

N° d'ordre : 2580

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par **L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

ECOLE DOCTORALE : Sciences de la Matière

SPECIALITE : Sciences des Agroressources

par

Florina ȘTEFĂNOIU

**SYNTHESE ET CARACTERISATION D'ASAs (ANHYDRIDES
ALKENYLES SUCCINIQUES) ET DE DERIVES D'ASAs - APPLICATION
A L'INDUSTRIE DES LUBRIFIANTS**

Soutenue le 18 Décembre 2007 devant le jury composé de :

M.	Michel PARMENTIER Professeur à l'ENSAIA – INPL – Nancy	Président
M.	Michel PINA Directeur de Recherche au CIRAD – Montpellier	Rapporteurs
M.	Yves QUENEAU Directeur de Recherche CNRS – INSA – Lyon	
Mlle	Elisabeth BORREDON* Professeur à l'INPT – LCA – ENSIACET – Toulouse	Examineurs
M.	Carlos VACA-GARCIA** Professeur à l'INPT – LCA – ENSIACET – Toulouse	
M.	Georges VERMEERSCH Directeur Prospective et Innovation – SOFIPROTEOL – Paris	
Mlle	Laure CANDY Ingénieur de Recherche – LCA – ENSIACET – Toulouse	Invités
Mme	Christine CECUTTI Maître de Conférences – LCA – ENSIACET – Toulouse	
M.	Alain LEMOR Responsable Technique et R & D – NOVANCE – Compiègne	
M.	Nguyen TRUONG-DINH Directeur Recherche Prospective et Stratégique – CONDAT – Chasse sur Rhône	

* Directeur de thèse

** Codirecteur de thèse

Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle – UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET

A Gabi
En témoignage de mon amour

Mademoiselle Elisabeth BORREDON et Monsieur Antoine GASET, je vous remercie pour votre accueil chaleureux au sein de votre laboratoire de recherche.

Mademoiselle BORREDON, je tiens à exprimer ma reconnaissance pour l'aide que vous m'avez apportée au cours de cette recherche. Votre intérêt et vos précieux conseils m'ont été d'un grand profit.

Carlos, je t'assure que les années de travail passées à tes côtés, tes idées et tes conseils, ont signifié pour moi beaucoup plus qu'une école. Elles m'ont aidé à comprendre le mode d'existence par métier, le besoin de doute, la lutte pour la justesse et les certitudes, les joies et les angoisses du travail de recherche. Je te remercie pour tout ce que j'ai appris.

Messieurs Michel PINA et Yves QUENEAU, je tiens à vous remercier pour avoir accepté de juger mon manuscrit et pour avoir donné votre avis éclairé sur mes travaux de thèse.

Je remercie aussi Monsieur Michel PARMENTIER qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de thèse.

Monsieur Sylvain CLAUDE, je vous suis très reconnaissante d'avoir eu confiance en ce projet. Grâce à votre concours et à vos connaissances, chaque réunion fut pour moi l'occasion de progresser et d'en apprendre un peu plus en lipochimie. J'ai beaucoup apprécié travailler avec vous.

Mes remerciements vont également à Monsieur Nguyen TRUONG-DINH, pour la gentillesse et la patience qu'il a manifestées à mon égard durant cette thèse, pour tous les conseils, pour l'hospitalité dont il a fait preuve envers moi lors des deux séjours que j'ai effectués au sein de la société Condat.

Monsieur Alain LEMOR, je vous remercie pour votre participation au projet et pour avoir mis vos moyens à notre disposition.

Monsieur Georges VERMEERSCH, je suis très flattée que vous ayez accepté de faire partie de mon jury. Je vous en remercie très sincèrement.

Laure, je tiens à te remercier pour tout ce que tu as fait pour moi pendant ma thèse, pour ton implication dans ce travail de thèse, pour ton aide, ta disponibilité, tes nombreux conseils et ton soutien sans faille. Sois assuré, de tout mon respect, de ma profonde gratitude et de toute mon amitié.

Je remercie tous ceux sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est : aussi bien par les discussions que j'ai eu la chance d'avoir avec eux, leurs suggestions ou contributions. Par ailleurs, je tiens à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur aide et leur disponibilité.

Merci aussi à tous mes collègues et amis de longue date du laboratoire qui se reconnaîtront ici. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans passer une dédicace spéciale à tous les roumains que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces quelques années à Toulouse.

Table de matières

Introduction.....	3
Chapitre 1 : Lubrifiants et huiles végétales	7
1.1 La filière lubrifiant	7
1.1.1 Un peu d'histoire	7
1.1.2 Aspects économiques.....	9
1.2 Les fluides fonctionnels.....	11
1.3 Les bases lubrifiantes.....	14
1.3.1 Les bases lubrifiantes d'origine fossile.....	14
1.3.1.1 Les huiles minérales brutes.....	14
1.3.1.2 Les bases bases modifiées	15
1.3.2 Les bases lubrifiantes d'origine renouvelable	21
1.3.2.1 Les huiles végétales brutes	21
1.3.2.2 Les bases végétales modifiées	22
1.4 Les additifs	25
1.4.1.1 Additifs agissant chimiquement dans la masse du lubrifiant	28
1.4.1.2 Additifs agissant chimiquement aux interfaces liquide-solide	29
1.4.1.3 Additifs agissant physiquement dans la masse du lubrifiant.....	31
1.4.1.4 Additifs agissant physiquement aux interfaces liquides-solides.....	33
1.4.1.5 Additifs agissant physiquement aux interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz.....	34
1.4.1.6 Additifs à action physiologique	36
1.5 Notre objectif et notre démarche scientifique.....	37

Chapitre 2 : Etude de la synthèse des Anhydrides Alkényles Succiniques 45

2.1 Synthèse d'esters d'acides gras (EAG).....	45
2.1.1 Transestérification de l'ester méthylique de tournesol oléique.....	45
2.1.2 Mise en œuvre de la réaction de transestérification.....	47
2.2 Synthèse d'anhydrides alkényles succiniques (ASAs).....	49
2.2.1 Maléinisation des EAG en l'absence de catalyseur.....	51
2.2.1.1 Synthèse des ASAs	51
2.2.1.2 Purification du milieu réactionnel.....	54
2.2.1.3 Identification et caractérisation des ASAs	55
2.2.2 Maléinisation des EAG en présence de catalyseurs	58
2.2.2.1 Etude de l'influence de la température de réaction.....	61
2.2.2.2 Etude de l'influence du rapport molaire $n_{AM}/n_{C=C}$	63
2.2.2.3 Etude de l'influence du taux de catalyseur.....	65
2.3 Mécanisme réactionnel de la maléinisation: ène-réaction ?	67
2.3.1 Rappels de données de la littérature	67
2.3.2 Etude du mécanisme réactionnel de la maléinisation	72
2.4 Etude cinétique de la synthèse des ASAs d'EAG.....	75
2.4.1 Détermination de l'ordre cinétique de la réaction.....	76
2.4.2 Calcul de l'énergie d'activation.....	78
2.5 Evaluation du potentiel des ASAs dans le domaine des lubrifiants	80
2.5.1 Mesure de la viscosité à 20°C	80
2.5.2 Mesure de l'indice de viscosité	81
2.5.3 Mesure du point d'écoulement.....	83
2.5.4 Evaluation de la solubilité des ASAs dans les bases végétales et minérales	84
2.5.5 Tests anti-usure et extrême pression.....	85
2.5.6 Test de dispersion	86

Chapitre 3 : Dérivation des Anhydrides Alkényles Succiniques 95

3.1 N-dérivation des ASAs.....	96
3.1.1 Les principaux N-dérivés d'ASAs dans le domaine des lubrifiants.....	96
3.1.2 Synthèse d'alkénylsuccinimides.....	101

3.1.3 Etude préliminaire : N-dérivation de l'ASAME par la n-butylamine	104
3.1.4 Généralisation de la N-dérivation de l'ASAME à d'autres amines	110
3.2 P-dérivation des ASAs	114
3.2.1 P-dérivation des ASAs à l'aide de la tris-hydroxyméthyle phosphine	115
3.2.2 P-dérivation des ASAs par des hydrogènes phosphates	119
3.3 NP-dérivation des ASAs	120
3.3.1 Réaction des ASAs avec l'éthanolamine	122
3.3.2 Réaction d'acylation des ASAs-NOH avec un chlorure d'acyle.....	124
3.3.3 Réaction d'obtention des ASAs-NP	126
3.4 Evaluation du potentiel des dérivés d'ASAs dans le domaine des lubrifiants	131
3.4.1 Evaluation de la solubilité dans les bases végétales et minérales	131
3.4.2 Tests de dispersion.....	131
3.4.3 Tests anti-usure et extrême pression.....	132
3.4.4 Combustion et pouvoir calorifique	133
3.4.5 Pouvoir antioxydant.....	134
3.4.6 Tests éco-toxicologiques	135
3.4.6.1 Test de toxicité sur algues	135
3.4.6.2 Test de toxicité aiguë sur daphnies	137
3.4.6.3 Poissons, essai de toxicité aiguë	138
3.4.7 Test de biodégradabilité	139
Conclusion générale	147
Partie expérimentale	153
4.1 Réactifs et substrats	153
4.2 Protocoles opératoires pour la préparation des oléates d'alkyles	155
4.3 Protocoles opératoires pour la synthèse des ASAs.....	156
4.3.1 Maléinisation en absence d'additifs.....	156
4.3.2 Maléinisation en présence d'additifs	157
4.4 Protocoles opératoires pour la synthèse des dérivés d'ASAs	157
4.4.1 Synthèse des N-dérivés	157
4.4.2 Synthèse des P-dérivés.....	158

4.4.3 Synthèse des NP-dérivés	158
4.4.3.1 Synthèse de l'ASA-NOH	158
4.4.3.2 Synthèse de l'ASA-NCl	158
4.4.3.3 Synthèse de l'ASA-NP	159
4.4.3.4 Production d'un kilogramme de ASABu-NP	159
4.5 Purification des ASAs : distillation sous vide.....	160
4.6 Caractérisation des ASAs et de ses dérivés.....	161
4.6.1 Chromatographie liquide haute performance	161
4.6.2 Chromatographie en phase gazeuse.....	161
4.6.2.1 Etude des profils d'esters d'acides gras	162
4.6.2.2 Suivi de la transestérification de l'EMTO.....	162
4.6.3 Chromatographie sur couche mince	163
4.6.4 Chromatographie sur colonne.....	163
4.6.5 Spectroscopie FTIR	164
4.6.6 Spectrométrie de masse.....	164
4.6.7 Spectrométries RMN ¹ H et ¹³ C.....	165
4.7 Evaluation des ASAs et de ses dérivés comme additifs lubrifiants	172
4.7.1 Analyses rhéologiques	172
4.7.1.1 Mesure de la viscosité à 20°C.....	172
4.7.1.2 Détermination de l'indice de viscosité (VI)	172
4.7.2 Mesure du point d'écoulement	174
4.7.3 Mesure de la solubilité	175
4.7.4 Evaluation des propriétés dispersantes	175
4.7.5 Evaluation des propriétés anti-usure et extrême pression	175

Introduction

Introduction

Suite à la réforme de la politique agricole commune de 1992 qui instituait la jachère, la France s'est vigoureusement engagée dans une politique de développement des productions agricoles non alimentaires qui la place dans les tous premiers rangs aux niveaux européen et mondial. L'utilisation de l'huile ou de ses dérivés dans le secteur industriel avait alors pour principal objectif de créer de nouveaux débouchés et de résorber les excédents agricoles.

Aujourd'hui, une prise en compte croissante des problèmes environnementaux donne un second élan au développement des productions agricoles. L'utilisation de produits issus de matières d'origine végétale présente en effet les avantages d'être :

- des ressources renouvelables et biodégradables,
- considérées comme non-toxiques et éco-compatibles.

D'autre part, on assiste à un intérêt grandissant de la part des consommateurs pour les produits d'origine végétale.

Depuis de nombreuses années, le Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle de l'ENSIACET s'intéresse à la valorisation non alimentaire de la biomasse et notamment à la synthèse d'Anhydrides Alkényles Succiniques (ASAs) d'origine végétale à partir des dérivés d'huiles végétales. Face aux résultats intéressants obtenus dans certains domaines d'application (protection du bois, agent de collage pour le papier), nous avons logiquement utilisé notre savoir faire au niveau de la synthèse d'ASAs pour les tester dans le domaine des lubrifiants.

Cette étude a pu être réalisée grâce à la participation financière et scientifique de plusieurs partenaires :

- L'organisation Nationale Interprofessionnelle des Oléagineux (ONIDOL) et la société NOVANCE au niveau de la valorisation non alimentaire des esters d'acides gras.
- et la société CONDAT en tant qu'utilisateur direct des molécules synthétisées.

Dans le premier chapitre de ce mémoire seront présentés la filière lubrifiant et quelques enjeux économiques, ainsi que les lubrifiants, leur composition et leur domaine d'application.

Le deuxième chapitre permettra d'aborder la synthèse d'ASAs d'origine végétale à partir d'ester méthylique de tournesol oléique ainsi que la compréhension du mécanisme réactionnel et de la cinétique de la réaction. Les premières propriétés physico-chimiques nécessaires à leur usage dans le domaine des lubrifiants seront précisées.

Enfin, le troisième chapitre sera consacré à la mono-dérivation des ASAs avec des molécules azotés (N-dérivation) et des molécules phosphorées (P-dérivation) ou encore la double-dérivation (NP-dérivation). Le potentiel des composés synthétisés dans le domaine des lubrifiants à travers leurs propriétés dispersantes, anti-usure, extrême pression et leurs solubilités dans les bases végétales et minérales sera décrit.

Chapitre 1

Lubrifiants et
Huiles végétales

Chapitre 1 : Lubrifiants et huiles végétales

1.1	La filière lubrifiant.....	7
1.1.1	Un peu d'histoire.....	7
1.1.2	Aspects économiques	9
1.2	Les fluides fonctionnels.....	11
1.3	Les bases lubrifiantes.....	14
1.3.1	Les bases lubrifiantes d'origine fossile	15
1.3.1.1	Les huiles minérales brutes.....	15
1.3.1.2	Les bases modifiées.....	15
1.3.2	Les bases lubrifiantes d'origine renouvelable	21
1.3.2.1	Les huiles végétales brutes.....	21
1.3.2.2	Les bases végétales modifiées.....	22
1.4	Les additifs	25
1.4.1.1	Additifs agissant chimiquement dans la masse du lubrifiant.....	28
1.4.1.2	Additifs agissant chimiquement aux interfaces liquide-solide	29
1.4.1.3	Additifs agissant physiquement dans la masse du lubrifiant	31
1.4.1.4	Additifs agissant physiquement aux interfaces liquides-solides.....	33
1.4.1.5	Additifs agissant physiquement aux interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz	34
1.4.1.6	Additifs à action physiologique	36
1.5	Notre objectif et notre démarche scientifique.....	37

1 Lubrifiants et huiles végétales

1.1 La filière lubrifiant

Dans son sens le plus fondamental, un lubrifiant peut être défini comme une substance qui a la capacité de réduire le frottement entre deux surfaces solides en mouvement. De nos jours il ne suffit plus de « mettre un peu de gras » pour assurer cette fonction. Le graissage est devenu une science : la tribologie.

Le mot tribologie, construit à partir des racines grecques *tribein*, frotter et *logos*, étude, a été proposé en 1968 par G. SALOMON pour désigner la science qui étudie les phénomènes susceptibles de se produire lorsque deux corps en contact sont animés de mouvements relatifs. Il recouvre, entre autres, tous les domaines du frottement, de l'usure et de la lubrification.

La tribologie s'intéresse aussi aux diverses méthodes qui permettent d'optimiser ces contacts, sachant que les pièces mécaniques en mouvement sont défectueuses bien plus souvent aujourd'hui au niveau de leurs surfaces que de leur volume. Son étude s'impose pour de nombreuses raisons:

- assurer le bon fonctionnement et la fiabilité des machines
- diminuer le coût d'obtention des surfaces frottantes
- améliorer le rendement et la longévité des machines
- assurer la sécurité des biens et des personnes, particulièrement dans le domaine des transports
- contribuer à la santé publique et au confort, par exemple en diminuant les bruits, très nombreux, liés aux contacts mécaniques.

1.1.1 Un peu d'histoire

Dès l'Antiquité, l'homme a utilisé des corps lubrifiants d'origine animale ou végétale pour résoudre divers problèmes de frottement et de glissement. Peut-être que les lubrifiants sont nés avec la roue. Un bas-relief égyptien représente un homme versant de l'huile sur des planches afin de faciliter le glissement d'un traîneau chargé de pierres. Un chariot à roues

retrouvé dans une tombe égyptienne, daté de 1400 avant J.-C., portait encore des traces du suif utilisé pour graisser les moyeux.

À quelques exceptions près comme l'huile de ricin, les produits de l'époque étaient de médiocre qualité et vite dégradés. C'est probablement le développement des moyens de transport qui posa les premiers véritables problèmes de lubrification. Les huiles minérales n'ont été produites de façon commerciale qu'à la fin du 18^{ème} et début du 19^{ème} siècle, mais ce nouveau lubrifiant ne s'impose vraiment qu'à la fin du 19^{ème} siècle avec l'apparition de l'automobile. Dès le début de la révolution industrielle et plus particulièrement à cause de la généralisation des machines à vapeur, la fabrication des lubrifiants a pris de l'importance et quitta le stade artisanal.

C'est la découverte et l'exploitation des champs pétroliers qui a permis de disposer d'huiles minérales abondantes et bon marché répondant aux besoins courants. Quelques années plus tard les premiers lubrifiants synthétiques issus du crackage du pétrole ont été commercialisés en 1929 sans succès par manque de demande. Toutefois, le début de la seconde guerre mondiale et la pénurie de pétrole en Allemagne, en France et au Japon font renaître l'intérêt pour les lubrifiants synthétiques. Ceux-ci étaient d'autant plus forts que les huiles minérales présentaient de nombreux inconvénients : elles s'oxydaient à des températures au-delà de 100°C et gelaient souvent en deçà de -20°C. Un effort important a été réalisé en Allemagne et a conduit à la première fabrication d'un produit synthétique par polymérisation d'oléfines.

L'intérêt pour les lubrifiants à base d'huiles végétales date du congrès sur l'aviation de Zurich en 1937. Par la suite, des esters d'acides gras ont été préparés et évalués en Allemagne entre 1938 et 1944[1]. Avec l'introduction des moteurs de jet, le problème devient plus complexe lié à la nécessité de lubrifier à très basses températures dans la partie avant du moteur et à très hautes températures à l'arrière.

Dès la fin de la seconde guerre mondiale jusqu'au milieu des années 70, de nombreux lubrifiants synthétiques ont été développés pour répondre aux demandes sans cesse plus exigeantes. L'utilisation des produits synthétiques est toutefois limitée aux applications qui demandent des caractéristiques que ne peuvent pas fournir les huiles minérales.

La crise pétrolière de 1974 et l'augmentation du prix du baril ont mis en évidence l'urgence de créer une alternative aux huiles minérales. L'accent, de plus en plus mis sur le rapport qualité-prix, a conduit au développement des produits synthétiques. En effet, ces fluides offrent l'avantage de prolonger l'intervalle entre deux vidanges et ainsi d'augmenter le temps d'utilisation, mais aussi d'améliorer l'efficacité des carburants. De plus, le développement des nouvelles générations de moteurs impose des caractéristiques auxquelles les huiles minérales ne peuvent plus répondre.

Depuis l'utilisation dans des turbines d'avions, l'emploi des huiles synthétiques, s'est progressivement étendu à d'autres applications : huiles de moteurs, huiles de compresseurs, graisses, etc. D'une façon générale elles sont utilisées lorsqu'une plus large plage de température et/ou une meilleure stabilité thermique non apportées par les huiles minérales sont exigées.

Plus récemment, dans les années 1990, la protection de l'environnement dans toutes ses composantes (eau - sols - air), de même que l'aspect sanitaire (contact avec l'homme) deviennent des critères importants dans le choix des lubrifiants de demain. Les lubrifiants devraient voir leur marché investi par des produits issus de l'agriculture, que l'on pourrait qualifier d'**agro-lubrifiants** qui, en dehors de toute considération économique, bénéficieront auprès du grand public d'une meilleure acceptabilité, s'appuyant sur leur faible impact environnemental pour satisfaire une législation de plus en plus sévère.

1.1.2 Aspects économiques

Malgré un contexte marqué par la hausse constante du pétrole associé à une croissance mondiale soutenue notamment en Asie et en Amérique latine, l'industrie française des lubrifiants et des additifs a établi en 2005 un nouveau record. Son niveau global d'activité a atteint, tous marchés confondus, 3 073 300 t, en progression de 4,8% par rapport à l'année 2004[2].

Sur le plan international et grâce à son dynamisme, la France continue d'occuper la seconde place (derrière les Etats-Unis). Les statistiques de 2005 montrent un solde excédentaire du commerce extérieur français des lubrifiants et des additifs de 1,5 milliards

d'euros, ce qui traduit leur importance économique et l'incidence qui s'ensuit sur la balance commerciale française[2].

Pour des raisons d'ordre économique (disponibilité, rapport performances/prix, performances), 90 % du marché français étaient dominés en 2005 par des lubrifiants sur base minérale[2].

Parmi les 40 Mt de lubrifiants consommés au niveau mondial – États-Unis 13 Mt, Europe 10,1 Mt et Asie 13,2 Mt – seulement 1 Mt de lubrifiants d'origine végétale est utilisé. La part du marché européen des lubrifiants d'origine végétale ne s'élève qu'à 100 000 tonnes, principalement avec des bases provenant essentiellement d'huiles de tournesol et de colza[3].

La production et la distribution des lubrifiants d'origine végétale concernent les coopératives agricoles, les petites entreprises, mais aussi les multinationales de l'industrie pétrochimique. Les chaînes d'approvisionnement en huiles de base sont bien établies, ce qui favorise la croissance de cette industrie. En 2010, le marché nord-américain des lubrifiants d'origine végétale devraient représenter 12% du marché total des lubrifiants, soit le tiers de la croissance prévue en Europe (35%)[4].

Aux USA, en 2002 les lubrifiants d'origine végétale coûtaient de deux à deux fois et demi plus cher que les huiles minérales en raison des coûts supérieurs de la base lubrifiante (entre 1,9 \$ et 2,3 \$US le gallon pour les huiles végétales et entre 1,2 \$ et 1,4 \$US le gallon pour les huiles à base de pétrole). Les fluides hydrauliques à base d'huiles végétales coûtent également près de deux fois plus cher, soit 13 \$ le gallon comparativement à 7 à 8 \$US le gallon d'un même produit à base de pétrole. Par contre, les fluides hydrauliques synthétiques (biodégradables, stables à la chaleur et résistants à l'oxydation) coûtent 25 à 35 \$ le gallon. Ces écarts de prix sont comparables en Europe[5].

La compétitivité des lubrifiants à base d'huiles végétales varie selon le secteur d'application. Quand les prix sont comparables (par exemple, les lubrifiants pour chaînes), il est possible que les huiles végétales absorbent tout le marché d'ici 2010.

Les lubrifiants d'origine végétale deviennent encore plus avantageux que les huiles minérales dès l'instant où le coût complet du produit (immobilisations + frais d'exploitation +

coûts imputables à des facteurs externes ou environnementaux) est pris en compte. Près de 47% des lubrifiants sont rejetés directement dans l'environnement. Lorsque les effets sur la santé et la sécurité, généralement considérés comme des facteurs externes, sont inclus dans les coûts, cela va alors à l'encontre de l'utilisation des huiles minérales. Dans de nombreux secteurs de l'industrie on s'inquiète désormais des frais de nettoyage et des responsabilités légales imputables aux huiles perdues.

1.2 Les fluides fonctionnels

Il est impossible de parler des lubrifiants sans parler des fluides fonctionnels. Sous ce terme se regroupe tous les lubrifiants à usage industriel et pour véhicules automobiles, les huiles de base pour l'hydraulique, l'exploration pétrolière et le décoffrage des bétons entre autres (Tableau 1-1). Ils doivent répondre à des caractéristiques techniques précises liées à leur utilisation.

Fluides fonctionnels	Fonction de base
Lubrifiants	Réduction des frottements et de l'usure
Fluides hydrauliques	Transmission de puissance
Fluides thermiques Huiles de coupe Huiles de meulage	Transfert de chaleur
Fluides de forage	Lubrification et biodégradabilité
Fluides pour transformateurs et appareillages électriques	Isolation électrique
Huiles de travail des métaux	Distribution des contraintes
Huiles de décoffrage ou de démoulage	Réduction de l'adhésion pièce/moule ou coffrage
Fluides antirouille	Protection de surface

Tableau 1-1: Fonctions de base demandées à chaque classe de fluides fonctionnels[6].

En général, n'importe quel fluide fonctionnel doit présenter un minimum de pouvoir lubrifiant et inversement, la plupart des « lubrifiants » proprement dits doivent présenter des caractéristiques empruntées à d'autres fluides fonctionnels, le plus souvent par formulation. Il existe entre 5000 et 10 000 différentes formulations afin de satisfaire plus de 90 % de toutes les applications lubrifiantes. La Figure 1-1 montre les principales interactions entre les différents fluides fonctionnels.

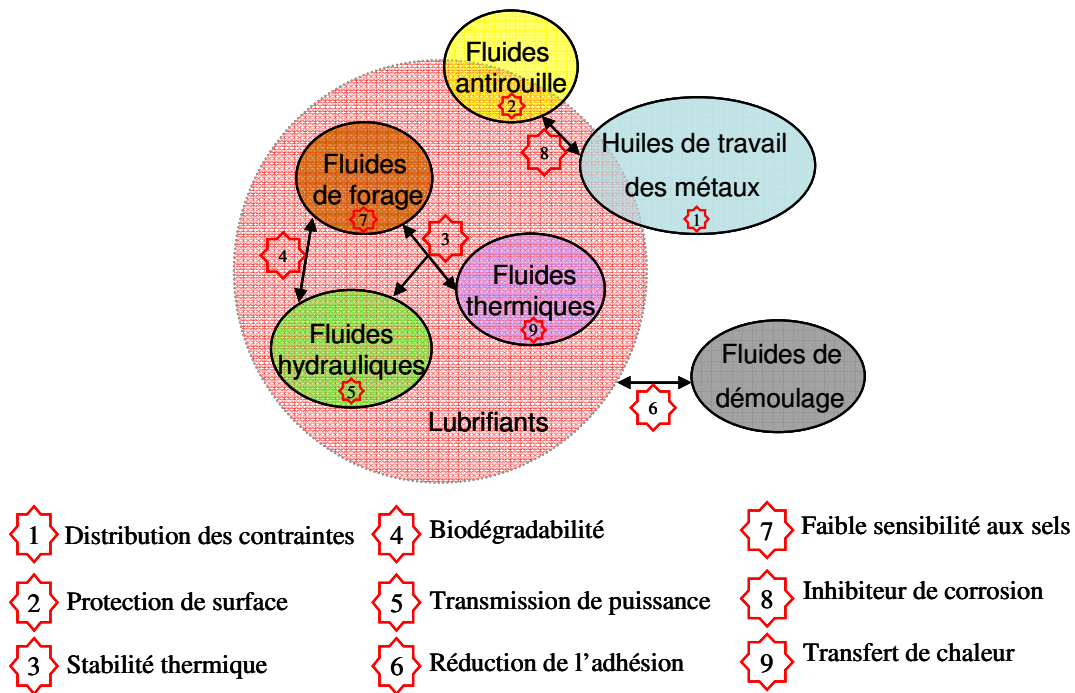


Figure 1-1 : Interactions entre les différents fluides fonctionnels et caractéristiques exigées à chacun (numérotées de 1 à 9).

Afin de mieux comprendre l'interaction qui existe entre les différents fluides fonctionnels nous allons détailler quatre exemples.

Les fonctions d'un **lubrifiant** sont complexes puisqu'il doit non seulement réduire les frottements et l'usure mais aussi dissiper la chaleur, évacuer les impuretés, éviter la corrosion et inhiber les grippages. On lui demande également d'être peu volatil, stable à l'oxydation et aux variations thermiques. Il doit être également non toxique notamment pour une utilisation dans le domaine alimentaire.

Les **fluides hydrauliques**, sont surtout utilisés en extérieur (engins agricoles, forestiers, travaux publics). Pour de telles applications, la biodégradabilité du lubrifiant est essentielle car les fuites d'huiles sont fréquentes et mal contrôlées. Quant aux exigences techniques, les fluides hydrauliques doivent montrer une bonne capacité lubrifiante, un bon comportement de la viscosité en fonction de la température et une bonne tenue face aux températures élevées et trop froides.

L'exploration et la production pétrolière sont également de grandes consommatrices de lubrifiants sous forme de **fluides de forage**, mélanges d'une base lubrifiante, de viscosifiants et d'émulsifiants. Les bases utilisées doivent notamment présenter une bonne stabilité thermique, une faible sensibilité aux sels et une biodégradabilité élevée.

L'utilisation d'**huiles de démoulage**, qui sont les produits appliqués sur les surfaces internes des moules ou des coffrages avant coulage des bétons, est un autre exemple où les pertes en huile dans le milieu naturel sont très importantes. Ces pertes ne sont pas accidentelles, mais elles subviennent lors de l'application sur le support au rouleau pulvérisateur et lors du nettoyage du support. La biodégradabilité des huiles de démoulage est donc devenue essentielle.

