surfaces métalliques un film protecteur.

II -4. Additifs antioxydants

L'oxydation par l'oxygène de l'air est le phénomène qui détermine la durée de vie d'un lubrifiant et dès que la température d'utilisation dépasse 50 à 60°C en continu et en présence d'air.

Le recours à des additifs antioxydants devient indispensable, désignés encore inhibiteurs d'oxydation, ils permettent de ralentir le processus d'oxydation de l'huile. Il existe plusieurs types d'additifs antioxydants selon leurs actions sur les différentes étapes de la réaction d'oxydation :

- ✚ Les inhibiteurs radicalaires qui agissent en particulier lors de l'amorçage de l'oxydation. Ce sont surtout des composés phénoliques, des amines aromatiques, des phénates et salicylates de métaux alcalino-terreux

- ✚ Les destructeurs d'hydroperoxydes qui ralentissent la propagation de la réaction en chaîne d'oxydation .Ce sont des additifs soufrés, phosphorés et thiophosphorés tels que le Zn DTP .
- ✚ Les activateurs et passivateurs métalliques qui ont pour but d'inhiber l'action catalytique pro-oxydante des métaux en solution, ou d'empêcher le passage en solution des métaux des surfaces.

II -4-1. Mécanisme de l'oxydation

L'oxydation des hydrocarbures en phase liquide se fait par un mécanisme radicalaire en chaîne conduisant a des radicaux libres, ces derniers sont généralement des espèces extrêmement réactives, a durée de vie très courte que propage l'oxydation par son processus de réactions en chaîne .[9][49][50]

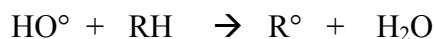
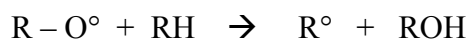
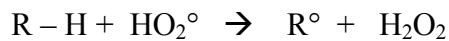
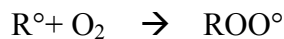
Schématiquement, les différentes phases de l'oxydation d'un hydrocarbure sont les suivantes :

✚ Amorçage :

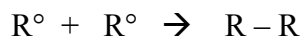
C'est la période d'induction durant laquelle se forment les premiers radicaux libres



✚ Propagation



✚ Inhibition

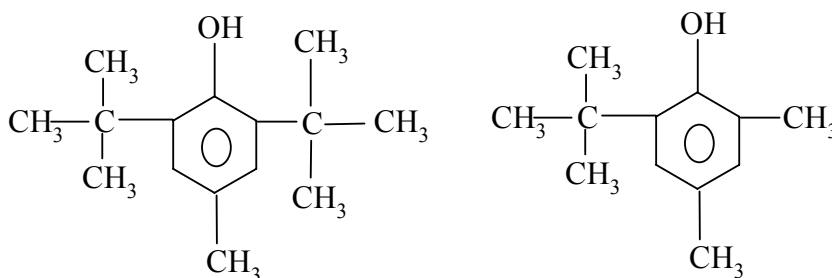


II -4-2. Les inhibiteurs

Ces composés (InH) agissent en interfèrent avec la réaction en chaîne par transfert de (H).

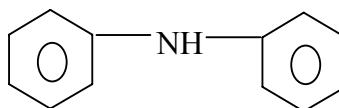


Les Additifs de ce type sont généralement des composés aromatiques phénols et amines aromatiques, de très nombreuses structures phénoliques ont été développées mais la plupart des additifs sont construits à partir des motifs de base suivants :



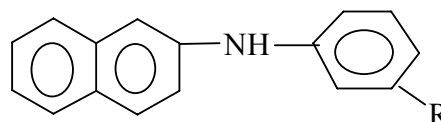
Dibutylparacresol : D.B.P.C

Le groupe butyle tertiaire exerce sur l'hydroxyde en ortho un encombrement stérique important et ces composés sont parfois désignés sous le thème de phénols encombrés. Les principaux additifs amines utilisés dérivent du squelette de la diphenylamine



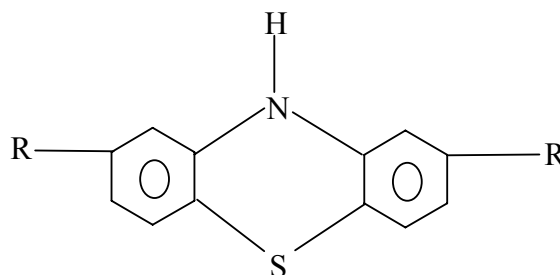
Citons par exemples :

- + La mono et la dioctyldiphenylamine
- + Les phénylnaphtylamines (α et β) et leurs dérivés alkyles



R : longue chaîne hydrocarbonée

✚ La phenothiozine et ses dérivés alkyles



R : longue chaîne hydrocarbonée

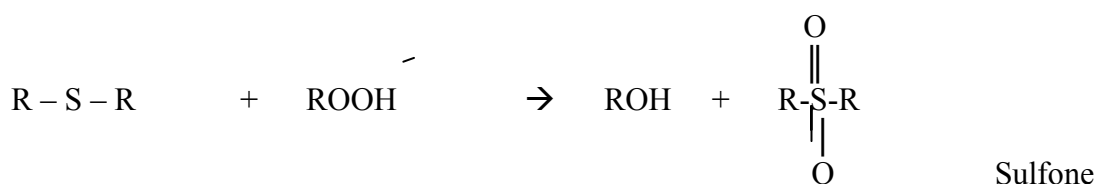
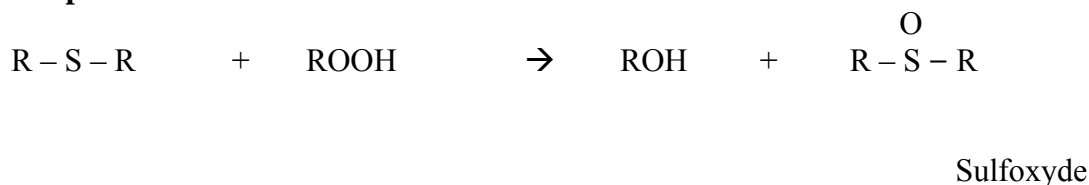
Il est à noter que les alkylphenates – sulfures et les alkylsalicylates de ce et Mg agissent également comme capteurs de radicaux libres

II -4-3. Destructeurs d'hydroperoxydes

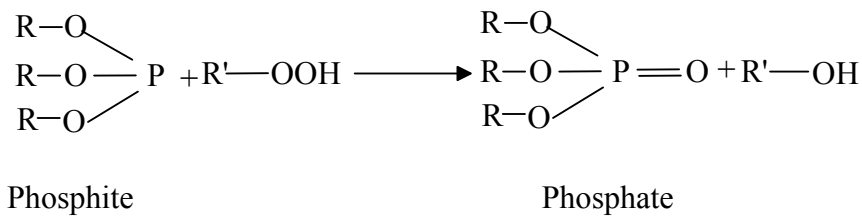
Ces produits peuvent agir selon deux modes ; stéchiométrique ou catalytique

✚ Les principaux additifs agissent par action stéchiométrique sont des composés sulfures (R - S - R), séléniés (R - Se - R), thioazotes, phosphorés et thiophosphorés. Les composés de Se ne sont pratiquement plus utilisés en raison de toxicité

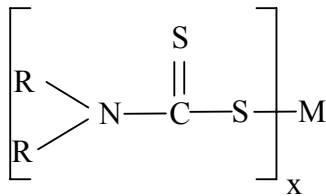
Exemples:



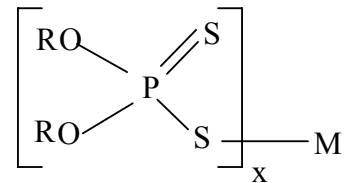
✚ Les additifs détergents de type alkyl phénates sulfures, aussi sont destructeurs d'hydroxydes par le soufre qu'ils renferment, la pherthiazine et ses dérivés agissent simultanément selon les deux mécanismes d'inhibition radicalaire et de destruction stéchiométrique

Exemple :

✚ les additifs destructeurs d'hydroperoxydes par effet catalytique regroupent les dialkyldithiocarbamates et les dialkyle (aryl) dithiophosphates métalliques



Dialkyldithiocarbamate

dialkyl (aryl) dithiophosphate
(MDTP)

M : peut être du Zinc (Zn), antimoine (Sb), ou Le molybdyle (Mo Oy)

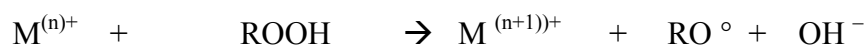
Les dialkyldithiocarbamates sont moins solubles et moins stables thermiquement que les MDTP.

Ces produits possèdent tous a des degrés divers, des propriétés antiusure et pour certains d'entre eux des propriétés réductrices de frottement.

Dans les huiles moteurs, l'additif antioxydant principal est constitué d'une association de 2 ou 3 dithiophosphates de Zinc (0.8 à 15 %) dont l'action est renforcée par l'ajout de composés phénoliques et / ou d'amines aromatiques (~ 0.5 %) et par la présence des additifs détergents de type phénates et / ou salicylates. [35]

II -4-4. Désactivateurs et passivateurs de métaux

L'activité catalytique pro-oxydante des métaux de transition comme le Fer découle de la catalyse de la décomposition des hydroperoxydes avec accélération de la formation des radicaux libres





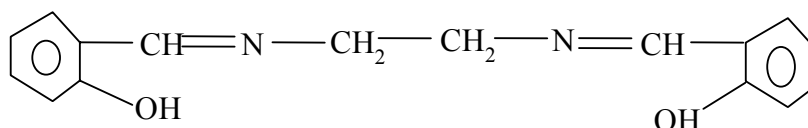
$M^{(n)+}$: métal de transition qui se trouve dans l'alliage de surfaces frottantes qui est attaqué par les composés acides résultant de l'oxydation des huiles pour former des composés organosolubles conduisant aux réactions pro oxydantes préalablement indiquées. Trois moyens de lutte sont utilisés contre ce phénomène.

- **La désactivation des métaux en solution**

Sous forme de sels organométalliques avec formation de "complexes de coordination" ainsi les métaux complexes deviennent incapables d'accélérer le processus de formation des radicaux libres.

Parmi les nombreux produits utilisables,

On peut citer les dérivés du thiodiazole, de l'imidazole, du pyrazole et en particulier, le N. N' Disalicylidène -éthylène diamine[8][18] [28]



- **La passivation des surfaces métalliques**

par formation d'un film protecteur empêchant les composés acides d'accéder à la surface métallique.

Les additifs ayant ce mode d'action sont les dispersants sans cendres, les détergents organométalliques et les dithiophosphates et dithiocarbamates métalliques.

- **La neutralisation**

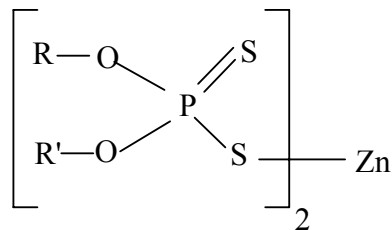
Ces composés acides sont neutralisés par des additifs détergents organométalliques à forte basicité.

II -5. Additifs antiusure

Les constituants principaux sont des dialkyldithiophosphate de zinc (ZnDTP)
Précédemment indiqués comme additifs antioxydants

D'autres additifs destinés à réduire les coefficients de frottement comme les dérivés liposolubles de molybdène et les dispersions de triborate de potassium, ces additifs agissent en régime de lubrification limite ou mixte en formant avec les surfaces métalliques un film autolubrifiant en générale par réaction chimique.

Dans les huiles moteurs pour assurer à la fois la protection contre l'oxydation et l'usure dans une plage de température aussi large que possible, on peut utiliser 3 ou 4 mélanges de Zn DTP de structures chimiques différentes (utilisation de différents alcools).[5][13][31]

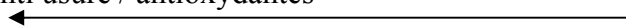


R et R' : 1) groupements alkyles issus d'alcools primaires ou secondaires de C₃ à C₁₂
2) groupement alkyaryles

Si R ≠ R' : ZnDTP mixtes et Issus d'alkyphénols C₉ - C₁₂

Alkyles				Aryles	
C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₁₅	C ₁₈

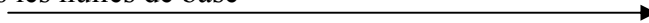
Propriétés anti usure / antioxydantes



Stabilité thermique



Solubilité dans les huiles de base



Il convient également d'indiquer que certains constituants de l'huile de base possèdent des propriétés antiusures naturelles, ce sont les esters particulièrement visqueux.[5]

II -6. Additifs inhibiteurs de corrosion

On distingue :

- ✚ Les additifs antirouille, destinés à protéger les métaux ferreux de la corrosion humide
- ✚ Les additifs anticorrosifs utiles pour éviter la corrosion acide des métaux réactifs (alliages de cuivre ...) [5][7][52]

II -6-1. Additifs antirouille

Les additifs pouvant jouer ce rôle appartiennent à la famille des détergents organométalliques tels que les sulfonates de calcium et surtout de magnésium qui agissent par formation d'un film hydrophobe adsorbé sur les surfaces.

II -6-2. Additifs anticorrosion

Les additifs permettant la protection des métaux réactifs (cuivre, plomb, etc.) contre la corrosion acide sont les Zn DTP déjà indiqués comme additifs antioxydants et antiusure, qui s'adsorbent sur les surfaces (passivation).

II -7. Additifs améliorant les propriétés rhéologiques des lubrifiants

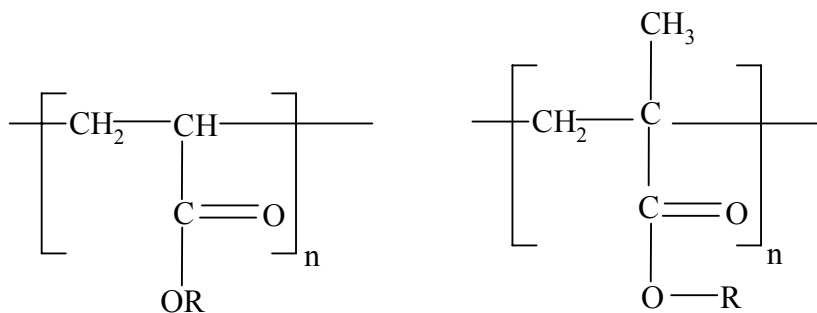
II -7-1. Additifs abaisseurs de point d'écoulement

Le refroidissement d'un lubrifiant provoque la cristallisation des paraffines vers -10°C (c'est le point de trouble) mais l'huile s'écoule car les cristaux sont dispersés

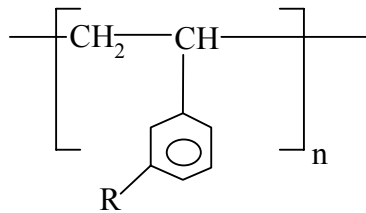
Si la température antiusure baisse, on observe la croissance de ces cristaux et la formation d'une phase continue qui emprisonne les autres constituants ce qui gêne l'écoulement pour cela ; on introduit les oligomères possédant les chaînes alkyles qui s'adsorbent sur une face du cristal en croissance, en modifient la forme et perturbent ainsi l'organisation du réseau.[2][3]

les produits les plus utiles sont :

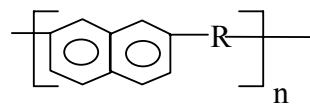
- ✚ Les polyacrylates et polyméthacrylates d'alcools ($\text{C}_{12} - \text{C}_{24}$)



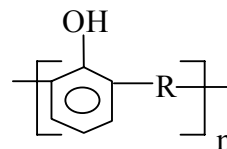
- ✚ Les polystyrènes alkylés



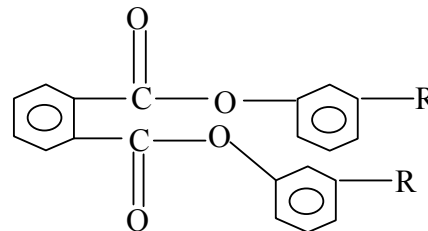
- ✚ Les dérivés alkyles du Naphtalène (réaction d'une paraffine chlorée sur le naphtalène)



- ✚ Les produits de condensation de phénol et de paraffine chlorés ou d'oléfines



- ✚ Ou estérifiés par l'anhydride phtalique



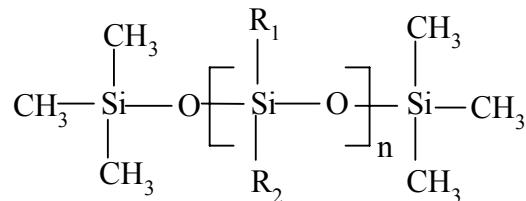
- ✚ Les copolymères Maleates –styène

- ✚ Les copolymères vinylacetate-fumarates et les dérivés amides correspondantes.

Leur teneur varie de 0.2 à 0.5%.

II -7-2. Additifs antimoussants

Pour corriger la tendance au moussage du lubrifiant ; moussage lié à la présence d'agents tensioactifs (détergents et dispersants) dans les formules et la forte agitation en présence de gaz on utilise de très faibles quantités d'additifs souvent a base de polymères siliconés ou polysiloxanes de formule générale :



R₁ et R₂ : (-CH₃) ou (-C₂H₅), (-CF₃)

II -7-3. Additifs Réducteurs de Frottement

- ✚ Désignés en anglais ; Friction Reducers. Ils sont destinés à diminuer le coefficient de frottement en régime de lubrification limite et mixte. Ce sont des composés polaires s'adsorbant sur les surfaces métalliques afin de former un film antifriction à faible résistance au cisaillement. Les produits les plus actifs sont les dithiophosphates dithiocarbamates de molybdène (MoO_x) et le triborate de potassium utilisés à des concentrations variables (0.2 à 2 %)
- ✚ Les dérivés solubles du molybdène sont aussi des additifs antiusure, Extrême pression modérés et Antioxydants
- ✚ Le triborate de potassium est un composé solide insoluble dans les huiles et qui introduit sous forme de micro dispersion, il possède de bonnes propriétés de réduction de frottement mais du fait de certains phénomènes secondaires (avec l'eau ...) il n'est pas très utilisé dans les huiles des moteurs mais entre plutôt dans la formulation de lubrification des transmissions thermiquement sévères.[2][3]

II -7-4. Additifs Extrême Pression

Lorsque le lubrifiant fonctionne en régime hydrodynamique, le film d'huile est stable et il n'y a pas réellement de problème d'usure. En conditions plus sévères, si les pièces se rapprochent, si le film rompt, le frottement peut provoquer de l'arrachement du métal. En conditions extrêmes, l'échauffement peut conduire à la soudure des pièces.