Malgré les progrès continuels du raffinage du pétrole, de la pétrochimie et de la lipochimie, les huiles de base (huiles minérales, huiles végétales) 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 25 % pour les dernières huiles pour moteurs Diesel ou pour certains lubrifiants de travail des métaux.

Tous ces fluides sont donc des **formulations**. Ils sont constitués :

- D'une **base lubrifiante** qui leur confère leurs propriétés fondamentales : viscosité, indice de viscosité*, point d'écoulement, stabilité, volatilité, écotoxicité et biodégradabilité.
- D'**additifs** (1-25%) ajoutés soit pour renforcer les propriétés de la base lubrifiante soit pour apporter à celle-ci des propriétés qu'elle ne possède pas naturellement.

Nous allons détailler dans la suite de ce chapitre les caractéristiques de chacun de ces composants.

* L'indice de viscosité mesure la variation de viscosité en fonction de la température. Voir définition en page 27.

1.3 Les bases lubrifiantes

Dans la littérature on trouve différentes classifications avec des degrés de technicité assez divers (Figure 1-2).

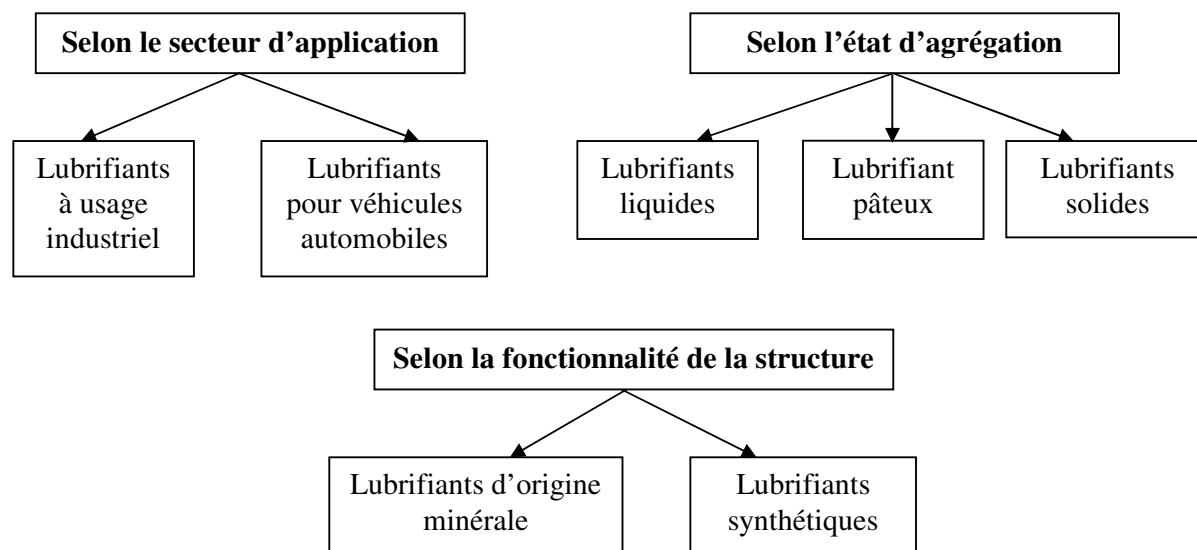


Figure 1-2 : Exemples de classifications des lubrifiants.

Nous allons proposer ici une classification originale très différente de la classification des pétroliers et adaptée à notre métier de chimiste de la matière végétale. Ainsi, selon leur origine, les principales bases lubrifiantes peuvent être classées en 2 grandes familles :

- bases lubrifiantes d'origine fossile
- bases lubrifiantes d'origine renouvelable.

En fonction de son degré de transformation chaque famille de bases lubrifiantes peut être:

- une base lubrifiante brute : l'huile minérale ou végétale, sans aucune modification chimique
- ou bien une base lubrifiante modifiée, obtenue par la modification chimique de la base brute.

1.3.1 Les bases lubrifiantes d'origine fossile

1.3.1.1 Les huiles minérales brutes

Les huiles minérales sont des mélanges d'une multitude de composants, tous n'étant pas bénéfiques à la lubrification[7]. Les composés majoritaires sont des hydrocarbures (alcanes linéaires, ramifiés ou alicycliques, alcènes, ou encore des composés aromatiques), mais on trouve aussi de nombreux composés oxygénés, azotés et soufrés[8].

On distingue 2 types d'huiles minérales suivant la composition du pétrole brut de départ (Figure 1-3) :

- **Les huiles paraffiniques** : majoritairement composées d'alcanes, elles sont caractérisées par un bon indice de viscosité et une bonne stabilité. Disponibles dans une large gamme de viscosité, ces bases sont les plus produites dans le monde.
- **Les huiles naphthéniques** : elles contiennent une proportion significative de cycloparaffines et polycycliques saturés et possèdent un faible indice de viscosité, mais de bonnes caractéristiques à basse température.

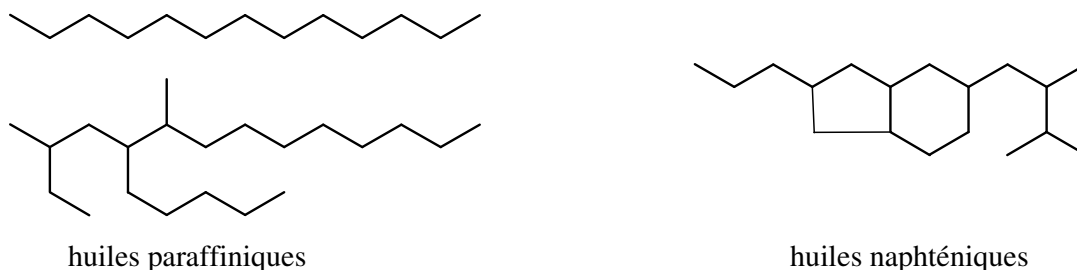


Figure 1-3 : Structure générale des bases lubrifiantes minérales.

1.3.1.2 Les bases modifiées

Les spécifications pour les lubrifiants, particulièrement dans les domaines militaires et aéronautiques ont stimulé le développement des lubrifiants synthétiques. On les retrouve aujourd'hui dans de nombreux domaines tels que l'automobile, les moteurs diesels marins, comme lubrifiants de transmission ou industriels, ainsi que dans l'aéronautique et l'espace[8].

Les lubrifiants synthétiques ne représentent aujourd'hui qu'un faible pourcentage du marché total de la lubrification, mais cette proportion augmente[9].

De nombreux composés ont été étudiés en tant que bases lubrifiantes de synthèse. Nous présenterons une classification basée sur les propositions de GUNDERSON et HART[10] et de SHUBKIN[11] :

a) **Les hydrocarbures synthétiques :**

- **Les polyalphaoléfines :** ou PAO, se réfèrent en général à des oligomères hydrogénés d'une α -oléfine, en général le 1-décène (Figure 1-4). Les PAO sont par conséquent des dérivés synthétiques du pétrole.

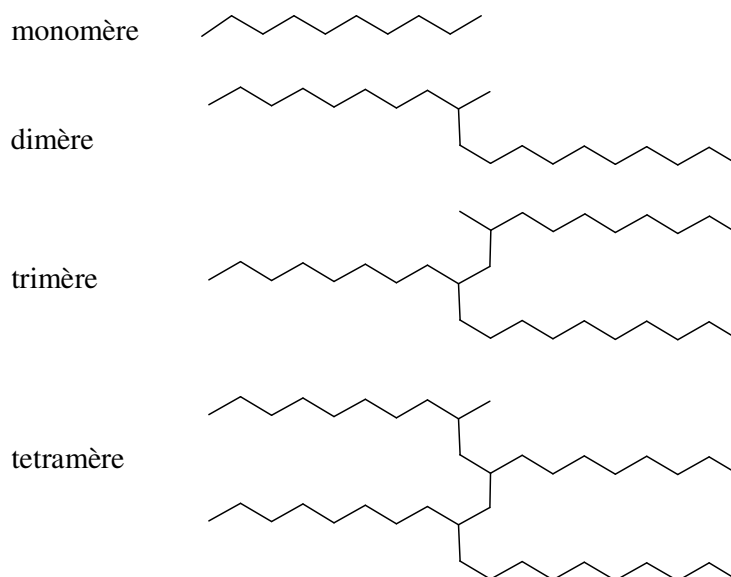


Figure 1-4 : Exemples typiques des oligomères des polyalphaoléfines[12].

- **Les polybutènes[13] :** sont majoritairement obtenus par isomérisation de l'isobutène, mais le 1-butène ou le 2-butène peuvent également être utilisés (Figure 1-5). Ce sont des composés de masse molaire comprise entre 300 et 6000 g/mol[14]. Seuls 25 à 30% sont utilisés comme huiles ou lubrifiants. Ils sont limités par leurs volatilité, point d'éclair, indice de viscosité et point d'écoulement.

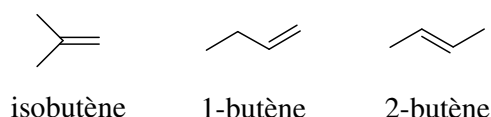


Figure 1-5 : Monomères utilisés pour la synthèse des polybutènes.

- **Les composés aromatiques alkylés** : sont principalement utilisés dans l'industrie ou le travail des métaux. Ils montrent en général des propriétés inférieures aux PAO. Leurs bonnes propriétés à basses températures les désignent pour des conditions extrêmes telles que le climat arctique[8]. Pour élargir la gamme de viscosité, des composés polyaromatiques ont été synthétisés[11]. Toutefois, leur prix élevé ainsi que des contraintes environnementales limitent leur commercialisation (Figure 1-6).

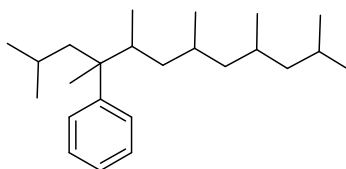


Figure 1-6 : Exemple de la structure d'un alkylbenzène.

b) Les hydrocarbures halogénés :

- **Les hydrocarbures chlorés** : sont très stables et non combustibles. Ils ont été largement répandus en tant qu'huiles isolantes ou fluides hydrauliques, mais cette utilisation est maintenant très limitée en raison des problèmes écologiques qu'ils posent.
- **Les chlorofluorocarbures** : sont des oligomères du chlorotrifluoroéthylène (Figure 1-7) contenant entre deux et douze unités de monomère. Ils conviennent pour être un lubrifiant principalement en raison de leur stabilité chimique extraordinaire, y compris en présence d'oxygène. On les retrouve dans les compresseurs d'oxygène, dans des pompes à acides minéraux, halogènes, ou oxygène, et dans les moulins et les mélangeurs à oxydants forts. Ils sont également appropriés pour des pompes de turbine présentes dans des moteurs de fusée et en tant que base lubrifiante pour les fluides hydrauliques inflammables[15].

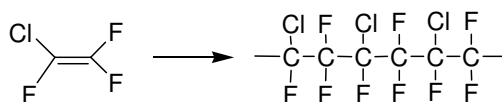


Figure 1-7 : Réaction d'oligomérisation du chlorotrifluoroéthylène.

c) **Les esters synthétiques :**

Les esters ont une longue tradition en tant qu'huiles de bases modifiées[1]. Les esters sont fabriqués par réaction entre un acide et un alcool. Selon la nature des acides et des alcools, un grand nombre d'esters peuvent être obtenus avec des caractéristiques distinctes[11].

➤ **Les esters d'acides carboxyliques**

- ✓ **Les esters d'acides dicarboxyliques (di-esters)[16]:** deux types d'esters dicarboxyliques se sont avérés être efficaces : les esters d'alcools primaires ramifiés et d'acides linéaires (Figure 1-8) et les esters d'alcools primaires linéaires et d'acides ramifiés (Figure 1-9).

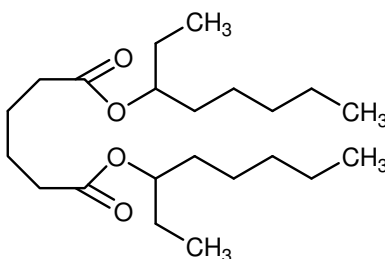


Figure 1-8 : Formule du di(2-éthylhexyl)adipate.

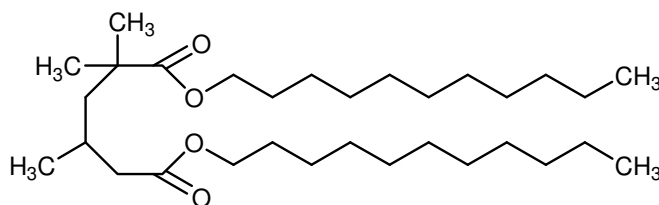


Figure 1-9 : Formule du diundécyl(2,2,4-triméthyl)adipate.

- ✓ **Les esters de polyols** : ils présentent une bonne stabilité thermique et à l'oxydation ainsi que de bonnes propriétés lubrifiantes à basse température[17].

Les polyols utilisés sont : le néopentylglycol, le triméthyloléthane et -propane et le pentaérythritol (Figure 1-10).

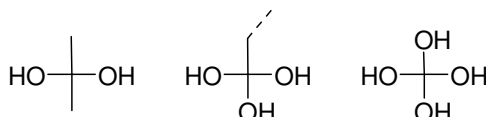


Figure 1-10 : Polyols utilisés pour la synthèse des esters de polyols.

- ✓ **Les esters d'acides aromatiques polycarboxyliques** : ce sont des esters de monoalcools et d'acides polycarboxyliques (Figure 1-11). La variation de la viscosité à basse température est importante, ce qui limite, leur utilisation dans des zones fréquemment gelées.

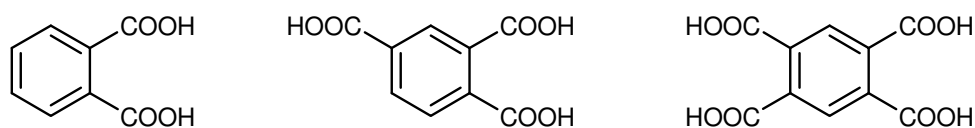


Figure 1-11 : Formules de l'acide phtalique, de l'acide triméllitique et de l'acide pyroméllitique.

Le Tableau 1-2 rassemble les différentes propriétés des esters d'acides carboxyliques utilisés comme bases lubrifiantes.

	Di-esters	Esters de Polyols	Phtalates	Triméllitates
Viscosité à 40°C (cSt)	6 à 46	14 à 35	29 à 94	47 à 366
Viscosité à 100°C (cSt)	2 à 8	3 à 6	4 à 9	7 à 22
Indice de viscosité	90 à 170	120 à 130	40 à 90	60 à 120
Point d'écoulement (°C)	-70 à -40	-60 à -9	-50 à -30	-55 à -25
Point d'éclair (°C)	200 à 260	250 à 310	200 à 270	270 à 300
Stabilité thermique	Bonne	Excellent	Très bonne	Très bonne
% Biodégradabilité	75 à 100	90 à 100	46 à 88	0 à 69
Prix (PAO=1)	0,9 à 2,	2 à 2,5	0,5 à 1	1,5 à 2

Tableau 1-2: Propriétés des esters d'acides carboxyliques[8].

- **Les esters d'acide phosphorique (phosphate esters)[18, 19]:** sont obtenus par réaction entre le chlorure de phosphoryle et des alcools ou des phénols (Figure 1-12). Ils peuvent être mélangés avec presque tous les lubrifiants et additifs.



Figure 1-12 : Réaction de synthèse d'esters de l'acide phosphorique.

d) Les polyalkylènes glycols

Ils sont obtenus généralement par polymérisation des époxydes en présence d'un alcool comme initiateur en milieu basique (Figure 1-13). Ils peuvent être solides ou liquides, solubles ou non dans l'eau et avoir une large gamme de viscosité[8]. On les retrouve dans les graisses, les huiles d'engrenage, les lubrifiants de compresseur, les fluides de travail des métaux, les fluides hydrauliques, les lubrifiants pour les fibres textiles. Ils constituent la classe majeure des lubrifiants solubles dans l'eau.

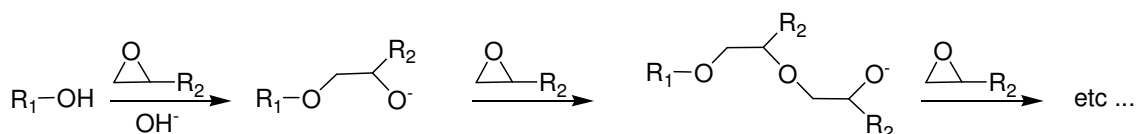


Figure 1-13 : Réaction d'obtention des polyalkylènes glycols.

e) Les polyéthers

- **Les polyéthers perfluorinés[20-22]:** sont non miscibles avec la plupart des autres bases lubrifiantes et très souvent inflammables. Ils sont obtenus par polymérisation du tétrafluoroéthylène, suivie d'une fluorination par du fluor élémentaire (Figure 1-14). Ils résistent aux températures de 260°C et aux attaques oxydatives.

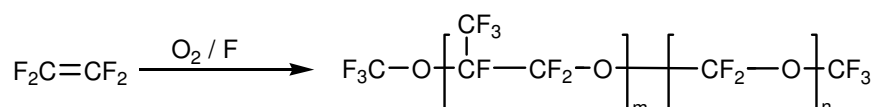


Figure 1-14 : Réaction d'obtention des polyéthers perfluorinés.

- **Les polyphényléthers[23]:** ont une excellente résistance à l'oxydation, une très bonne stabilité thermique jusqu'à 450°C et un bon pouvoir lubrifiant. Ils sont toutefois onéreux (Figure 1-15).

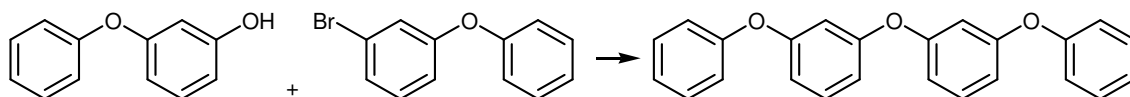


Figure 1-15 : Réaction d'obtention du bis(m-phénoxyphényl)éther.

- **Les silicones[24, 25] :** possèdent un excellent indice de viscosité, un point d'écoulement très bas et une faible tension superficielle mais leur pouvoir lubrifiant est mauvais. Cependant, grâce à leur très bonne stabilité thermique elles sont utilisées pour les grands froids ou les températures très élevées. Les huiles de silicone (Figure 1-16) peuvent être trouvées dans de nombreuses installations industrielles et militaires.

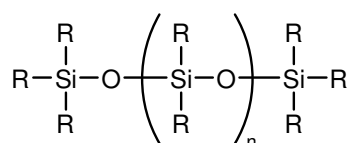


Figure 1-16 : Formule générale d'un polymère silicone.

1.3.2 Les bases lubrifiantes d'origine renouvelable

1.3.2.1 Les huiles végétales brutes

Les huiles sont composées à plus de 99% de triglycérides, d'esters de glycérol et d'acides gras (Figure 1-17). Elles sont, par leur structure, biodégradables à plus de 96% contre 20 à 30% pour les huiles minérales[26].

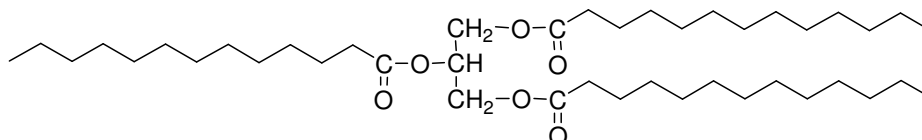


Figure 1-17 : Structure d'un triglycéride

En tant que fluides hydrauliques et lubrifiants, de nombreux brevets mélangeant huiles végétales et additifs antioxydants existent[27]. Elles constituent des bases lubrifiantes performantes, non toxiques et totalement biodégradables (Tableau 1-3). Elles sont toutefois sensibles à l'oxydation et se dégradent à la température. En Europe, les huiles de colza érucique et de tournesol oléique sont les plus intéressantes pour l'industrie[26].

	Densité à 20°C	Viscosité à 20°C (cSt)	Viscosité à 40°C (cSt)	Viscosité à 100°C (cSt)	Indice de viscosité	Point d'écoulement (°C)	Point d'éclair (°C)	Acide gras majoritaire (%)
huile de tournesol classique	0,920 à 0,925	51 à 57	33,31	7,68	227	/	/	67% en C _{18:2}
huile de tournesol oléique	/	/	40,05	8,65	202	-18	271	85% en C _{18:1}
huile de colza peu érucique	0,914 à 0,917	72 à 82	36,21	8,19	211	-18	346	50% en C _{22:1}
huile de colza érucique	0,910 à 0,916	86 à 87	50,64	10,32	210	-12	262	85% en C _{22:1}

Tableau 1-3 : Caractéristiques physico-chimiques de différentes huiles végétales[28, 29].

1.3.2.2 Les bases végétales modifiées

Dans le but de remplacer les bases d'origine fossile, les esters gras issus de la modification chimique des huiles ont été testés. Ils peuvent être avantageusement comparés aux autres bases modifiées et huiles minérales.

Ainsi, les esters obtenus par réaction entre des acides en C₁₀-C₂₄ et des alcools en C₁-C₁₂ sont utilisés en tant que bases lubrifiantes dans l'usinage des métaux[30-32]. Le lubrifiant doit être constamment présent à l'interface métal-outil, d'où l'importance de ses propriétés physico-chimiques (mouillabilité, adhérence...). Dans le cas des esters gras, le groupement ester polaire favorise les interactions lubrifiant-surface du métal, formant ainsi un film de lubrifiant très efficace[33]. Les esters d'acide oléique dimérisé sont aussi employés en tant que composants d'huile à moteur et d'épaississant (Figure 1-18).

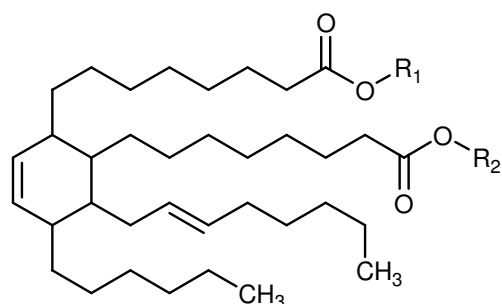


Figure 1-18 : Exemple d'un ester d'acide oléique dimérisé.

Les esters de polyols ont également une longue tradition en tant que bases lubrifiantes[34] dans divers domaines : moteurs 2 et 4 temps, lubrifiants pour compresseurs[33] et pour métaux à chaud.

Des fluides hydrauliques résultant de l'estérification d'acides gras monoinsaturés et de monoalcools ramifiés sont proposés notamment dans un brevet allemand[35]. Des esters de polyols sont également de plus en plus utilisés comme fluides hydrauliques car ils présentent de nombreux avantages : résistance au feu, stabilité thermique ainsi que de bonnes propriétés d'écoulement à basses et hautes températures[36]. A ces excellentes performances s'ajoutent une faible écotoxicité et une bonne biodégradabilité[6].

BELORGEOT and RENAULT[6] citent dans leurs travaux l'utilisation d'esters d'acides gras (butylique et isopropylique) en tant que fluides de forage ou comme lubrifiants lors du démoulage de pièces[37, 38].

Le Tableau 1-4 rassemble les forces et les faiblesses de différents agro-lubrifiants et agro-fluides hydrauliques.

Segment de marché	Fonctions	Utilisation	Forces et faiblesses
Lubrifiants industriels			
Fluides hydrauliques	<ul style="list-style-type: none"> • échange de chaleur • étanchéité 	<ul style="list-style-type: none"> • élévateurs • appareils de levage • tondeuses et faucheuses • tracteurs 	<p><i>Forces</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • protection de l'environnement dans le cas de fuites • diminution des coûts de remise en état et découlant de la responsabilité des utilisateurs
Lubrifiants perdus	<ul style="list-style-type: none"> • lubrification 	<ul style="list-style-type: none"> • moteurs à deux temps • chaînes et guide-chaînes • brides de chemin de fer • dispositifs de lubrification 	<p><i>Forces</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • meilleure adhérence aux surfaces métalliques (huiles pour brides de chemin de fer) • biodégradabilité et faible toxicité (huiles pour moteurs à deux temps) • meilleure sécurité pour les travailleurs
Huiles de métallurgie	<ul style="list-style-type: none"> • refroidissement • lubrification • résistance à la corrosion 	<ul style="list-style-type: none"> • coupe • fabrication • formage • emboutissage • pliage 	<p><i>Forces</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • sécurité pour travailleurs (ni produits chlorés, ni sulfonates, etc.) • faible toxicité • biodégradabilité • meilleur point d'éclair • moins d'émissions de COV en raison d'une faible volatilité • températures inférieures de fonctionnement

Tableau 1-4 : Aperçu des forces et faiblesses de différents agro-lubrifiants et agro-fluides hydrauliques biologiques hors France[4].

Le Tableau 1-5 présente une liste de quelques lubrifiants commercialisés en France utilisant des bases lubrifiantes d'origine renouvelable. Nous n'avons pas pu avoir accès à des informations sur ces formulations. Nous ne sommes donc pas capables de savoir s'ils sont à base d'une huile végétale brute ou bien transformée chimiquement.

Nom du produit	Description	Société
Hélianthe 200+ (70% tournesol oléique)	huile moteur	Eldorauto Coignières et Herblay
BIOLUB [15W40]		Entreprise Charentaise de Lubrifiants
BIO NATLUB	lubrifiants pour chaînes de tronçonneuse	Condat
Fina Biochainac Total Chainbio		TOTAL
2 Temps SB TCW3 2 Temps SB.M 2 Temps SB	huiles pour moteur deux temps	CCL
BIOLAND HYDROL ST 46 BIOLAND HYDROL PLUS 46	huiles hydrauliques	Inter Oil Lubrifiants
HYDROLUB BIO 46		Condat
Lubrirob (colza)	large gamme de lubrifiants	Novance

Tableau 1-5: Liste de quelques lubrifiants d'origine renouvelable commercialisés en France[39, 40].

Après avoir présenté les bases lubrifiantes nous allons aborder le domaine des additifs qui y sont incorporés dans le but d'améliorer leurs propriétés en vue d'une application industrielle.

1.4 Les additifs

Les additifs constituent une famille de produits extrêmement diversifiée qui sont destinés soit à renforcer certaines propriétés intrinsèques de bases lubrifiantes comme le point d'écoulement, l'indice de viscosité, la résistance à l'oxydation, les propriétés anti-usure et antifriction ou le pouvoir de protection antirouille, ou bien leur apporter des propriétés qu'elles ne possèdent pas (ou peu) naturellement comme la détergence, le pouvoir dispersif, l'alcalinité en vue de neutraliser les composés acides, le pouvoir de protection contre la corrosion des métaux non ferreux, et les propriétés extrême-pression. Dans certains cas, ils peuvent aussi combattre des défauts apportés par d'autres additifs. Ainsi, les additifs antimousse évitent la formation de mousses liées à la présence dans le lubrifiant d'additifs tensioactifs comme les détergents, les dispersants, les agents émulsifiants des fluides aqueux ou même les additifs d'onctuosité et les antirouilles.

Il serait faux de croire qu'un additif donné agit dans n'importe quelle condition. En réalité, son action dépend de quatre facteurs principaux :

- **la nature chimique de l'additif**, son degré de pureté et sa concentration dans la base lubrifiante.
- **les interactions avec les autres additifs** présents dans la formule. Dans certains cas, il peut y avoir antagonisme entre deux additifs. Dans d'autres cas, au contraire, il y a synergie.
- **la nature chimique de la base lubrifiante** : la pureté, le degré de raffinage, le grade de viscosité, etc. Ainsi, plus une base lubrifiante présente un pouvoir solvant élevé, moins les additifs qui agissent en surface comme les anti-usure et les extrême-pression se montrent efficaces. Le pouvoir solvant dépend de la composition de la base lubrifiante (aromatiques, naphténiqne, paraffiniques).
- **les conditions tribologiques** de fonctionnement du mécanisme à lubrifier conditionnant le régime de lubrification[41] : température et pression de contact, vitesses de glissement et éventuellement, de roulement, rhéologie du film d'huile, type d'ambiance (atmosphère neutre, oxydante, corrosive, humide, poussiéreuse...), présence de vibrations, état de la mécanique (usure, jeu, rugosité et état de surface, accumulation de dépôts sur les surfaces...) et naturellement, nature des matériaux des surfaces.

Il existe des molécules d'additifs qui ne possèdent qu'une seule fonction tandis que d'autres, à structure souvent plus complexe, sont multifonctionnelles. Les additifs peuvent être classés de la façon suivante:

- **ceux qui agissent chimiquement dans la masse du lubrifiant** en limitant son oxydation (inhibiteurs d'oxydation) ou en neutralisant les polluants acides (détergents surbasiques).
- **ceux qui agissent chimiquement aux interfaces liquide-solide** :
 - ✓ en protégeant les métaux non ferreux contre la corrosion acide (anticorrosifs passivateurs et désactivateurs)

- ✓ en évitant l'usure adhésive, le grippage des surfaces, en formant des films protecteurs tribochimiques à faible résistance au cisaillement (anti-usure et extrême-pression)
 - ✓ en transformant chimiquement les dépôts susceptibles d'obstruer le système.
- **ceux qui agissent physiquement dans la masse du lubrifiant** en augmentant sa viscosité (épaississants), son indice de viscosité, en abaissant son point d'écoulement (anticongélants), en modifiant sa couleur (colorants) ou encore en provoquant un léger gonflement des joints fabriqués en élastomères pour les rendre étanches (agents de gonflement, en anglais : *seal swell agents*).
- **ceux qui agissent de manière physique ou éventuellement physico-chimique aux interfaces liquide-solide**, c'est-à-dire à la surface du métal ou à celles des impuretés solides présentes dans l'huile :
- ✓ en empêchant les dépôts de carbone et de vernis d'oxydation d'adhérer aux surfaces (détergents)
 - ✓ en maintenant les polluants solides tels que suies et particules diverses en suspension stable dans le liquide (dispersants)
 - ✓ en protégeant les métaux ferreux contre la corrosion humide (antirouille) ou les métaux non ferreux contre la corrosion acide (anticorrosifs à action filmogène)
 - ✓ en améliorant la lubrification en régime limite et mixte (agents d'onctuosité)
 - ✓ en réduisant les pertes par frottement (réducteurs de frottement)
 - ✓ en empêchant le frottement saccadé ou *stick-slip* (modificateurs de frottement)
 - ✓ en permettant aux lubrifiants de mieux adhérer aux surfaces (agents d'adhérence).
- **ceux qui agissent de manière physique ou éventuellement physico-chimique aux interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz** en dispersant très finement les polluants liquides insolubles tels que l'eau et les liquides de refroidissement (dispersants), en stabilisant les émulsions et dispersions aqueuses (émulsifiants) ou, au contraire, en cassant les émulsions d'eau dans l'huile pour éliminer l'eau de pollution des

lubrifiants non aqueux (désémulsifiants) ou encore, en détruisant les mousses (antimousse).

- **ceux enfin dont l'action est physiologique** soit parce qu'ils présentent une action biostatique vis-à-vis des lubrifiants en luttant contre la prolifération bactérienne (bactéricides) ou contre celle d'algues et de moisissures (fongicides), ou bien parce qu'ils masquent la mauvaise odeur de certains constituants des lubrifiants (parfums).

Examinons maintenant plus en détails chacune de ces familles.

1.4.1.1 Additifs agissant chimiquement dans la masse du lubrifiant

- Additifs antioxydants[42-44]

L'oxydation des hydrocarbures et autres constituants des lubrifiants est le phénomène qui détermine leur durée de vie et, dès que la température d'utilisation dépasse 50 à 60°C en continu et à l'air, le recours à des additifs antioxydants devient indispensable. L'oxydation des hydrocarbures en phase liquide est un mécanisme radicalaire en chaîne conduisant à des radicaux libres.

Désignés encore « inhibiteurs d'oxydation », ils permettent de ralentir le processus d'oxydation en interférant avec la réaction en chaîne par désactivation des radicaux libres formés lors de la phase d'amorçage.

Les additifs de ce type sont essentiellement des composés aromatiques : phénols substitués ou amines (Figure 1-19).

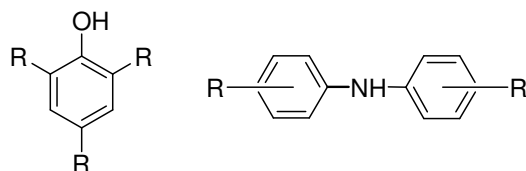


Figure 1-19 : Formules générales d'un phénol substitué et d'une amine aromatique.

○ Additifs de basicité

Leur objectif est de neutraliser les résidus acides de combustion des carburants, principalement sur moteur diésel. Les phénols, les sulphonates et les salicylates sont naturellement basiques et neutralisants. Cependant on peut renforcer ce pouvoir neutralisant en leur adjoignant des sels basiques (carbonates ou hydroxydes) lors de leur fabrication.

Leur degré de basicité est donné par un indice, en anglais Base Number (BN), exprimé en milligrammes de potasse par gramme d'huile (mg KOH/g) ayant le même pouvoir de neutralisation vis-à-vis des acides que l'additif considéré.

1.4.1.2 Additifs agissant chimiquement aux interfaces liquide-solide

○ Inhibiteurs de corrosion de type passivateurs[45, 46]

Dans la pratique de la lubrification, les additifs destinés à lutter contre la corrosion en général sont désignés « *additifs antirouille* » lorsqu'ils combattent la corrosion humide des métaux ferreux et « *additifs anticorrosifs* » ou inhibiteurs de corrosion lorsqu'ils sont destinés à combattre la corrosion acide ou la corrosion par le soufre des métaux non ferreux et notamment des alliages cuivreux.

Ces additifs agissent en formant un film protecteur sur les surfaces par la formation de complexes métalliques de coordination, c'est l'effet « passivateur ». Les dérivés du benzotriazole (ou tolyltriangles), du mercaptobenzimidazole et du mercaptobenzothiazole sont aptes à passiver les métaux cuivreux selon le schéma réactionnel de la Figure 1-20 :

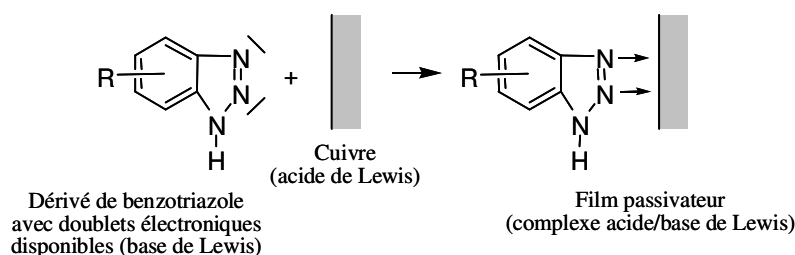


Figure 1-20 : Schéma illustrant la formation d'un film protecteur sur une surface de cuivre.

Des alkylsuccinhydrazides sont aussi des additifs anticorrosion pour les huiles de graissage (Figure 1-21):

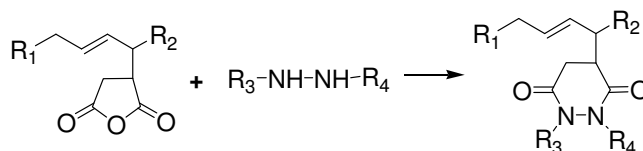


Figure 1-21 : Réaction d'obtention d'un alkylsuccinhydrazide.

○ Additifs anti-usure, antifricition[47, 48]

Pour les huiles de transmissions automobiles, les lubrifiants industriels et les graisses à capacité de charge améliorée, les additifs anti-usure sont sélectionnés en fonction des contraintes d'utilisation. Leur objectif est de renforcer l'action anti-usure qu'exerce un lubrifiant vis-à-vis des organes qu'il lubrifie.

La grande famille des additifs anti-usure est celle des alkyl-dithiophosphates de zinc et de nombreux dérivés phosphorés (Figure 1-22).

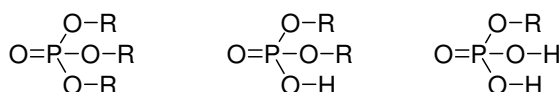


Figure 1-22 : Formules des phosphates neutres et acides.

Leur mécanisme d'action, assez complexe, a fait l'objet de nombreuses recherches. Les plus anciennes attribuent leur efficacité anti-usure à la formation de phosphure de fer, puis à celle d'un eutectique fer-phosphure de fer à bas point de fusion qui, en recouvrant les surfaces, serait responsable d'un polissage chimique. Mais cette hypothèse n'a pas été retenue par la majorité des spécialistes.

Les plus récentes ont démontré la formation de divers phosphates organiques et inorganiques sur les surfaces frottantes. Ceux-ci sont autolubrifiants à cause, d'une part, de leur faible résistance au cisaillement et, d'autre part, de leur structure poreuse qui absorbe et retient l'huile lubrifiante.

○ Additifs extrême pression[47, 48]

Les additifs extrême-pression (EP) sont ceux dont l'usage est le plus ancien. Ils réduisent les couples de frottement des surfaces soumises à de fortes charges et par conséquent économisent l'énergie.

Les additifs EP sont plus réactifs chimiquement vis-à-vis des surfaces métalliques que les additifs anti-usure. Les molécules EP les plus actives sont essentiellement des composés organosoufrés et organochlorés. Sous l'effet des fortes températures locales dues à un frottement métal-métal sévère, ils sont décomposés et libèrent du soufre et du chlore à l'état natif. Ces éléments réagissent avec les métaux, le fer en particulier, pour donner des films de sulfures et de chlorures métalliques à faible résistance au cisaillement.

Ces composés, caractérisés par une très forte capacité de charge (ou résistance à la pression) ne sont pas aussi efficaces en anti-usure et en antifriction que les composés phosphorés (Figure 1-23) ou thiophosphorés. C'est pourquoi, on associe les additifs EP véritables (soufrés et/ou chlorés) à des additifs anti-usure et/ou réducteurs de frottement : additifs organophosphorés, thiophosphorés, phosphates d'amines, corps gras naturels, corps gras soufrés, esters synthétiques soufrés, etc.

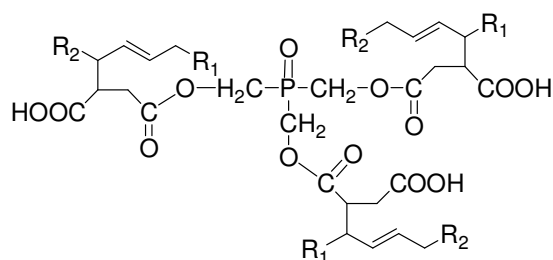


Figure 1-23 : Exemple d'un composé à base de phosphore[49].

1.4.1.3 Additifs agissant physiquement dans la masse du lubrifiant

○ Additifs améliorant l'indice de viscosité[50, 51]

Toutes les huiles ont des variations de viscosité dès lors qu'elles subissent des écarts de température. Quand la température augmente, la viscosité chute et inversement. L'indice de viscosité traduit l'importance de la variation de viscosité en fonction de la température.

Les produits améliorant l'indice de viscosité, appelés aussi en anglais : *Viscosity Index Improver (VII)*, sont des polymères qui, en solution dans la base lubrifiante, 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 basse température (faible interaction), ce qui facilite le démarrage à froid des mécanismes en réduisant en même temps les pertes énergétiques par frottement.

Les composés les plus courants proviennent des familles chimiques suivantes :

- polyméthacrylate (PMA)
- copolymères d'oléfines (OCP en anglais) (Figure 1-24)
- copolymères mixtes PMA-OCP
- dérivés d'isoprène, d'isoprène-styrène hydrogéné
- dérivés de styrène-butadiène hydrogéné.

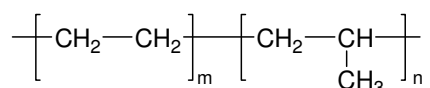


Figure 1-24 : Formule générale des copolymères d'oléfines (OCP).

Le mode d'action de ces produits est schématisé dans la Figure 1-25. À froid, les macromolécules de polymères, peu solubles dans la base lubrifiante, se trouvent sous forme de pelotes. Leur encombrement stérique est faible, ce qui limite les frottements visqueux entre macromolécules. À chaud, en revanche, la solubilité des macromolécules dans la base lubrifiante augmente notablement, les chaînes polymériques se déploient, les macromolécules « gonflent » et l'écoulement visqueux est ainsi gêné par le frottement entre elles, ce qui se traduit par une augmentation sensible de la viscosité.

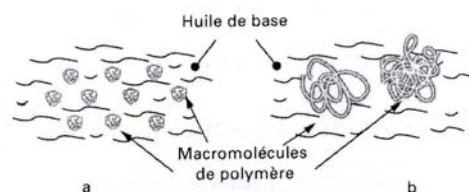


Figure 1-25 : Schéma du mode d'action des additifs améliorant l'indice de viscosité :

a) À froid : interactions faibles polymère/solvant ; b) À chaud : interactions fortes polymère/solvant[52].

○ Additifs anticongélants[53, 54]

Les additifs abaisseurs de point d'écoulement, désignés encore additifs anticongélants, en anglais : *Pour Point Depressant (PPD)*, perturbent le processus de cristallisation des paraffines en limitant la croissance des cristaux soit en s'adsorbant sur les chaînes alkyles, soit, plus généralement, en empêchant la formation de réseaux intercrystallins en cocristallisant avec les paraffines, ce qui favorise la croissance d'une multiplicité de petits cristaux en épaisseur plutôt qu'en surface. Ils empêchent donc la formation de réseaux structurés de paraffines.

Les produits les plus utilisés sont de plusieurs types : polyméthacrylate, des copolymères maléate-styrène, des paraffines naphthalènes (Figure 1-26), des polyesters de type acétate de vinyle-fumarate.

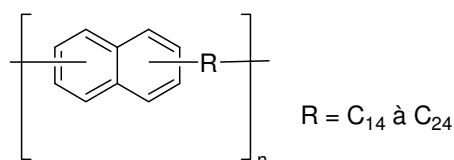


Figure 1-26 : Formule générale des dérivés alkyles du naphthalène.

1.4.1.4 Additifs agissant physiquement aux interfaces liquides-solides

○ Additifs détergents organométalliques[55, 56]

Les additifs détergents évitent la formation de dépôts ou de vernis sur les parties les plus chaudes du moteur : pistons, segments, paliers de turbine de turbocompresseurs, en empêchant les dépôts d'adhérer aux surfaces.

Ces composés sont des sels métalliques de calcium ou de magnésium appartenant aux principales familles suivantes: alkylaryl-sulfonate (Figure 1-27), alkylphénate, alkylsalicylate.

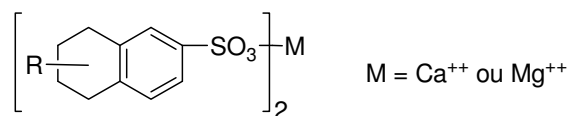


Figure 1-27 : Formule générale d'un sel d'alkylaryl-sulfonate.

○ Additifs dispersants[55, 56]

Renfermant presque toujours un motif dispersant azoté, ces additifs ont pour fonction de maintenir en suspension stable toutes les impuretés formées ou introduites au cours du fonctionnement des moteurs.

Les molécules d'additifs dispersants sont en général constituées d'une partie lipophile et d'une partie polaire ; cette dernière étant souvent un groupement azoté, qui présente une affinité particulière pour les matières en suspension. Ce sont généralement des composés polaires de la famille des alkénylsuccinimides (Figure 1-28), des esters succiniques ou de leurs dérivés et des bases de Mannich.

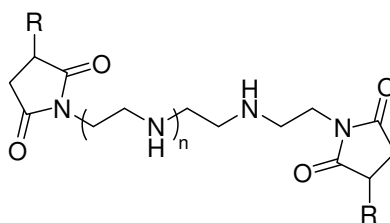


Figure 1-28 : Formule générale d'un bis-alkénylsuccinimide.

Sont utilisé principalement dans les huiles moteur (essence et diesel). Les additifs dispersants, en association avec les additifs détergents déjà cités, entrent aussi dans les formulations des fluides de transmission automatique, des huiles de transmission universelles de tracteurs (fluides UTTO) et de certains lubrifiants de transmission automobile, pour assurer la propreté des organes et des circuits.

1.4.1.5 Additifs agissant physiquement aux interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz

○ Additifs émulsifiants

Ces composés rendent l'huile minérale miscible à l'eau et sont utiles pour les fluides de coupe.

Ils se fixent à l'interface du film « membrane » séparant les deux phases. Leur fixation se fait par adsorption d'un groupe terminal fortement polarisé. Les substances qui s'adsorbent à l'interface huile-eau possèdent une affinité pour les deux phases : une chaîne hydrocarbonée lipophile et un groupe polaire hydrophile (Figure 1-29).

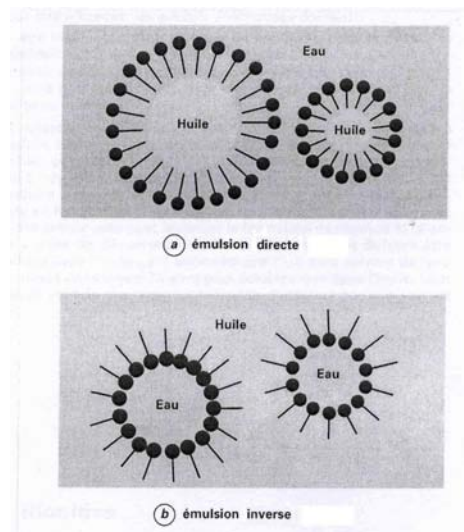


Figure 1-29 : Emulsion directe et émulsion indirecte.

Les émulsifiants sont répartis en quatre grandes classes selon le caractère ionique de leur groupe hydrophile :

- émulsifiants anioniques : savons alcalins (Na, K) tels que l'oléate de sodium, le ricinate de sodium, etc, savons d'acides gras sulfonés (sulforicinate, sulfooléate de sodium), savons de sulfonates de pétrole (sulfonaphténates de sodium).
- émulsifiants cationiques : sels ou savons d'amines, oxydes d'amines, sels d'ammonium quaternaire.
- émulsifiants non ioniques : les deux tiers des émulsifiants non ioniques sont obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène sur des acides gras, des alcools gras, des alkylphénols, des amines grasses ou des polypropylèneglycols.
- émulsionnants amphotères : Ce sont surtout des alkylaminoacides à longue chaîne aliphatique, obtenus par condensation de l'acide acrylique sur les amines grasses.

○ Additifs antimousse[57]

Le moussage de l'huile peut être dû :

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

Les additifs antimousse ont pour but de limiter la dispersion d'un grand volume d'air dans l'huile. On utilise souvent soit des huiles de silicones, soit des acrylates d'alkyles présents dans l'huile en très faibles quantités.

1.4.1.6 Additifs à action physiologique

- Additifs antiseptiques

Ils sont surtout employés pour les huiles de coupe et autres émulsions qui ont une fâcheuse tendance à fermenter et à devenir nauséabondes, voire dangereuses en cas de blessures des opérateurs souillées par ces lubrifiants. Les nombreux biocides utilisables dans les lubrifiants sont, par exemple, de type : dérivés du phénol, sels d'ammonium quaternaire, hétérocycles divers substitués (Figure 1-30).

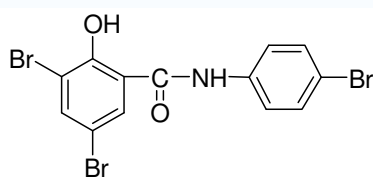


Figure 1-30 : Formule du tribromosalicylanilide.

1.5 Notre objectif et notre démarche scientifique

Dans la littérature, de nombreux travaux relatifs aux additifs pour les lubrifiants existent. Dans les brevets, des molécules organiques comme additifs pour les lubrifiants sont mentionnées mais sans spécifier quelle est leur application précise.

Parmi ces substances, les Anhydrides Alkényles Succiniques (ASAs) trouvent leur place soit en tant qu'additif ou bien en tant qu'intermédiaires dans la synthèse d'additifs pour lubrifiants. Il existe des additifs lubrifiants obtenus à partir d'ASAs d'origine fossile qui peuvent servir de dispersants, d'additifs anticorrosion ou extrême pression.

Par ailleurs, il faut signaler que la synthèse d'ASAs d'origine renouvelable a fait l'objet de deux thèses de doctorat au sein du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle de Toulouse en tant qu'agent de protection du bois ou de collage pour le papier[58, 59]. Ainsi, il nous a paru naturel d'exploiter notre expérience pour le tester dans un nouveau domaine d'application, celui des lubrifiants, ceci en vue de substituer les composés d'origine pétrochimique par d'autres d'origine renouvelable. De plus, les tests de toxicité effectués sur les molécules d'ASAs d'origine végétale montrent qu'ils ne présentent ni toxicité ni mutagénicité. Ces propriétés leurs confèrent un avantage par rapport aux dérivés pétrochimiques. De plus, l'usage de dérivés d'huiles végétales à des fins non alimentaires permettrait de répondre à la politique de diversification de débouchés pour la production agricole. Provenant d'une ressource renouvelable, les agro-lubrifiants présentent la meilleure alternative aux huiles minérales.

Ces composés devront bien évidemment être aussi performants que les dérivés pétrochimiques utilisés actuellement et de plus obtenus par une technique de synthèse viable à l'échelle industrielle à partir de dérivés végétaux accessibles, peu coûteux comme ceux issus de l'huile de colza ou de tournesol. Le prix de revient devra concurrencer celui des dérivés d'ASAs pétrochimiques.

Pour mener à bien ces travaux, notre démarche scientifique a été la suivante :

➤ Nous nous sommes d'abord intéressés à l'optimisation de la synthèse d'ASAs d'origine renouvelable à partir d'ester méthylique de tournesol oléique ainsi qu'à la

compréhension du mécanisme réactionnel et à la cinétique de la réaction. Les premières propriétés physico-chimiques nécessaires à leur usage dans le domaine des lubrifiants ont été évaluées.

➤ La mono-dérivation des ASAs avec des molécules azotés (N-dérivation) et des molécules phosphorées (P-dérivation) ou encore la double-dérivation (NP-dérivation) ont été ensuite abordées.

➤ Enfin, le potentiel des ASAs et de leurs dérivés dans le domaine des lubrifiants à travers leurs propriétés dispersantes, anti-usure, extrême pression, leurs points d'écoulement et leurs solubilités dans les bases végétales et minérales a été déterminée.

C'est ce que nous allons présenter dans la suite de ce mémoire.

Références bibliographiques :

1. Jantzen E. The Origins of Synthetic Lubricants: The Work of Hermann Zorn in Germany. Part 2 Esters and Additives for Synthetic Lubricants. *J. Synth. Lubr.* **12**: 283 – 301 (1995).
2. Anonyme *Lubrifiants 2005*. Centre Professionnel des Lubrifiants (2005).
3. Anonyme *Lubricants based on vegetable oils*. Petroleum and Coal Vol. 41, (1999).
4. Anonyme *Système de gestion des marchés stratégiques. Lubrifiants et fluides hydrauliques*. Agriculture et Agroalimentaire Canada, (2002).
5. Anonyme *Harvesting lubricants. The carbohydrate economy*. ILSR, (2000).
6. Belorgeot C., Renault P. Lubrifiants et fluides de forage d'origine végétale. *O.C.L.* **1**(2): 106-109 (1994).
7. Anonyme Les lubrifiants synthétiques : évolution de la lubrification. *Pet TECH.* **371**: 5-10 (1992).
8. Mortier R.M., Orszulik S.T. *Chemistry and technology of lubricants*. Blackie academic and professional, (1993).
9. Mang T. Lubricants for the Next Century. In *International Conference on Industrial Tribology*, Calcutta, 639 – 653 (1997).
10. Gunderson R.C., Hart A.W. *Synthetic lubricants*. Reinhold Publishing Corporation, (1962).
11. Shubkin R.L. *Synthetic lubricants and high-performance functional fluids*. Marcel Dekker, Inc., (1993).
12. Christakudis D. Synthetische schmieröle und ihre bedeutung für die herstellung von motorenölen. *Schmierungstechnik* **17**: 232-237 (1986).
13. Fotheringham J. Polybutenes. In *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids* Marcel Decker; (1993).
14. Wilson B. Polybutenes - The multipurpose base oil and additives. *Industrial Lubrication and Tribology* **46**: 3-6 (1994).
15. Gschwender L.J., Mattie D., Snyder C.E., Warner W.M. Chlorotrifluoroethylene oligomer based nonflammable hydraulic fluid. 1 Fluid, additive, and elastomer development. *J. Synth. Lubr.* **9**: 187 – 202 (1992).

16. Dudek W.G., Popkin A.H. Dibasic Acid Esters. In *Synthetic Lubricants* 151 – 245 (1962).
17. Smith T.G. Neopentyl polyol esters. In *Synthetic Lubricants*, Gunderson R.C., A.W. H., eds. Reinhold; New York, 388-401 (1962).
18. Hatton R.E. Phosphate Esters. In *Synthetic Lubricants*, 103 – 150 (1962).
19. Marino M.P. Phosphate Esters. In *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*, 67 – 100 (1993).
20. Gumprecht W.H. A new class of high-temperature fluids. *ASLE Trans.* **9**: 24 – 30 (1966).
21. Corti D.J., Savelli P. Perfluoropolyether Lubricants. *J. Synth. Lubr.* **9**: 311 – 330 (1992).
22. Carré D.J. Perfluoropolyalkylether Lubricants under Boundary Conditions: Iron Catalysis of Lubricant Degradation. *J. Synth. Lubr* **6**: 3 – 15 (1990).
23. Mahoney C.L., Barnumn E.R. Polyphenyl Ethers. In *Synthetic Lubricants*, 402 – 463 (1962).
24. Awe R.W., Schiefer H.M. Silicones. In *Synthetic Lubricants*, 264 – 322 (1962).
25. Demby D.H., Stoklosa S.J. Silicones. In *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*, 183 – 203 (1993).
26. Pradench H. Huiles biodégradables: la demande est en panne. *l'Usine Nouvelle* **2451**: 66-69 (1994).
27. Carrick V.A., Temel C., Naegely P.C. *Antioxidants in high monounsaturated vegetable oils*. EP 0,586,194 A1 (1993).
28. Lal K., Carrick V. Performance testing of lubricants based on high oleic vegetable oils. *J.Synth.Lubr.* **11**(3): 186-206 (1994).
29. Van Dyne D.L., Blase M.G., Carlson K.D. *Industrial feedstocks and products form high erucic acid oil: crambe and industrial rapeseed*. University of Missouri-Columbia, (1990).
30. Kazuhito K., Hideo A., Toru S., Koichi I., Takeshi Y., Hiroyuki N., Hiroyuki M. *Cold-rolling oils for metallic materials*. DE 3,609,039 (1986).
31. Kazuhito K., Hideo A., Toru S., Takeshi Y., Hyroyuki N., Hyroyuki M. *Cold-rolling oils for steel*. DE 3,611,027 (1986).

32. Hiroshi K., Tomoya I., Shuichi I., Toshimi M., Haruji T. *Metalworking lubricant composition*. JP 61,296,094 (1986).
33. Randles S.J. *Esters*. Chem. Ind. Dekker, (1993).
34. Van der Waal G. Properties and application of ester base fluids and PAO's. *NLGI spokesman* **53**(8): 359-368 (1989).
35. Dieter G.H., Dietrich P. *Hydraulikflüssigkeiten*. DE 4,202,034 A1 (1993).
36. Johnson R.W., Fritze E. *Fatty acids in industry. Processes. Properties. Derivatives. Application*. Marcel Dekker Inc., (1989).
37. Meffert A. Technical uses of fatty acid esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **61**: 255-258 (1984).
38. Nielsen E. *A method for improving the release of a moulded concrete body from the mould*. WO 8,505,066 (1985).
39. Kodali D.R. Industrial Application of vegetable oils and fats: Lubricants. In *Porim International palm oil congress*, 465-474 (1996).
40. Rhee I.S. Evaluation of environmentally acceptable hydraulic fluids. *NLGI Spokesman* **60**(5): 28-35 (1996).
41. Lansdown A.R. Selection of lubricating oil. In *Lubrication and Lubricant Selection*, Professional Engineering; 59-82 (1996).
42. Rayn H. Use of group II, group III base stocks in hydraulic and industrial applications. In *The 5th Annual Fuels and Lubes Asia Conference Manila*, (1999).
43. Migdal C.A. The Effect of Antioxidants on the Stability of Base Oils. In *The 5th Annual Fuels and Lubes Asia Conference Manila*, (1999).
44. Gatto V.J., Grina M.A. Effects of Base Oil Type, Oxidation Test Conditions and Phenolic Antioxidant Structure on the Detection and Magnitude of Hindered Phenol/Diphenylamine Synergism. *Lubrication Engineering* 11-20 (1999).
45. Ford J.F. Lubricating oil additives—a chemist's eye view. *J. Inst. Petrol.* **54**: 198 (1968).
46. Olszewski W.F., Neiswender D.D. Development of a Rear Axle Lubricant. *SAE Paper 760*: 326 (1976).
47. Forbes E.S. Antiwear an Extreme Pressure Additives for Lubricants. *Tribology* **3** 145 (1970).

48. von Eberan-Eberhorst C.G.A., Hexter R.S., Clark A.C., O'Connor B., Walsh R.H. Aschegebende Extreme-Pressure- und Verschleißschutz-Additive. *Additive für Schmierstoffe* 53 – 83 (1994).
49. Laemmle J.T., Bohaychick J., Malacki E.D. *Compositions useful as lubricants*. EP 0,389,967 A2 (1990).
50. Bartz W.J. *Additive für Schmierstoffe*. Vincent Verlag, Hannover, (1986).
51. Pennewiß H., Omeis J. *ACS Polymer Preprints* **35**(2): 714 (1994).
52. Briant J., Denis G. *Rheological properties of lubricants*. Editions Technip, Paris, (1989).
53. Böttcher W., Jost H. *SAE Technical Paper*. (1991).
54. Petroleum Additives — Pour Point Depressants. *Encycl. Polym. Sci. and Tech.* **9**: 843 – 844 (1968).
55. Raddatz J.H. Detergent-Dispersant Additive, ihre Herstellung, Anwendung und Wirkungsweise. *Additive für Schmierstoffe*: 163 – 196 (1994).
56. Small N.J.H. Dipersants. *Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive Georg Thieme Verlag*: (1978).
57. Hellberg H. Schaumdämpfer, Farbstoffe und Geruchsüberdecker. *Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, Georg Thieme Verlag*, (1978).
58. Morard M. Etude d'un procédé d'amélioration de la durabilité de bois d'oeuvre à l'aide d'un anhydride alkényle succinique (ASA) d'origine végétale. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2001).
59. Candy L. Etude des conditions de synthèse et des propriétés d'ASA (anhydrides alkényles succiniques) d'esters d'huiles végétales - Application à l'industrie papetière. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2003).