Les additifs Extrême Pression et Antiusure ont pour rôle de créer un lubrifiant solide par réaction avec la surface.

Les produits commerciaux sont des composés organiques contenant du chlore, du soufre, du phosphore. Ces atomes réagissent avec le métal au moment de la décomposition thermique de l'additif en créant une interface plus ductile qui joue le rôle de lubrifiant solide.

Ce sont en particulier les mono sulfures, les disulfures et polysulfures d'alkyles ou aryles, les dithiol-thiones (trithiones).

Les oléfines soufrées et les esters d'acides gras insaturés soufrés dont le plus connu est certainement l'huile de Spermaceti soufrée, remplacée actuellement par des esters synthétiques de structure chimique voisine .[2][5]

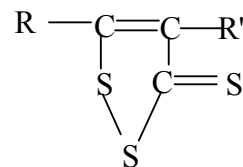
Les additifs les plus fréquemment employés sont :

✚ Mono sulfures d'alkyles ou thioethers : $\mathbf{R - S - R}$

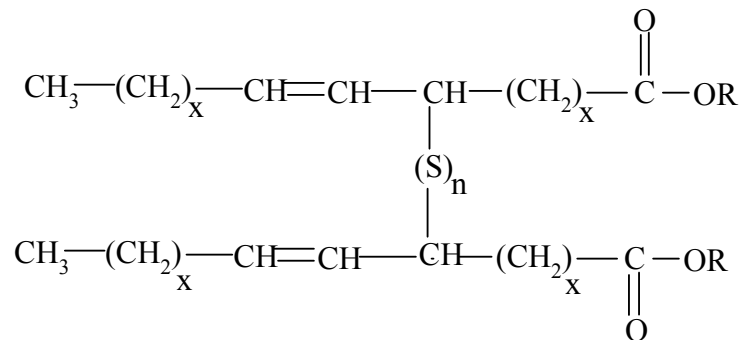
✚ Disulfures D'alkyles ou d'aryles : $\mathbf{R - S - S - R}$
 $\mathbf{Ar - S - S - Ar}$

✚ Polysulfures d'alkyles : $\mathbf{R - (S)_n - R}$

✚ 1, 2 Dithiol – 3 thiones (trithiones) :



✚ Esters d'acides gras insaturés soufrés :



R et R'' : Chaînes organiques

II -8. Formulation

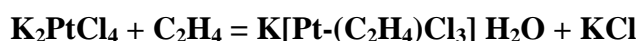
Les propriétés rhéologiques (viscosité et point d'écoulement) sont les paramètres de base du formateur, celui-ci doit combiner quelques bases lubrifiantes pour obtenir viscosité et pompabilité à basse température, ajouter un "paquet" d'additifs antioxydants, antiusure, extrême pression et détergent- dispersant.

Le tableau suivant résume pour chaque additif les quantités approximatives utilisées pour la formulation : [7]

Proportions approximatives dans la formulation du lubrifiant		
Propriétés	Additifs	
Pt. Ecoulement De - 12°C à (-25, -35°C)	Anticongelants Polymères	0.1 à 0.5 %
Augmentation sélective de la viscosité a haute température	Améliorants d'indice de viscosité Polymères	5 à 10 %
Détergence Neutralisation, dispersion des polluants	Détergents et dispersants Organométalliques et sans cendres	3 à 15 %
Moussage	Antimousse Huile de silicone	10 à 100 ppm 0.05%
Rouille et corrosion	Antirouille Anticorrosion	1%
Stabilité à l'oxydation	Antioxydants DTPZ, dérivés phénoliques et aminés	1 à 10%
Capacité de charge en régime limité	Anti usure extrême pression DTRZ, et produits phosphorés, soufrés et chlorés.	1 à 10%

LES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

Un composé organométallique peut être défini comme un composé dans lequel il existe une liaison métal-carbone. Historiquement, le premier composé répondant à cette définition est un complexe du platine obtenu par le pharmacien danois W. C. Zeise en 1825. On peut le préparer en faisant barboter de l'éthylène dans une solution de tétrachloroplatinate (II) de potassium.



Le chimiste français V. Grignard synthétisa en 1901 le premier composé organomagnésien en faisant réagir l'iodure d'isobutyle et le magnésium dans l'éther ordinaire anhydre ou éthoxyéthane.[26]

III -1. Classification des composés organométalliques

Un traitement correct de la liaison métal-carbone utilise la méthode des orbitales moléculaires. On utilise une classification simplifiée avec un vocabulaire emprunté à la méthode du lien de valence :

- composés σ , la liaison entre carbone et métal fait intervenir une ou plusieurs liaisons σ . Dans cette catégorie on trouve la plupart des organométalliques les plus classiques, c'est à dire les organolithiens, les organomagnésiens, les organocadmiums etc.

Formule	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$	PhLi	$(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$
Nom	chlorure d'éthylmagnésium	phényllithium	diméthylcadmium	diméthylcuprate de lithium

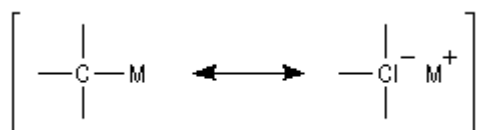
- composés π , la liaison entre carbone et métal fait intervenir une ou plusieurs liaisons π . A cette catégorie appartiennent les complexes π -éthyléniques, le ferrocène et les autres métallocènes. Les complexes carbonyles peuvent être mis à profit dans certaines synthèses comme celle du cubane.

Polarité de la liaison métal-carbone des organométalliques σ

Le tableau ci-dessous permet de classer les organométalliques selon le pourcentage de caractère ionique de la liaison C-métal.

Elément	K	Na	Li	Mg	Al	Zn	Cd	Pb	Hg	Cu
Electronégativité	0,82	0,93	0,98	1,31	1,61	1,65	1,69	1,87	2,00	2,5
% Caractère ionique	51	47	43	35	22	18	15	12	9	0

Dans tous les cas le carbone porte une charge négative. On peut schématiser la représentation de la liaison entre le carbone et le métal par les formes mésomères suivantes :



l'importance de la charge négative qui se développe sur l'atome de carbone dépend de l'électronégativité du métal et du solvant. On peut prévoir pour ces composés une réactivité *basique et nucléophile*.

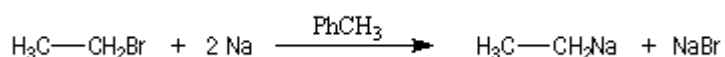
Si l'on se réfère au dérivé halogéné R-X de départ, la polarité de la liaison entre le carbone et la partie inorganique a été *inversée*. On dit qu'il y a eu *inversion de la polarité* de la liaison. Ce concept, convenablement généralisé est souvent mis à profit en synthèse organique.

La liaison C-Mg possède un caractère ionique de 35 %. Cela confère aux réactifs de Grignard une position centrale dans la famille des organométalliques.[26]

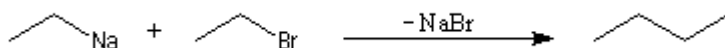
III -2. Préparations

III -2-1. Composés organosodiques

Les composés organosodiques et organopotassiques peuvent être obtenus par réaction entre un halogénure d'alkyle et le sodium.



Les dérivés alkylés les plus simples sont des composés extrêmement réactifs. Ils réagissent sur l'eau avec explosion en donnant un dégagement de dihydrogène. Les termes les plus simples ne sont guère utilisés en synthèse en raison d'une trop grande réactivité basique et nucléophile. Ils réagissent par exemple rapidement sur le substrat qui a servi à les préparer et on observe des réactions de substitution (réaction de Wurtz) et d'élimination.



Les organosodiques et les organopotassiques attaquent rapidement les éthers comme l'éthoxyéthane en provoquant des réactions d'élimination et la plupart du temps, on les prépare en utilisant un hydrocarbure comme solvant.

A côté des organosodiques proprement dits, les composés dans lesquels la charge négative est stabilisée par délocalisation peuvent être obtenus assez facilement par métallation de la liaison C-H de l'hydrocarbure correspondant avec une base suffisamment forte. Ce sont des sels de sodium dont l'anion est le carbanion formé à partir de l'hydrocarbure.

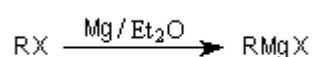
Un hydrocarbure comme le fluorène ($pK_a = 23$) est suffisamment acide pour pouvoir être déprotoné par l'ion hydroxyde dans le DMSO. On obtient alors un sel de sodium dans lequel l'anion est le carbanion fluorényle. [49]

Une autre classe d'organosodiques est constituée par les composés d'addition dans lesquels un substrat organique accepte des électrons de la part d'un métal alcalin. Dans cette catégorie, on trouve les radicaux-anions :

- ✚ le naphthalène sodium est un intermédiaire de la réduction de Birch. Il est utilisé pour promouvoir des polymérisations anioniques ;
- ✚ les radicaux cétyles interviennent dans la réduction des cétones aromatiques.

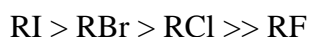
III -2-2. Organomagnésiens

Les organomagnésiens iodés, bromés et chlorés sont obtenus la plupart du temps par insertion du magnésium dans la liaison carbone-halogène, en présence d'un solvant donneur d'électrons, le plus souvent un éther comme l'éthoxyéthane ou le THF anhydre.



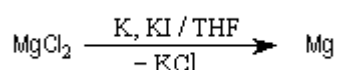
X désigne I, Br, Cl. La synthèse des organomagnésiens fluorés nécessite une procédure spécifique.

La réactivité des halogénures d'alkyles décroît dans le même ordre que la mobilité de la liaison carbone-halogène.[49]



Les bromures d'alkyle ont une réactivité un peu plus faible que celle des iodures. On préfère généralement utiliser les bromures en raison de leur coût moins élevé sauf dans le cas de CH_3I qui présente l'avantage d'être le seul dérivé méthylique liquide à la température ordinaire.

R. D Rieke et S. E. Bales ont mis au point en 1974 une méthode de préparation de magnésium en poudre, très réactif par réduction de $MgCl_2$ avec un métal alcalin en présence de KI.



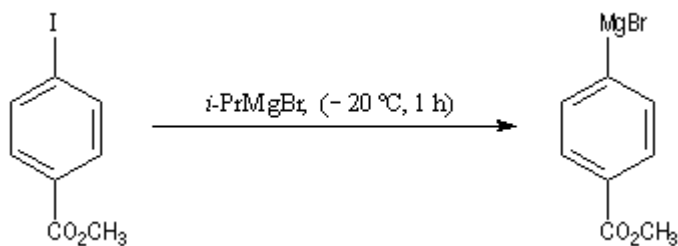
Avec ce type de magnésium, la préparation des organomagnésiens difficiles à préparer est possible par union directe du magnésium et d'un halogénoalcane.

La préparation des magnésiens vinyliques, par insertion du métal dans la liaison carbone-halogène faiblement réactive, s'effectue dans un éther plus solvatant que l'éthoxyéthane, le THF anhydre.



L'utilisation des magnésiens vinyliques dans le THF anhydre a été largement développée par le chimiste français H. Normant dans les années 60.

Le caractère fortement réducteur du magnésium rend impraticable la préparation d'organomagnésiens fonctionnalisés par réaction entre un dérivé halogéné et le métal. Les magnésiens aromatiques portant des groupes fonctionnels comme le groupe ester peuvent être préparés avec succès grâce à une réaction d'échange métal-halogène dans des conditions très douces.



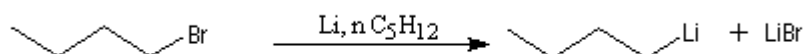
Ce type de composé réagit avec des substrats électrophiles comme les aldéhydes.

La plupart du temps, les magnésiens sont utilisés immédiatement après avoir été synthétisés. On peut toutefois les conserver à l'état sec, à l'abri de l'humidité et de l'air. Il faut faire attention que même à sec, il reste des molécules d'éther complexées avec l'organomagnésien et ce complexe peut s'enflammer spontanément dans l'air.

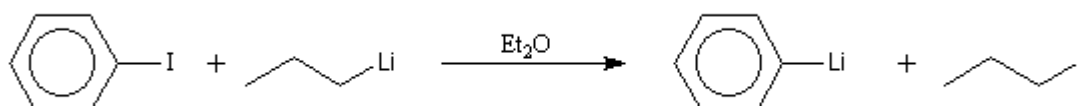
III -2-3. Organolithiens

Les organolithiens les plus simples peuvent être obtenus par réaction entre le métal et un dérivé halogéné. Compte-tenu de la grande réactivité de ces composés il est indispensable d'utiliser des réactifs rigoureusement anhydres et de travailler en l'absence d'oxygène. On utilise un montage du même type que le précédent et on procède à un balayage soigneux du dispositif par un gaz inerte. L'utilisation d'une cuve à ultrasons permet d'accroître la vitesse de la réaction en permettant un décapage du métal. Différents solvants peuvent être utilisés parmi lesquels les éthers, le pentane, le cyclohexane.

Le butyllithium est un réactif très utile qu'on peut préparer par la réaction suivante :

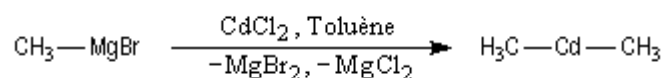


Les dérivés aromatiques peuvent être synthétisés par réaction directe mais ils sont obtenus de façon plus pratique par une réaction d'échange métal-halogène beaucoup plus rapide. Le phényllithium, découvert par G. Wittig, peut être préparé par la réaction suivante :



III -2-4. Organocadmiens

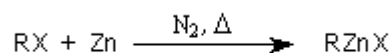
Ces composés sont généralement préparés par réaction entre un organomagnésien et un sel de cadmium ou de zinc.



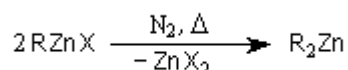
Le magnésium étant moins électronégatif que le cadmium, l'état final dans lequel le magnésium est sous forme de sel et le cadmium dans l'organométallique est plus stable que l'état initial. Cette propriété est générale, dans ce type de réaction, l'élément métallique le plus électropositif se retrouve sous forme de sel. Les organocadmiens permettent la synthèse de cétones à partir des chlorures d'acyles.

III -2-5. Organozinciques

Les organozinciques sont généralement préparés par une réaction entre le dérivé halogéné et le zinc sous atmosphère inerte (N_2 , CO_2).[26]



Une élévation de la température permet la distillation du dialkylzincique. La réaction marche le mieux lorsque l'halogène est l'iode. Les dérivés bromés sont utilisés avec l'alliage Zn-Cu.



On peut aussi les préparer par réaction entre l'organomagnésien correspondant et ZnCl_2 catalysée par le palladium. Les termes les plus simples comme le diéthylzinc sont des liquides dans les conditions ordinaires. Ils sont pyrophoriques et doivent être manipulés sous atmosphère inerte (Ar ou N_2).

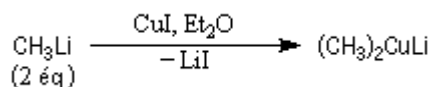
Les organozinciques sont utilisés dans la réaction de Reformatsky.

Le zinc étant fortement réducteur, la réaction entre ce métal et un dérivé halogéné peut conduire à une réaction de réduction. Ainsi la réaction entre le zinc et le chlorure de triphénylméthyle conduit à la formation d'un radical organique relativement stable, le radical triphénylméthyle.

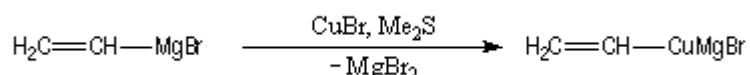
III -2-6. Organocuprates

III -2-6-1. Cuprates lithiens et magnésiens

Les cuprates lithiens comportant des groupes alkyles ou réactifs de Gilman sont des réactifs largement utilisés en synthèse organique. Ils sont généralement préparés à partir d'un organolithien et d'une suspension d'iodure de cuivre (I) dans l'éther. Comme les lithiens ils existent souvent sous forme d'oligomères $(\text{R}_2\text{CuLi})_n$. [29]



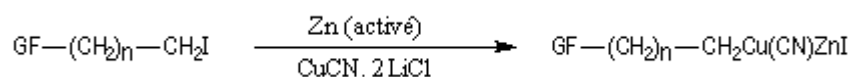
A la suite des travaux de J. -F. Normant, il est possible de préparer par transmétallation des organocuprates portant un groupe vinyloxy à partir d'organomagnésiens vinyloxy.



Ils permettent des additions 1, 4 très fortement régiosélectives sur les α -étones (additions de type Michaël). Ces composés peuvent être alkylés par couplage avec des dérivés halogénés.

III -2-6-2. Cuprates de Knochel

A la différence des magnésiens ordinaires, les organozinciques sont compatibles avec une grande variété de groupes fonctionnels (GF) tels que : ester, nitrile, amine etc. Malheureusement ils sont peu nucléophiles. L'addition d'une quantité catalytique de CuCN , 2 LiCl permet de passer au cuprate beaucoup plus réactif.