Chapitre 2

Etude de la synthèse des
Anhydrides Alkényles Succiniques -
Evaluation de leurs propriétés

Chapitre 2 : Etude de la synthèse des Anhydrides Alkényles Succiniques

Evaluation de leurs propriétés

2.1	Synthèse d'esters d'acides gras (EAG).....	45
2.1.1	Transestérification de l'ester méthylique de tournesol oléique	45
2.1.2	Mise en œuvre de la réaction de transestérification	47
2.2	Synthèse d'anhydrides alkényles succiniques (ASAs).....	49
2.2.1	Maléinisation des EAG en l'absence de catalyseur	51
2.2.1.1	Synthèse des ASAs.....	51
2.2.1.2	Purification du milieu réactionnel.....	54
2.2.1.3	Identification et caractérisation des ASAs.....	55
2.2.2	Maléinisation des EAG en présence de catalyseurs	58
2.2.2.1	Etude de l'influence de la température de réaction	61
2.2.2.2	Etude de l'influence du rapport molaire $n_{AM}/n_{C=C}$	63
2.2.2.3	Etude de l'influence du taux de catalyseur	65
2.3	Mécanisme réactionnel de la maléinisation: ène-réaction ?	67
2.3.1	Rappels de données de la littérature	67
2.3.2	Etude du mécanisme réactionnel de la maléinisation.....	72
2.4	Etude cinétique de la synthèse des ASAs d'EAG	75
2.4.1	Détermination de l'ordre cinétique de la réaction	76
2.4.2	Calcul de l'énergie d'activation	78
2.5	Evaluation du potentiel des ASAs dans le domaine des lubrifiants	80
2.5.1	Mesure de la viscosité à 20°C.....	80
2.5.2	Mesure de l'indice de viscosité.....	81
2.5.3	Mesure du point d'écoulement.....	83
2.5.4	Evaluation de la solubilité des ASAs dans les bases végétales et minérales....	84
2.5.5	Tests anti-usure et extrême pression	85
2.5.6	Test de dispersion.....	86

2 Etude de la synthèse des Anhydrides Alkényles Succiniques

Un des premiers objectifs principaux de cette thèse a été d'étudier la réactivité chimique des esters d'acides gras vis-à-vis de l'anhydride maléique en vue de l'obtention d'Anhydrides Alkényles Succiniques (ASAs).

Néanmoins, les esters d'acides gras utilisés dans cette étude sont peu ou pas disponibles dans le commerce. Par conséquent, la première partie de ce chapitre, est dédiée à leur préparation par transestérification des esters méthyliques d'acides gras, abondamment présents dans l'industrie française.

La deuxième partie sera consacrée à l'optimisation des paramètres rentrant dans la synthèse des ASAs avant d'aborder l'étude du mécanisme réactionnel et la cinétique de cette réaction.

Enfin, les propriétés physico-chimiques de ces molécules d'origine végétale seront évaluées afin de vérifier si leur usage dans le domaine des lubrifiants est envisageable.

2.1 Synthèse d'esters d'acides gras (EAG)

2.1.1 Transestérification de l'ester méthylique de tournesol oléique

Beaucoup de travaux à finalité énergétique et chimique se rapportent à la transestérification des triglycérides des huiles végétales en monoesters d'alkyles. Les auteurs évaluent principalement l'aptitude de la matière première (huile brute) et du réactif (méthanol ou éthanol essentiellement) à former des monoesters méthyliques ou éthyliques avec des rendements élevés. Peu d'études concernent l'alcoolyse directe des triglycérides en esters avec des radicaux alkyles supérieurs.

C'est cette voie que nous avons retenue pour obtenir nos esters méthyliques d'acides gras (Figure 2-1).

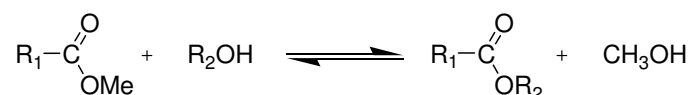


Figure 2-1: Réaction de transestérification des esters méthyliques d'acides gras.

La matière première sélectionnée est l'ester méthylique de tournesol oléique (EMTO) issu des huiles de tournesol contenues dans des plantes modifiées par sélection variétale. Le profil de la composition de l'ester utilisé est donné dans le Tableau 2-1.

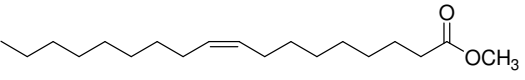
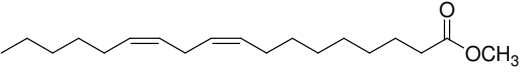
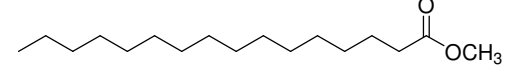
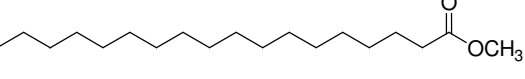
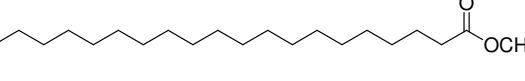
Composé	Chaîne aliphatique	Proportion massique (%)	Formule développée
Oléate de méthyle	C _{18:1}	86,27	
Linoléate de méthyle	C _{18:2}	6,05	
Palmitate de méthyle	C _{16:0}	3,22	
Stéarate de méthyle	C _{18:0}	2,61	
Arachidate de méthyle	C _{20:0}	1,85	

Tableau 2-1 : Composition lipidique de l'ester méthylique de tournesol oléique utilisé dans cette étude.

2.1.2 Mise en œuvre de la réaction de transestérification

Afin de déplacer l'équilibre de la réaction de transestérification et de favoriser la formation d'esters d'alkyles, nous avons utilisé les stratégies suivantes:

- utilisation de l'un des réactifs en excès
- élimination au fur et à mesure de sa formation de l'un des produits du milieu réactionnel
- ajout d'un catalyseur.

C'est ainsi que la transestérification de l'EMTO avec les alcools linéaires de C₂ à C₅ a été catalysée dans un premier temps par l'acide sulfurique (0,2% massique par rapport à l'alcool)[1].

Par ailleurs, les réactions ont été réalisées dans un excès d'alcool. Le méthanol formé a été éliminé en continu par distillation assistée par un courant d'azote barbotant dans le milieu réactionnel. Les températures de réaction, mesurées à l'intérieur du réacteur, ont été fixées entre 4 et 6°C en dessous de la température d'ébullition de l'alcool réactif. La distillation en continu du méthanol a été d'autant plus efficace que la différence de température avec l'alcool de départ est importante. Le protocole opératoire est détaillé dans la partie expérimentale.

Le suivi de la réaction a été effectué par chromatographie en phase gazeuse (CPG) en prenant comme référence le composé majoritaire : l'oléate de méthyle. En faisant l'hypothèse que les coefficients de réponse sont identiques pour les différents esters, le rendement en ester de tournesol transestérifié est alors :

$$\text{Rendement (\%)} = 100 \times (\text{Aire}_{\text{ester}}) / (\text{Aire}_{\text{ester}} + \text{Aire}_{\text{OM}})$$

Où ester = oléate d'alkyle avec un motif ester de C₂ à C₅
OM = oléate de méthyle

Les réactions ont été arrêtées après avoir atteint un palier dans l'évolution du rendement. Dans tous les cas des valeurs supérieures à 93% ont été obtenues (Figure 2-2).

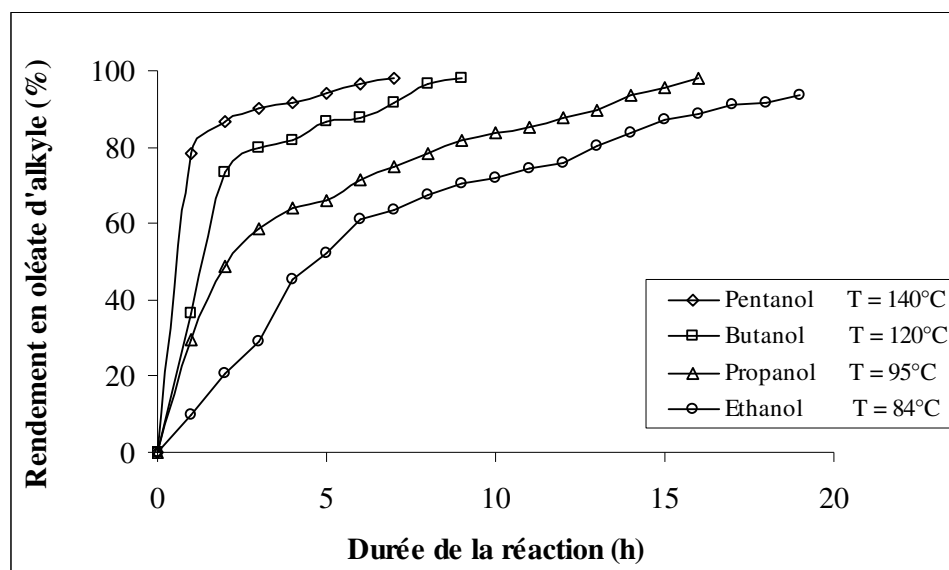


Figure 2-2 : Evolution du rendement de la transestérification de l'EMTO par différents alcools.

Après transestérification, un lavage à l'eau a permis d'éliminer le catalyseur acide. L'élimination de l'alcool résiduel a été réalisée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le meilleur rendement (99%) et la cinétique la plus rapide ont été obtenus pour l'ester pentylique de tournesol oléique (EPeTO) tandis que pour l'ester éthylique, malgré une longue durée de réaction le rendement n'a pas dépassé 94%.

Notre but étant d'obtenir des milieux ayant des compositions comparables en oléates d'alkyles, nous avons changé les conditions de synthèse de l'ester éthylique de tournesol oléique (EEtTO) en utilisant l'oxyde de dibutylétain (DBTO)[2] comme catalyseur. A pression atmosphérique, pour un rapport molaire éthanol/ester méthylique de 2 et une température de 80°C, la teneur en EEtTO a alors atteint 98,2%. Une distillation de l'ester d'alkyle sous pression réduite a été nécessaire afin de séparer le catalyseur.

La composition en ester pour chaque milieu réactionnel, après purification, a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) à partir des pourcentages d'aires d'intégration des différents pics (Tableau 2-2). Seule une fraction inférieure à 2% d'oléate de méthyle reste dans le produit purifié.

	Echantillon* n1	Echantillon n2	Echantillon n3	Echantillon n4	Echantillon n5
Ester	EMTO	EEtTO	EPrTO	EBuTO	EPeTO
Oléate de méthyle	86,27	1,56	1,53	1,57	1,58
Linoléate de méthyle	6,05	0,11	0,11	0,11	0,12
Stéarate de méthyle	3,22	0,06	0,06	0,06	0,06
Palmitate de méthyle	2,61	0,05	0,05	0,05	0,05
Arachidate de méthyle	1,85	0,04	0,04	0,04	0,04
Oléate d'alkyle	-	84,71	84,73	84,70	84,68
Linoléate d'alkyle	-	5,94	5,94	5,94	5,93
Stéarate d'alkyle	-	3,16	3,16	3,16	3,16
Palmitate d'alkyle	-	2,56	2,65	2,56	2,56
Arachidate d'alkyle	-	1,81	1,81	1,81	1,81

Tableau 2-2 : Composition massique (%) des esters d'alkyles déterminée d'après les pourcentages d'aires.

* Correspond à la composition du substrat de départ.

Une confirmation de la structure des cinq esters majoritaires a été apportée par les spectres FTIR et RMN (cf Partie Expérimentale).

Remarquons que la composition de ces produits transestérifiés est assez homogène. Ceci nous permettra de mener aisément une étude comparative de la réaction de maléinisation.

2.2 Synthèse d'anhydrides alkényles succiniques (ASAs)

Les ASAs sont des liquides clairs issus d'une réaction entre un alcène pétrochimique ou végétal et l'anhydride maléique (Figure 2-3) à des températures généralement comprises entre 150°C et 280°C, avec des durées de réaction pouvant aller jusqu'à 10 heures. La réaction est généralement menée à pression atmosphérique ou bien dans des autoclaves sous pression autogène[3]. Afin d'améliorer le rendement de la réaction il est conseillé de travailler à des températures élevées, d'éliminer l'oxygène du milieu (car il favorise les réactions parasites) et de travailler sous atmosphère statique de gaz inerte[4].

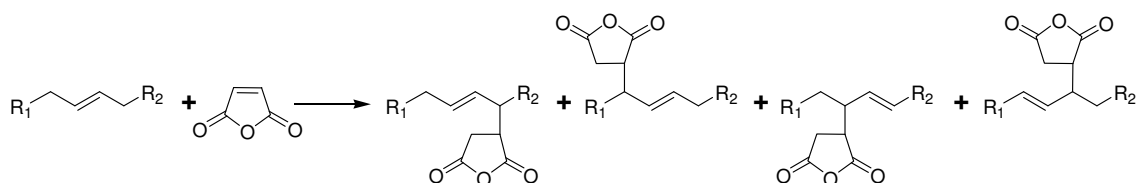


Figure 2-3: Réaction de synthèse des ASAs; R₁ et R₂ = H ou des chaînes aliphatiques.

De même, l'ajout de l'anhydride maléique en plusieurs étapes permettrait de maîtriser le taux de conversion de la réaction[5-8]. Les quantités de réactifs en jeu sont ainsi contrôlées et la formation de produits secondaires minimisée. Toutefois, MORARD[9] a montré qu'en absence de catalyseur, les rendements après 8 heures de réaction à 220°C sont identiques, que l'anhydride maléique soit ajouté au début de la réaction ou tout au long de sa durée.

Malgré les précautions prises afin d'éviter la formation de produits secondaires, ceux-ci sont généralement présents et issus de[10]:

- la polymérisation de l'anhydride maléique
- l'oligomérisation de l'alcène
- et la copolymérisation entre l'alcène et l'anhydride maléique.

Ces diverses polymérisations se feraient selon un mécanisme radicalaire non explicité dans la littérature. Certaines décompositions thermiques ont également été constatées :

- décomposition de l'ASA par rétroène réaction ou par cracking[9]
- cracking de l'anhydride maléique par effet thermique.

Dans la thèse de doctorat de Laure CANDY[11], la présence dans le milieu réactionnel de macromolécules issues de ces réactions secondaires a été mise en évidence par précipitation dans un solvant organique (xylène ou toluène).

Elles se présentent sous forme de goudrons. Ils encrassent les réacteurs, pouvant conduire, dans le pire des cas, à l'arrêt d'une production. De surcroît, la formation de ces produits secondaires entraîne une surconsommation d'anhydride maléique, ce qui est économiquement défavorable. Enfin, les bruts réactionnels deviennent foncés, ce qui peut limiter le champ d'application des produits.

Notre but sera d'obtenir des ASAs portant un motif oléique, exempts de produits secondaires, ceci afin de pouvoir évaluer leurs propriétés lubrifiantes. Chaque ASA peut se présenter sous forme de 4 régioisomères (puisque l'addition de l'anhydride peut se produire sur les carbones 8, 9, 10 et 11 du radical alkényle). Par contre, nous ne ferons pas la distinction entre les différents régioisomères pouvant se former à partir des carbones asymétriques générés par ladite addition.

2.2.1 Maléinisation des EAG en l'absence de catalyseur

Rappelons que la réaction de maléinisation d'esters d'acides gras a déjà fait l'objet de deux thèses de doctorat au sein du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle de Toulouse[12, 13]. Dans les deux, les synthèses ont été réalisées en l'absence de catalyseur. Nous allons vérifier s'il est possible de limiter dans notre cas la quantité de produits secondaires dans ces conditions.

2.2.1.1 Synthèse des ASAs

En s'inspirant des études antérieures sur l'optimisation de la synthèse des ASAs, nous avons fixé les conditions expérimentales suivantes :

- une température de réaction de 225°C
- un rapport molaire $n_{AM}/n_{C=C}$ de 1,3*
- une durée de réaction de 8 heures
- une agitation par entraînement magnétique de 600 tpm
- et une atmosphère statique d'azote.

Des prélèvements ont été effectués dans le réacteur à intervalles de temps réguliers pendant la réaction. Ils ont été analysés par HPLC, ce qui nous a permis de déterminer la composition du milieu prélevé et de tracer des courbes cinétiques pour l'ASAMe (Figure 2-4).

* Le rapport molaire correspond au ratio entre le nombre de moles d'anhydride maléique et le nombre d'équivalents de doubles liaisons, provenant de l'oléate de méthyle et du linoléate de méthyle, qui sont les esters insaturés majoritaires.

Le rendement en ASA (%) a été calculé par rapport au nombre initial de moles d'oléate selon la formule :

$$\text{Rdt (\%)} = (n_{\text{ASA}} / n_{\text{oléate}}) \times 100$$

où n_{ASA} représente le nombre de moles d'ASA d'oléate d'alkyle formé, dosé par HPLC en utilisant un étalonnage externe et $n_{\text{oléate}}$ représente le nombre de moles d'oléate d'alkyle initial.

Le taux de conversion a été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\text{TC (\%)} = 100 \times (m_i - m_f) / m_i$$

où m_i et m_f sont les masses initiales et finales en oléate d'alkyle présent dans le milieu réactionnel. m_i est déterminée par pesée et m_f est issue du dosage de l'oléate d'alkyle par un étalonnage externe en HPLC.

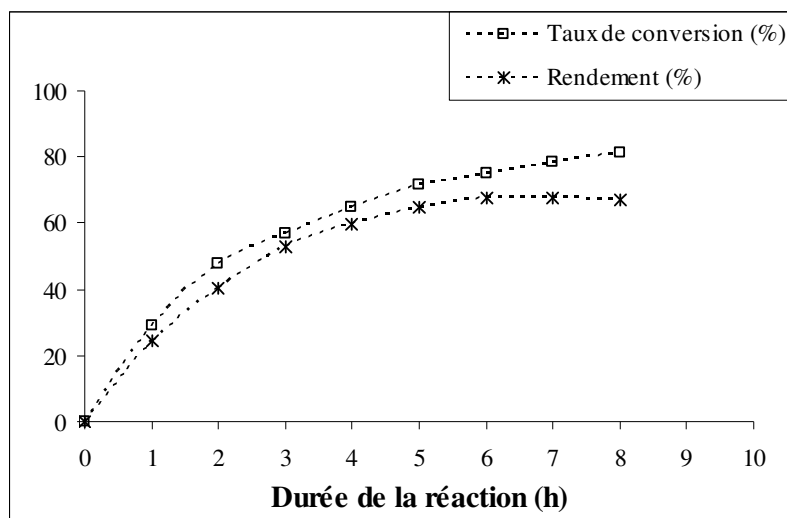


Figure 2-4 : Evolution de la réaction en fonction de la durée de la réaction pour la synthèse de l'ASAMe.

Le rendement en ASAMe atteint un palier après 5 heures de réaction alors que le taux de conversion continue à augmenter. La différence entre les deux courbes représente la consommation d'oléate de méthyle pour les réactions secondaires.

D'après le Tableau 2-3, des tendances comparables sont observées pour chaque ASA. De la même manière, un maximum au niveau du rendement est atteint après 5 heures de réaction.

Durée de réaction (h)	Essai n°6		Essai n°7		Essai n°8		Essai n°9		Essai n°10	
	ASAMe		ASAEt		ASAPr		ASABu		ASAPe	
	TC (%)	Rdt (%)	TC (%)	Rdt (%)	TC (%)	Rdt (%)	TC (%)	Rdt (%)	TC (%)	Rdt (%)
1	41,3	20,5	39,7	30,4	33,2	30,6	33,6	29,9	30,2	23,8
2	52,1	51,7	62,8	44,5	55,2	51,2	50,9	49,1	47,7	46,1
3	66,8	63,1	70,8	65,8	68,2	60,2	68,7	64,7	64,6	61,5
4	75,3	66,7	78,3	70,8	75,8	63,3	77,9	66,1	74,7	67,1
5	79,8	70,3	82,1	72,3	79,2	64,1	85,6	68,1	80,5	70,9

Tableau 2-3 : Résultats expérimentaux des synthèses des ASAs. Incertitude de la mesure : $\pm 3\%$.

La Figure 2-5 indique qu'il n'y a aucune influence significative de la longueur de la chaîne alkyle sur le déroulement de la réaction. Ceci n'est pas surprenant puisque le groupement ester se situe loin des doubles liaisons concernées par l'addition et ne modifie donc pas leur réactivité.

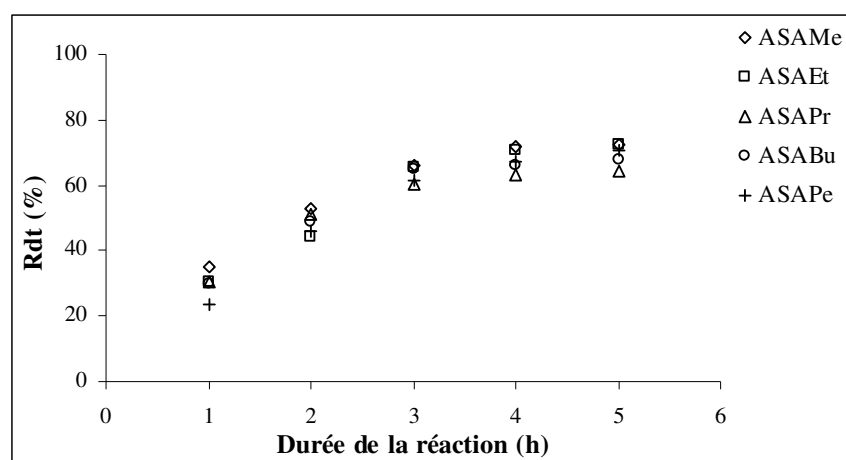


Figure 2-5: Evolution du rendement en ASAs en fonction de la durée de réaction.

2.2.1.2 Purification du milieu réactionnel

Nous obtenons en fin de réaction un milieu réactionnel monophasique visqueux et très coloré (indice Gardner = 18) qui nécessite une étape de purification.

Il s'agit donc d'éliminer :

- l'anhydride maléique qui n'a pas réagi
- les esters d'acides gras saturés qui n'interviennent pas dans la réaction de maléinisation
- les esters d'acides gras insaturés qui n'ont pas réagi
- les produits secondaires, issus de la dégradation thermique ou des réactions de polymérisation.

La purification des ASAs d'origine pétrochimique se fait généralement par distillation sous vide[10, 14]. Nos ASAs doivent aussi être distillés sous pression réduite (< 1 mbar), ce qui permet de récupérer dans le culot les composés les plus lourds (oligomères et polymères)[†].

L'opération se déroule donc en 2 étapes :

- élimination des composés légers: anhydride maléique (50-60°C) et esters d'acides gras (150-200°C)
- puis distillation des ASAs à 220-280°C.

Dans ces conditions, les rendements massiques de distillation en ASAs n'ont pas dépassé 50% à l'échelle du laboratoire. Même si c'est une méthode fastidieuse et consommatrice d'énergie, la distillation sous pression réduite de ASAs reste actuellement la seule technique de purification efficace testée.

[†] Dans la thèse de doctorat de CANDY[11], des méthodes d'élimination des produits secondaires ont été cherchées. L'objectif étant de distiller uniquement les composés les plus «légers»: esters d'acides gras et anhydride maléique à plus basse température pour laisser les ASAs dans le culot. Plusieurs essais ont ainsi été réalisés soit par précipitation des produits secondaires avec du toluène ou xylène ou bien encore par ultrafiltration. Aucune de ces méthodes n'a permis d'atteindre l'objectif recherché.

2.2.1.3 Identification et caractérisation des ASAs

La pureté des produits distillés a été vérifiée tout d'abord par HPLC. Nous constatons la présence d'un pic majoritaire (> 98%) dans le chromatogramme (Figure 2-6). Des traces d'ASA obtenu à partir du linoléate de méthyle ont aussi été entraînées. Ce dernier présente un temps de rétention de 1,9 min. Son identification a pu être faite par synthèse du produit à partir du linoléate de méthyle et d'anhydride maléique. La concentration de cet ASA linoléique ne dépasse pas 2% massique dans le composé purifié.

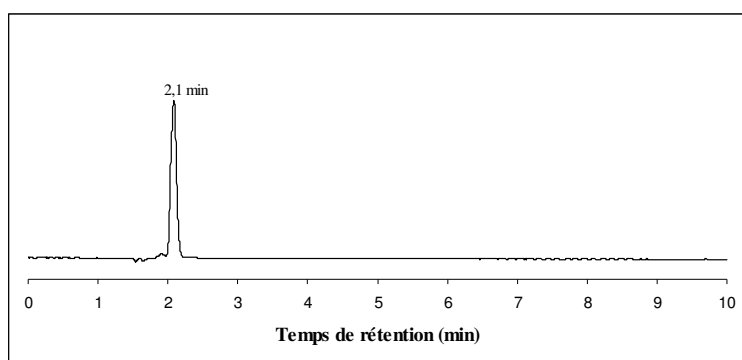
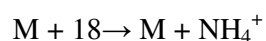
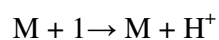


Figure 2-6 : Chromatogramme HPLC obtenu pour l'ASAMe purifié par distillation (essai n°6).

Rappelons que par la méthode de purification par distillation sous pression réduite nous avons obtenu l'ASA oléique pur mais pouvant contenir différents isomères. Ceux-ci ne sont, à toute évidence, pas séparés lors de l'analyse par HPLC et se trouveraient sous le même pic chromatographique.

○ La **spectrométrie de masse** par ionisation dans le NH_3 a permis de déduire aisément la masse molaire grâce aux ions parents des molécules non fragmentées de masse molaire M :



La Figure 2-7 indique les pics obtenus lors de l'analyse du mélange d'isomères pour l'ASAMe distillé. Une des structures possibles est présentée à titre d'exemple sur cette figure.

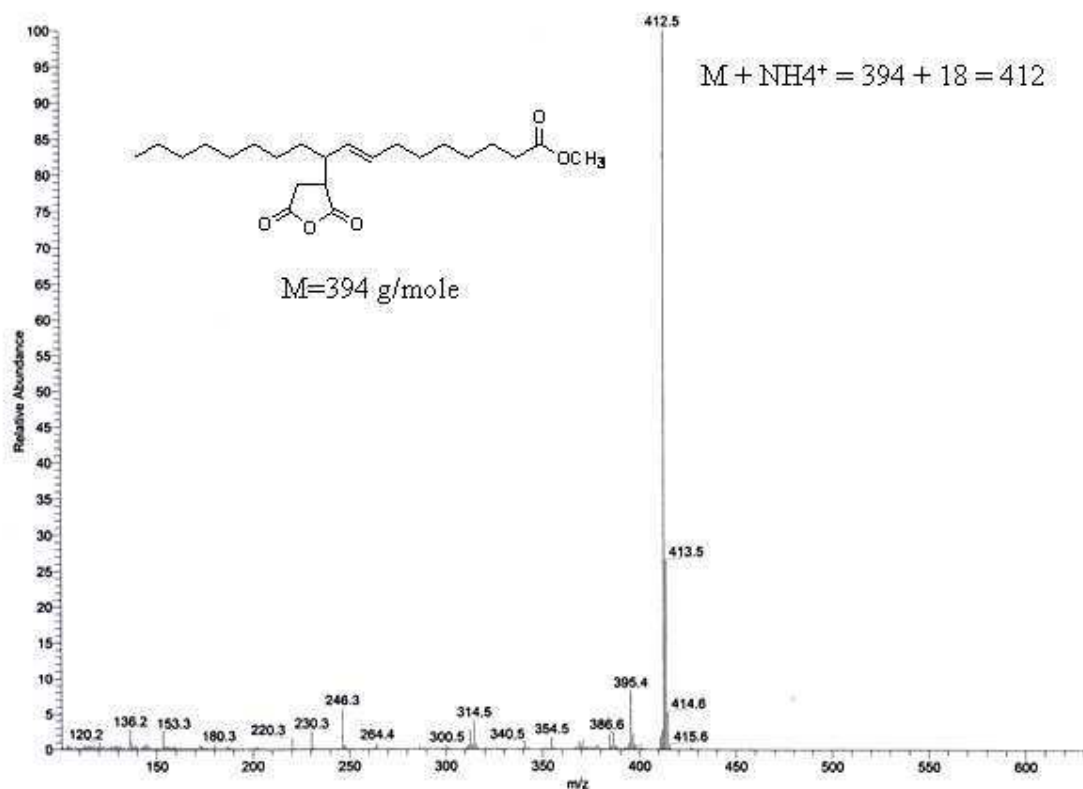


Figure 2-7: Spectre de masse de l'ASAMe purifié par distillation (essai n°6).