Ces organométalliques réagissent en position 4 sur les cétones α , β -insaturées en présence de chlorure de triméthylsilyle.

III -3. Structure, rôle du solvant

III -3-1. Généralités

Les organomagnésiens et les organolithiens ont un atome métallique électrophile. Ce sont des acides de Lewis. La base de Lewis que constitue un solvant donneur d'électrons va interagir avec l'organométallique et le stabiliser.

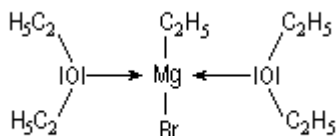
Les éthers sont parmi les solvants les plus couramment utilisés mais on peut aussi utiliser des amines tertiaires comme la triéthylamine. Mais lorsque la basicité de Lewis du solvant croît, la réactivité de l'organométallique diminue.

Le choix du solvant dépend notamment de la réactivité de l'halogénure. Avec les dérivés halogénés ordinaires, on utilise le plus souvent l'éther ordinaire ou éthoxyéthane. Dans le THF, les doublets de l'oxygène sont davantage dégagés stériquement que dans l'éthoxyéthane. Cet éther est ainsi plus solvatant que le précédent. Comme sa température d'ébullition est aussi plus élevée, il permet la synthèse d'organomagnésiens à partir de substrats peu réactifs comme les composés vinyliques.

Le caractère d'acide de Lewis des organomagnésiens se manifeste par la formation de structures chélatées avec certains composés oxygénés. C'est le cas par exemple avec les composés carbonylés substitués en α par un groupe alkoxy. Ces structures chélatées jouent un rôle important dans le déroulement stéréochimique des réactions des organomagnésiens sur ces composés.[49]

III -3-2. Structure à l'état solide

La présence d'un solvant donneur d'électrons est essentielle pour synthétiser un organomagnésien. Avec les éthers, on a pu mettre dans certains cas en évidence à l'état solide, la présence de deux molécules d'éther par molécule d'organométallique.

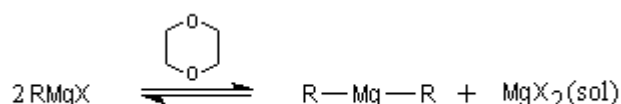


Il existe des structures plus complexes qui font intervenir deux molécules d'organomagnésien.

III -3-3. Structure en solution

En solution, la situation est plus compliquée. Plusieurs équilibres interviennent simultanément et leur position dépend de plusieurs facteurs (concentration, température, solvant, etc.)

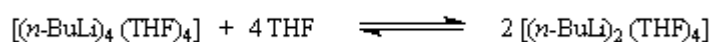
On peut mettre en évidence un équilibre entre magnésien mixte et symétrique, appelé équilibre de Schlenk. Dans le dioxane cet équilibre est déplacé en faveur du magnésien symétrique car dans ce solvant, MgX_2 qui est peu soluble, précipite.



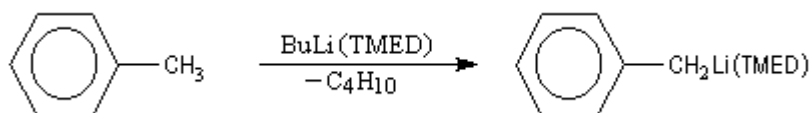
Le déplacement de l'équilibre dans le dioxane favorise les réactions de réduction des cétones dans le cas de magnésiens encombrés possédant un atome d'hydrogène sur le carbone situé en β du magnésium.

III -3-4. Utilisation de cosolvants

Les organolithiens ont tendance à former des associations dans les éthers et les hydrocarbures. Dans ces solvants, ils se trouvent sous forme de tétramères, hexamères etc.



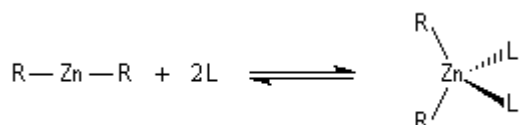
La tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) est un agent complexant particulièrement fort du lithium dans ces composés, grâce aux doublets non liants de l'azote. Il est fréquemment utilisé comme cosolvant des organolithiens. En présence de TMEDA, les possibilités d'association diminuent car les sites acides du métal sont complexés. La polarité de la liaison C-Li est considérablement accrue. Le complexe butyllithium-(TMEDA), essentiellement sous forme monomère, acquiert une basicité exceptionnelle et ce complexe est capable de déprotoner le toluène ($pK_a = 35$).



Ce complexe permet également la métallation du ferrocène.

III -3 -5. Structure des zinciques

Contrairement aux réactifs RLi et RMgBr, les dérivés de type R_2Zn , ne sont pas naturellement réactifs. Leur structure linéaire les rend non polaires et donc inertes. L'ajout d'un ligand permet de donner à l'organométallique chélaté une structure tétraédrique réactive.



III -4. Réactivité basique

III -4-1. Organolithiens

Puisque ce sont des carbanions potentiels, les organométalliques réagissent avec les composés possédant un atome d'hydrogène mobile. La position de l'équilibre acido-basique dépend de la différence des pK_a des couples concernés.

Composé	n-BuLi	s-BuLi	t-BuLi
déprotone les hydrocarbures jusqu'à pK_a	46	51	54

La métallation est une réaction acido-basique généralement très efficace sur le plan thermodynamique car les alcanes sont des acides très faibles. Cette réaction n'est rapide que lorsque l'atome d'hydrogène est arraché à partir d'un atome de carbone diagonal (substrats acétyléniques). Elle est lente avec les protons portés par des atomes de carbone trigonaux ou tétraonaux. Sa vitesse peut être fortement accrue, même à basse température, par l'utilisation de cosolvants complexants comme la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA).

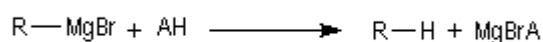
III -4-2. Organomagnésiens

Ils sont déprotonés de façon quantitative par les fonctions suivantes : acides carboxyliques, phénols, alcools, amines, amides non substitués, alcynes terminaux. Lorsqu'un

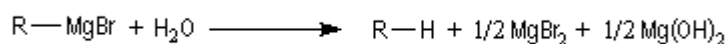
organomagnésien réagit sur un substrat porteur de l'une de ces fonctions, celle-ci doit être protégée.

Il existe une grande variété de groupes protecteurs. A titre d'exemple, la fonction alcool peut être protégée par réaction avec un éther d'énol que le DHP. La réaction entre un organomagnésien et un alcyne terminal est à la base de la préparation des magnésiens alcyoniques. Certains atomes d'hydrogène acides portés par des atomes de carbone en α de fonctions carbonyles peuvent aussi être arrachés, notamment dans le cas des composés dicarboxylés qui possèdent des atomes d'hydrogène d'acidité notable. Les solvants très solvatants comme l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) favorisent l'énolisation des composés carbonyles.

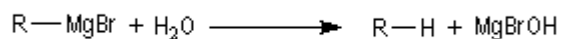
Avec les magnésiens l'équation s'écrit :



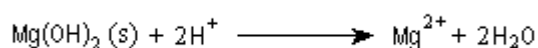
Les magnésiens étant fortement basiques, l'hydrolyse conduit à la formation de Mg(OH)_2 (s) qui se présente sous la forme d'un solide blanc :



la réaction avec l'eau s'écrit souvent de façon simplifiée :



Afin d'éviter la précipitation de Mg(OH)_2 , on réalise le plus souvent l'hydrolyse des magnésiens en milieu acide avec une solution de NH_4Cl ou d'acide sulfurique dilué.



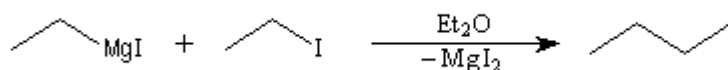
Ces réactions constituent le plus souvent une limitation à l'emploi des organomagnésiens. On peut aussi les mettre à profit dans quelques cas particuliers.

III -5. Réactions d'alkylation des organométalliques

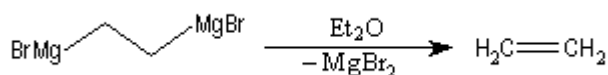
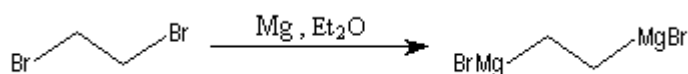
III -5-1. Généralités

Les organolithiens et les organomagnésiens peuvent être alkylés par des halogénures d'alkyles, notamment les iodures qui sont les plus réactifs grâce à la grande polarisabilité de la liaison carbone-halogène et au caractère nucléofuge de l'ion iodure.

La réaction entre l'organométallique et le substrat qui a servi à le préparer est le plus souvent une réaction indésirable appelée couplage de Wurtz. Il s'agit d'une substitution nucléophile bimoléculaire S_N2 .

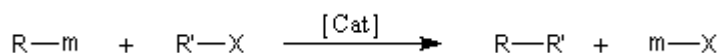


Lors de la préparation des organolithiens et des organomagnésiens, on limite cette réaction parasite en ajoutant le dérivé halogéné goutte à goutte et en travaillant le métal en excès. La réaction entre le dibromoéthane et le magnésium est une réaction d'élimination intramoléculeuse qu'on peut regarder comme une substitution interne.



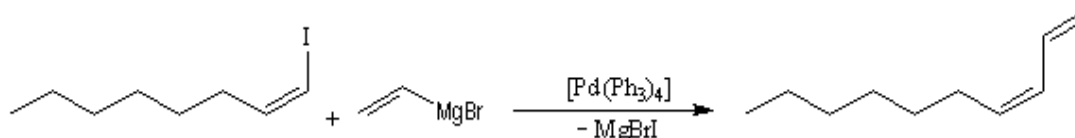
Elle permet dans certains cas d'activer le magnésium dans la synthèse des organomagnésiens difficiles à préparer.

Beaucoup de réactions d'alkylation directe de dérivés organométalliques qui étaient utilisées en synthèse ont été remplacées ces dernières années par des réactions catalysées par des métaux de transition comme le palladium.



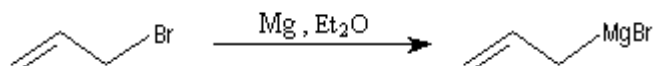
[Cat] = Ni, Pd ; m = Mg, Zn, Al, Zr etc. ; X = halogène etc.

La réaction suivante offre un exemple de couplage entre un iodure d'alkyle et un organomagnésien vinylique pourtant réputé peu réactif.

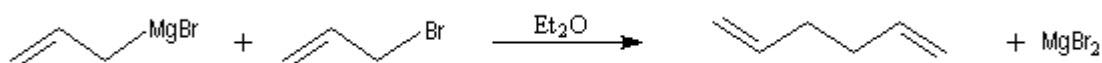


III -5-2. Organomagnésiens allyliques

Les organomagnésiens de type allylique sont préparés assez facilement car la liaison métal-halogène des composés allyliques est très réactive.



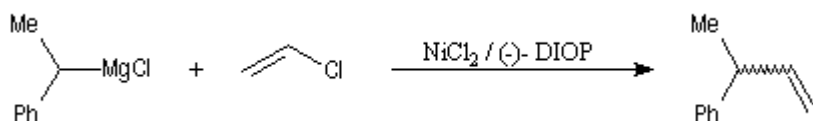
Les magnésiens allyliques déplacent facilement l'halogène du substrat car ces composés donnent facilement un carbocation allylique. C'est la raison pour laquelle on doit utiliser des solutions diluées d'halogénure et le métal en grand excès pour préparer ces organométalliques.



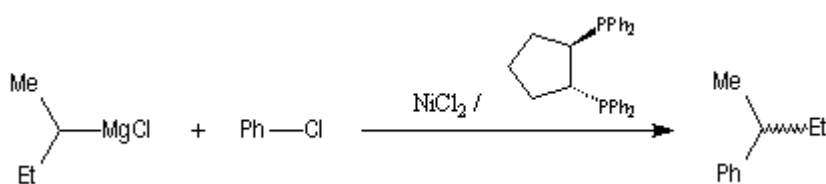
Ce type de réaction peut constituer une méthode de synthèse de diènes 1,5.

III -5-3. Alkylation énantiosélective

L'alkylation peut être rendue énantiosélective en utilisant un ligand chiral comme la DIOP. Le premier exemple de ce type a été décrit en 1973. L'excès énantiomérique (13 %) est relativement faible.

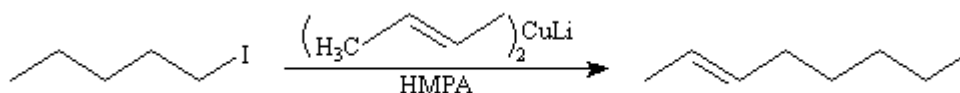


Dans l'exemple suivant, l'excès énantiomérique atteint 53 % par utilisation du 1,2-bis(diphénylphosphino)cyclopentane comme ligand chiral.



III -5-4. Alkylation des alcénylcuprates

L'alkylation des organométalliques vinyliques n'est pas possible en l'absence de catalyse en raison du manque de réactivité de la liaison métal-halogène. Les alcénylcuprates ou organocuprates vinyliques, sont susceptibles d'être directement alkylés avec un iodure d'alkyle. Ce type de réaction constitue une méthode de synthèse d'alcènes substitués.



La stéréochimie de l'alcène est définie par celle du cuprate.

III -6. Additions sur les fonctions dérivées d'acides

III -6-1. Chlorures d'acyles

L'intermédiaire tétraédrique issu de l'addition nucléophile du magnésien sur le carbonyle est thermodynamiquement instable vis à vis de sa transformation en cétone et labile du fait du caractère nucléofuge de l'ion chlorure. Le magnésien réagit sur la cétone formée et le produit final, à la température ordinaire, est généralement l'alcool tertiaire. Il est cependant possible de synthétiser une cétone en utilisant deux stratégies :

- ✚ lorsque la température est suffisamment basse ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) en utilisant le THF anhydre comme solvant, le chlorure d'acyle réagit plus vite que la cétone vis à vis de l'organomagnésien ;
- ✚ le remplacement de l'organomagnésien par un organocadmien permet de s'arrêter au stade de la cétone car celles-ci ne réagissent pas avec les cadmiens.

III -6-2. Esters

On obtient généralement un alcool tertiaire dont deux groupes sont identiques. La réaction entre un organomagnésien et un ester de l'acide méthanoïque HCO_2H , constitue une synthèse d'alcool secondaire.

Il existe cependant des synthèses de cétones à partir des esters dans quelques cas particuliers :

- ✚ dans le cas où la cétone formée est très encombrée, l'addition du magnésien sur le carbonyle est fortement ralentie et on peut isoler la cétone ;

il est possible de mettre à profit l'action énolisante des magnésiens dans l'HMTP. Dans ce solvant très solvatant, la cétone intermédiaire est énolisée ce qui bloque la réaction d'addition de l'organomagnésien.

III -6-3. Orthoesters

La réaction d'un organomagnésien sur un orthoester, c'est à dire un cétal d'ester, constitue une synthèse d'aldéhyde.

III -6-4. Amides

Le produit d'addition de l'organomagnésien sur l'amide est thermodynamiquement instable par rapport aux réactifs de départ mais il est cinétiquement inerte car $-NR_2$, base très forte, est un très mauvais nucléofuge. Le passage en milieu acide entraîne l'élimination de $R_2NH_2^+$ à partir de l'intermédiaire. On obtient finalement une cétone.

Notons la nécessité d'utiliser une amide N, N-disubstituée dans cette réaction. Avec une amide non substituée, le magnésien serait détruit en lui arrachant un atome d'hydrogène.

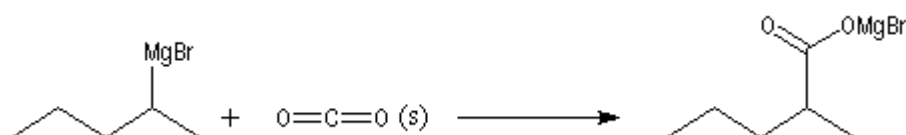
III -6-5. Nitriles

L'addition d'un organomagnésien sur un nitrile donne un sel d'immonium. L'hydrolyse transforme ce dernier en iminoalcool. En milieu acide, celui-ci fournit la cétone plus stable.

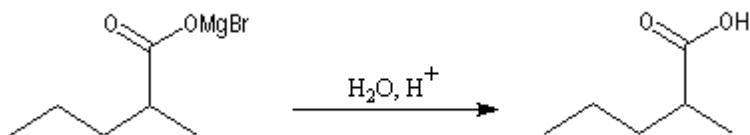
III -7. Réactions avec des réactifs inorganiques

III -7-1. Carbonation des organomagnésiens et des organolithiens

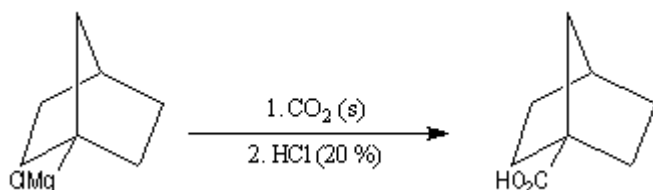
Le dioxyde de carbone peut être considéré comme l'anhydride de l'acide carbonique, non isolable à l'état pur. Sa réaction avec un organomagnésien constitue une excellente méthode de synthèse des acides carboxyliques. L'addition de l'organomagnésien sur l'atome de carbone électrophile de CO_2 conduit à un composé qui comporte encore une insaturation. Bien que l'addition d'une deuxième molécule de magnésien sur cet intermédiaire soit généralement beaucoup plus lente que la première, on peut s'en affranchir complètement en versant le magnésien sur de la carboglace.



Après acidification, on obtient l'acide.



Un exemple est la préparation de l'acide bicyclo- heptane-1-oïque.