L'obtention d'ASAMe est confirmée par la seule présence des pics principaux correspondants aux plusieurs formes isotopiques stables. Les spectres de masse des autres ASAs ont la même allure que celui obtenue pour ASAMe.

- o La **spectroscopie FTIR** appliquée aux ASAs est une technique analytique classique pour mettre en évidence la fonction succinique[15].

Les spectres obtenus pour tous nos ASAs sont comparables tant au niveau de la position des bandes qu'au niveau des intensités relatives de celles-ci (Figure 2-8).

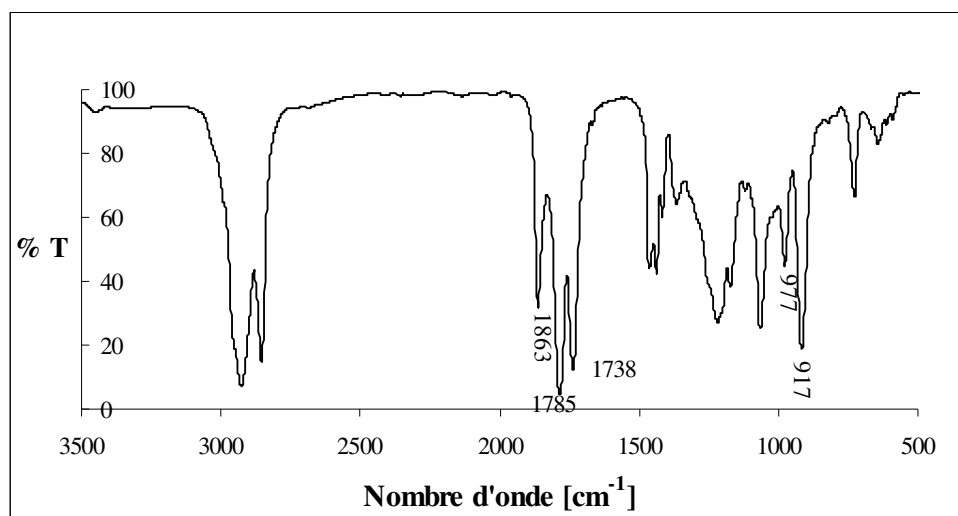


Figure 2-8 : Spectre FTIR de l'ASAME purifié par distillation (essai n°6).

La présence d'un groupement anhydride succinique est confirmée. En effet, les fréquences caractéristiques représentatives de ce groupement sont 1782 et 1865 cm^{-1} associées à une bande de fréquence 917 cm^{-1} typique d'un anhydride cyclique à 5 chaînons[16].

Pour chaque ASA distillé, on reconnaît aussi la bande caractéristique (977 cm^{-1}) représentative d'une déformation de la double liaison d'un alcène de configuration *trans*. Rappelons qu'une telle isomérisation est inexistante dans les réactifs utilisés, notamment dans les oléates d'alkyles qui ont tous une configuration initiale *cis* et que la maléinisation de composés de configuration *cis* conduit intégralement à des produits de configuration *trans*[16, 17].

○ La RMN ^1H a apporté une confirmation supplémentaire sur la structure des produits purifiés. Le spectre RMN à été effectué sur le mélange des isomères. Prenons l'exemple de l'ASAME pour lequel les protons d'un des isomères possibles peuvent être indexés de la façon suivante (Figure 2-9 et Tableau 2-4).

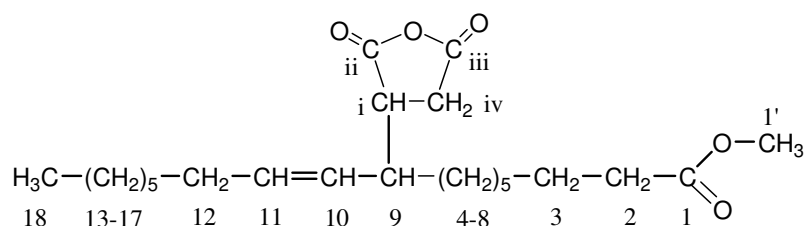


Figure 2-9: Indexation des protons de l'ASAME.

Proton	Type de signal	Déplacement chimique (ppm)
HC=CH (10 et 11)	multiplet	5,05-5,55
CH ₃ (1')	singlet	3,58
CH (i)	multiplet	2,60-3,08
CH ₂ (iv)	multiplet	
CH (9)	multiplet	
CH ₂ (2)	triplet	2,19-2,26
CH ₂ (12)	multiple	1,93
CH ₂ (3)	multiple	1,53
CH ₂ (4-8 et 13-17)	multiple	1,19-1,41
CH ₃ (18)	triplet	0,77-0,80

Tableau 2-4: Déplacements chimiques expérimentaux du spectre RMN ¹H de l'ASAME purifié par distillation (essai n°6).

Ainsi, les méthodes de synthèse et de purification employées conduisent bien aux ASAs recherchés avec un taux de pureté supérieur à 98%.

2.2.2 Maléinisation des EAG en présence de catalyseurs

Les efforts entrepris pour réduire les produits secondaires (élimination de l'oxygène, atmosphère statique de gaz inerte) lors de la maléinisation de l'EMTO en l'absence de catalyseur n'ayant pas donné les résultats attendus, nous avons choisi de tester cette voie afin de diminuer la quantité de produits secondaires formés, voire de les supprimer, et d'augmenter par la même occasion le rendement de la réaction. Il s'agit de catalyseurs ou d'inhibiteurs de réactions secondaires, que nous appellerons de façon générique des «additifs» par la suite.

Rappelons que cette démarche a été également suivie dans la littérature pour synthétiser les ASAs d'origine pétrochimique[3, 10]. Les catalyseurs testés sont:

- spécifiques de la ène-réaction[14, 18-24]
- des inhibiteurs des réactions secondaires[4, 10, 25-32] ou des décompositions thermiques[33-35]
- ou bien efficaces à la fois pour la ène-réaction ou pour réduire des produits secondaires[3, 14, 23, 36].

A notre connaissance, peu d'études ont été consacrées à l'optimisation de la synthèse des ASAs d'origine végétale. Elles font intervenir:

- un acide de Lewis tel que $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, qui permet de travailler à des températures inférieures tout en augmentant les rendements (de 47 à 61%)[37, 38]
- un acide minéral tel que l'acide phosphorique ou chlorhydrique, le rendement peut atteindre ainsi 80%[15]
- un halogénure à base de rhodium ou de platine afin de pouvoir diminuer la température de la réaction[39, 40] jusqu'à des valeurs comprises entre 90°C et 150°C et d'atteindre des rendements supérieurs à 80%.
- et l'iode qui a permis d'augmenter le rendement de la réaction à 57%[41].

Même si pour certains de ces additifs une augmentation du rendement de la réaction a été effectivement observée par rapport à la réaction non additivée, la réaction n'a jamais été totale et la formation de produits secondaires n'a jamais pu être évitée. De plus, ces additifs sont difficiles à éliminer du milieu réactionnel en fin de synthèse et quelques-uns sont toxiques pour l'environnement.

A partir de ces études nous avons tout de même sélectionné plusieurs catalyseurs pour les tester (Tableau 2-5). Notre choix a tenu compte de plusieurs critères : efficacité sur le taux de conversion et la pureté des produits finaux. La protection de l'environnement et le coût trop élevé de certains composés ont également été pris en compte.

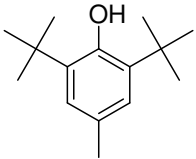
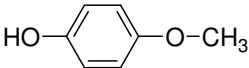
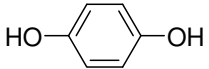
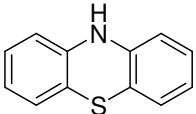
Composé	Formule chimique	Code	Fonction	Réf.
2,6-ditertbutyl-4-méthylphénol		ditBu	réduction des décompositions thermiques	[33]
4-méthoxyphénol		MePh	réduction des produits secondaires	[25]
Hydroquinone		Hq	réduction du phénomène de polymérisation radicalaire	[26]
Diméthylsulfoxyde	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(\text{O})-\text{CH}_3$	DMSO		[10]
Phénothiazine		PhTh	catalyse de la ène-réaction combiné à la réduction des produits secondaires	[3]
Acétylacétonate d'aluminium	$(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2)_3\text{Al}$	AcAl		[14]
n-butoxyde de titane	$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$	TiBu		[23]
Iode	I_2	I_2		catalyse de la ène-réaction

Tableau 2-5 : Additifs retenus pour l'amélioration de la synthèse d'ASAMe.

Il convient de préciser que les synthèses dans lesquelles ces composés ont été testés sont différentes des nôtres et que les conditions opératoires sont différentes.

Dans notre cas, l'étude facteur par facteur a été choisie ce qui nous a permis de connaître l'influence des conditions opératoires sur l'avancement de la réaction. Les paramètres étudiés sont :

- la température
- le rapport molaire $n_{\text{AM}}/n_{\text{C=C}}$
- le taux d'additif (pourcentage massiques : catalyseur / anhydride maléique).

Cette étude a été réalisée dans un premier temps sur l'EMTO comme matière première. Il est important de souligner que si la maléinisation de l'EMTO est totale pour un rapport molaire stœchiométrique, le milieu réactionnel final sera constitué de 92% d'ASAMe (86% ASAMe oléate et 6% ASAMe linoléate disubstitué) et des 8% d'esters saturés qui ne réagissent pas avec l'anhydride maléique.

L'analyse des milieux réactionnels a été effectuée à la fin de chaque expérience. Mais étant donné la complexité des produits secondaires nous n'avons pas pu ni les identifier ni les quantifier. La composition des milieux réactionnels a été déterminée par quantification des ASAs oléates, des ASAs linoléates et des esters résiduels ceci grâce à l'analyse HPLC.

2.2.2.1 Etude de l'influence de la température de réaction

Le domaine expérimental a été choisi d'après la littérature mais aussi en fonction des travaux antérieurs effectués au sein de notre laboratoire[12, 13].

- Pour la température de réaction, les limites inférieure et supérieure ont été fixées à 170°C et 205°C.
- Nous avons travaillé en quantités stœchiométriques de réactifs avec un taux d'additif de 3% pour une durée de réaction de 8 heures.

Ces premières séries de réactions ont eu pour but de savoir si les additifs utilisés jouent un rôle de catalyseur permettant d'abaisser la température de la réaction, ou bien s'ils agissent uniquement en tant qu'inhibiteurs des réactions secondaires.

Les résultats des analyses des réactions réalisées à 205°C sont présentés dans la Figure 2-10. Nous les avons comparés à ceux obtenus en absence de catalyseur (pointillés sur le graphique).

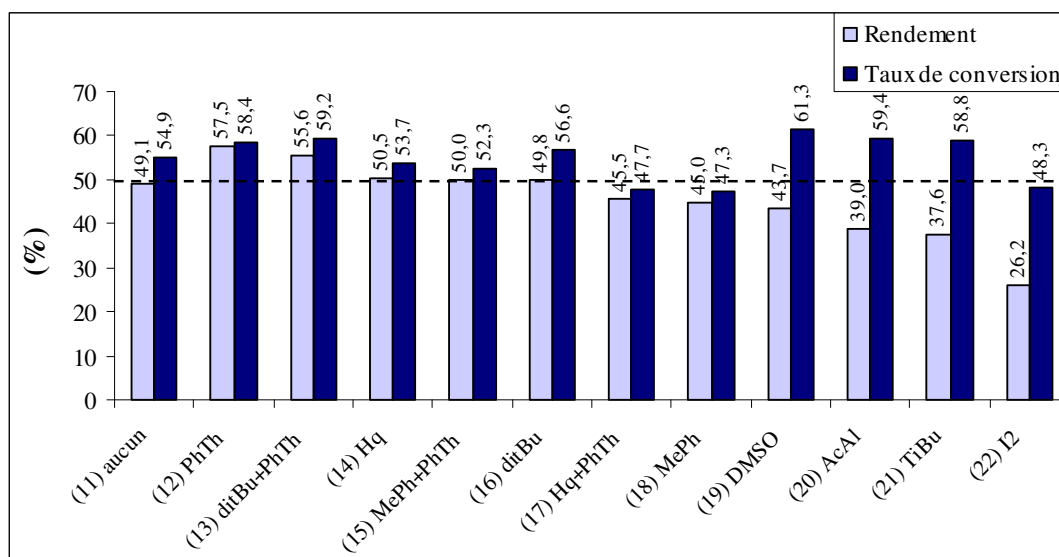


Figure 2-10 : Evolution du rendement et du taux de conversion en ASAMe en fonction de la nature de l'additif ($T = 205^{\circ}\text{C}$; $n_{\text{AM}}/n_{\text{C}=\text{C}} = 1$). Le numéro de l'essai est indiqué entre parenthèses.

Nous constatons que seule la phénothiazine (essai n°12) permet d'améliorer significativement le rendement de la réaction (57% contre 49%). Par contre, l'ajout de certains additifs s'accompagne d'une chute importante du rendement avec augmentation ou pas du taux de conversion. La différence entre ces deux valeurs est très significative pour plusieurs synthèses (essais 19 à 22).

Nos résultats sont donc moins bons que ce qui pouvait être attendu. Ceci peut se justifier par le fait que ces additifs sont généralement employés pour des chaînes plus courtes : $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ et pour de doubles liaisons de configuration *trans*.

A plus basse température (190°C) (Figure 2-11) les rendements sont plus faibles. La phénothiazine (essai n°24) a toujours un impact favorable sur le rendement bien que l'écart par rapport à la réaction sans catalyseur soit moindre (essai n°23). Les autres additifs testés conduisent soit à des résultats comparables (essais n°25 à 30) ou bien entraînent une diminution du rendement (essais n° 31 à 34).

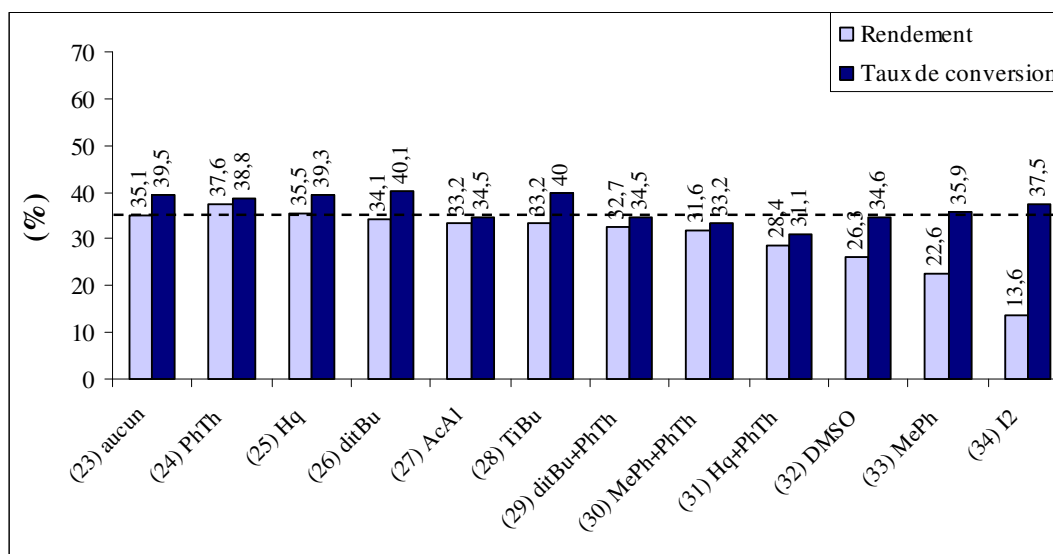


Figure 2-11 : Evolution du rendement et du taux de conversion en ASAME en fonction de la nature de l'additif (T = 190°C ; $n_{AM}/n_{C=C} = 1$). Le numéro de l'essai est indiqué entre parenthèses.

Des essais complémentaires réalisés à 170°C ont conduit à des rendements très faibles, à titre d'exemple 15,5% pour la phénothiazine ou bien 14% pour la réaction non catalysée, ce qui est inférieur de la moitié par rapport à 190°C (essai n°23) et trois fois moins qu'à 205°C (essai n°11).

Ainsi la diminution de la température entraîne une chute importante du rendement de l'ASAME. Les additifs utilisés n'ont pas permis de diminuer suffisamment l'énergie d'activation de la réaction principale. Celle-ci doit être supérieure à 200°C si on veut obtenir de rendements en ASA dépassant 50%.

2.2.2.2 Etude de l'influence du rapport molaire $n_{AM}/n_{C=C}$

A l'issue des essais précédents, nous avons sélectionné la température de 205°C pour les expériences suivantes où nous avons fait varier le ratio molaire : anhydride maléique/ester oléique en l'amenant à 1,3 tout en gardant les autres paramètres expérimentaux identiques : taux d'additif de 3% et durée de réaction de 8 heures (Figure 2-12).

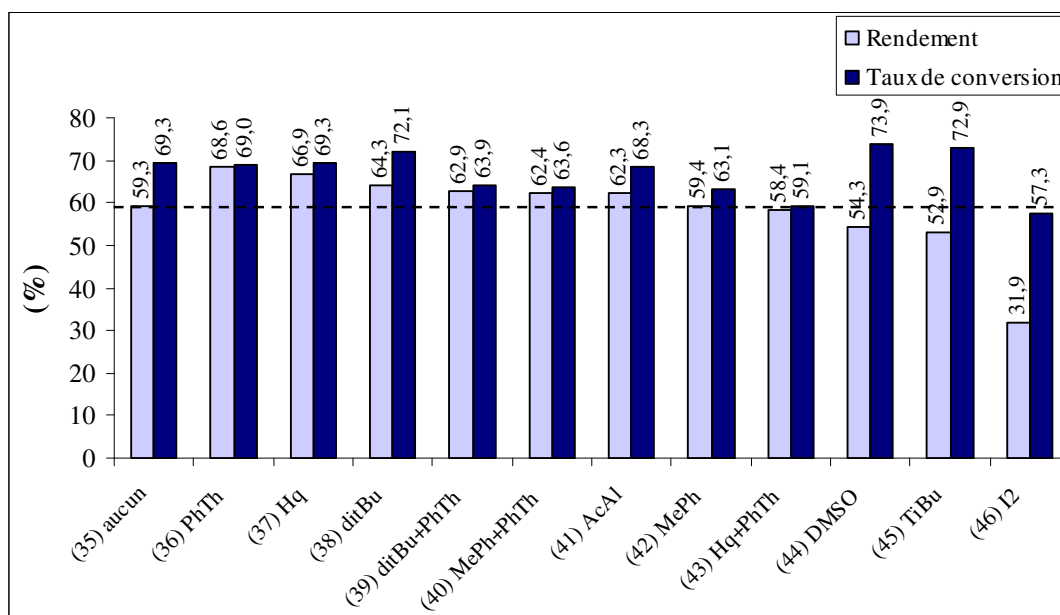


Figure 2-12 : Evolution du rendement et du taux de conversion en ASAMe en fonction de la nature de l'additif (T = 205°C ; $n_{AM}/n_{C=C} = 1,3$). Le numéro de l'essai est indiqué entre parenthèses.

Cela se traduit dans la plupart des cas par une augmentation du rendement, même si la réaction est non catalysée.

Pour certaines synthèses, la différence entre le taux de conversion et le rendement est importante, en particulier pour celles réalisées en absence de catalyseur. Il semble qu'une concentration importante en anhydride maléique favorise la consommation de l'oléate de méthyle dans les réactions de polymérisation ou de dégradation thermique.

En revanche, la présence de phénothiazine n'apporte aucune amélioration sur la sélectivité ou sur le rendement en ASAMe. Il semblerait que celle-ci jouerait plutôt un rôle d'inhibiteur des réactions secondaires. La présence du doublet électronique de l'atome d'azote pourrait en être à l'origine.

2.2.2.3 Etude de l'influence du taux de catalyseur

Les effets des catalyseurs testés étant peu significatifs, il nous a semblé intéressant de les utiliser en plus grande quantité (15% au lieu de 3%). Seuls les additifs les plus performants dans les essais précédents ont été retenus (Figure 2-13).

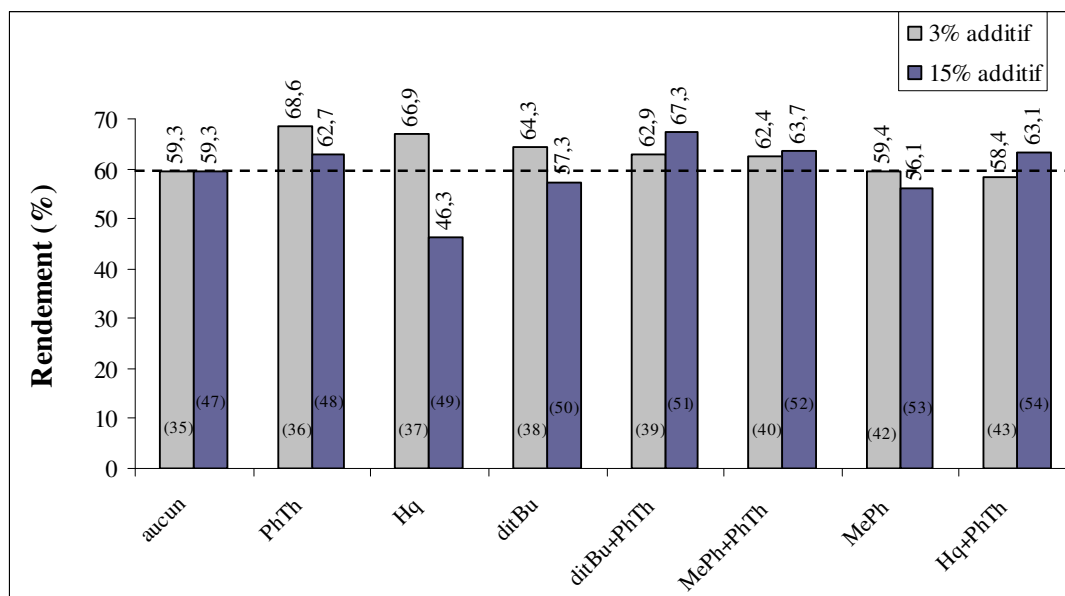


Figure 2-13 : Influence du taux d'additif sur le rendement en ASAME ($T = 205^{\circ}\text{C}$; $n_{\text{AM}}/n_{\text{C=C}} = 1,3$).
Le numéro de l'essai est indiqué entre parenthèses.

En comparant les résultats entre les deux séries d'essais, nous constatons que l'augmentation du taux d'additif n'a pas conduit à de meilleurs rendements, voire dans certains cas à une chute importante du rendement (essai 49%).

C'est ainsi que nous avons effectué une dernière série d'expériences avec un rapport $n_{\text{AM}}/n_{\text{C=C}}$ de 2, à 205°C tout en maintenant un taux d'additif de 15% (Figure 2-14).

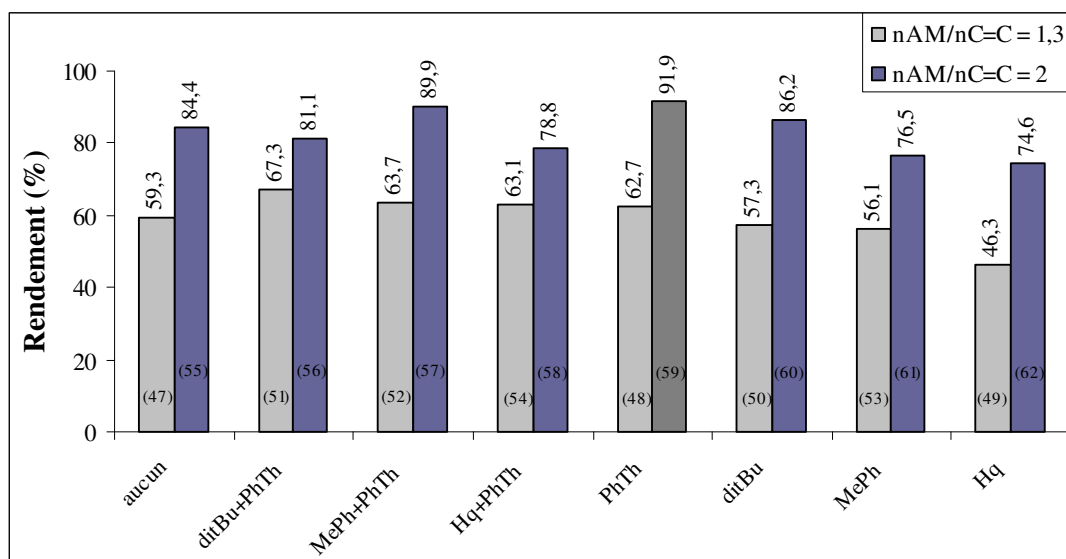


Figure 2-14 : Influence du rapport molaire sur le rendement en ASAME en présence d'additifs (T = 205°C ; 15% catalyseur).

Dans tous les cas nous observons une augmentation significative du rendement, mais les résultats restent toujours comparables à la réaction non catalysée. La faible différence entre le rendement et le taux de conversion des réactions en présence de la phénothiazine seule ou en mélange confirme le rôle d'inhibiteur des réactions secondaires joué par celle-ci.

* * *

A l'issue de ces essais réalisés en présence d'additifs, malgré les résultats positifs pour la phénothiazine, nous n'avons pas retenu cet additif pour la suite de notre étude car le gain reste encore trop faible par rapport au surcoût engendré. De plus, ce catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, une distillation de l'ASA serait nécessaire pour le récupérer en fin de synthèse.

Avant de tester les ASAs dans le domaine des lubrifiants il nous a semblé intéressant de nous intéresser au mécanisme de la réaction de maléinisation.

2.3 Mécanisme réactionnel de la maléinisation: ène-réaction ?

2.3.1 Rappels de données de la littérature

Il est intéressant de constater que les travaux portant sur la structure et le mécanisme réactionnel de formation des ASAs concernent essentiellement la réactivité d'alcènes d'origine végétale alors que ceux traitant des conditions de synthèse utilisent surtout des alcènes d'origine pétrochimique (oléfines) comme substrat.

On retient de ces travaux les points suivants :

- Les oléfines insaturées linéaires ou ramifiées sont isomérisées avec déplacement de la double liaison depuis la position α . Ceci donne généralement lieu à un mélange qui est fait d'oléfines internes avec la double liaison en position aléatoire et d' α -oléfines. Les molécules utilisées contiennent entre 12 et 25 atomes de carbone.
- Les esters d'origine végétale, dont les esters de l'acide oléique, ont toujours une chaîne en C_{18} , avec une double liaison de configuration *cis* située sur la position 9-10.
- Les travaux de BEVAN[42] indiquent que les composés conjugués réagissent dès $100^{\circ}C$ alors qu'une température de plus de $180^{\circ}C$ est nécessaire pour faire réagir ceux qui ne sont pas conjugués.
- Le mécanisme réactionnel de la maléinisation des alcènes a longtemps fait l'objet de controverses. Selon CLOCKER[43, 44] l'addition entre l'acide linoléique et l'anhydride maléique passerait par la formation d'un cycle à 4 chaînons. Cette hypothèse ne sera pas confirmée par la suite (Figure 2-15).

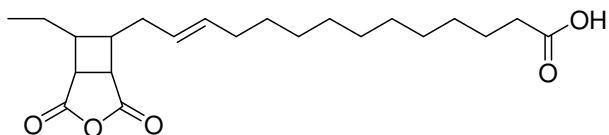


Figure 2-15 : « Produit de condensation » entre l'acide linoléique et l'anhydride maléique d'après CLOCKER[43].

Pendant longtemps on a pensé que l'anhydride maléique réagissait avec l'oléate de méthyle au niveau de la double liaison en position 9-10. Celle-ci subirait un déplacement vers les positions 8-9 ou 10-11 avec migration d'un hydrogène allylique vers le motif succinique [45-47]. Le mécanisme de la ène-réaction fut ainsi établi (Figure 2-16).

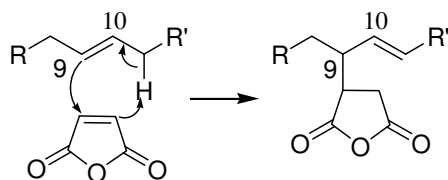


Figure 2-16 : Mécanisme réactionnel de la ène-réaction.

Néanmoins, en 1982, HOLMBERG et JOHANSSON[48] ont pu définir grâce à des analyses indirectes mettant en œuvre le clivage oxydatif des produits que la maléinisation des oléates suivait deux voies (a) et (b) (Figure 2-17).

- l'addition de l'anhydride maléique en position allylique se fait sans déplacement de la double liaison (Figure 2-17, voie a).
- en parallèle, se fait la ène-réaction au cours de laquelle un atome d'hydrogène en position allylique se déplace vers le motif succinique et la double liaison éthylénique migre en position α (Figure 2-17, voie b).

Le ratio voie b / voie a serait égal à 2/1, la ène-réaction, avec déplacement de la double liaison, serait prédominante mais pas exclusive[48].

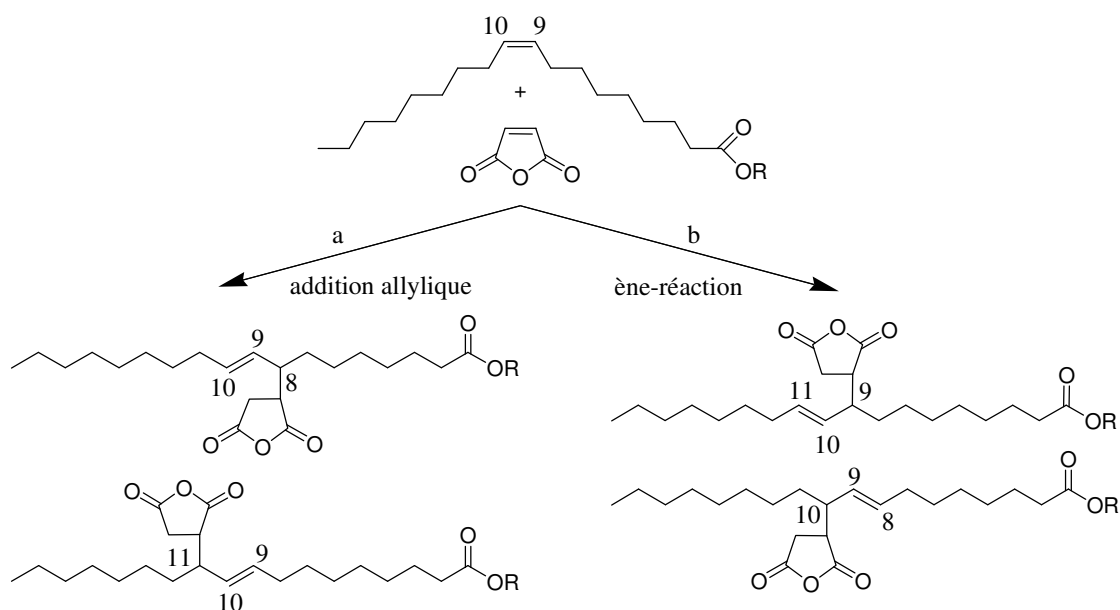


Figure 2-17: Réaction entre les esters de l'acide oléique et l'anhydride maléique selon HOLMBERG et JOHANSSON[48].

En 1986, NAHM et CHENG[16] ont proposé d'effectuer une étude par RMN ^{13}C de la maléinisation entre les oléfines linéaires et l'anhydride maléique. Ils ont démontré que la distribution des produits de réaction dépend de l'orientation endo ou exo des réactifs, de la configuration *cis* ou *trans* initiale et de la conformation de l'état de transition.

Selon ces auteurs :

- l'addition s'effectue de préférence sur les carbones les moins encombrés. Plus la double liaison est déplacée vers le centre de la chaîne, moins la régiosélectivité est visible.
- un réactif en configuration *trans* fournit préférentiellement l'isomère érythro tandis qu'un réactif en configuration *cis* fournit majoritairement l'isomère thréo.
- avec un réactif de configuration *cis*, comme l'oléate d'alkyle de la Figure 2-17, le produit obtenu est à 100% de configuration *trans*. Si le réactif a une configuration *trans*, une partie des molécules se change en configuration *cis* formant à l'arrivée un mélange de *cis* et de *trans*.

La régiosélectivité et la diastéréosélectivité de cette réaction ont été confirmée avec l'oléate d'éthyle [49] et l'oléate de méthyle[50] par NAHM et CHENG[16].

Après les années 90, aucune étude spécifique sur le mécanisme de la maléinisation n'a été publiée. Même si HOLMBERG et JOHANSSON[48] ont démontré qu' il y avait 2 voies possibles, le terme de «ène-réaction» continue à être utilisé, de façon abusive.

Ainsi, selon ces deux mécanismes possibles la réaction entre l'oléate de méthyle et l'anhydride maléique conduit à 4 isomères. En revanche, la réaction entre le linoléate de méthyle et l'anhydride maléique peut amener à la formation d'une multitude de molécules différentes. Toutefois, l'encombrement stérique peut limiter l'apparition de certains isomères.

En effet, en plus des possibilités de mono-addition (Figure 2-18 et Figure 2-19) l'addition d'une seule molécule d'anhydride maléique par ène-réaction peut conduire à des molécules possédant deux doubles liaisons conjuguées (Figure 2-19). Dans ce cas, l'addition d'une deuxième molécule d'anhydride maléique se fait selon un mécanisme de Diels-Alder[51] (Figure 2-20) et conduit à un cycle (Figure 2-21).

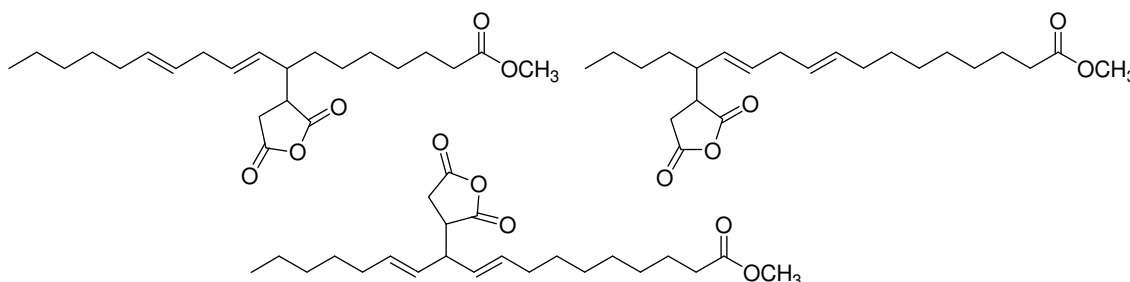


Figure 2-18 : Molécules d'ASAME linoléique issues de l'addition d'une seule molécule d'anhydride maléique en position allylique.

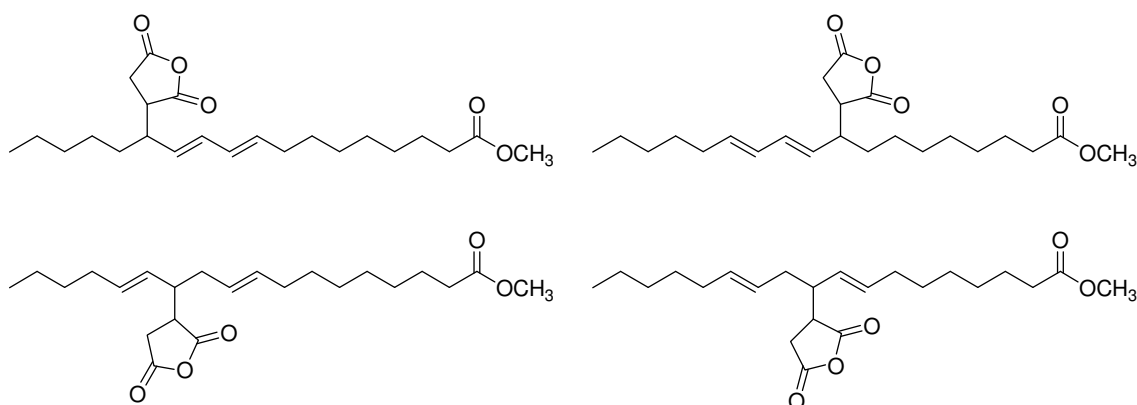


Figure 2-19 : Molécules d'ASAME linoléique issues de l'addition d'une seule molécule d'anhydride maléique par ène-réaction.

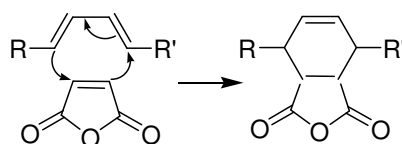


Figure 2-20 : Mécanisme de Diels-Alder.

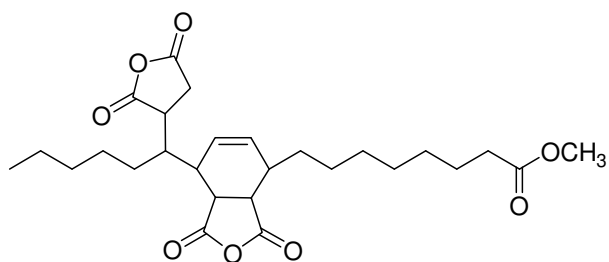


Figure 2-21 : Exemple de molécule issue de l'addition de deux molécules d'anhydride maléique sur l'oléate de méthyle.

Si la synthèse d'ASA se fait à partir d'un mélange d'esters obtenus à partir d'une huile végétale, le nombre de molécules obtenues à l'issue de la réaction est de ce fait, très important.

Dans notre cas le choix de l'ester méthylique de tournesol oléique (EMTO) comme matière première nous permet de limiter le nombre d'isomères.

2.3.2 Etude du mécanisme réactionnel de la maléinisation

Nous avons tout naturellement cherché à mettre en évidence, dans notre cas aussi, les deux voies de synthèse proposées par HOLMBERG et JOHANSSON, ceci par la RMN ^{13}C . La molécule analysée est l'ASAMe purifié par distillation (essai n°6).

- Le HSQC ($^1\text{J}_{\text{H-C}}$) (RMN hétéronucléaire multidimensionnelle) est une technique qui permet d'observer les couplages chimiques entre les carbones et les protons directement liés entre eux. Les valeurs des constantes de couplage obtenues par cette technique et avec l'aide d'un logiciel de traitement de signaux s'élèvent à 15-16 Hz (Figure 2-22) ce qui confirme l'obtention de composés ayant une isomérisation *trans*[16, 50], et donc les observations de NAHM et CHENG[16] selon lesquelles un réactif de configuration *cis*, conduit à un produit de configuration *trans* à 100%.

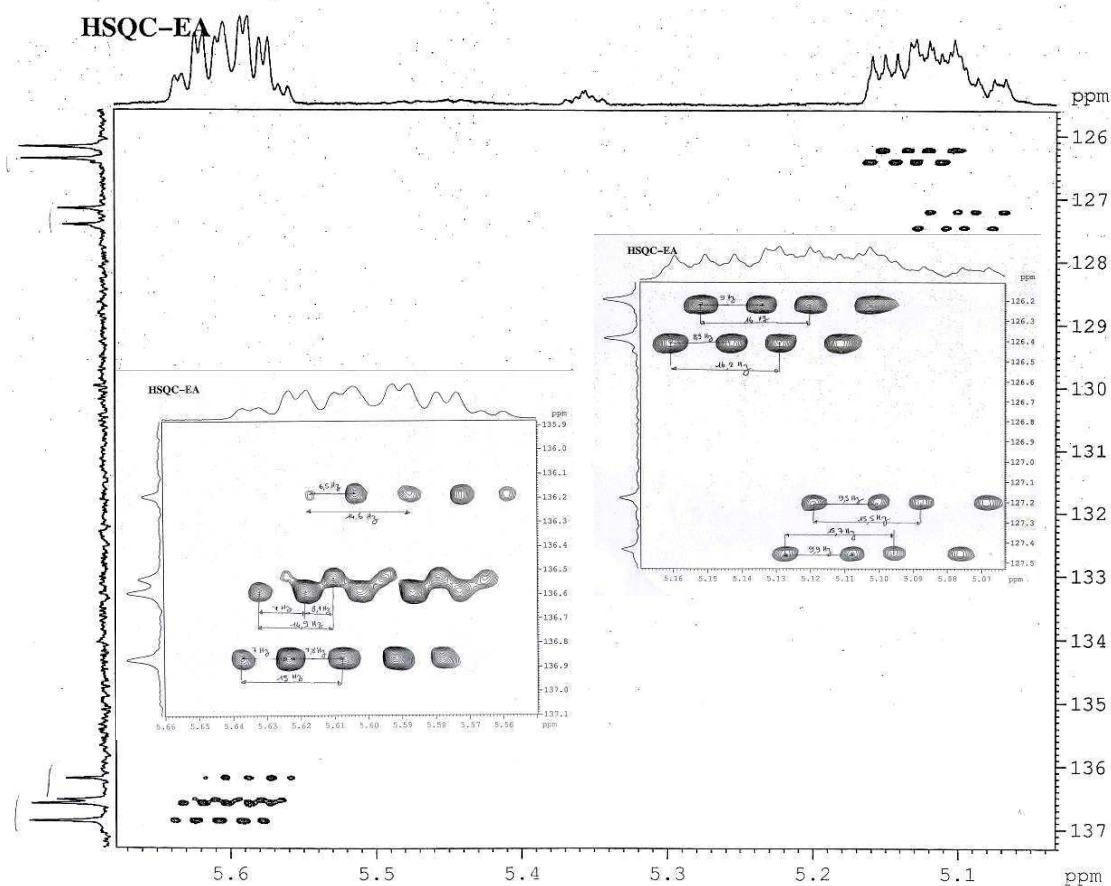


Figure 2-22 : Spectre HSQC de l'ASAMe.

- L'analyse RMN ^{13}C Jmod (J-modulated spin-echo) nous a permis de mettre en évidence tous les carbones de la molécule, avec en particulier des atomes tertiaires (CH), mais pas quaternaires (C) dans la zone 120-140 ppm (Figure 2-23). Ainsi le greffage de l'AM a eu lieu directement sur la double liaison ce qui entraîne son déplacement. La molécule de la Figure 2-24 ne peut donc pas être obtenue.

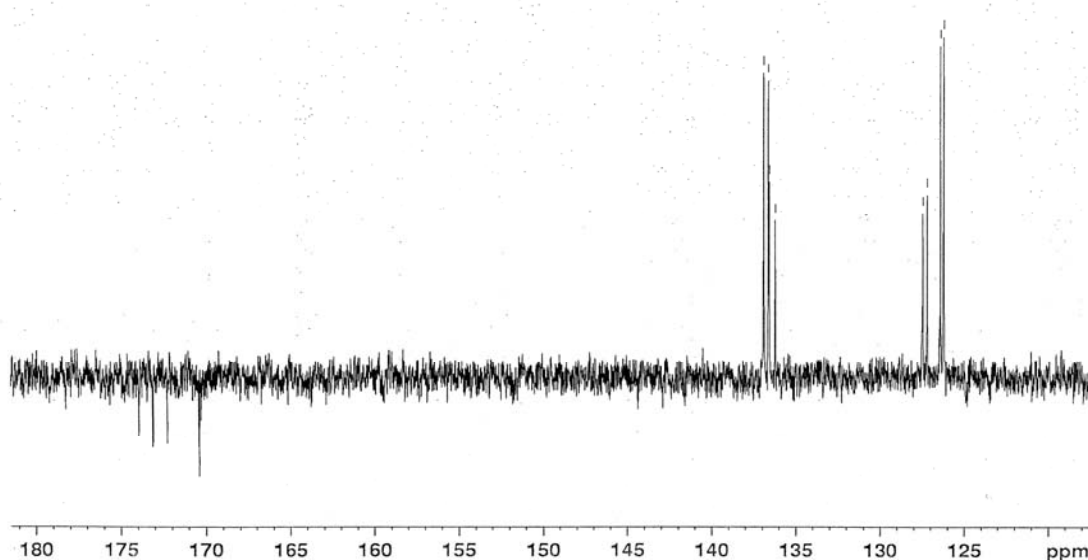


Figure 2-23: Spectre Jmod de l'ASAMe.

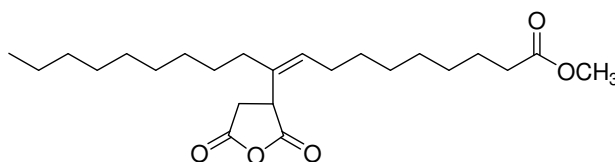


Figure 2-24 : Molécule issue du greffage de l'AM directement sur la double liaison.

Ainsi, seules les molécules suivantes sont envisageables (Figure 2-25) :

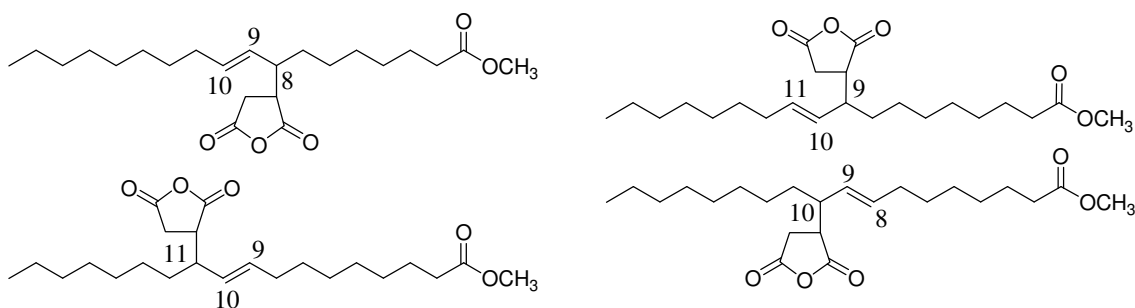


Figure 2-25 : Composés formés lors de la maléinisation de l'oléate de méthyle.

D'après l'analyse du spectre RMN ^{13}C , l'examen de la zone 120-140 ppm met en évidence 8 signaux (Figure 2-26).

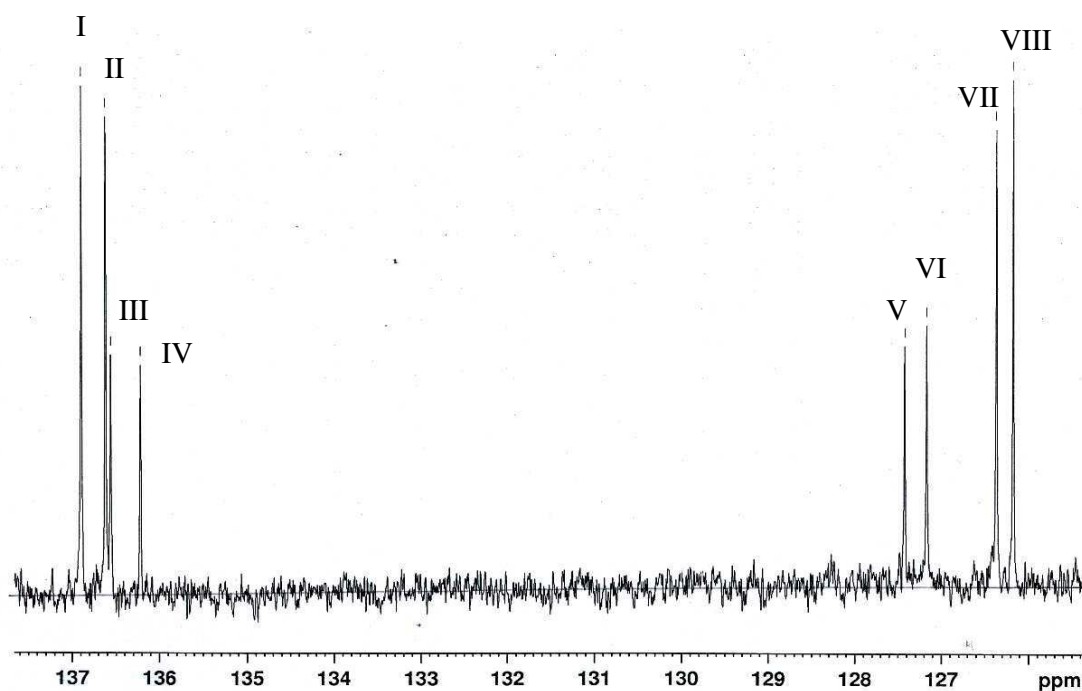


Figure 2-26: Spectre RMN ^{13}C de l'ASAMe ; agrandissement de la zone 120-140 ppm .

Ces 8 pics correspondent à la fréquence de résonance des atomes de carbone des doubles liaisons. Les 4 composés de la Figure 2-25 seraient bien formés. De plus, l'intégration des signaux montre que la concentration de deux d'entre eux est deux fois plus grande. On aurait donc voie a / voie b = 2 ou bien voie b / voie a = 2. Afin d'attribuer ces signaux, nous avons considéré les atomes de carbone correspondants au composé le plus abondant (pics I, II, VII et VIII). Deux atomes de carbone sont très déblindés (I et II) et deux peu déblindés (VII et VIII). D'après la structure chimique des composés possibles, seuls les atomes de carbone éthyléniques des produits de la voie b sont en position 8 et 11. Ce sont donc ces 2 molécules qui sont les plus abondantes. L'ène-réaction est bien prépondérante par rapport à l'addition en position allylique (voie b / voie a = 2).

C'est important de noter que cette proportion reste constante tout au long de la réaction. Ceci a été vérifié par des prélèvements effectués chaque heure et analysés en HPLC. Ces réactions se déroulent donc en parallèle.

* * *

Ainsi, à l'issue de ce travail nous avons pu confirmer l'hypothèse de HOLMBERG et JOHANSSON et l'existence de deux mécanismes d'addition : en position allylique et l'ène-réaction avec une prépondérance pour cette dernière.

2.4 Etude cinétique de la synthèse des ASAs d'EAG

Peu d'auteurs se sont intéressés à la cinétique de cette réaction de façon générale et, à notre connaissance, aucune étude de la cinétique de la maléinisation de molécules végétales n'a encore été effectuée. C'est la raison pour laquelle nous avons jugé utile de le faire.

Rappelons que la double liaison est toujours de configuration *cis* dans les molécules végétales, et se trouve au centre de la chaîne carbonée alors que ce n'est pas le cas pour les alcènes pétrochimiques (Figure 2-27 et Figure 2-28).

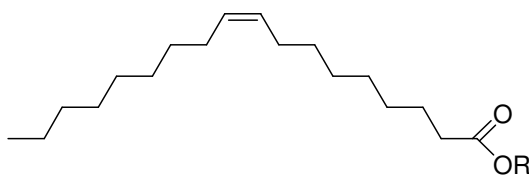


Figure 2-27 : Formule chimique d'un alcène végétal (oléate d'alkyle).



Figure 2-28 : Formules chimiques d'alcènes pétrochimiques (oléfines).

C'est l'ester méthylique de tournesol oléique qui a été choisi pour l'obtention de l'ASAME avec les conditions expérimentales suivantes :

- une température de réaction de 225°C
- un rapport molaire $n_{AM}/n_{C=C}$ de 1
- une durée de réaction de 5 heures
- une agitation par entraînement magnétique de 600 tpm
- et une atmosphère statique d'azote.

2.4.1 Détermination de l'ordre cinétique de la réaction

Le tracé cinétique de la maléinisation de l'EMTO nous permettra d'accéder aux constantes de vitesse et à l'ordre total de la réaction. Nous avons pour cela choisi de quantifier la disparition de l'oléate de méthyle (OM) du milieu réactionnel en fonction du temps. L'anhydride maléique n'a pas été dosé. La variation de volume liée aux prélèvements au cours de la réaction a été considérée comme négligeable.

D'après la littérature, l'ordre total de la réaction est égal à 2 et est de 1^{er} ordre par rapport à chaque réactif[49, 52].

Afin de déterminer l'ordre de la réaction de maléinisation de l'EMTO, nous avons utilisé la méthode intégrale graphique. Pour cela, on fixe une valeur arbitraire de l'ordre. On intègre ensuite l'équation différentielle obtenue en égalant l'expression de la mesure de la vitesse de réaction avec la loi de vitesse supposée et on cherche si l'expression obtenue après intégration est en accord ou non avec l'expérience.

En général, on se limite aux ordres de réaction 0, 1 et 2 pour lesquels les équations de vitesse et leur transformée linéaire s'écrivent de la façon suivante:

Ordre 0 :

Nous avons tracé le graphique $n = f(t)$ obtenu à partir de l'équation cinétique:

$$-dc = k \times dt \quad : \text{ relation qui s'intègre en : } c = c_0 - k \times t$$

Ordre 1 :

Nous avons tracé le graphique $\ln\left(\frac{n_0}{n}\right) = f(t)$ obtenu à partir de l'équation :

$$-\left(\frac{dc}{c}\right) = k \times dt \quad : \text{ relation qui s'intègre en : } \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k \times t$$

Ordre 2 :

Nous avons tracé le graphique $\left(\frac{1}{n}\right) = f(t)$ obtenu à partir de l'équation :

$$-\left(\frac{dc}{c^2}\right) = k \times dt \quad : \text{ relation qui s'intègre en : } \left(\frac{1}{c}\right) - \left(\frac{1}{c_0}\right) = k \times t$$

Où n_0 = le nombre d'OM initial

n = le nombre de moles d'OM présent dans le milieu réactionnel au temps t

c_0 = la concentration initiale en OM

c = la concentration en OM au temps t

t = le temps en heure

La courbe de transformée linéaire indique que la maléinisation de l'oléate de méthyle suit un modèle cinétique du 2^{ème} ordre dans la plage de température étudiée (Figure 2-29).

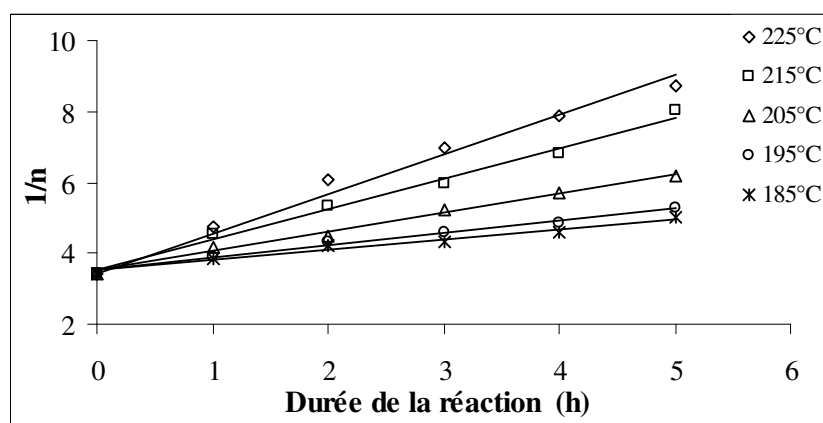


Figure 2-29: Tracé de la courbe de transformée linéaire de la vitesse en fonction du temps pour le modèle cinétique du 2^{ème} ordre à différentes températures.

Ainsi nous avons démontré que les sources végétales de configuration *cis* présente le même ordre de réaction que les molécules pétrochimiques de configuration *trans*.

La constante de vitesse de la réaction (ou *coefficient de vitesse*, selon les recommandations de la IUPAC) ne dépend ni du temps, ni des concentrations, mais uniquement de la température T . Elle passe de 0,005 L.mol⁻¹.min⁻¹ à 185°C à 0,017 L.mol⁻¹.min⁻¹ à 225°C.

2.4.2 Calcul de l'énergie d'activation

Après avoir déterminé les constantes de vitesse de la maléinisation à différentes températures nous nous sommes intéressés au calcul de la valeur de l'énergie d'activation à l'aide de la loi d'Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Où k = constante de vitesse de la réaction

A = constante d'Arrhenius

R = constante des gaz parfaits (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T = température (en Kelvin)

Comme prévu, le tracé de $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ conduit à une droite (Figure 2-30). La valeur de la pente et de son incertitude calculées par la méthode des moindres carrés est de -4037 ± 178 . Ainsi, l'énergie d'activation E_a est de $77,2 \pm 3,3 kJ.mol^{-1}$.

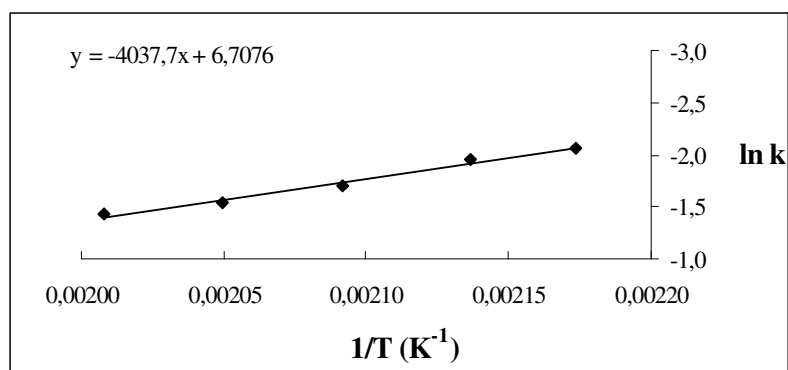


Figure 2-30 : Détermination de l'énergie d'activation (diagramme dit d'Arrhenius).

Cette valeur est à comparer avec l'énergie d'activation de la maléinisation des molécules pétrochimiques insaturées par l'anhydride maléique, valeur donnée dans la littérature: $83,7 kJ.mol^{-1}$ [10]. La différence entre ces deux valeurs est certes faible mais est statistiquement significative. Ainsi, il semble que la configuration *trans* de la double liaison des alcènes favorise une meilleure organisation des molécules d'oléfines entre elles, ce qui rend la double liaison moins accessible. A contrario, à cause de la configuration *cis*

l'arrangement des chaînes des molécules végétales est plus aléatoire et donc moins bien organisé, ce qui rend la double liaison plus accessible pour la réaction avec l'anhydride maléique.

Par contre, la nature du groupement ester n'a pratiquement pas d'influence sur le déroulement de la réaction de maléinisation. En effet, les valeurs de k_{apparent} obtenues à l'aide de l'équation suivante:

$$\text{Vitesse} = k_{\text{apparent}} [\text{oleate d'alkyle}]^{\alpha}$$

dans les mêmes conditions opératoires : $T = 225^{\circ}\text{C}$ et $n_{\text{AM}}/n_{\text{C=C}} = 1,3$ n'ont pas montré de tendance particulière (Figure 2-31).