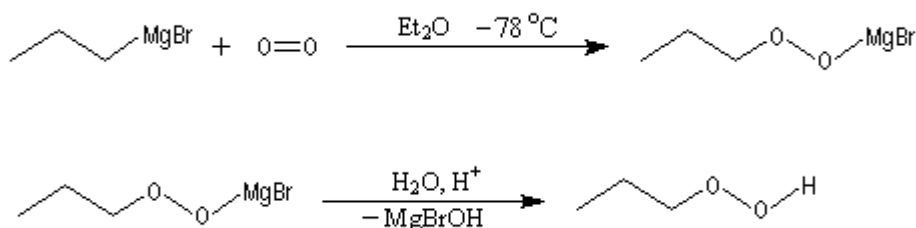


La réaction avec les lithiens est tout à fait comparable mais ceux-ci étant plus réactifs que les magnésiens la réaction avec le sel intermédiaire devient importante si le lithien est en excès. On obtient alors après hydrolyse l'alcool tertiaire.

Les organozinciques ne réagissent pas avec CO_2 . Cela permet de les préparer en utilisant une atmosphère de ce gaz. La carbonatation des magnésiens dérivant de composés aromatiques est une méthode intéressante d'introduction d'un groupe carboxyle sur un cycle aromatique.

III -7-2. Dioxygène

La réaction entre un organomagnésien et le dioxygène en excès à basse température ($-78\text{ }^\circ\text{C}$ dans le mélange carboglace-acétone) suivie d'hydrolyse, est une très bonne méthode de préparation des hydroperoxydes.



Le contrôle de la température est important dans cette synthèse car les peroxydes organiques sont des composés peu stables en raison de la faible énergie de dissociation de la liaison peroxy qui lie les deux atomes d'oxygène. Ils sont *potentiellement explosifs* et donc *dangereux*.

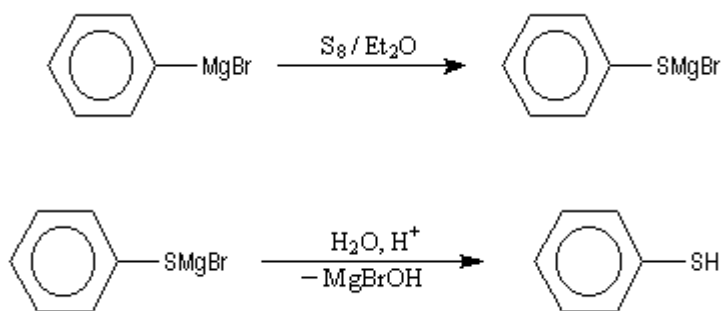
Si l'organomagnésien est en excès, il réagit avec le peroxyde d'halogénure magnésium et on obtient l'alcool après hydrolyse. Cette dernière réaction ne possède pas d'intérêt synthétique particulier et constitue une réaction secondaire qui peut être gênante lors de la préparation

des organomagnésiens. C'est la raison pour laquelle il est préférable d'effectuer leur synthèse sous atmosphère inerte (Ar ou N₂).

III -7-3. Soufre

La réaction s'effectue par union directe entre le magnésien et le soufre. Après hydrolyse, on obtient un thiol ou un thiophénol qu'on peut considérer respectivement comme les analogues soufrés des alcools ou des phénols .

On obtient ainsi aisément le thiophénol en ajoutant de la poudre de soufre à une solution de PhMgBr puis en hydrolysant le mélange. Le thiophénol possède une odeur puissante particulièrement désagréable.



III-7-4.Dihalogènes

On peut regarder cette réaction comme une substitution nucléophile. Dans ce cas R-MgX est le réactif et Y_2 est le substrat.



La réaction avec I_2 est la plus intéressante. Elle permet la préparation des iodures d'alkyles à partir de leurs analogues chlorés ou bromés. On peut aussi mettre cette réaction à profit dans le dosage des organomagnésiens. I_2 est introduit en excès et on effectue le dosage de I_2 restant par le thiosulfate. Les cuprates lithiens vinyliques réagissent avec le diiode pour donner des alcènes halogénés.

METHODES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

Un lubrifiant se qualifie pour une application déterminée par les propriétés requises pour cet emploi. Ces propriétés sont consignées dans un cahier des charges, une norme ou une spécification. Certaines sont reprises, sous forme résumée, dans les fiches techniques destinées aux utilisateurs.

Les caractéristiques se classent en deux groupes:

- ✚ caractéristiques physico-chimiques, évaluées par des essais simples de laboratoire;
- ✚ caractéristiques de performances, évaluées par des essais effectués en laboratoire, sur bancs d'essai et en service réel.

Certaines de ces caractéristiques sont véritablement des propriétés fonctionnelles (caractéristiques d'utilisation), c'est le cas par exemple de la compressibilité et de la viscosité dynamique.

V-1. Méthodes classiques d'analyse

V-1-1. Masse volumique

La masse volumique d'un lubrifiant à une température donnée est la masse de l'unité de volume. Elle était autrefois désignée « masse spécifique ».

Les masses volumiques des lubrifiants automobiles, mesurées à 15 °C, se situent vers 0,9 kg/dm³, entre 0,85 et 0,92 kg/dm³ pour les huiles à base minérale, semi synthétique et synthétiques classiques, alors qu'elles sont de l'ordre de 1 kg/dm³ pour les huiles de synthèse de type polyglycol. La masse volumique diminue assez sensiblement lorsque la température s'élève.[3]

V-1-2. Couleur

C'est par la transparence que l'on évalue la couleur d'une huile en la comparant à celles de verres étalons. Il existe plusieurs méthodes d'évaluation de cette caractéristique.

La couleur d'une huile de base est d'autant plus claire qu'elle est mieux raffinée mais les additifs assombrissent pratiquement toujours les huiles de base. Certains même les noircissent complètement (graphite, bisulfure de molybdène, etc.).

La couleur de l'huile évolue en cours d'utilisation. Cela est évident pour les huiles moteur qui deviennent rapidement noires en se chargeant en suies de combustion, mais cela est aussi vrai pour les huiles claires (fluides hydrauliques) qui se colorent par oxydation ou pollution.

Pour certaines applications, afin d'éviter les erreurs de mélange lors des remplissages ou des appoints, les lubrifiants sont colorés différemment. C'est ainsi par exemple que les fluides de transmissions automatiques (ATF) sont colorés en rouge.[5]

V-1-3. Détermination de la masse moléculaire

V-1-3-1 : Méthode cryoscopique

Il a été utilisé plusieurs échantillons d'oligomères de l'éthylène, de l'anhydride alkénylmaléique et de ses esters ; il a été remarqué que la masse moléculaire augmente suivant la nature de l'échantillon et que la précision de la méthode dépend de la masse moléculaire. Ce phénomène s'explique par l'existence de plusieurs structures de l'oligomère de l'éthylène et de différentes doubles liaisons qui influent sur la réaction d'alkénylation.[34]

V-1-3-2 : Méthode ébullioscopie

La masse moléculaire de l'oligomère est déterminée par différence entre la température d'ébullition de la solution et celle du solvant et ce à pression constante. 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.[37]

$$\Delta d / p = Q / M_m$$

P : masse de l'échantillon en g

Q : constante ébullioscopie

M_m : masse moléculaire moyenne est déterminée par une méthode graphique représentant

$\Delta d / \sum p$ en fonction de P

V-2. Caractéristiques rhéologiques

V-2-1. Viscosité

De toutes les propriétés des huiles, la viscosité est certainement la plus importante. Elle détermine en effet l'essentiel des pertes par frottement et l'épaisseur des films d'huile. Elle varie avec la température, la pression et, dans certains cas, avec le cisaillement du liquide.

La viscosité caractérise la résistance d'un fluide à l'écoulement. Celle donnée dans les fiches techniques des fournisseurs est la viscosité cinématique, plus facile à mesurer que la viscosité dynamique [4]

V-2-1-1. Viscosité dynamique

La viscosité dynamique ou absolue est la « vraie viscosité ». Elle est utilisée notamment dans les calculs d'épaisseur de film d'huile.

Elle est déduite de la loi de Newton régissant l'écoulement laminaire d'un fluide visqueux entre une surface 'S' mobile animée d'une vitesse 'U' et une surface fixe distante de la surface mobile d'une distance 'h' égale à l'épaisseur du film d'huile. Le déplacement relatif des deux surfaces nécessite un effort 'F' destiné à vaincre la résistance tangentielle au frottement visqueux du fluide

Pour la majorité des liquides visqueux, comme les huiles de base minérales et la plupart des huiles de synthèse, le rapport F/S est proportionnel au rapport U/h (liquides « newtoniens »). Le facteur de proportionnalité η est le coefficient de viscosité dynamique ou simplement la « viscosité dynamique ».

$$F/S = \eta (U/h)$$

Les liquides pour lesquels la viscosité dynamique ' η ' n'est pas constante, mais varie avec le rapport U/h , sont dits « non newtoniens », c'est le cas notamment des huiles à indice de viscosité amélioré, formulées avec une base minérale ou synthétique additionnée de polymères (additifs améliorant l'indice de viscosité). La plupart des huiles multigrades pour moteurs, certaines huiles multigrades pour transmissions, les fluides ATF et les fluides hydrauliques de type HV sont des liquides non newtoniens.

L'unité de viscosité dynamique, dans le système SI, est le pascal-seconde (Pa.s). Dans l'ancien système CGS, l'unité était le poise (P) mais l'unité pratique utilisée était le centipoise (cP), la viscosité dynamique de l'eau à 20 °C étant égale à 1 cP.

Par souci de continuité, actuellement, la viscosité dynamique des lubrifiants est exprimée en millipascal.seconde (mPa.s).

La viscosité dynamique est mesurée sur appareil à cylindres coaxiaux:

Brookfield, Cold Cranking Simulator (CCS), Mini Rotai-y Viscometer (MRV), Ravenfield, etc.

V-2-1-2. Viscosité cinématique

La viscosité donnée dans les fiches techniques des lubrifiants est la viscosité cinématique, elle est déduite de la mesure du temps d'écoulement d'un certain volume d'huile dans un tube capillaire.

Il existe une relation entre les deux viscosités cinématique et dynamique:

$$\gamma = \eta / \rho$$

ρ étant la masse volumique de l'huile.

L'unité de viscosité cinématique, dans le système SI, est le mètre carré par seconde (m^2/s) mais, dans la pratique, c'est le sous-multiple, le millimètre carré par seconde (mm^2/s) qui est utilisé. Dans le système CGS, l'unité était le cm^2/s , désigné «stokes» (St) mais, pour des raisons de commodité, c'était le sous-multiple, le centistokes (cSt) qui était employé pour les huiles

La mesure de la viscosité cinématique des lubrifiants est faite en utilisant un viscosimètre à capillaire, elle est généralement effectuée aux températures de 40 et de 100 °C

Les unités empiriques de viscosité: degré Engler (°E), degré Redwood (°R) et « Second Sayboit Universal » (SSU) ne doivent plus être utilisées.

V-2-1- 3. Relation viscosité / température et indice de viscosité

Une huile idéale conserverait la même viscosité dans toute la gamme des températures d'opération normale qui s'étend en général de -40 à 250°C . Malheureusement, ceci n'est pas le cas. La viscosité des huiles décroît, plus ou moins fortement selon leur nature chimique, lorsque la température s'élève. Ainsi celle d'une huile minérale paraffinique est divisée par sept lorsque la température passe de 60 à 120°C . [4][7]

L'indice de viscosité (Viscosity Index ou V.I) est un nombre conventionnel qui traduit l'importance de la variation de la viscosité avec la température (figure 1).

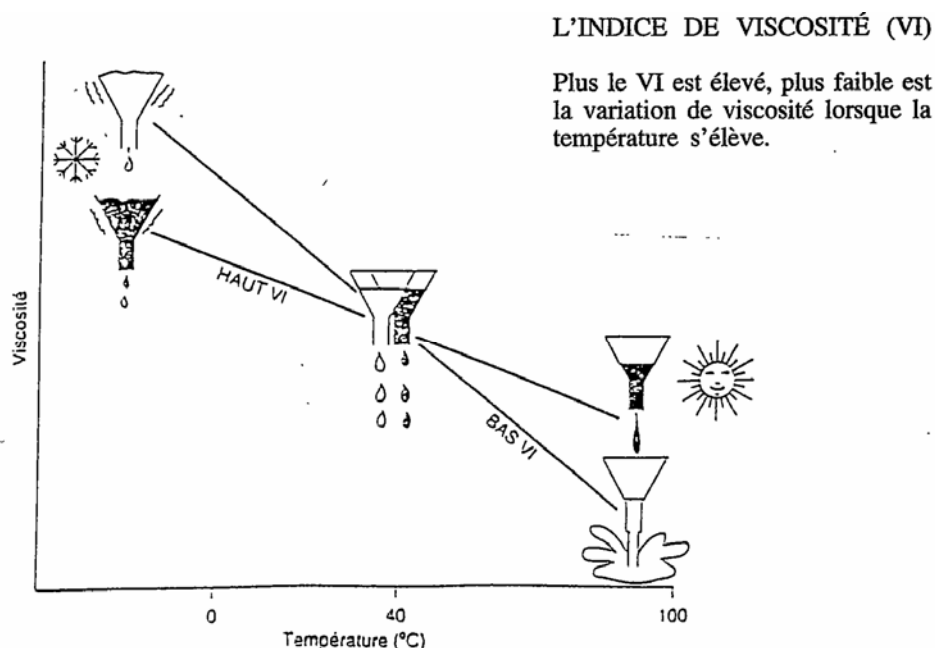


Figure 1: Relation viscosité-température et indice de viscosité

De manière pratique, on détermine le V.I à partir des mesures de viscosités cinématiques effectuées respectivement à 40 et à 100°C , soit en utilisant des tables ASTM, soit en utilisant un programme de calcul spécifique sur calculette ou sur micro-ordinateur.

Le **VI** est une *échelle empirique* qui définit la variation de la viscosité d'une huile avec la température par comparaison avec deux huiles de référence (théoriques). Ces deux huiles théoriques sont définies comme ayant la même viscosité à 100°C que celle dont le VI est inconnu.

Mais la première de ces huiles a un indice $VI = 0$ (correspond à celle qui présente la plus forte variation de viscosité pour un même changement de température) et l'autre huile possède un indice $VI = 100$ (correspond à celle qui présente la moins forte variation pour le même changement de température)

Entre ces deux valeurs, le **VI** se calcule comme suit :

$$VI = 100 (L - U) / L - H \quad (\text{IV.1})$$

Où U : est la viscosité en cSt de l'huile calculée à 40°C,
 L : est la viscosité en cSt à 40°C de la première huile de référence ($VI = 0$),
 H : est la viscosité en cSt à 40°C de la deuxième huile de référence ($VI = 100$).

Comme il s'agit d'une échelle empirique, le VI permet de comparer seulement des huiles qui ont une même viscosité dans une plage de température donnée.

La notion du VI date des années 1930. C'est la pire et la meilleure des huiles connues à ce moment-là qui ont été choisies pour représenter les $VI = 0$ et 100.

Aujourd'hui, les additifs, les techniques de raffinage et les produits synthétiques permettent de fabriquer des huiles dont le VI dépasse largement 100.

L'équation dont on se sert pour calculer le VI d'une huile au dessus de 100 diffère de l'équation (IV.1). La méthode de calcul et les tableaux pour trouver les valeurs de L et H sont précisés dans la norme *ASTM D 2270*.

Une façon plus technique d'exprimer la viscosité d'une huile en fonction de la température est la méthode *ASTM D 341* qui s'exprime comme suit :

$$\log [\log (\gamma + a)] = q - m \log (T) \quad (\text{IV.2})$$

Où

γ : est la viscosité en cSt à la température T en degrés Kelvin,

$a = 0,7$ pour $v \geq 0,2$ cSt,

q et m sont des constantes à déterminer à partir de deux valeurs connues de viscosité à deux températures différentes.

La fiche technique d'une huile contient toujours sa viscosité en cSt à deux températures, en général à 40°C et 100°C. On utilise ces valeurs pour déterminer les constantes q et m dans l'équation (IV.2) et calculer ensuite la viscosité à n'importe quelle autre température. Pour faciliter les calculs et permettre des comparaisons, l'*ASTM* a préparé un graphique sur lequel la variation de la viscosité de l'huile en fonction de la température est représentée par une ligne droite.

V-2-1-4. Chute de viscosité par cisaillement

Les huiles « newtoniennes », c'est-à-dire les huiles minérales et synthétiques ne comportant pas d'additif améliorant l'indice de viscosité sont dites « incisaillables », ce qui signifie que leur viscosité ne varie pas lorsqu'elles sont soumises à un cisaillement dans les organes mécaniques rapides à faibles jeux de fonctionnement tels que paliers, engrenages, segmentations, pompes hydrauliques, injecteurs, etc.

En revanche, les huiles non newtoniennes à haut VI (huiles moteurs multigrades, fluides ATF, fluides hydrauliques HV...), formulées avec des polymères améliorant le VI , sont sensibles au cisaillement mécanique et voient leur viscosité chuter de façon réversible lorsque la vitesse de déformation U/h est élevée et de façon permanente après un certain temps de fonctionnement sous haute vitesse de déformation.

V-2- 2. Propriétés d'écoulement à basse température

V-2-2-1. Point d'écoulement (.pour point»)

C'est la plus basse température à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie, sans agitation, dans des conditions normalisées. Le point d'écoulement est exprimé en degrés Celsius; pour l'utilisation d'huiles moteurs et transmissions, cette caractéristique ne constitue pas un critère de sélection déterminant, en revanche, pour le formulateur, elle est primordiale pour le choix des huiles de base.