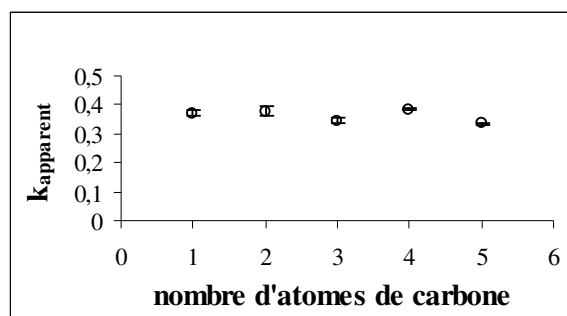


Figure 2-31: Evolution du k_{apparent} en fonction du nombre d'atomes de carbone du groupement ester.

* * *

Ainsi, il semble que la maléinisation des alcènes pétrochimiques ou bien d'origine végétale ont le même ordre de réaction. La différence de la position de la double liaison joue un rôle uniquement sur l'énergie nécessaire au déroulement de la réaction. Par contre, la présence d'un groupement ester en bout de chaîne des alcènes végétaux n'influence pas la cinétique de la réaction.

Rappelons que l'objectif de cette thèse est d'utiliser les ASAs dans le domaine des lubrifiants. Pour cela, nous avons été amenés à évaluer plusieurs de leurs caractéristiques physico-chimiques. C'est ce que nous allons traiter dans la suite de cette étude.

2.5 Evaluation du potentiel des ASAs dans le domaine des lubrifiants

Depuis les années 40, les applications pour les ASAs, n'ont pas cessé de s'accroître et de se diversifier. Ces molécules peuvent être utilisées en l'état ou après modification chimique du motif anhydride afin de leur conférer de nouvelles propriétés. La mise au point bibliographique menée sur les applications des ASAs a mis en évidence l'importance du rôle de ces molécules dans le domaine des lubrifiants.

Suivant l'application ciblée, plusieurs propriétés de base[53, 54], sont essentielles dans le processus de sélection des bases lubrifiantes ou des additifs lubrifiants. Il apparaît d'ores et déjà qu'en ne considérant que certaines d'entre elles : viscosité, indice de viscosité, point d'écoulement..., une seule molécule ne peut pas répondre à toutes les spécifications requises.

De plus, dans le cas des lubrifiants il n'y a pas de cahier des charges bien défini, les spécifications changent en fonction de l'application. Par exemple dans une huile moteur il y a 36 spécifications différentes en fonction de la motorisation (essence, diesel), du pays ...

2.5.1 Mesure de la viscosité à 20°C

La viscosité est la caractéristique essentielle d'un lubrifiant. Elle définit sa résistance à l'écoulement et détermine l'épaisseur du film d'huile en régime hydrodynamique. Les ASAs se présentent comme des fluides visqueux.

Afin de faire une étude comparative de nos différents échantillons, nous avons suivi l'évolution du gradient de vitesse de cisaillement en fonction d'une contrainte de 50 N/m². Pour tous les ASAs, il reste constant. Ils se comportent donc comme des liquides Newtoniens.

Quand un fluide est Newtonien, il existe une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement $\frac{du}{dy}$ selon l'équation :

$$\tau = \eta \frac{\delta u}{\delta y}$$

où $\frac{\delta u}{\delta y}$ = vitesse de cisaillement

η = viscosité

τ = contrainte

Sachant que la viscosité varie avec la température, il est nécessaire de spécifier la température de mesure. Les valeurs des viscosités à 20°C ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre Carrimed CSL 100 (cf Partie Expérimentale) (Figure 2-32).

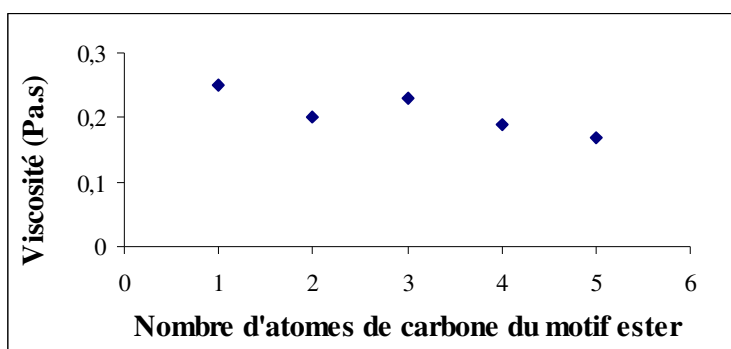


Figure 2-32 : Viscosité des ASAs à 20°C.

Nous pouvons remarquer que la viscosité diminue quand la longueur du motif ester terminal augmente. Ceci est certainement dû à l'encombrement stérique généré par l'allongement de la chaîne terminale.

2.5.2 Mesure de l'indice de viscosité

L'indice de viscosité mesure la variation de viscosité en fonction de la température. C'est une caractéristique essentielle des lubrifiants. En effet, dans de nombreuses applications, la plage de température d'utilisation doit être très large.

L'indice de viscosité (VI en anglais) a été déterminé à partir des viscosités à 40 et 100°C suivant la norme NFT 60.100 (cf Partie Expérimentale).

La variation de la viscosité avec la température peut être exprimée par la relation de Walther et Mac Coull[53] :

$$\log (v + 0,6) = b - n \log T$$

où v = viscosité cinématique

T = température

b et n = coefficients qui caractérisent un liquide donné

Sur une échelle log-log, cette variation est représentée par une droite de pente $-n$, de sorte que connaissant la viscosité à deux températures, il est possible de connaître la viscosité d'un fluide à n'importe quelle autre température.

L'indice de viscosité imaginé par Dean et Davis permet de comparer les huiles ayant la même viscosité à 100°C. Les huiles sélectionnées sont:

- une huile paraffinique qui par définition a un indice de viscosité 100 (H = viscosité à 40°C en cSt)
- une huile naphénique d'indice de viscosité 0 (L = viscosité à 40°C en cSt)

Pour déterminer l'indice de viscosité d'une huile inconnue, on compare les viscosités des trois huiles (H, L, et V) à 40°C, selon l'expression suivante :

$$VI = \frac{L-U}{L-H} * 100$$

L et H sont récupérés dans des tableaux et U est la viscosité de l'huile inconnue à 40°C (cSt).

Ce calcul est plus compliqué si l'huile inconnue a une viscosité à 40°C plus faible que celle de l'huile paraffinique, c'est-à-dire si son indice de viscosité est supérieur à 100. Dans ce cas, l'huile n'est comparée qu'à l'huile paraffinique et l'indice de viscosité est alors donné par la formule :

$$VI = \frac{10^N - 1}{0,00715} + 100 \quad \text{où} \quad N = \frac{\log H - \log U}{\log Y}$$

Le paramètre supplémentaire Y, correspond à la viscosité de l'huile inconnue à 100°C.

Le Tableau 2-6 rassemble les indices de viscosité des différents ASAs.

Ech. n°	Produit	Viscosité à 40 °C (cSt)	Viscosité à 100 °C (cSt)	VI
6	ASAMe	42,2	5,8	40
7	ASAEt	67,5	7,6	56
8	ASAPr	62,7	7,6	65
9	ASABu	82,9	9,5	81
10	ASAPe	82,8	9,1	81

Tableau 2-6 : Indice de viscosité des ASAs.

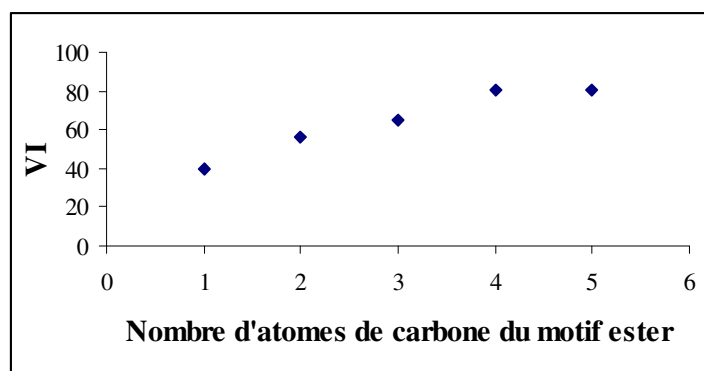


Figure 2-33 : Evolution de l'indice de viscosité (VI) avec la longueur de la chaîne alkyle de l'ester.

D'après la Figure 2-33, l'indice de viscosité augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. Plus il est élevé, moins la température a de l'influence sur la viscosité. Ainsi, avec un fort indice de viscosité, on peut avoir une viscosité importante à haute température et une huile fluide à température ambiante.

Il faut également remarquer que l'évolution de la viscosité à 40°C et à 100°C en fonction de nombre d'atomes de carbone suit une tendance opposée à celle observée à 20°C (Figure 2-31). A l'heure actuelle nous n'avons pas d'autres éléments permettant d'expliquer ce phénomène.

2.5.3 Mesure du point d'écoulement

Ce facteur qui concerne les propriétés à basses températures a été déterminé suivant la norme ASTM D-97/96A (cf Partie Expérimentale). Après un chauffage préliminaire, l'échantillon est refroidi à une vitesse donnée. La fluidité de l'huile est observée visuellement tous les 3°C. La température la plus basse pour laquelle le mouvement de l'huile peut être vu

correspond au point d'écoulement. Cette température donne la borne inférieure d'utilisation de l'huile pure - l'ajout d'un additif permettrait de l'abaisser encore.

Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 2-7 (précision $\pm 3^{\circ}\text{C}$) :

Ech. n°	Produit	T écoulement (°C)
-	ASAMe (brut)	6
6	ASAMe	-40
7	ASAEt	-40
8	ASAPr	-40
9	ASABu	-40
10	ASAPe	-40

Tableau 2-7 : Température d'écoulement des ASAs.

Il apparait que la température d'écoulement ne varie pas quelle que soit la nature de la fonction ester de l'ASA. Celle du brut réactionnel d'ASAMe est très supérieure à celle des ASAs distillés. La présence d'autres molécules dans le brut réactionnel (mélange de produits d'oligomérisation et de produits de dégradation) peut en être à l'origine. Ainsi, les impuretés sont défavorables pour l'utilisation des ASAs bruts en tant que lubrifiant à basse température.

2.5.4 Evaluation de la solubilité des ASAs dans les bases végétales et minérales

La solubilité des ASAs dans les bases lubrifiantes végétales ou minérales est une propriété primordiale de toutes les molécules qui seront utilisées en tant qu'additif. Deux bases végétales (EMTO et l'huile de tournesol) et une base minérale (SN 150 fournie par la société Condat) ont été utilisées pour les tests de solubilité des ASAs purs et des bruts réactionnels correspondants.

Il s'avère que les ASAs purs sont tous solubles en toutes proportions dans les 3 bases utilisées tandis que les bruts réactionnels présentent dans certains cas une solubilité partielle, ce qui peut être expliquée par la présence des produits secondaires (cf Partie Expérimentale).

2.5.5 Tests anti-usure et extrême pression

Le test des 4 billes permet de déterminer la protection anti-usure et les caractéristiques extrême pression (EP) d'une molécule.

Les niveaux de performances en test des 4 billes diffèrent selon que l'on teste une base lubrifiante (100%) ou un additif. Un diamètre d'usure inférieur à 0,4 et une charge supérieure à 200 kg sont recherchés.

Lors du test d'usure, 3 billes en acier de 12,6 mm de diamètre sont maintenues dans une cuvette contenant la graisse. Une 4^{ème} bille est mise en rotation sur les 3 autres (Figure 2-34). Sur cette 4^{ème} bille, on appuie une charge fixe de 40 kg. Après une heure, on mesure la surface de l'empreinte d'usure.

Pour le test d'extrême pression avec le même montage, on augmente les charges progressivement (norme ASTM D 2783) afin de déterminer la charge faisant gripper les 4 billes.

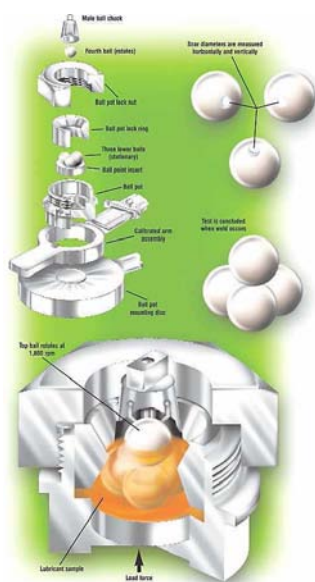


Figure 2-34: Schéma de l'agencement des billes pour les tests anti-usure et EP.

Les protocoles de mesure sont donnés en Partie Expérimentale.

Le Tableau 2-8 ressemble les propriétés anti-usure et extrême pression des différents ASAs.

Propriété	Distillés (purs)					brut
	ASAMe	ASAEt	ASAPr	ASABu	ASAPe	ASAMe
Extrême Pression 126	pas	pas	pas	pas	pas	pas
Extrême Pression 160	soudure	soudure	soudure	soudure	soudure	pas
Extrême Pression 200						soudure
Usure (mm)	0,7	0,62	0,6	0,6	0,6	1,2

Tableau 2-8 : Résultats des tests anti-usure et extrême pression des ASAs.

Nous constatons que le groupement ester en bout de chaîne n'a pas d'influence ni sur les propriétés anti-usure, ni extrême pression. Il est important de remarquer que la présence des produits secondaires là aussi est défavorable pour les tests anti-usure et extrême pression. Dans tous les cas, les valeurs recherchées ne sont pas atteintes (diamètre d'usure < 0,4 et charge de soudure > 200kg).

2.5.6 Test de dispersion

Afin de vérifier les propriétés dispersantes des ASAs nous avons réalisé le test appelé « essai de tâche ». Une solution d'ASA à 10% en poids dans une huile végétale est mélangée sous agitation à une solution concentrée en graphite et en noir de carbone. 2-3 gouttes de ce mélange sont déposées sur un papier filtre. L'aspect de la tâche est observé après 4 heures. On calcule alors le rapport : diamètre extérieur (**De**)/ diamètre coloré (**Dc**) (Figure 2-35). Pour un très bon dispersant le rapport doit être voisin de 1, c'est-à-dire la tâche coloré se superpose en quasi-totalité avec la tâche d'huile végétale.

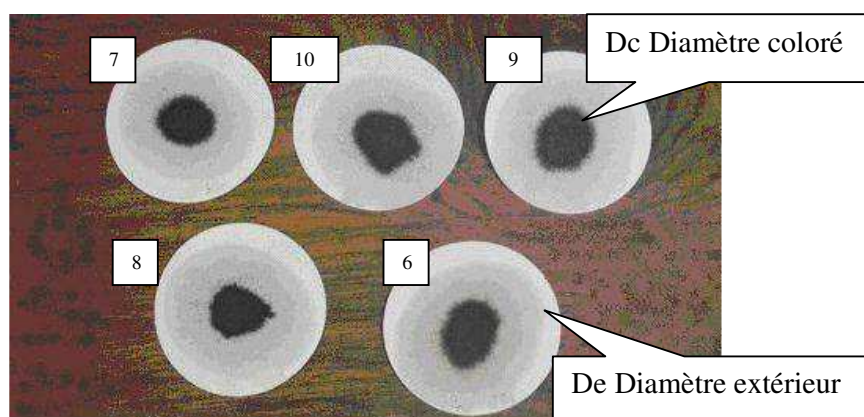


Figure 2-35 : Tests d'évaluation des propriétés dispersantes des ASAs.

Ech. n°	Produit	Dc moyen	De moyen	Dc / De
7	ASAÉt	18,5	44	0,42
10	ASAPe	21,5	47	0,46
9	ASABu	21,5	47,5	0,45
8	ASAPr	18	46	0,39
6	ASAMe	20	46,5	0,43

Tableau 2-9 : Résultats du test « essai de tâche ».

Nous constatons que les rapports (**De**)/ (**Dc**) sont comparables, sauf pour l'ASAPr qui est moins dispersant.

* * * * *

Ainsi dans ce chapitre nous avons :

- synthétisé un ASA pur d'origine végétale (ASAMe). Une optimisation des paramètres de la synthèse a été tentée. Des additifs ont été employés afin d'obtenir par synthèse directe un milieu réactionnel exempt de produits secondaires. Les additifs étudiés n'ont pas donné les résultats escomptés. Seule la phénothiazine joue un rôle d'inhibiteur des réactions secondaires mais pas de catalyseur puisque les rendements de la réaction sont comparables avec ou sans catalyseur.
- pu mettre en évidence et confirmé lors de l'étude du mécanisme réactionnel que l'ène-réaction et l'addition en position allylique sont en compétition et se font en parallèle, l'ène-réaction étant prépondérante.
- évalué certaines propriétés physico-chimiques de nos ASAs. Les résultats ne nous permettent pas de conclure s'ils peuvent être utilisés dans le domaine des lubrifiants. Des tests complémentaires seraient nécessaires.

Une autre stratégie nous a paru alors intéressante de suivre à partir des 5 ASAs purs tous synthétisés à partir de l'ester méthylique de tournesol oléique : à savoir leur dérivation. C'est ce que nous allons présenter dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques:

1. Virani M.A., Shitole A.D. Preparation of isopropyl esters from fatty acids, refined oils and minor oils. *J. Oil Technol. Assoc. India*: 35-38 (1991).
2. Poller R.C., Retout S.P. Organotin compounds as transesterification catalysts. *J. Organomet. Chem.*: 173:C7 (1979).
3. Maekipeura P., Kapanen M., Tulisalo J., Koskimies S. *Additives usables in preparation of alkenyl succinic anhydride*. WO 97/730039 (1997).
4. Ross J.R., Gebhart A.I. *Process for producing condensation products*. US 2,496,358 (1950).
5. Harrison J.J., Ruhe W.R. *Two-step thermal process for the preparation of alkenyl succinic anhydride*. WO 94/02572 (1994).
6. Harrison J.J., Ruhe W.R. *Two-step radical catalyzed process for the preparation of alkenyl succinic anhydride*. US 5,286,799 (1994).
7. Harrison J.J., Ruhe W.R. *One-step process for the preparation of alkenyl succinic anhydride*. US 5,319,030 (1994).
8. Harrison J.J., Ruhe W.R. *One-step process for the preparation of alkenyl succinic anhydride*. WO 94/02523 (1994).
9. Quesada J., Morard M., Vaca-Garcia C., Borredon E. Preparation of alkenyl succinic anhydrides from vegetable FAME. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **80**(3): 281-286 (2003).
10. Maekipeura P., Kapanen M., Tulisalo J., Koskimies S. *Additives usables in preparation of alkenyl succinic anhydride*. WO 97/23474 (1997).
11. Candy L., Vaca-Garcia C., Borredon E. Synthesis of alkenyl succinic anhydrides from methyl esters of high oleic sunflower oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **107**(1): 3-11 (2005).
12. Morard M. Etude d'un procédé d'amélioration de la durabilité de bois d'oeuvre à l'aide d'un anhydride alkényle succinique (ASA) d'origine végétale. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2001).
13. Candy L. Etude des conditions de synthèse et des propriétés d'ASA (anhydrides alkényles succiniques) d'esters d'huiles végétales - Application à l'industrie papetière. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2003).
14. Fried H.E. *Reaction of olefins with maleic anhydride*. US 4,761,488 (1988).

15. Eslami E. Contribution à l'étude des produits d'addition de l'anhydride maléique avec l'acide oléique et de certains de leurs dérivés. *Journal recherches CNRS Laboratoire de Bellevue Paris* **61**: 333-355 (1962).
16. Nahm S.H., Cheng H.N. Transition-state and stereochemistry of the ene reaction between olefins and maleic anhydride. *J. Org. Chem.* **51**: 5093-5100 (1986).
17. Metzger J.O., Biermann U. Produkte der thermischen en-reaktion von ungesattigten fettstoffen und maleinsauranhydrid. *Fat Sci. Technol.* **96**: 321-323 (1994).
18. Soula G. *Process for the preparation of alkenyl-succinic anhydride*. GB 1,480,453 (1977).
19. Cohen J.M. *Two-step method for the alkenylation of maleic anhydride and related compounds*. US 4,110,349 (1978).
20. Cane C., Yeomans B. *Polyalkenyl bis(succinic acids or anhydrides)*. GB 2,081,274 (1982).
21. Schaffhausen J.G. *Use of a catalyst to inhibit formation of tar during the "ene" reaction of an ethylenically unsaturated alpha, beta dicarboxylic acid compound and an ethylenically unsaturated hydrocarbon*. US 4,396,774 (1983).
22. Snider B.B. Lewis-acid-catalyzed ene reactions. *Acc. Chem. Res.* **13**: 426-432 (1980).
23. Bronstert K., Vogel H.H., Rath H.P. *Reaction of olefins with maleic anhydride*. US 4,599,433 (1986).
24. Shin K.H., Hale P.S. *Alkenyl succinic anhydrides process*. US 5,021,169 (1991).
25. Fakoukakis E.P., Bellmann G., Mustatea S.V. *Process for the production of alkenyl-succinic anhydrides*. EP 0359316 (1989).
26. Irwin P.G., Selwitz V., Selwitz C.M. *Process for reacting an olefin with maleic anhydride to obtain an alkenyl succinic anhydride*. US 3,412,111 (1968).
27. Key M.D., Lee R. *Production of alkenyl succinic anhydrides*. GB 1,337,724 (1973).
28. Cengel J.A., Puskas I. *Proces of making alkenyl succinic anhydride*. US 3,927,041 (1974).
29. Powell J.C. *Production of alkenyl substituted aliphatic dicarboxylic anhydrides*. US 4,414,397 (1983).
30. Puskas I., Cengel J.A. *Polybutene composition containing halo-carbonyl additives*. US 3,953,475 (1976).

31. Puskas I., Cengel J.A. *Polybutene composition containing halogen-containing additives and use thereof*. US 3,954,812 (1976).
32. Hale P.S., Shin K.H. *Alkenyl succinic anhydrides process*. US 4,958,034 (1990).
33. Zawesky E.F., Filbey A.H. *Hindered phenol stabilized maleic anhydride and its use in making alkenyl succinic anhydrides*. US 3,476,774 (1969).
34. Puskas I., Cengel J.A. *Tar reduction by inorganic halide for reaction of unsaturated anhydride and polybutene*. US 3,935,249 (1976).
35. Powell J.C. *Stabilized acid anhydrides*. US 4,257,958 (1981).
36. Wollenberg R.H. *Process for the preparation of alkenyl succinic anhydrides*. US 4,388,471 (1983).
37. Biermann U., Metzger J.O. Lewis acid induced additions to unsaturated fatty compounds. *Fat Sci. Technol.* **95**: 326-328 (1993).
38. Metzger J.O., Leisinger K.F. Die en-reaktion und ihre anwendung auf ungesattigte fettstoffe *Fat Sci. Technol.* **90**: 1-5 (1988).
39. Behr A., Handwerk H.P. Übergangsmetallkatalysierte addition von maleinsäureanhydrid an fettstoffe. *Fat Sci. Technol.* **94**: 204-208 (1992).
40. Behr A., Handwerk H.P. *Process for producing branched fats*. US 5,342,965 (1994).
41. Fischer E.R., Alford J.A., Boyd P.G. *Acid-anhydride esters as oil field corrosion inhibitors*. US 5,292,480 (1994).
42. Bevan E.A. Maleic acid resins. In *Varnish Making. Papers of the second conference of the oil and colour chemists association*, 34-60 (1939).
43. Clocker E.T. *Condensation product and method-a*. US 2,188,882 (1940).
44. Clocker E.T. *Condensation product and method-b*. US 2,188,883 (1940).
45. Bickford W.G., Krauczunas P., Wheeler D.H. The reaction of nonconjugated unsaturated fatty acid esters with maleic anhydride. *Oil & Soap* **19**: 23-27 (1942).
46. Teeter H.M., Geerts M.J., Cowan J.C. Polymerization of drying oils. III. some observation on reaction of maleic anhydride with methyl oleate and methyl linoleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **25**: 158-162 (1948).

47. Plimmer H. The reaction of maleic anhydride with nonconjugated unsaturated fatty materials. *J. Oil Colour Chem. Assoc.* **32**: 99-112 (1949).
48. Holmberg K., Johansson J.A. Addition of maleic anhydride to esters of mono-unsaturated fatty acids. *Acta Chem Scand* **B 36**: 481-485 (1982).
49. Metzger J.O., Leisinger K.F. Die en-reaktion und ihre anwendung auf ungesattigte fettstoffe *Fat Sci. Technol.* **90**: 1-5 (1988).
50. Metzger J.O., Biermann U. Produkte der thermischen en-reaktion von ungesattigten fettstoffen und maleinsaureanhydrid. *Fat Sci. Technol.* **96**: 321-323 (1994).
51. Behr A., Handwerk H.P. Transition metal catalyzed addition of maleic anhydride with fatty derivatives. *Fat Sci. Technol.* **94**: 204-208 (1992).
52. Benn F.R., Dwyer J., Chappell L. The ene reaction of maleic anhydride with alkenes. *J.Chem. Soc*: 533-535 (1977).
53. Karleskind A. *Manuel des corps gras*. Ed Tec. & Doc. Lavoisier, Paris, Vol. 2, (1992).
54. Reid H.F. Fatty acids in synthetic lubricants. In *Fatty acids in industry, processes, properties, derivarives, applications*, Ed. R. W. Johnson & E. Fritz. Marcel Dekker, Inc.; (1989).

Chapitre 3

Dérivation des Anhydrides Alkényles Succiniques

Chapitre 3 : Dérivation des Anhydrides Alkényles Succiniques

3.1	N-dérivation des ASAs	96
3.1.1	Les principaux N-dérivés d'ASAs dans le domaine des lubrifiants	96
3.1.2	Synthèse d'alkénylsuccinimides	101
3.1.3	Etude préliminaire : N-dérivation de l'ASAMe par la n-butylamine	104
3.1.4	Généralisation de la N-dérivation de l'ASAMe à d'autres amines.....	110
3.2	P-dérivation des ASAs	114
3.2.1	P-dérivation des ASAs à l'aide de la tris-hydroxyméthyle phosphine.....	116
3.2.2	P-dérivation des ASAs par des hydrogènes phosphates.....	119
3.3	NP-dérivation des ASAs	120
3.3.1	Réaction des ASAs avec l'éthanolamine.....	122
3.3.2	Réaction d'acylation des ASAs-NOH avec un chlorure d'acyle	124
3.3.3	Réaction d'obtention des ASAs-NP.....	126
3.4	Evaluation du potentiel des dérivés d'ASAs dans le domaine des lubrifiants ..	131
3.4.1	Evaluation de la solubilité dans les bases végétales et minérales.....	131
3.4.2	Tests de dispersion	131
3.4.3	Tests anti-usure et extrême pression	132
3.4.4	Combustion et pouvoir calorifique.....	133
3.4.5	Pouvoir antioxydant	134
3.4.6	Tests éco-toxicologiques	135
3.4.6.1	Test de toxicité sur algues.....	135
3.4.6.2	Test de toxicité aiguë sur daphnies.....	137
3.4.6.3	Poissons, essai de toxicité aiguë.....	138
3.4.7	Test de biodégradabilité	139

3 Dérivation des Anhydrides Alkényles Succiniques

Dans le chapitre précédent, la synthèse et la purification d'anhydrides alkényles succiniques (ASAs) nous a permis d'obtenir à partir de l'ester méthylique de tournesol oléique 5 produits purs purifiés par distillation: ASAMe, ASAEt, ASAPr, ASABu et ASAPe.

Parmi les différentes possibilités de mono-dérivation des ASAs, en accord avec le cahier de charges défini avec le partenaire industriel, nous avons retenu celles qui conduisent à des molécules azotées (N-dérivation) pour les propriétés dispersantes et celles qui conduisent à des molécules phosphorées (P-dérivation) pour les propriétés anti-usure et extrême pression. Les résultats sont présentés dans la première partie de ce chapitre.

Mais, l'emploi d'additifs multifonctionnels permettrait d'éviter les problèmes de compatibilité des additifs et de simplifier la formulation des compositions lubrifiantes. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes aussi intéressés dans une deuxième partie de ce chapitre à la double-dérivation des ASAs (NP-dérivation).

Enfin, l'évaluation du potentiel de ces molécules dans le domaine de lubrifiants sera réalisée afin de s'assurer de leurs performances.

L'objectif de ce chapitre n'a pas consisté à étudier l'influence du groupement ester des différents ASAs mais à explorer la réactivité chimique du motif anhydride. C'est la raison pour laquelle pour l'ensemble des expérimentations suivantes le produit utilisé a été l'ASAMe pur (distillé) issu de l'expérience n° 6. Si la dérivation en question s'avère avantageuse, nous l'appliquerons ensuite à l'ASABu et évaluerons les propriétés dans le domaine des lubrifiants.

3.1 N-dérivation des ASAs

3.1.1 Les principaux N-dérivés d'ASAs dans le domaine des lubrifiants

Comme mentionné au chapitre 1, les additifs dispersants pour les lubrifiants renferment très souvent un motif azoté. Les possibilités de dérivation sont nombreuses mais nous allons faire réagir dans notre cas la fonction anhydride avec des amines.

Les **amines linéaires** intéressantes dans la fonctionnalisation des ASAs d'origine minérale [1-10] sont de deux types: les polyméthylènes diamines et les polyéthylènes polyamines (Figure 3-1). Les produits obtenus sont des succinimides (Figure 3-2), molécules conférant au mélange lubrifiant des propriétés détergentes et dispersantes.