V-2-2-2. Viscosité dynamique mesurée au CCS

La viscosité à basse température des huiles moteurs est mesurée sur le viscosimètre dynamique rotatif CCS (« Cold Cranking Simulator » ou « simulateur de démarrage à froid ») pour simuler le cisaillement de l'huile dans les paliers lors de la phase d'entraînement du moteur par le démarreur.

V-2-2-3. Température limite de pompabilité

Elle est mesurée sur un « mini» viscosimètre rotatif, en anglais Mini Rotary Viscorneter (MRV) pour évaluer la température à partir de laquelle l'huile peut s'écouler à travers la crépine, la pompe à huile et les canalisations de graissage du moteur après refroidissement

V-3. Caractéristiques superficielles

V-3-1. Comportement de l'huile en présence d'air

V-3-1-1. Désaération

La présence d'air dans un circuit de graissage entraîne toujours de graves perturbations: mauvais fonctionnement des poussoirs hydrauliques, échauffement et oxydation de l'huile, diminution du pouvoir lubrifiant, érosion par cavitation, etc. On lutte contre l'aération des huiles par la conception des circuits de graissage et par un choix approprié des huiles de base.

V-3-1-2. Moussage

Le moussage est la conséquence d'une désaération trop rapide, avec accumulation et empilement de bulles d'air de grandes dimensions à la surface de l'huile; ce phénomène peut être limité par une conception appropriée du circuit, mais il est surtout combattu par l'incorporation d'additifs antimousse.

V-3-2. . Comportement de l'huile en présence d'eau

Les risques de pollution de l'huile par l'eau sont fréquents (fuite à un échangeur, condensation d'humidité atmosphérique). Cette pollution est toujours néfaste et peut provoquer la rouille des métaux ferreux, l'aggravation de l'usure par fatigue, la formation d'émulsions épaisses et la destruction de certains additifs.

La lutte contre l'eau consiste à la maintenir très finement dispersée au sein de l'huile au moyen d'additifs tensioactifs de type détergents et dispersants.

V-3-3. Propriétés détergentes et dispersives

Au cours de son utilisation, l'huile moteur se charge d'impuretés ayant différentes origines:

- ✚ la combustion jamais complète du carburant qui se traduit par la formation de produits oxygénés et de suies, dont une faible partie passe dans l'huile avec les gaz de « blow-by » ;
- ✚ la dégradation de l'huile au contact de l'acide sulfurique formé par l'oxydation du soufre contenu dans le carburant Diesel;
- ✚ l'oxydation de l'huile elle-même, particulièrement au contact des parties les plus chaudes du piston.

L'emploi des additifs détergents et dispersants permet de maintenir l'ensemble du moteur aussi propre que possible, et d'assurer le bon fonctionnement des organes mécaniques.

Il est en outre demandé aux additifs détergents de combattre l'acidité des huiles polluées, c'est pourquoi la plupart des additifs détergents actuels procurent aux huiles une réserve alcaline qui est mesurée par le BN (Base Number).

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.

La méthode PAPOK (Gost 10734-64) est très utilisée, elle est basée sur l'oxydation d'un film d'huile épais à haute température (> 200°C), en présence d'un produit étalon qui favorise dans ces conditions la formation d'un système dispersif qui permet d'éliminer les particules insolubles par filtration

Description de la méthode : on prépare plusieurs échantillons d'huile à étudier et de produit étalon avec différentes concentrations. Ensuite, de chaque échantillon préparé, on prend 5g et on les verse dans une cartouche spéciale chauffée à 250°C pendant 30 mn. On refroidit ensuite la cartouche. L'huile oxydée est dissoute dans 45 ml d'une essence spéciale. La solution obtenue est filtrée. 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 exprimé par la quantité oxydée de l'huile à étudier, avec différentes concentrations du produit étalon correspondant, correspondant à la concentration de ce dernier. Cette valeur est déterminée après oxydation dans l'essence spéciale d'un échantillon de 5g [37]

V-3-4. Caractéristiques solvantes

V-3-4-1. Miscibilité et compatibilité entre lubrifiants

Deux huiles sont miscibles, au sens physique du terme, lorsque leur mélange reste limpide et ne s'accompagne pas de séparation de phases, quelles que soient leurs proportions relatives; elles sont dites compatibles lorsque leur mélange ne conduit pas à une dégradation de leur aptitude à la lubrification. Les fournisseurs d'huiles sont très attentifs à la miscibilité et à la compatibilité de leurs produits avec ceux de la concurrence.

V-3-4-2. Compatibilité avec les matériaux synthétiques

L'action des lubrifiants sur les matériaux synthétiques (joints en élastomère, matières plastiques, peintures et vernis de protection, etc.) peut se traduire par une altération de ces derniers (gonflement, rétreint, ramollissement, durcissement, fissuration par craquelures). Ces risques sont pris en compte dans la mise au point des lubrifiants.

V-3-5. Caractéristiques thermiques et d'inflammabilité

V-3-5-1. Volatilité

La consommation d'huile est, en partie, due à son évaporation à haute température; on l'évalue au moyen de l'essai Noack (NF T 60.1 61/CEC L-40-T-87) consistant à chauffer 65 grammes d'huile à 250° C pendant une heure sous dépression d'air. Dans la spécification européenne CCMC/ACEA, le taux d'évaporation en masse maximum permis pour les huiles automobiles est inférieur ou égal à 13 ou à 15 % selon le type d'huile.

V-3-5-2. Résistance à l'inflammation

Pour des raisons de sécurité, cette caractéristique est toujours prise en compte dans les spécifications des lubrifiants; pour les lubrifiants automobiles, elle est évaluée par la mesure des points d'éclair et de feu en vase ouvert (VO) , ou par la mesure du point d'éclair en vase clos (VC) .

V-3-6. Résistance à l'oxydation

Sous l'action conjuguée de l'oxygène de l'air et de la température, les molécules d'hydrocarbures s'oxydent, en se transformant en une série de produits oxygénés plus ou moins polymérisés et à fonction acide.

L'oxydation a des conséquences très néfastes sur le lubrifiant lui-même et sur le circuit de graissage: augmentation de la viscosité, noircissement de l'huile (odeur âcre), augmentation de l'acidité pouvant entraîner des corrosions de métaux réactifs (métaux cuivreux, alliages antifriction, alliages de zinc, etc.), formation de dépôts et de boues.

En ce qui concerne le choix des lubrifiants, le degré de raffinage des huiles de base améliore leur réceptivité aux additifs antioxydants; la formulation de ceux-ci joue un rôle considérable dans la tenue à l'oxydation des huiles finies.

La résistance à l'oxydation des huiles est évaluée par de très nombreux essais pratiqués en laboratoire et/ou sur moteurs au banc.

Description d'une méthode de détermination de la stabilité thermique à l'oxydation par évaporation : elle 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.

V-3-7. Propriétés anticorrosives

Dans le domaine de la lubrification, on a coutume de distinguer la corrosion des métaux ferreux par l'humidité (formation de rouille) de la corrosion des métaux non ferreux par attaque acide, en particulier des métaux cuivreux.[3][12]

V-3-7-1. Métaux ferreux

De bonnes propriétés anti-rouille sont recherchées pour la plupart des applications, elles sont évaluées soit au moyen d'essais de laboratoire, soit au moyen d'essais pratiqués sur mécanismes: essai séquence IID sur moteur V 6 Oldsmobile 5,7 l (ASTM Si 315 H part I) pour les huiles moteurs, essai de corrosion humide CRC L-33 sur pont hypocyloïde (ASTM Si 512 A) pour les huiles de transmission

V-3-7-2. Métaux non ferreux

Métaux cuivreux

L'essai le plus largement utilisé est l'essai de corrosion dit « à la lame de cuivre » où une plaquette de cuivre est immergée, à une température et pendant une durée déterminées, dans l'huile à tester (NF EN ISO 2160, M 07-015 - ASTM D 130).

Autres métaux

Pour certaines applications spécifiques des huiles lubrifiantes, certains constructeurs exigent des tests particuliers mettant en oeuvre d'autres métaux (molybdène, argent, etc.).

V-3-8. Propriétés mécaniques

Ce domaine de performances des lubrifiants, que l'on désigne aussi « pouvoir lubrifiant » couvre un ensemble de propriétés telles que les propriétés de frottement, les propriétés anti-usure et extrême-pression ou la résistance au cisaillement mécanique.

V-3-8-1. Propriétés anti-usure

Le terme anti-usure ne se rapporte qu'à l'usure adhésive des surfaces métalliques à l'exclusion des autres formes d'usure telles que l'abrasion, la fatigue, l'usure corrosive, l'érosion par cavitation ou la corrosion de contact.

Ces propriétés sont apportées par les caractéristiques rhéologiques de l'huile à haute température (épaisseur du film d'huile) par la nature chimique de l'huile de base et surtout par l'adjonction d'additifs dont les plus utilisés actuellement sont les dithiophosphates de zinc dans les huiles moteurs et les fluides hydrauliques.

V-3-8-2. Propriétés extrême pression

Encore appelées « capacité de charge » du lubrifiant, elles sont liées à l'aptitude des huiles à protéger les surfaces contre l'usure adhésive prononcée (grippage) dans des conditions de fonctionnement très sévères du point de vue tribologique: très fortes températures de contact engendrées par des charges élevées associées à de grandes vitesses de glissement et/ou à des chocs de charge.

Les propriétés extrême-pression sont conférées aux lubrifiants pour engrenages de ponts, de transmissions à commandes manuelles (boîtes de vitesses) et à certaines graisses automobiles, par l'adjonction d'additifs chimiquement très réactifs dont la majorité est aujourd'hui de type sulfo-phosphoré.[1][2]

L'évaluation des propriétés antiusure et extrême pression est effectuée en trois étapes successives :

- ✚ la première étape consiste à sélectionner les lubrifiants à l'aide d'essais de laboratoire conduits sur des machines élémentaires d'usure et de capacité de charge (machines à 4 billes extrême-pression ou usure);
- ✚ dans une seconde étape, les propriétés antiusure et extrême-pression des lubrifiants sont évaluées au moyen d'essais spécifiques sur des organes en vraie grandeur (machine d'essais d'engrenages FZG notamment), sur moteurs au banc, sur véhicules installés sur châssis dynamométriques; essais d'usure de distribution ; essais de capacité de charge sur ponts hypoïdes au banc d'essai ; essais d'endurance sur roulements ou butées à billes pour graisses automobiles;
- ✚ enfin, dans une dernière étape avant industrialisation, les lubrifiants expérimentaux sont longuement testés au moyen d'essais en service pour évaluer l'ensemble de leurs performances et notamment celles concernant leur pouvoir lubrifiant.

V-3-8-3. Propriétés de résistance. Au cisaillement mécanique

Elles concernent les huiles renfermant des polymères (huiles moteurs, huiles de transmissions multigrades). Les macromolécules des polymères destinés à améliorer l'indice de viscosité des huiles sont plus ou moins sensibles au cisaillement mécanique dans les contacts caractérisés par de grandes vitesses de glissement et de faibles épaisseurs de film d'huile. Les molécules les plus fragiles sont découpées en morceaux de plus faible masse molaire ce qui se traduit par une chute permanente de la viscosité.

V-3-9. Caractéristiques chimiques et analyses

V-3-9-1. Indice de neutralisation (acidité et/ou basicité des huiles)

V-3-9-1-1 : Indice d'acide (ou d'acidité)

L'indice d'acide appelé encore « Acid Number» (AN) et anciennement « Total Acid Number » (TAN) est, par définition, le nombre de milligrammes de potasse nécessaire à la neutralisation des acides d'origine organique ou minérale contenus dans un gramme d'huile. Les huiles de base pures de type hydrocarbure ne présentent aucune acidité à l'état neuf; en revanche, les huiles formulées peuvent présenter, au départ, un indice d'acide non négligeable

du à la présence de certains additifs (dithiophosphate de zinc par exemple). Dans tous les cas, l'augmentation de l'indice d'acide permet de suivre le degré d'altération des huiles en service. La mesure de l'indice d'acide est effectuée selon la méthode NF T 60-112, équivalente à ASTM D 974 et à ISO 6618, et selon la méthode ASTM D 6641/ISO 6619.[2]

V-3-9-1-2 : Indice de base (ou de basicité)

La basicité d'une huile formulée est caractérisée par l'indice de base ou « Base Number » (BN) anciennement désigné « Total Base Number » (TBN); la basicité (on dit encore « la réserve d'alcalinité de l'huile ») est exprimée par le nombre de milligrammes de potasse par gramme d'huile qui aurait le même pouvoir neutralisant vis-à-vis des polluants acides.

Il existe plusieurs méthodes de détermination de l'indice de base selon la nature de l'acide utilisé pour neutraliser l'alcalinité de l'huile (acide chlorhydrique ou acide perchlorique) et selon le mode de détection du point de neutralisation (titration potentiométrique ou titration à l'indicateur coloré).

Dans les documents et fiches techniques indiquant l'indice de base (ou « BN ») des huiles, il est essentiel de préciser la méthode employée pour sa détermination.

V-3-9-2. Teneur en cendres

La teneur en cendres d'une huile est le pourcentage en masse du résidu recueilli après calcination complète de l'échantillon dans des conditions bien déterminées.

Pour les huiles moteurs, cette grandeur exprimée en taux de cendres sulfatées, permet d'apprécier la quantité d'additifs détergents et antiusure organométalliques contenue dans la formule (actuellement, à 1,5 % pour les huiles moteurs à essence, et entre 1,5 et 2 % pour les huiles moteurs Diesel).

La méthode de détermination de la teneur en cendres sulfatées d'une huile est décrite dans les normes NF T 60-143, ASTM D 874 et ISO 3987.[2]

V-3-9-3 : Teneur en insolubles

Les diverses pollutions et dégradations (thermique et chimique) des lubrifiants en service ou lors d'essais, conduisent à la formation et à l'accumulation de produits insolubles tels que suies de combustion, poussières, débris d'usure, produits d'oxydation et d'hydrolyse, eau, glycol. Ceux-ci sont quantifiés selon leur nature par différentes techniques.

La détermination des insolubles est surtout effectuée lors du suivi en service des lubrifiants pour moteurs et transmissions, mais elle est incluse dans certains essais normalisés d'oxydation des lubrifiants de transmissions.

V-3-9-4 : Teneur en carburant des huiles moteurs

La dilution inévitable de l'huile de graissage par le carburant (essence ou gazole) est d'autant plus importante que:

- ✚ la segmentation est usée, donc non étanche ce qui entraîne un débit de « blowby » important;
- ✚ les systèmes d'alimentation en carburant (carburateurs, injecteurs, pompes d'injection) sont défectueux ou déréglés;
- ✚ le moteur fonctionne à froid et en service « porte-à-porte » c'est-à-dire à richesse élevée.

Différentes techniques permettent d'apprécier cette dilution: la mesure de la chute de viscosité des huiles en service, celle de leur point d'éclair, l'examen de l'aspect des taches d'huiles sur papier filtre, etc. Une dilution excessive en carburant, par exemple 4 à 5 % de gazole pour un moteur Diesel, impose une vérification du moteur.

VI-3-9-5 : Teneur en éléments

La détermination de la teneur en éléments (métalloïdes et métaux) contenus dans les lubrifiants permet de vérifier la conformité du produit livré au cahier des charges, et de détecter, sur un lubrifiant usagé, une éventuelle erreur de remplissage ou d'appoint, ou encore l'usure anormale de telle ou telle partie du mécanisme lubrifié.

VI-4. Analyse spectrale

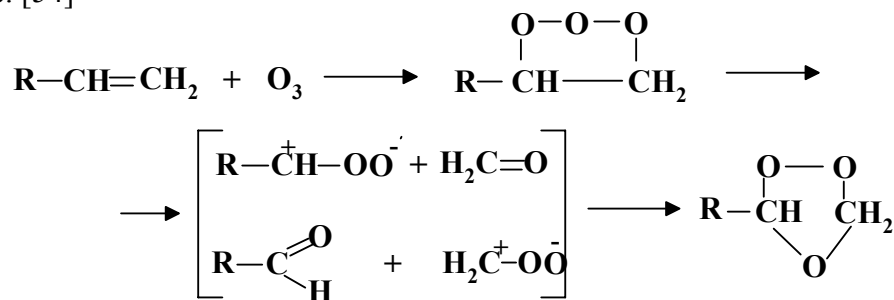
Détermination des oligomères non saturés

Les oligomères non saturés sont déterminés, en générale, par plusieurs méthodes basées sur différentes réactions, caractéristiques de la double liaison :

L'halogénéation[34], et par des méthodes spectrales.[37],[38]
Certaines d'entre elles n'aboutissent pas à des résultats probants, suite aux réactions secondaires. La méthode la plus utilisée est l'iodométrie.[39]

VI-4-1 : Ozonolyse

Elle a été appliquée à l'anhydride alkénylmaléique et ses esters ; car avec la iodométrie les résultats sont moins précis. Cette méthode est basée sur la réaction entre l'échantillon à analyser et l'ozone, ce dernier réagit facilement avec la double liaison pour former l'ozonide. [54]



Le produit intermédiaire formé est instable et se décompose facilement en ion bipolaire et un groupement carbonyle qui à leur réagissent entre eux pour donner un produit stable appelé « ozonide ». 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 avec celle de l'interaction de l'ozone sur d'autres groupements.

Les mesures s'effectuent dans un domaine de l'ultraviolet à une longueur d'onde de 254 nm correspondant à une absorption maximale d'ozone. Ainsi on obtient un ozonographe (variation de l'ozone en fonction du temps)

Les insaturés sont déterminés et calculés par la formule suivante :

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

C^{et} : nombre de doubles liaisons dans l'échantillon étalon (mole double 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 suite :

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

VI-4- 2 : Spectroscopie Infrarouge

Le spectre d'absorption obtenu par spectrométrie I R constitue une empreinte digitale d'un produit (lubrifiant) en mettant en évidence sous forme de pics caractéristiques les différentes liaisons chimiques et les groupements organiques. La plupart des spectromètres I R fonctionnent en différentiel : le faisceau incident est dédoublé. [54]

Pour la recherche des groupements fonctionnels composant la matière première et l'étude de la composition des dérivés de l'acide alkénylmaléique, on a utilisé cette méthode, les spectres des échantillons sont obtenus à partir d'un spectrophotomètre I R -20 dans le domaine 650 à 4000 cm, avec l'utilisation du prisme Na Cl (650 à 2000 cm)

La grandeur de la densité optique correspondant à l'absorption maximale :

$$D_{max} = \log (I_0 / I)$$

Où

I_0 et I : caractérisent les intensités incidentes et réfléchies.

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

$$\epsilon = D_{\max} / C \cdot d$$

C : pourcentage des groupements fonctionnels.

d : épaisseur de la couche du produit donné.

Les bandes qui caractérisent quelques groupements fonctionnels se trouvant dans les polyoléfines correspondent à la vibration de déformation ou au plan des atomes d'hydrogène de la double liaison $C = C$. Un exemple de fragments déterminant leur absorption maximale et le coefficient d'absorption maximale ainsi que le coefficient d'absorption relatif est porté sur le tableau suivant :

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	-

PARTIE EXPERIMENTALE

V- 1A- But et objectifs

Comme les exigences d'une huile lubrifiante sont multiples :

- ✚ Résistance à l'oxydation
- ✚ Détergence
- ✚ Faible formation de dépôts de carbone
- ✚ Action antiusure
- ✚ Facilité de démarrage et rapidité de mise en action
- ✚ etc. ...

À cet effet, on doit ajouter des additifs aux huiles, pour notre cas on veut avoir un additif multifonctionnel.

Celui ci est obtenu à partir des matières premières différentes, nous avons voulu utiliser un oligomère obtenu par craquage du résidu de l'unité de polyéthylène du CMPK/Skikda et déduire s'il y'a possibilité de le récupérer pour cela on a procédé aux opérations suivantes :

- 1° Obtention de l'oligomère par « craquage »
- 2° Alkénylation ; synthèse de l'anhydride alkénylmaléique
- 3° Amidation de l'anhydride alkénylmaléique
- 4° Synthèse des sels.

V-1B- Caractéristiques et analyses :

V-1. Obtention des oligomères

Les différents procédés d'oligomérisation mis au point permettent d'obtenir les oléfines avec une masse molaire variant de 200 à 1200 [47], qui sont utilisés comme matière première pour la production des huiles dans la synthèse d'additifs, de plastifiants...

L'oligomérisation est réalisée en présence des catalyseurs FRIEDEL – CRAFTS

La masse molaire est réglée en fonction des paramètres opératoires comme la température, catalyseur, durée de la réaction ...

Les α –oléfines peuvent être obtenus par craquage thermique des produits solides à raison de 70 à 80 % en α –oléfines.

Les produits de décomposition des macromolécules possédant 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 des masses moléculaires qui peuvent être ajustées en fonction des paramètres opératoires et en particulier la température. D'après certaines sources bibliographiques [47] ces produits de décomposition entrent dans la formulation d'huiles synthétiques. Ces dernières sont caractérisées par de bonnes propriétés de viscosité, une haute stabilité thermique et une basse température de congélation.

Exemples :

1 – La décomposition thermique du copolymère éthylène – propylène renfermant 30 à 70 % de propylène a permis d'obtenir une huile ayant un indice de viscosité supérieur à 110, une température de congélation (-18°C) et une haute stabilité à l'oxydation après hydrogénation.[47]

2 – La décomposition thermique du copolymère éthylène – propylène contenant 46% d'éthylène ayant une masse moléculaire de 350000, à 400°C et 1,33 KPa a permis l'obtention d'une huile d'indice de viscosité égale à (120 – 134), une température de congélation variant de (-12°C)à(-48°C)

Ces différentes huiles peuvent être utilisées comme huile synthétique avec compondage avec les huiles pétrolières comme mentionné plus haut. L'oligomère qu'on veut utiliser est récupéré à partir du résidu de l'unité de polyéthylène du CMPK/Skikda. Il est obtenu par craquage thermique afin qu'il soit soluble dans l'huile de base.

V -1-1. Craquage

Parmi les différents procédés de craquage, on a choisi le craquage sous vide afin d'obtenir différentes fractions d'oligomères ;il permet de réduire la teneur en produits de condensation et d'obtenir différentes fractions oléfiniques avec une structure adéquate dont le but principal de cet oligomère est sa solubilité dans l'huile lubrifiante afin qu'il remplisse ses fonctions.

Le procédé de craquage est effectué en présence d'azote pendant 1h 30mn à la température de 360 – 450 °C et une pression de 20 à 40mm de Hg.

L'installation est schématisée (fig I)

Les oligomères obtenus sont traités par le n-Hexane suivant un rapport :

Hexane / oligomère = 2/1 (soit 200g d'oligomère dans 400 g d'hexane).

Le mélange est chauffé à 60 °C pour obtenir une solution homogène.

Après refroidissement, il y'a formation de particules en suspension, qui sont éliminées par centrifugation, le précipité est constitué d'hydrocarbures à structure linéaire.

La solution obtenue est soumise à une distillation atmosphérique suivie d'une distillation sous vide afin d'éliminer le solvant (hexane).

Les échantillons obtenus sont analysés et les résultats sont reportés sur le tableau suivant

Tableau V-1 : **Caractéristiques des oligomères**

Echantillon	Masse moléculaire moyenne	Température du procédé en °C
I	900	450
II	1000	400
III	1300	360

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

On a déterminé la teneur en polyoléfines selon l'indice de brome.

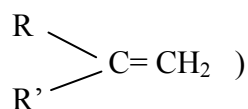
Tableau V-2 : **Rendement en hydrocarbures non saturés**

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

On déduit que le craquage sous vide permet d'obtenir un rendement en hydrocarbure non saturés d'environ 80 % massique.

V-1-2. Structure des oligomères

En caractérisant les hydrocarbures à structure ramifiée et les différents types de double liaison (vinylique : $-\text{CH}=\text{CH}_2$, vinylnique : $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$ et vinyldiéniqne :



Par les méthodes d'analyses suivantes : Spectroscopie IR, bromatométrie, ozonolyse. Les différents spectres de l'IR montrent la présence de bandes d'absorption essentielles suivantes :

830 cm^{-1} → la double liaison vinyldiéniqne

910 cm^{-1} → double liaison vinyle

980 cm^{-1} → double liaison vinylnique

Ainsi que d'autres spectres qui caractérisent certains groupements comme :

1380 cm^{-1} → $-\text{CH}_3$

720 cm^{-1} → $-\text{CH}_2-$

1460 cm^{-1} → CH_3-CH_2-

Ainsi on a déduit le degré de ramification en groupements ($-\text{CH}_3$) pour 1000 ($-\text{CH}_2-$) et le nombre de doubles liaisons par mole d'échantillon.

Les résultats sont reportés dans le tableau V-3

Tableau V -3 : **Caractéristiques des oligomères**

Echantillon	M. M	$\text{CH}_3/1000$ CH_2	$\text{C}=\text{C} / 1000 (\text{CH}_2)$			$\text{C}=\text{C} / \text{mole}$	
			$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{RCH}=\text{RCH}$	IR	Ozonolyse
I	900	57	11,5	2,05	2,05	0,93	1,203
II	1000	291	2,75	7,62	2,75	0,77	1,104
III	1300	128	5,4	1,9	1,9	0,69	0,971

On conclut que les échantillons d'oligomères contiennent

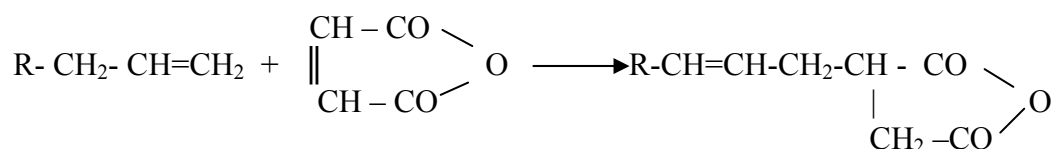
- échantillon I : - 74% de fragments vinylniques
 - 13% de vinyldiéniqne
 - 13% de vinylnique
- échantillon II : - 21 % de fragments de vinyldiéniqne de vinylniques
 - 58 % de fragments de vinyldiéniqne
- échantillon III :- 60 % de fragments vinylniques
 - 20 % de fragments vinylnique
 - 20 % de fragments vinyldiéniqne

Ces résultats sont intéressants car on peut déduire que ces oligomères peuvent être utilisés comme matière première pour la synthèse de l'anhydride alkylmaléique et ainsi le dernier sera utilisé pour la synthèse des amides et des amido-esters qui sont des additifs polyfonctionnels des huiles lubrifiantes.

V-2. Alkenylation

Cette réaction est appelée "Synthèse Enolique".

le schéma de la réaction est comme suit :



Comme matière première, on a pris les échantillons d'oligomères de masse moléculaire moyenne de 900, obtenus par craquage sous vide, purifiés et de l'anhydride maléique.

- La réaction se déroule en milieu inerte (N₂) dans un réacteur tricol, muni d'un réfrigérant ascendant dans lequel la température doit être maintenue à 55 °C à l'aide d'un bain thermostaté pour éviter la cristallisation de l'anhydride maléique non transformé (figure 2)
- la température est de 220 – 230 °C pendant 20 à 22 heures avec un rapport molaire oligomère : anhydride maléique = 1 / 2. Les réactifs sont introduits au début en quantité équimolaire après quelques heures, on ajoute 1 mole d'anhydride, à la fin de la réaction, la masse réactionnelle est refroidie jusqu'à 65°C et on lui ajoute une quantité équivalente de n hexane.
- La solution obtenue est ensuite filtrée pour éliminer les résines issues des réactions secondaires de condensation et l'anhydride maléique qui n'a pas réagi, par la suite, le filtrat est soumis à une distillation atmosphérique et on lui ajoute 100 ml de n heptane et on distille, cette opération est répétée 3 fois, après cela la masse réactionnelle est distillée sous vide (théoriquement 10 mm de Hg) à 30 mm de Hg et la température = 60°C pendant 1 heure en milieu inerte afin d'éliminer complètement le solvant et les traces d'anhydride non converti. Après refroidissement on a déterminé l'indice de saponification de la masse réactionnelle qui varie de 56 à 79 mg de KOH /g et un rendement en anhydride alkenylmaleique de 64 à 72%.

Les résultats d'analyse des échantillons sont portés dans le tableau suivant :

Tableau V – 4 : **Caractéristiques de l'anhydride alkenylmaleique**

Echantillon	M. M	Propriétés de l'anhydride alkenylmaleique			
		M.M moyenne		Indice de Saponification	Rendement massique %
		Cryoscopie	Ebulliométrie		
I	900	1095	1080	65,2	67,5
II	1100	1215	1230	67,9	72
III	1400	1650	1520	55,4	64

IV-3. Amidation de l'anhydride alkenylmaleique

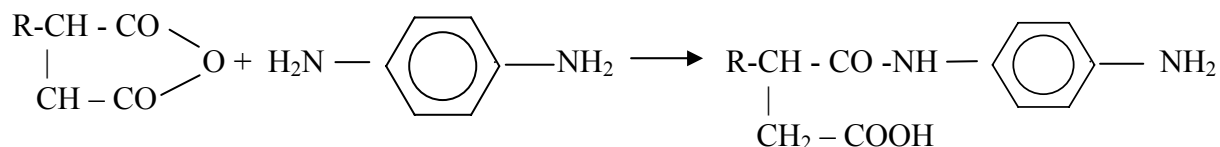
Un additif est en général composé de deux parties :

- + Une longue chaîne hydrocarbonée non polaire
- + Une extrémité plus courte hydrophile (polaire) pour les additifs dispersants – détergents, la partie polaire est constituée d'un groupement azoté pour cela on a choisi deux amines : le phényldiamine et l'hexaméthylène diamine.

V-3-1. Amidation avec le phényldiamine

L'amidation de l'anhydride alkenylmaleïque peut se faire avec plusieurs réactifs (hexaméthylènediamine, diéthylènetriamine, phényldiamine, etc.), nous souhaitons obtenir la monoamide et la biamide.

V -3-1-1. Obtention du mono amide de l'acide alkenylmaleique



Cette réaction a lieu en milieu inerte (N₂) avec un rapport molaire :

$$\text{anhydride / phényldiamine} = 1 / 1$$

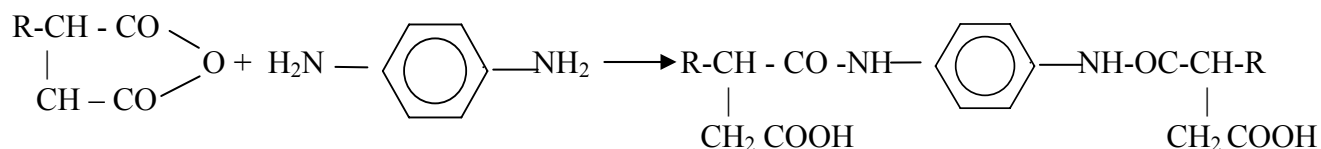
à la température de 130°C et 100 ml de o.xylène (solvant) dans un ballon tricol avec un réfrigérant ascendant, pendant 2 heures

(Voir schéma de l'installation fig. 3)

Après la fin de la réaction, on fait subir au produit obtenu une distillation atmosphérique à la température de 137°C ensuite une distillation sous vide afin d'éliminer tout le solvant.

On a utilisé 5g alkenylmaleique, après réaction on a obtenu 3,42 g de monoamide de l'acide alkenylmaleique.

V -3-1-2. Obtention du biamide de l'acide alkenylmaleique

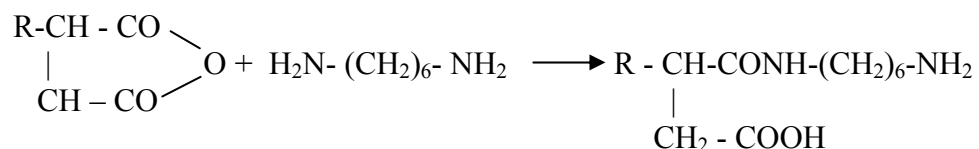


La réaction est effectuée dans un ballon tricol avec un réfrigérant ascendant à la température de 130°C, pendant 2 heures, du o.xylène comme solvant et en présence d'un débit assez faible d'azote qui sert en même temps à l'agitation du milieu réactionnel ; après cela on fait subir au produit une distillation atmosphérique suivie d'une distillation sous vide. On a pris 8,4 g d'alkenyl et 0,5 g de phényl diamine suivant un rapport molaire : anhydride / phényl = 2 / 1.

La masse du biamide obtenue est de 8,806 g .

V-3-2. Amidation avec l'hexaméthylène diamine

V-3-2-1. Obtention du monoamide de l'acide alkenylmaleique

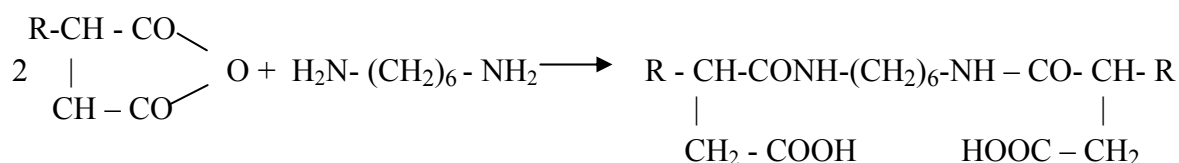


La réaction a lieu dans un ballon tricol en présence d'azote à la température de 130°C pendant 2 heures suivant un rapport molaire :

Anhydride / hexaméthylène = 1 / 1

A partir de 4 g d'anhydride on a obtenu 2,92 g d'amide de l'acide alkenylmaleique.

V-3-2-2. Obtention du biamide de l'acide alkenylmaleique



Même mode opératoire avec un rapport molaire anhydride / diamine = 2 / 1.

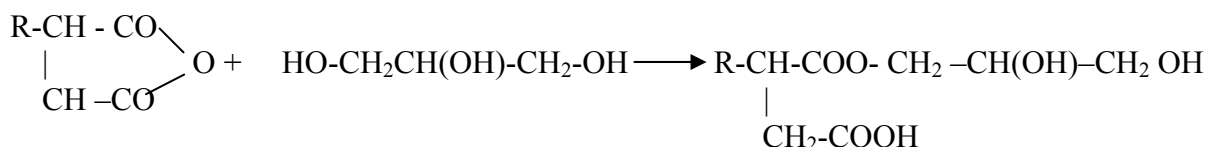
A partir de 8g d'anhydride, on a obtenu 5,108 g de biamide

Tableau V.5 : Caractéristiques des amides de l'anhydride alkenylmaleique

Ech	Formule	M.M moyenne		% N ₂		I A	
		Théorique	Pratique	Théorique	Pratique	Théorique	Pratique
1	$ \begin{array}{c} \text{R-CH - CO - NH} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \text{ COOH} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array} $	1198,5	1180	2,289	2,33	32,96	33,56
2	$ \begin{array}{c} \text{R-CH - CO - NH} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \text{ COOH} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NH-OC-CH-R} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{HOOC CH}_2 \end{array} $	2298	2215	1,19	1,22	41,05	40,43
3	$ \begin{array}{c} \text{R - CH-CONH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \text{ COOH} \end{array} $	1211	1230	2,26	2,23	29,49	28,60
4	$ \begin{array}{c} \text{RCHCONH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NHCOCHR} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{COOH} \qquad \text{HOOCCH}_2 \end{array} $	2306	2295	1,189	1,20	47,6	45,2

V -4. Estérification de l'anhydride alkenylmaleique

V -4-1. Obtention du monoester



Cette synthèse a lieu dans un ballon tricol surmonté d'une ampoule avec un réfrigérant (fig. 3),

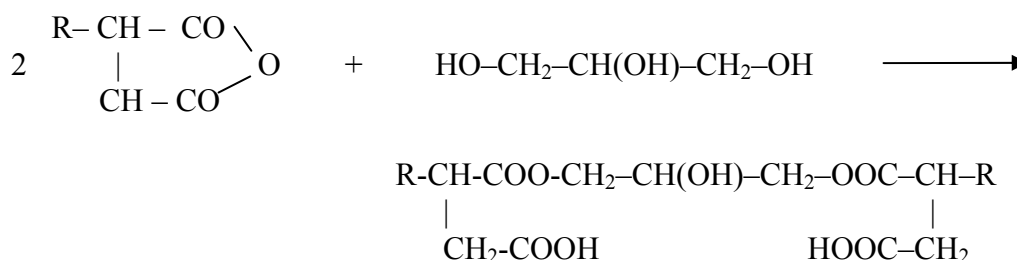
Elle est effectuée dans un milieu inerte (N₂) sans catalyseur à, la température de 200°C avec un rapport molaire anhydride / glycérine = 1 / 1.

Pendant 6 heures, on met dans le réacteur 100ml d'O.xylène contenant 10 g d'anhydride alkenylmaleique (avec une matière active de 68,7 % et R= 1080).

Lorsque la température atteint 140°C, on commence à ajouter goutte à goutte une solution de 20 ml d'O.xylène contenant 0,55 g de glycérine, après évaporation du xylène on augmente la température jusqu'à 200°C pendant 6 heures. Ensuite on fait subir à la masse réactionnelle une distillation sous un vide de 15 à 20 mm de Hg pendant 1 heure 30 mn ; le produit est refroidi toujours dans l'azote jusqu'à la température ambiante.

Les analyses ont donné les résultats qui sont sur le tableau N° V.6

IV -4-2. Obtention du biester



On utilise un ballon tricol avec une ampoule à décanter (fig 3) ; même mode opératoire que pour l'obtention du monoester avec la différence du rapport molaire : anhydride / glycérine = 2 / 1.

On prend 20 g d'anhydride alkenyl maleïque dans 100 ml d'o.xylène contenant 0,55 g de glycérine. Une fois le xylène évaporé, on fait augmenter la température jusqu'à 200°C pendant 6 heures, après cela on effectue une distillation sous vide.

Les résultats d'analyses du produit obtenu sont sur le tableau N° V .6

Tableau V.6 : **Caractéristiques des esters**

Ech	Formule	M.M moyenne		Indice d'acidité		Indice de saponification	
		Théorique	Pratique	Théorique	Pratique	Théorique	Pratique
I	$ \begin{array}{c} \text{R-CH-CO-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array} $	1210	1290	30	27,7	60,1	56

On met dans un ballon tricol 100 ml de solution contenant 10 g de l'acide de la mono amide alkenylmaleique et 0,5g de BaO (anhydre) et de l'o.xylène puis on chauffe jusqu'à 140°C, pendant 2 heures, ensuite on fait augmenter la température jusqu'à (170 –180°C) pendant 4 heures.

Après refroidissement de la masse réactionnelle (en présence du N₂) on lui ajoute 25 ml d'éther puis on filtre la solution et on lui fait subir une distillation atmosphérique pour éliminer l'éther.

Ensuite une distillation sous vide (40 mm de Hg) à la température de 180°C.

La masse du produit obtenu est :8,62g

Les résultats sont reportés sur le tableau :V.7

Tableau V.7 : **Caractéristiques des sels**

Echa- nti- llon N°	Formule	M. M.moyenne		Teneur en N ₂ (% mas.)		Teneur en Métal (% mas.)	
1	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{OC}-\text{CH}-\text{R} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2-\text{COO} \quad \text{Cu} \quad \text{---OOC}-\text{CH}_2 \end{array}$	2415	2359.5	0.86	0.91	2.05	2.36
2	$\begin{array}{c} [\text{R}-\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2]_2 \text{ Ba} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COO} \end{array}$	2487	2532.3	0.90	0.849	4.16	4.25

V-5-2. Obtention des sels des esters d'acide alkenylmaleique

Dans la partie V-4, nous avons obtenu les esters de l'acide alkenylmaleique ; c'est le premier stade, dans le deuxième nous faisons la neutralisation de ces esters avec du Zn Cl₂ et du BaO anhydre

- ✚ sel de zinc à partir du biester de l'acide alkenylmaleique.
- ✚ sel de baryum à partir du monoester de l'acide alkenylmaleique.

V-5-2-1. Obtention du sel de zinc à partir du biester de l'acide alkenylmaleique.

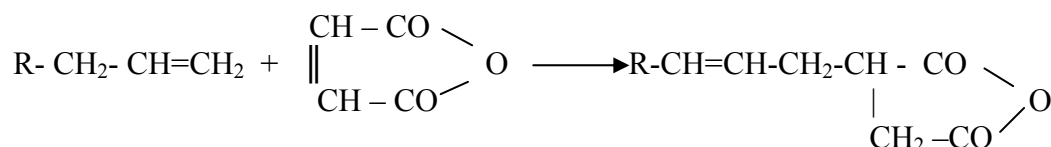
2	$\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COO} \end{array} \right]_2 \text{Ba}$	2650	2702.5	1.50	1.40
---	--	------	--------	------	------

ARGUMENTATION

Il a été synthétisé quatre sels à base d'amides et d'esters de l'anhydride alkénylmaléique, dans le but d'avoir des additifs polyfonctionnels.

La matière première utilisée est un résidu de polyéthylène qui par craquage thermique sous vide a donné des oligomères dont la masse molaire varie de 900 à 1300, contenant en moyenne une double liaison ; les caractéristiques de ces oligomères sont résumées dans le tableau (V-3).

Par la suite nous avons effectué une alkénylation suivant le schéma suivant :



Les caractéristiques physico-chimiques sont représentées dans le tableau (V-4), l'utilisation de l'infrarouge et de l'ozonolyse a permis de déterminer le degré de ramification, la structure de l'oligomère vinylique, vinyldiène et trans- vinylique.

L'alkénylation a été effectuée sans catalyseur et sans solvant. Le rendement de la réaction est de 62,74% ; celui-ci 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 alkénylmaléique obtenu a été utilisé pour la synthèse des sels après avoir subi une amidation d'une part et une estérification d'autre part suivant le schéma global (page suivante).

L'interaction entre l'anhydride alkénylmaléique et les amines favorise la synthèse des amides à basse température (140°C) car vers 180°C et plus on obtient les succinimides. La structure des amides est déterminée à partir de la masse moléculaire moyenne, du pourcentage d'azote et des spectres IR. Les caractéristiques des amides sont portées sur le tableau (V-5)

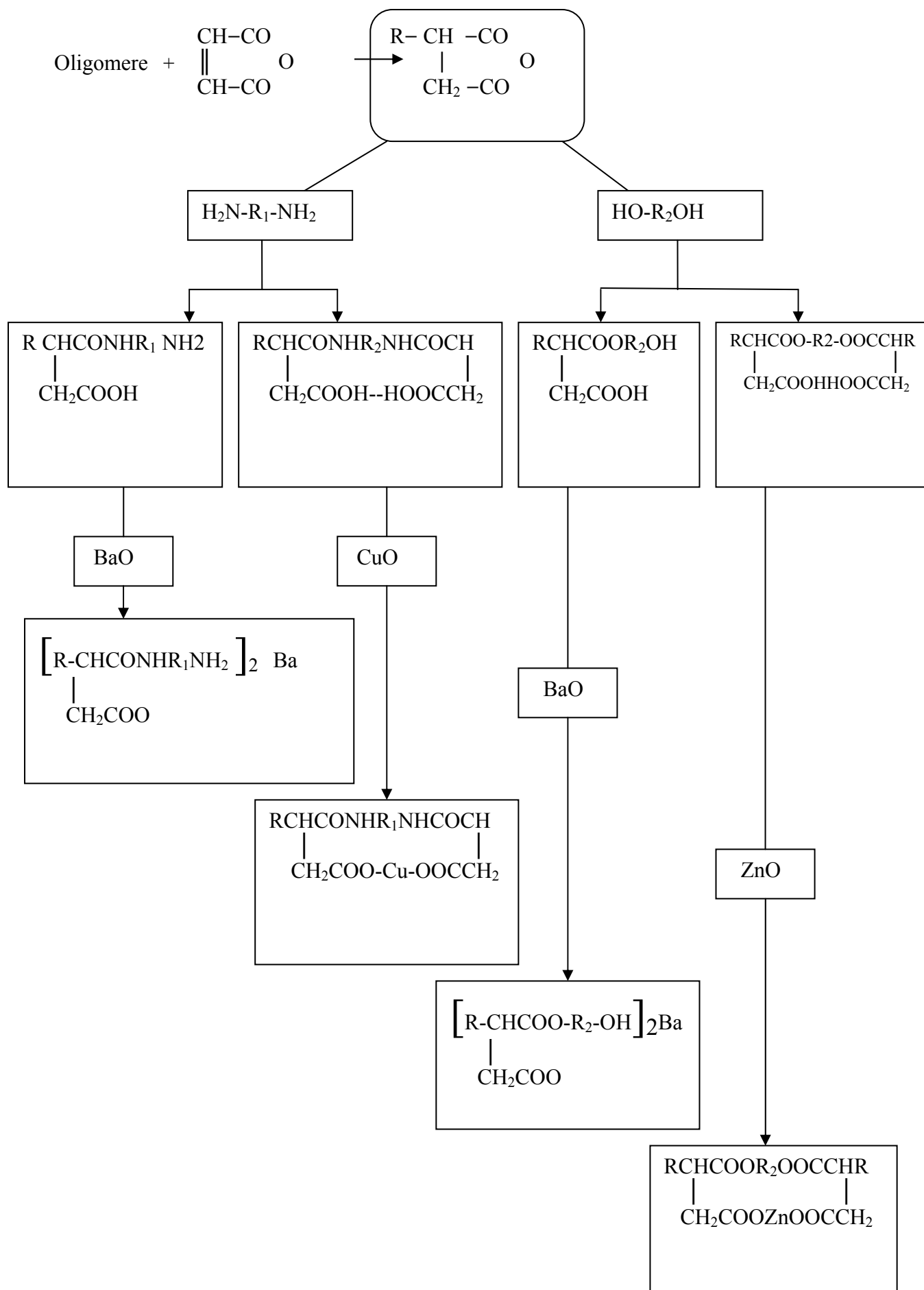
Le déchiffrement des spectres IR confirme la présence de bandes d'absorption [40] caractéristiques des vibrations de valence du groupement carbonyle dans la mono amide (1700.7cm⁻¹ à 1767.2 cm⁻¹) et dans la biamide (1710.9cm⁻¹ à 1772.4cm⁻¹), la bande d'absorption 1600-1634 cm⁻¹ indique la présence du noyau benzénique. (-C=C-)

L'identification des amides est basée sur la présence les bandes d'absorption 3370-3462 cm⁻¹.

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

Les bandes d'absorption concernant les fragments d'alkyl sont comprises entre 1200-1500 cm⁻¹ et 2800-3000 cm⁻¹, les bandes 2847-2965 cm⁻¹ représentent la vibration symétrique asymétrique de valence du CH₃-, et la bande 2919.5 cm⁻¹ la vibration asymétrique de valence du -CH₂-. Les faibles bandes d'absorption dans les domaines 712.3 – 722 cm⁻¹ déterminent les groupements -CH₂- , -(CH₂)_n-

Les bandes d'absorption ; 1300 – 1400 cm⁻¹ confirment les vibrations des groupements – CH₃ et –CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, etc.



L'alkyl possède aussi des doubles liaisons telles que : $R-CH=CH_2$, $R_1R_2C=CH_2$, et trans. $R_1CH=CH-R_2$. Ces structures sont confirmées par de faibles bandes d'absorption de déformation de vibration ; $866-994\text{ cm}^{-1}$.

Dans le spectre IR de tous les produits, on remarque des bandes d'absorption caractérisant le groupement carbonyle (C=O) de l'acide carboxylique ; $1710.9 - 1700.7 - 1705.8\text{ cm}^{-1}$. Le groupement de l'amide de l'acide carboxylique (CONH-) ; $1634.1 - 1639.2 - 1629\text{ cm}^{-1}$. Il existe aussi un intervalle de $3370 - 3462\text{ cm}^{-1}$, qui représente une bande d'absorption caractérisant une déformation de valence (NH-), par contre, le groupement alkényl est représenté de la même façon que celui de l'anhydride alkénylmaléique.

La différence des spectres entre les monoamides et les biamides réside entre les intensités de bandes d'absorption du groupement carbonyle de l'acide carboxylique ($1710 - 1700 - 1705.8\text{ cm}^{-1}$) Et intensification de la bande d'absorption de l'amido (CONH- ; 1639 cm^{-1})

L'estérification de l'anhydride alkénylmaléique avec les différents alcools, dépend des conditions de la réaction (rapport molaire, température, catalyseurs,...) peut donner des monoesters et les biesters.

L'estérification thermique favorise la formation du monoester du biester, par contre le diester est obtenu par estérification catalytique.

L'obtention du monoester est confirmée par les résultats d'analyse comme la masse moléculaire moyenne théorique et pratique, l'indice d'estérification, l'indice d'acidité et spectre IR : voir le tableau (V-6). Dans les spectres IR, nous avons deux bandes d'absorption 1745 cm^{-1} et 1220 cm^{-1} caractérisant les esters ; la première définit la vibration de valence C=O et la deuxième celle de C-O-C.

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

La différence entre les spectres IR du monoester et du biester réside dans le fait qu'il y ait diminution de l'intensité de la bande de 1720 cm^{-1} caractérisant le groupement carboxylique C=O et augmentation de l'intensité de la bande 1745 cm^{-1} caractérisant le groupement C=O de l'ester.

Pour les sels, nous avons la bande d'absorption CuO est de 540 cm^{-1} , celle de BaO est de 480 cm^{-1} , celle de ZnO est de 535 cm^{-1} [], sur les spectres correspondants, nous observons Les bandes de $522 - 528 - 471.69 - 555\text{ cm}^{-1}$, ces bandes caractérisent les quatre sels synthétisés.

Liste des spectres Infrarouges

- ✚ Spectre Infrarouge de l'oligomère d'éthylène

- ✚ Spectre Infrarouge de l'anhydride alkénylmaléique

- ✚ (échantillon A) : Biamide phényl de l'acide alkénylmaléique
- ✚ (échantillon B) : monoamide phényl de l'acide alkénylmaléique
- ✚ (échantillon 3) : sel de Ba de la monoamide alkénylmaléique
- ✚ (échantillon 4) : sel de Cu de la biamide alkénylmaléique.
- ✚ (échantillon 5) : sel de Zn du biester de l'acide alkénylmaléique.
- ✚ (échantillon 6) : sel de Ba du monoester de l'acide alkénylmaléique.

ESSAIS D'EXPLOITATION

Pour augmenter les paramètres d'exploitations des moteurs modernes, dont les spécifications sont très sévères vis-à-vis de la lubrification, il faut utiliser des huiles moteurs contenant des additifs de haute performance. Au cours de ces dernières années, l'évolution des moteurs a été telle que, lors de l'utilisation de ces additifs dans différentes huiles, il a été constaté qu'ils présentent certains inconvénients pendant leur exploitation. Ils peuvent provoquer des phénomènes néfastes et plus particulièrement, l'usure dans les moteurs travaillant à haute température. Leur décomposition engendre la formation de composés empoisonnant les pots catalytiques. C'est pour cette raison que le choix d'un additif est basé sur sa stabilité thermique ce, dans le but d'être activé à haute et basse températures ainsi que d'inhiber la formation de produits dangereux de décomposition.

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

Les perspectives de développement des additifs consistent en :

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

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

VII -1. Etude de la variation de la viscosité en fonction de la température

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

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 4445-68 et l'indice de viscosité, suivant la norme ASTM 94-71. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau VII-1

Tableau VII -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	$\left[\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-COO} \end{array} \right]_2 \text{ Ba}$	32,8	7,2	110
03	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH-OC-CH-R} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{-COO} \text{ --- Cu --- OOC-CH}_2 \end{array}$	32,7	7,2	110
04	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-O-CH}_2\text{-CH-OH-CH}_2\text{OO C-CH-R} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{-COO} \text{ --- Zn --- OOC-CH}_2 \end{array}$	30,8	7	105
05	$\left[\begin{array}{c} \text{R-CH-CO O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COO} \end{array} \right]_2 \text{ Ba}$	34,8	7,7	110

D'après ces résultats, on voit 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'huile dans l'oligomère ce

qui freine sa fluidité et diminue le phénomène de dilatation de l'huile et les sels sont généralement plus visqueux.

VII -2. Test de corrosion

Les essais sont basés sur la durée d'expérience qui peut atteindre 50 heures en présence des catalyseurs d'oxydation à la température de 140°C afin d'établir une relation entre le temps d'oxydation et le potentiel de corrosion de pièces métalliques, constituées par un alliage contenant du cuivre, au cours de la lubrification. ce dernier peut jouer un rôle catalytique pour la réaction d'oxydation jusqu'à l'obtention des acides carboxyliques provoquant le phénomène de corrosion. On remarque qu'au début de l'essai, la vitesse de corrosion est très faible à cause de la formation d'un film protecteur formé par l'additif. Les pertes de métal dépendent de la structure et des propriétés du film.

La corrosion est accentuée au moment où il y a destruction du film protecteur.

Le test de corrosion a été effectué par la méthode normalisée ASTM D 130. Elle consiste à chauffer, pendant 3 heures, une plaque polie en cuivre contenant l'échantillon à différentes températures. Ensuite la plaque est débarrassée de l'huile et lavée à l'isooctane, puis frottée avec du papier filtre. Ce dernier est comparé à l'échelle étalon de l'ASTM. Les couleurs de la plaque étalon représente la reproduction lithographique sur l'alumine et sont reportées dans le tableau VII-2-1

. Tableau VII-2-1. **Etat des lames de cuivre en fonction de la corrosion par la méthode ASTM D-130**

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

Tableau VII-2-2 : Test de corrosion .

N°	Echantillon	Corrosion ASTM D-130 à 120°C , 3 h
01	Huile de base	3 b
02	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2]_2 \text{ Ba} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COO} \end{array}$	2 c
03	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH-OC-CH-R} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{-COO} \text{ — Cu — OOC-CH}_2 \end{array}$	3 a
04	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-O-CH}_2\text{CH-OH-CH}_2\text{OOC-CH-R} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{-COO} \text{ — Zn — OOC-CH}_2 \end{array}$	2 a
05	$\left[\begin{array}{c} \text{R-CH-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{COO} \end{array} \right]_2 \text{ Ba}$	2 c

D'après le tableau ,on voit 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'huile est maintenue. Parmi les sels, les composés à base de baryum donnent relativement de mauvais résultats.

VII-3. Test de Stabilité Thermique à l'oxydation.

La stabilité thermique à l'oxydation est une caractéristique importante .Elle est liée au phénomène de corrosion et à la variation de la viscosité, due aux réactions d'oxydations et de condensation.

Les essais ont été réalisés à l'aide de l'appareil D K -2 NAMI à 140°C, pendant vingt heures en présence d'un catalyseur à base de cuivre.

Ainsi on a déterminé le pourcentage de résidu, la corrosion à la lame de cuivre (g/cm^2), l'indice d'acidité (mg/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 VII-3

TableauVII-3. Test de stabilité thermique à l'oxydation par la méthode à la lame de cuivre.

N°	Echantillon	Rési- du (%)	Corro- sion à La la- me de Cu (g/cm^2)	Indice D'acidité ($\text{mg.KOH}/\text{g}$)		Augmenta- tion de la viscosité	
				Ava- nt	Apr- és	50 °C	100 °C
01	Huile de base	0.1	30	--	1.5	5 à 10	--
02	$\left[\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-COO} \end{array} \right]_2 \text{Ba}$	0.02	0.80	2.11	2.54	7.6	4.0
03	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH-OC-CH-R} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{-COO} \text{---Cu---OOC-CH}_2 \end{array}$	0.09	1.80	1.67	1.04	-1.8	-2.8
04	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-O-CH}_2\text{CH-OH-CH}_2\text{OOC-CH-R} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{-COO} \text{--- Zn --- OOC-CH}_2 \end{array}$	0.05	3.2	0.76	1.54	5.4	1.3
05	$\left[\begin{array}{c} \text{R-CH-CO O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COO} \end{array} \right]_2 \text{Ba}$	0.08	1.17	0.53	1.86	9.4	4.3

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, car pour celle-ci la corrosion est de $30\text{g}/\text{cm}^2$ alors que les échantillons contenant les produits synthétisés ne dépassent pas $1\text{g}/\text{cm}^2$. Le résidu, obtenu après oxydation de l'huile contenant les produits synthétisés, est négligeable par rapport à celui de l'huile de base. Pour cette dernière, il est 1 %, tandis que pour l'huile de base contenant les produits synthétisés, est inférieur à 0.1 %.

Les sels à base d'amides sont beaucoup plus performants par rapport à ceux à base d'esters. Ce phénomène peut être expliqué par la présence des composés oxygénés qui sont favorables à l'oxydation. Le choix des métaux n'est pas très important, vu que tous ces additifs possèdent une haute stabilité thermique.

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 subi pratiquement aucune transformation vis-à-vis des réactions d'oxydation et de condensation. Les légères variations observées peuvent être expliquées par les structures des produits synthétisés et aussi par le nombre d'atomes de carbone et d'azote contenus dans les réactifs d'estérification et d'amidation.

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

VII-4. Dispersion et détergence.

Cette propriété a pour but 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 10743-64, Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau VII-4

Tableau VII-4. Test de dispersion et de détergence.

N°	Formule	Potentiel de Détergence (%)
01	$\left[\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-COO} \end{array} \right]_2 \text{ Ba}$	85
02	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CONH-C}_4\text{H}_6\text{-NHCO-CH-R} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{-COO-Cu-OOC-CH}_2 \end{array}$	30
03	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-O-CH}_2\text{CH-OH-CH}_2\text{OOC-CH-R} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{-COO-Zn-OOC-CH}_2 \end{array}$	50
04	$\left[\begin{array}{c} \text{R-CH-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{-COO} \end{array} \right]_2 \text{ Ba}$	90

Après ce test, on peut dire que tous les produits synthétisés possèdent une bonne propriété de détergence à part les sels à base de zinc et de cuivre. En comparant les produits synthétisés avec le succinimide commercial, on remarque que leur détergence est maximale. Pour le cas des sels de zinc et de cuivre, malgré leur faible détergence, ils présentent un avantage vis-à-vis de la stabilité thermique à l'oxydation. Il est recommandé d'utiliser ces sels en compoundage avec un des autres sels pour avoir de bonnes propriétés de détergence et d'antioxydant.

VII-5. Test de lubrification.

Pour effectuer ce test, on utilise la norme ASTM D -2266-67 (machine à quatre billes), Déterminant l'influence des produits synthétisés sur les propriétés de la lubrification qui sont caractérisés par les paramètres suivant :

- ✚ 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 tandis que le diamètre de l'empreinte c'est pour la propriété antiusure.

VII-5-1. Propriété anti-grippage

Elle est déterminée en régime de frottement avec une charge supérieure à la charge critique (Pc). Une bonne lubrification est caractérisée par un minimum d'usure sous l'action des charges, tout en assurant un fonctionnement normal du régime du moteur.

VII-5-2. Propriété antiusure

La plupart des mécanismes travaillent sous une charge modérée ne dépassant pas une charge qui provoquerait 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 antiusure sont caractérisées par le diamètre de l'empreinte (pour notre cas).

Les échantillons d'huile de vaseline, contenant 2 % de produits synthétisés, les résultats de ce test sont représentés dans tableau suivant VII-5

Tableau VII-5. Test de lubrification

N°	Echantillon	Ic	Ps (N)	Pa (N)	Diamètre de l'empreinte(mm)
01	Huile de base	26	1120	560	0.76
02	$\left[\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-COO} \end{array} \right]_2 \text{Ba}$	26	1500	560	0.70
03	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH-OC-CH-R} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{-COO} \text{ — Cu — OOC-CH}_2 \end{array}$	31	1680	670	0.72
04	$\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-O-CH}_2\text{CH-OH-CH}_2\text{OOC-CH-R} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{-COO} \text{ — Zn — OOC-CH}_2 \end{array}$	26	1330	560	0.62
05	$\left[\begin{array}{c} \text{R-CH-CO-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COO} \end{array} \right]_2 \text{Ba}$	26	1330	560	0.75

Ces résultats montrent que les produits synthétisés améliorent les propriétés de lubrification. Ils améliorent également les propriétés antiusure. La charge de soudure de tous les échantillons est supérieure à celle de l'huile de base. On constate que les sels à base d'esters et du groupement hydroxyle libre accentuent la fluidité. 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, les additifs ne subissent aucune transformation.

--Abstract--

Remarkable progress of mechanization and locomotion in particular within all of its forms, is directly proportional with the standard of living of the civilized nations:

Industry, agriculture, transport of it is tributary.

Thus, many additives added to the lubricants are formulated and day after day, as the engines are modernized, particular properties are required engine oils. Among these requirements we can distinguish;

A high thermal stability, a good detergency, a weak formation of carbon deposit, a great oxidation resistance, a facility of starting and the action response in motion.

The alkylsulfonates were the first synthesized additives, then the dialkylphényldithiophosphates as well as other products.

The organometallic additives currently synthesized have the advantage of being multifunctional (antiusury, antioxidants and detergents). They contain from 100 to 2500 metal ppm like zinc, copper, calcium and the barium; obtained in the form of amido-ester salts of acid alkenylmaleic starting from an oligomer recovered by cracking of the polyethylene scrap of unit CMP / K Skikda.

These additives satisfy new better requirements.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 -- **ALPHONSE SCHILLING. TOME I**
« Les huiles pour moteurs et graissage des moteurs ». Edition TECHNIP . Paris ,1975
- 2 – **J. BRIANT – J .DENIS – G. PARC**
« Propriétés Rhéologiques Des Lubrifiants ».Edition TECHNIP. Paris, 1985
- 3 -- **A. DORISO AND K. C. LUDEMA**
« Méchanics and Chemistry in Lubrification »., Elevier 1965
- 4 – **J. AYEL**
« Techniques de l'Ingénieur ». Genie mécanique ISSN 1762-8768
- 5 – **J. DENIS – J. BRIANT – J. CLAUDE HIPEAUX.**
« Phisico-Chimie des Lubrifiants ».Edition TECHNIP , Paris , 1997
- 6 -- **J. BOST**
« Matière plastique , Chimie Application ». Paris 1985
- 7 – http://fr.wikibooks.org/wiki/Tribologie_-_Lubrifiants#Choix_d.27un_lubrifiant
« Tribologie Lurifiant ».
- 8 -- **M.BORN – M.MOYEN – J.AYEL**
« Lubrifiants et Produits connexes pour l'automobile » ,Paris , 2000
- 9 -- **V.I VOLKOVA – A.A FOUFAEV**
« Synthèse des dialkylphénylthiophosphates » Additifs pour huiles 1966
- 10 -- **A. BOUKHRISSA -** Thèse de magister en pétrochimie ,UMBB- FHC ,1995
« Synthèse de nouveaux additifs polyfonctionnels pour les huiles moteurs ».
- 11 – **B.VITEL** « Les lubrifiants industriels »
ParTechnip,1974.
- 12 -- **A.CORVAISIER -- J. PARQUET**
-« Bases et additifs pour lubrifiants. » Conférence, École Centrale Lyon, Journées d'Écully, septembre 1978.
- 13 – **J.M. GEORGES – J.M. MARTIN – Ph. KAPSA et G. MEILLE**
« Lubrification limite : mécanismes d'action des additifs anti-usure ». Conférence, École centrale Lyon, Journées d'Écully, septembre 1978.
- 14 -- **J. P. Wauquier**
« Petroleum Rafining ». V 1 chap.10– Editions Technip,Paris , 1995
- 15 -- **M.J. SATRANA**
« Synthetic oil and lubricating additives ». Chiminal Technology Review 1982,
NDC NJ USA
- 16 -- **O.K. SMIRNOV -- U.B. VAINER**
« Production d'acide alkénylmaléique à base de produits pétrochimique ». Pétrochimie 1967.
- 17 -- **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.
- 18 - **A.M. KOULIEV**
« Chimie et technologie des additifs pour huiles moteurs »M. Chimie 1982.
- 19 – **J.P. MERCIER -- P. GODARD**
« Chimie Organique ».Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne , 1995
- 20 – **B. VITEL** BRITISH PETROLEUM (B.P.), 10, quai Paul Doumer, 92401 Courbevoie « Rôle et fonctions des lubrifiants, leur classification »

- 21 -- F.A. CAREY – R.J. SUNBERG**
« Advanced Organic Chemistry ». , Plenum Press 1994
- 22 - J. MARCH – J. WILEY**
« Advanced Organic Chemitry ». (1984)
- 23 – A.V. NEPAGODEV -- VG. KOLOUPAEV**
« Evaluation suceptible d’une huile vers la formation des dépôts à basse température. Traitement du pétrole et pétrochimie » 1991.
- 24 – A.B. VIPPER -- C.E. KREIN**
« Etude de la solubilité des additifs dans les huiles.Additifs pour huiles »
M. Chimie ,1978
- 25 -- A.B. VIPPER -- C.E. KREIN -- B.B. CHER -- I.P. CANINE**
« Mécanisme d’action de la solubilité des différents additifs avec les différentes structures et son influence sur les propriétés des huiles lubrifiantes »
Pétrochimie, 1988, T.VIII N°4
- 26 -- P. LASZLO** – Cours de l’école Polytechnique (Ellipses 1993)
« Logique de la synthèse organique ».
- 27 -- N.N. GREENWOOD – A. EAMSHAW**
« Chemistry of the element », (Pergamon Prss 1986)
- 28 -- G.E. COATES – M.L.H. GREEN - P. POWELL – K. WADE,**
« Les bases des composes organométalliques ». (Gauthier – Villars 1972)
- 29 -- J. F. NORMANT,** Bulletin de l’union des physiciens 797. (octobre 1997)
« La chimie organométallique ».
- 30 – A.B. VIPPER -- C.E. KREIN**
« L’effet synergique des additifs dans les systèmes colloïdaux. Additifs pour huiles » M. Chimie 1978.
- 31 – A.B. VIPPER -- S.E. KREIN -- V.N. BAOUMAN -- V.A. TARASSOV**
« Mécanisme d’action des additifs de détergence des huiles moteurs »
Pétrochimie 1992 ,XII , N°3
- 32 – G. DUPUIS ,** Bulletin de l’union des physiciens (janvier 2002)
« La découverte du radical triphénylméthyle par Moses Gomberg ».
- 33 – J. AYL -- M. BORN,**
« Lubrifiants et fluides pour automobile ». (Institut Français du Pétrole 1998)
- 34 – T.N. PLIEV – O.L. GLAVATI – P.OPOVICH.,**
« Etude de la structure des succinimides à haute masse moléculaire avec la méthode Infrarouge, structures à haute masse moléculaire »1970, N°12,
- 35 – M. BORN -- J. DENIS**
« Structure chimique et efficacité des additifs pour lubrifiants »
Rapport IFP, Ref. 29166 mai 1981.
- 36 – J.A. Mc. GREHAM -- E.S. YAMAGUCHI**
« Influence des dithiophosphates de zinc et des détergents sur l’usure des moteurs »
Firme OROGIL 1992
- 37 – B.M. PIBAK**
« Analyse du pétrole et des produits pétrochimiques. »M. Moscou , 1966,
- 38 – B.M. PIBAK -- T.I. POZNIAK -- GERBITCH**
« Les méthodes de détermination des caoutchoucs et résines. » V.I., 1972, N°8
- 39 – P. LUCAS -- KYRIDES**
« Salts of monoesters of mono alkenylsuccinic acid » Brevet 2.380.699
/ C.A , 1946

- 40 – K. NAKANISSI**
« Spectre Infrarouge et les structures des produits organiques » M. Mir ,1965.
- 41 – A.K. GAROUN-- Z.V. KOTCHEVA-- G.A. BOKALO**
« Détermination des groupements insaturés de l'oligomère d'isobutylène ». congrès « Traitement du pétrole et de pétrochimie » Kiev, 1976
- 42 – S.P. TCHERNIKH**
« Nouveaux procédés de synthèse organique » Chimie, Moscou 1989
- 43 – M.A MAMIDIAROV**
« Chimie des huiles synthétiques » Chimie, Leningrad. 1989
- 44 – I.R. CHTERNINE**
« Production de la matière première pour la synthèse pétrochimique » Chimie, Moscou 1983
- 45 – O.K. SMIRNOV -- V.B. VAINER**
« Production d'acide alkénylmaléique à base des produits pétrochimiques » Pétrochimie. 1967
- 46 -- E.I. ROUBINCHEIN -- O.E. VATALINE**
« Condensation de l'anhydride maléique avec les oléfines » Pétrochimie 1993. TXVII N°4
- 47 -- BREVET USA 3851011**
« Obtention d'huile par décomposition thermique des copolymères éthylène-propylène »
- 48 – B.M. YARMOLUK -- L.I. BEREZA**
« Influence de la structure des additifs pour les lubrifiants à base de succinimides sur leurs propriétés dispersantes » XXTM 92 N°6
- 49 - E. BROWN**
« Traité de Chimie organique » Edition Ellipses, 1999
- 50 – N.S. KYAZIMOVA-- A.A. MAKHMUDOVA**
« Antioxidant properties of N.benzylaminoacetic acid amides» Institut of Chimistry of additives, Azerbaidzhan Academy of sciences, Baku
- 51 – G.J. SUPPIES, M. GOLFF, M.L. BURKHART, K. BOCKWINKEL**
« Multifunctional Diesel Fuel Additives from triglycerides» The University of Kansas, Department of Chemical and Petroleum Engineering. Lawrence, Kansas 66045-2223
- 52 – LARRY-- L.K.KUO -- S.T. CHANG -- S.K. HSIEH -- C.Y. CHU**
« Fuel Economy Engine Oils Via Friction Modifiers» Chinese Petroleum Corporation Taiwan, Republic of China
- 53 – N.N.PIAZANZV -- B.C. DEMCHENKO**
«L'évolution des additifs anticorrosion pour les huiles moteur » XTTM N°6
- 54 -- N. KHETAB.** Thèse de magistère en pétrochimie,UMBB-FHC, 1997
« Synthèse des succinimides utilisés comme additifs polyfonctionnels pour les huiles moteurs ».