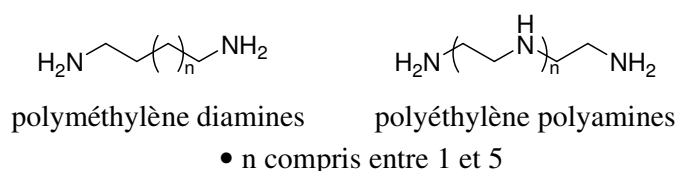


Figure 3-1 : Formules générales des amines utilisées pour la dérivation d'ASAs minéraux.

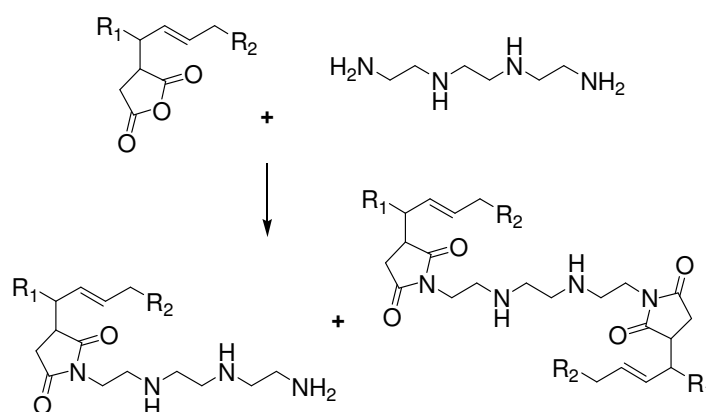


Figure 3-2 : Obtention de succinimides à partir d'un ASA et de triéthylène tétramine.

Par contre, peu de réactions ont été décrites dans la littérature mettant en jeu des **amines cycliques**[5, 11]. Elles ne conduisent pas à des succinimides comme dans le cas des amines linéaires mais à des structures bifonctionnelles : acide-amides (Figure 3-3). C'est le cas par

exemple de la pipéridine, de la morpholine ou bien des dipipéridines. Le groupement azoté est alors très encombré et son affinité vis-à-vis de la matière en suspension pourrait en être affectée.

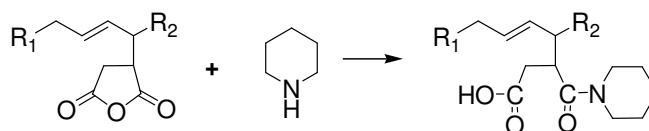


Figure 3-3 : Réaction d'un ASA avec la pipéridine.

Il est important de signaler que l'amidation des ASAs d'origine minérale présentés ci-dessus conduit à des additifs lubrifiants tandis que l'amidation par un composé polyaminé d'ASAs obtenus à partir des huiles végétales (l'huile de colza, l'huile de soja, huile de lin, l'huile de tournesol) conduit à des additifs pour carburants[12].

Si on considère les travaux de FILIPPINI et coll.[13] il faut noter aussi que des **hydroxylamines** ou des **éthers N-hydroxylamines** (Figure 3-4) peuvent être utilisées. Les composés obtenus (Figure 3-5) sont alors utilisés dans des formulations émulsifiantes.

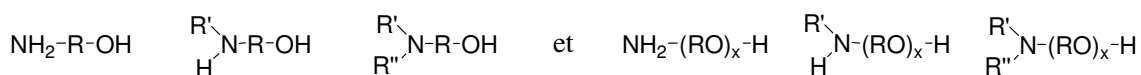


Figure 3-4 : Formules générales d'hydroxylamines et d'éthers N-hydroxylamines.

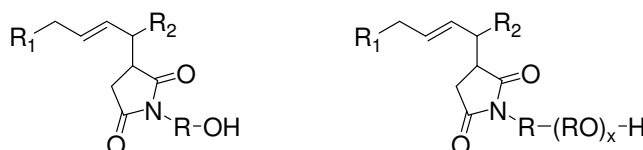


Figure 3-5 : Structures d'ASAs dérivés par une hydroxylamine ou par un éther N-hydroxylamine.

ROWLAND[14] a mis en évidence que les imido-esters obtenus par la réaction d'ASAs d'origine végétale avec des **azolines** (oxazolines ou thiazolines) pouvaient servir comme additifs pour les lubrifiants sans préciser leur propriété (Figure 3-6). Toutefois, l'encombrement stérique de l'atome d'azote, comme dans le cas des amines cycliques, pourrait empêcher à ces molécules de jouer un rôle dispersant.

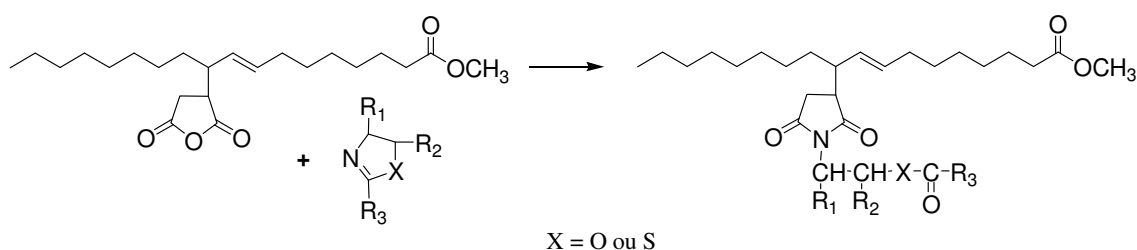


Figure 3-6: Réaction de l'ASAMe avec un azoline[14].

Les molécules azotées décrites dans le brevet de NALESNIK[15] sont des **hydrazines** et mènent principalement à des alkylsuccinhydrazides selon la réaction décrite dans la Figure 3-7, voie a. Ces composés peuvent être utilisés en tant qu'additifs anti-usure, extrême pression et anticorrosion pour les huiles de graissage. Une quantité minoritaire d'un produit secondaire peut également se former, il s'agit d'un succinimide d'hydrazine (Figure 3-7, voie b). La présence de ce composé peut conférer des propriétés anti-usure au mélange pour les fluides lubrifiants.

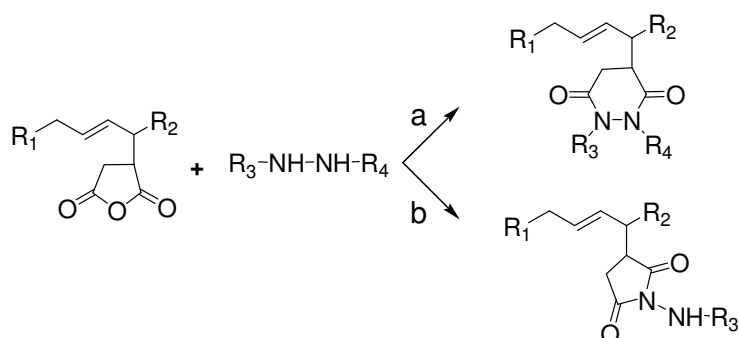


Figure 3-7 : Obtention d'un alkylsuccinhydrazide et d'un succinimide d'hydrazine[15].

La présence de deux atomes d'azote joue un rôle favorable pour les propriétés anti-usure mais défavorable pour un effet dispersant.

Parmi tous les produits azotés présentés ci-dessus notre choix s'est porté sur les amines linéaires. Elles vont conduire après la réaction avec les ASAs à:

- des **mono-alkénylsuccinimides** (Figure 3-8) très dispersants à froid mais de stabilité thermique limitée (formation de vernis) et susceptibles d'attaquer certains matériaux comme les élastomères de joints.

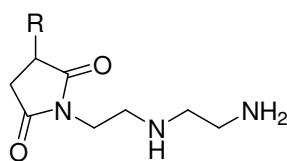


Figure 3-8 : Formule générale d'un mono-alkénylsuccinimide.

- des **bis-alkénylsuccinimides** (Figure 3-9) plus stables thermiquement mais un peu moins dispersants que les mono-alkénylsuccinimides. Ils sont obtenus en transformant les deux fonctions amines primaires de la polyamine en fonctions imides.

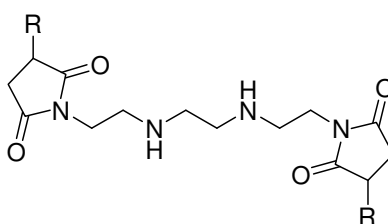


Figure 3-9 : Formule générale d'un bis-alkénylsuccinimide.

Les amines utilisées pour synthétiser ces produits sont plus particulièrement des polyméthylènes diamines telles que la hexaméthylène diamine ou des polyéthylènes polyamines telles que la triéthylène tétramine et la tétraéthylène pentamine (Figure 3-1).

Les qualités dispersives des succinimides peuvent être améliorées par des réactions complémentaires sur les fonctions amines, avec :

- des acides aromatiques bis(-polyéther ester)[16] conduisant aux composés décrits dans la Figure 3-10:

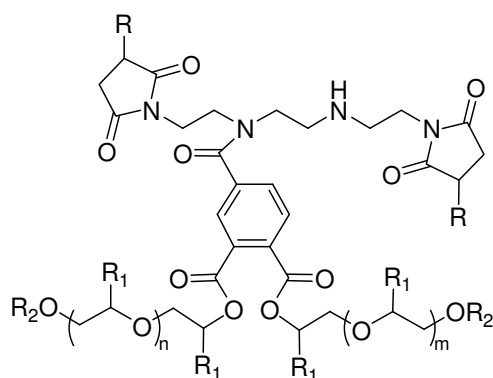


Figure 3-10 : Produit issu de la réaction entre un bis-alkénylsuccinimide et un acide aromatique bis(-polyéther ester)[16].

- un alkylphénol soufré[17] (Figure 3-11). La structure du produit obtenu n'est pas donnée, mais d'après ce brevet cette dérivation apporte, une stabilité à de hautes températures et à l'oxydation.

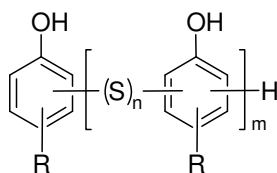


Figure 3-11 : Formule générale des alkylphénols soufrés[17].

- des triazoles, tels que des benzotriazoles ou tolyltriazoles[18] pour donner des composés comme celui de la Figure 3-12:

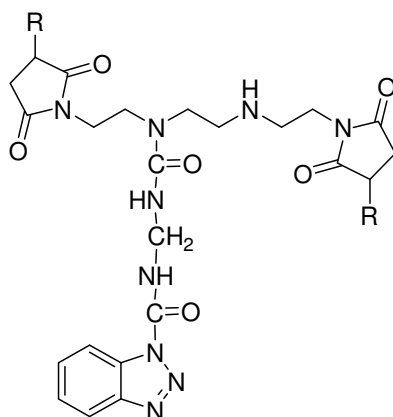


Figure 3-12 : Produit issu de la réaction entre un bis-alkénylsuccinimide et un triazole[18].

De plus, des succinimides complexes (Figure 3-13) de masses molaires plus élevées que celles des bis-alkénylsuccinimides et obtenus à partir de polyisobutènes très réactifs, améliorent les performances à basse température, la dispersion et le comportement des huiles pour moteurs[1].

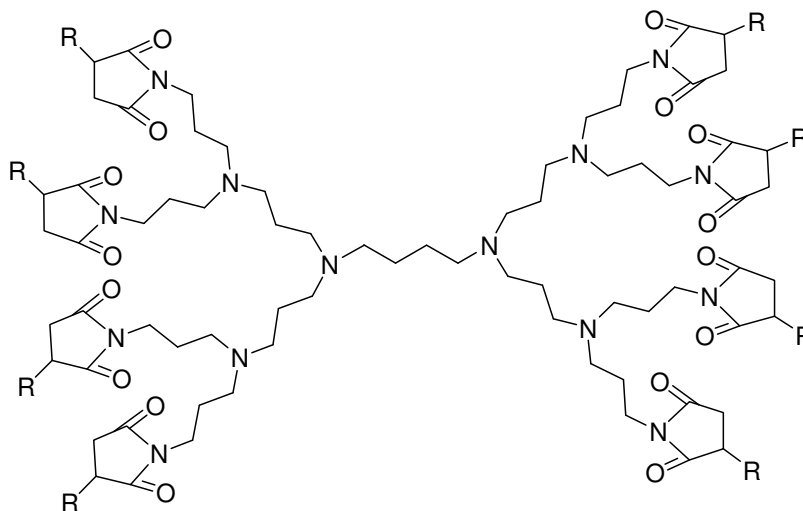


Figure 3-13 : Exemple de succinimide complexe.

Parmi toutes ces possibilités, nous avons choisi d'utiliser avec l'ASAME, celle qui met en jeu les amines linéaires et qui conduit à des alkénylsuccinimides. Elle conduit, de plus, à la formation de nouvelles molécules, qui à notre connaissance, n'ont pas encore été décrites dans la littérature.

3.1.2 Synthèse d'alkénylsuccinimides

D'après la littérature, la réaction entre l'ASA et l'amine s'effectue en quantités stœchiométriques, à des températures modérées, de l'ordre de 100°C à 200°C selon l'amine mise en œuvre, et sous atmosphère inerte d'azote pendant des durées comprises entre 3 et 6 heures. Certaines méthodes utilisent un solvant aromatique (benzène ou toluène)[2], un catalyseur acide (acide para-toluène sulfonique)[1] ou un agent antimousse (huile silicone)[6].

L'eau formée pendant la réaction peut être facilement entraînée et recondensée dans un dispositif Dean-Stark si la réaction est conduite à une température supérieure au point

d'ébullition de l'eau[4] ou sous pression réduite[2] à condition que les amines soient beaucoup moins volatiles que l'eau.

Ainsi, les méthodes de synthèse des alkénylsuccinimides mettent en jeu très souvent des conditions opératoires assez douces. Il nous a donc semblé intéressant de les tester pour nos synthèses.

Avant d'exposer les résultats de ces expériences, il convient de préciser que dans le cas d'un ASA d'origine minérale qui possède un seul groupement réactif, la réaction ne conduit qu'à deux composés: un mono et un bis alkénylsuccinimide (Figure 3-14).

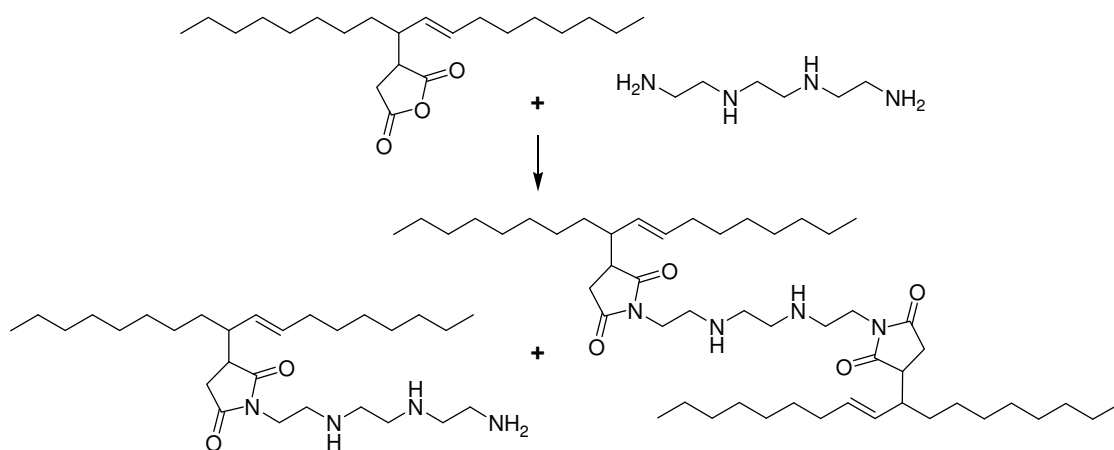


Figure 3-14: Réaction de synthèse d'alkénylsuccinimides à partir d'un ASA d'origine minérale.

Par contre, si la synthèse se fait à partir d'un ASA d'ester d'acide gras, ce dernier qui possède deux groupements réactifs (motif anhydride et groupement ester), le milieu réactionnel à l'issue de la réaction sera, de ce fait, beaucoup plus complexe (Figure 3-15).

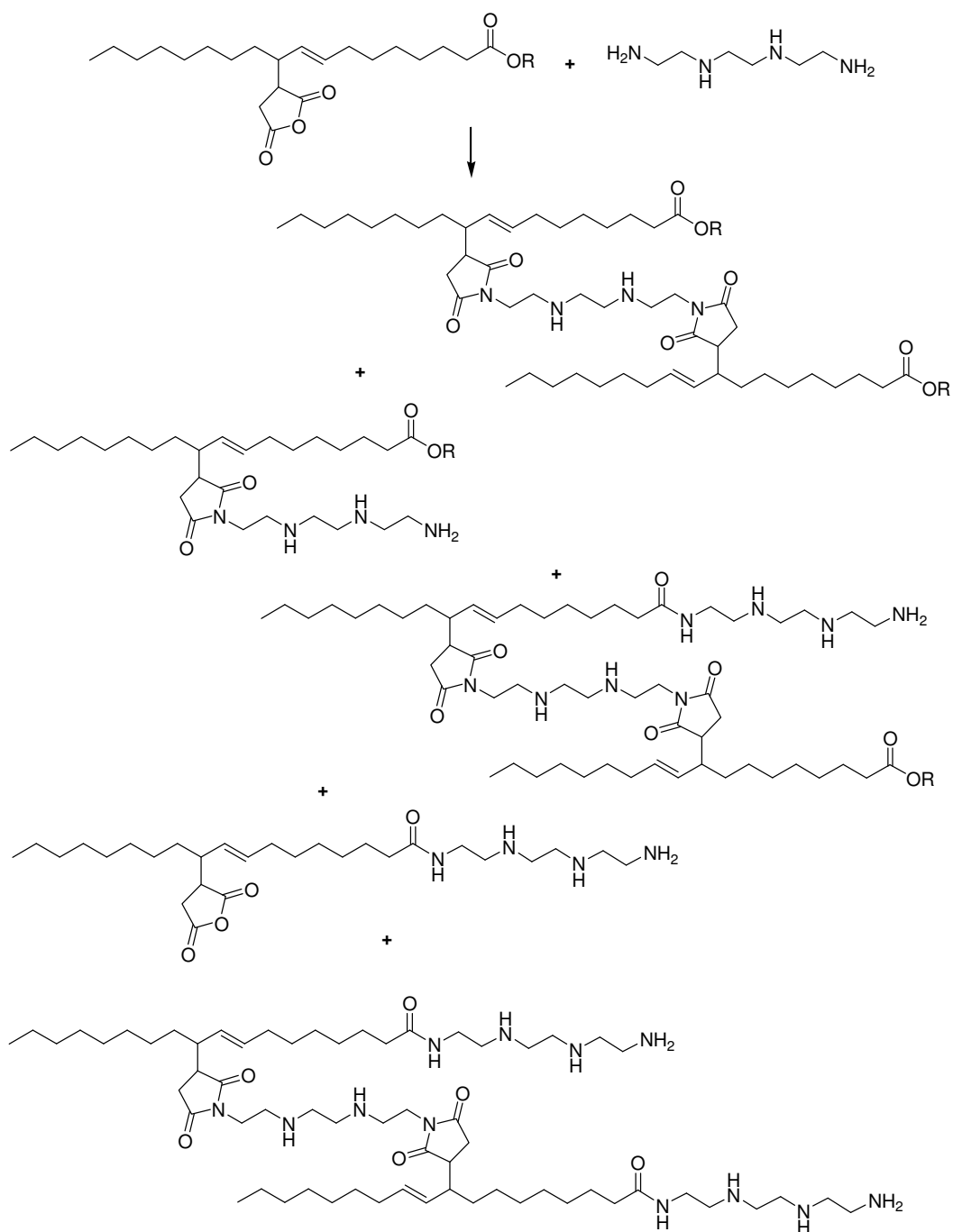


Figure 3-15 : Réaction de synthèse d'alkénylsuccinimides à partir d'un ASA d'origine végétale.

A ce stade de l'étude, afin de mieux comprendre le déroulement de la réaction d'un ASA végétal avec une amine, rappelons les deux mécanismes mis en jeu dans ces réactions (Figure 3-17 et Figure 3-16).

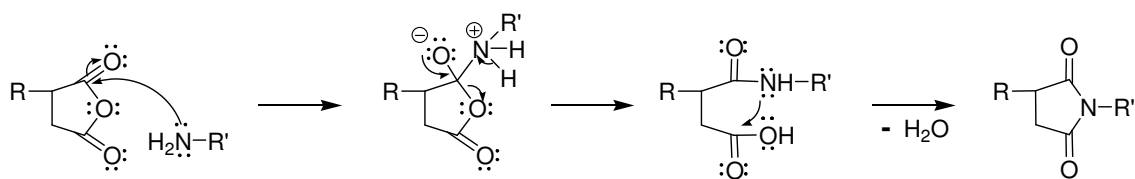


Figure 3-16 : Mécanisme réactionnel d'obtention d'un imide cyclique.

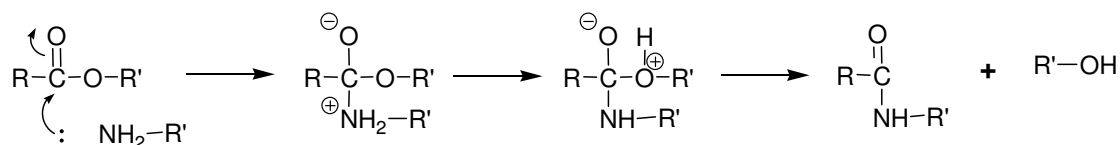


Figure 3-17 : Mécanisme réactionnel d'obtention d'un amide.

Vu le nombre important de composés qui peuvent se former avec une diamine dans le cas d'un ASA d'origine végétale, notre étude a été réalisée en deux étapes. Tout d'abord nous avons réalisé des synthèses avec une monoamine : la n-butylamine, dans le but de comprendre le fonctionnement de la réaction avant d'aborder dans un deuxième temps l'étude de la réaction avec une diamine.

3.1.3 Etude préliminaire : N-dérivation de l'ASAMe par la n-butylamine

L'ASAMe présentant une structure bifonctionnelle caractérisée par une fonction anhydride cyclique et une fonction ester, trois produits de réaction seront possibles lors de la synthèse (Figure 3-18).

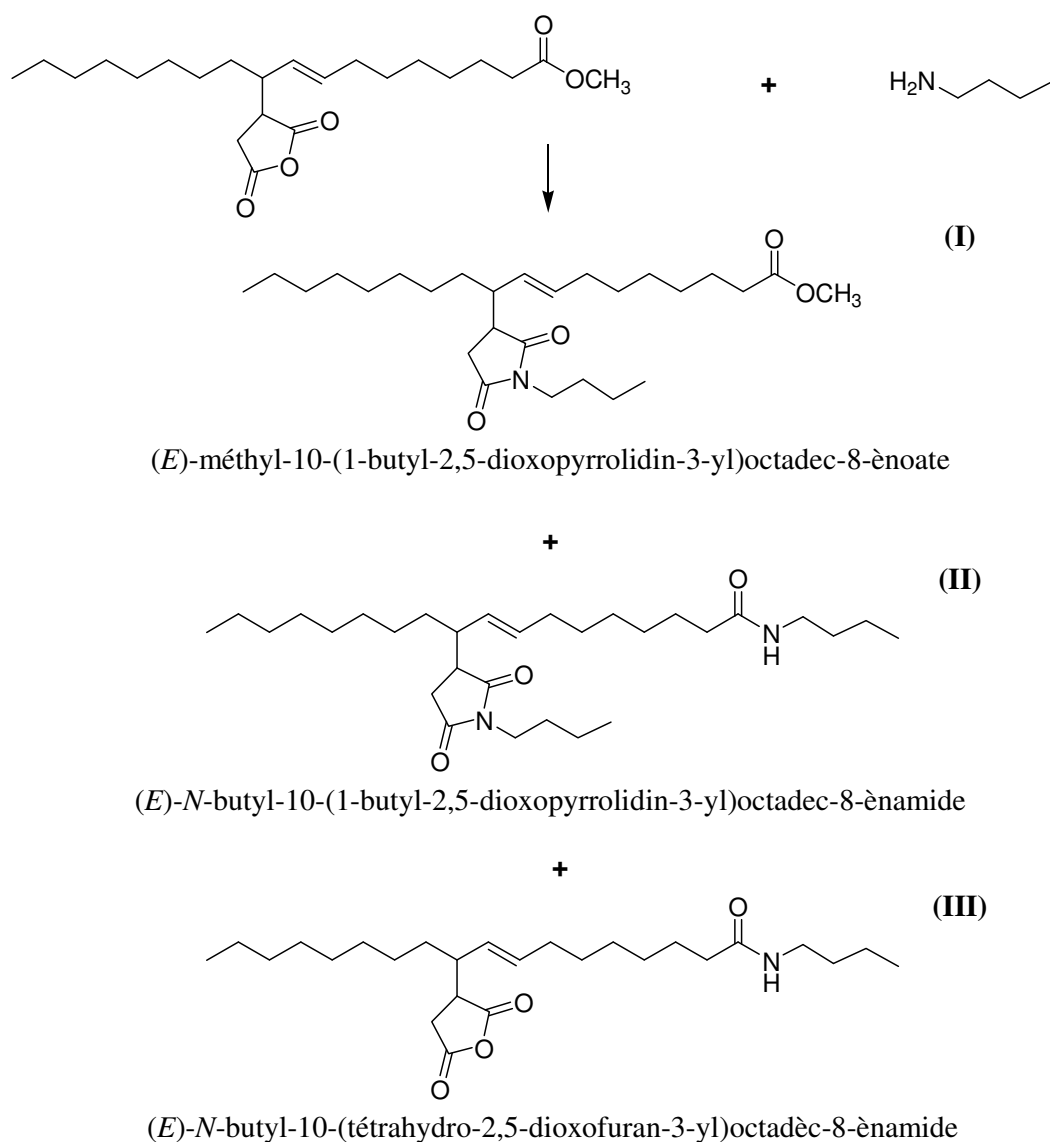


Figure 3-18 : Réaction de l'ASAMe avec la *n*-butylamine.

En s'inspirant des données de la littérature les conditions expérimentales retenues pour les premiers essais (essai n°47 et n°48) sont les suivantes:

- une température de réaction de 100°C
- un rapport molaire $n_{\text{NH}_2}/n_{\text{ASA}}$ égal à 1 (essai n°47) ou égal à 2 (essai n°48)*
- une durée de réaction de 6 h
- une agitation magnétique à 600 tpm.

* Le rapport molaire correspond au ratio entre le nombre d'équivalents de groupements NH_2 provenant de l'amine et le nombre de moles d'ASA.

Ces essais ont été réalisés dans un réacteur classique surmonté d'un réfrigérant et d'un dispositif Dean-Stark mais sans courant d'azote étant donné la forte volatilité de l'amine (cf. Partie Expérimentale). Le milieu réactionnel est resté homogène tout au long de la synthèse et à l'issue de la réaction. Des liquides visqueux ayant une odeur caractéristique et une couleur foncée ont été obtenus. L'élimination de l'eau formée pendant la réaction et de l'amine qui éventuellement n'a pas réagi, a été réalisée à l'aide d'un évaporateur rotatif en fin de réaction.

Les milieux réactionnels (essais n°47 et n°48) ont été analysés par HPLC, ce qui nous a permis de constater la consommation totale de l'ASAMe (disparition du pic à 2,1 min) et l'obtention d'un seul produit de réaction pour l'essai n°47 et d'un mélange de deux composés, dont un majoritaire, pour l'essai n°48.

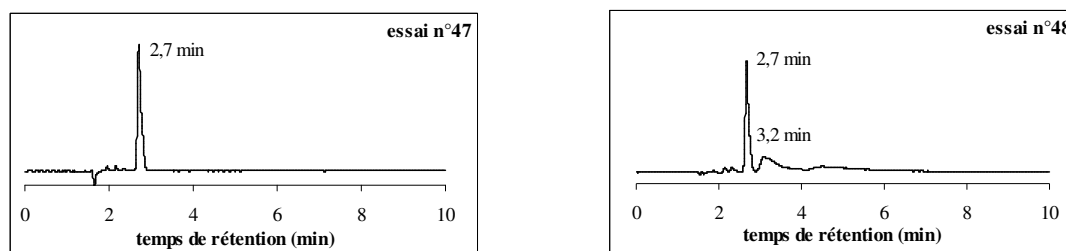


Figure 3-19 : Chromatogrammes HPLC obtenus pour les essais n°47 et n°48.

Grâce à l'analyse FTIR nous avons successivement analysé les spectres infrarouges des deux bruts réactionnels (Figure 3-20). Nous avons remarqué, dans les deux cas, la disparition des bandes caractéristiques du cycle anhydride (1785 et 1863 cm^{-1}). Ceci nous permet de penser que la structure correspondante à la molécule III (Figure 3-18) ne s'est pas formée.

Pour le brut réactionnel de l'essai n°47 (rapport molaire unitaire), le spectre présente des bandes caractéristiques du groupement ester et de fonctions imides cycliques (1702 et 1760 cm^{-1}), qui pourraient être attribuées à la structure de la molécule I.

Par contre, l'apparition des bandes caractéristiques d'imides cycliques, d'amides primaires (1550 et 1648 cm^{-1}), d'ester (1738 cm^{-1}) pour le brut réactionnel de l'essai n°48 laisse penser qu'il s'agit d'un mélange de composés I et II.

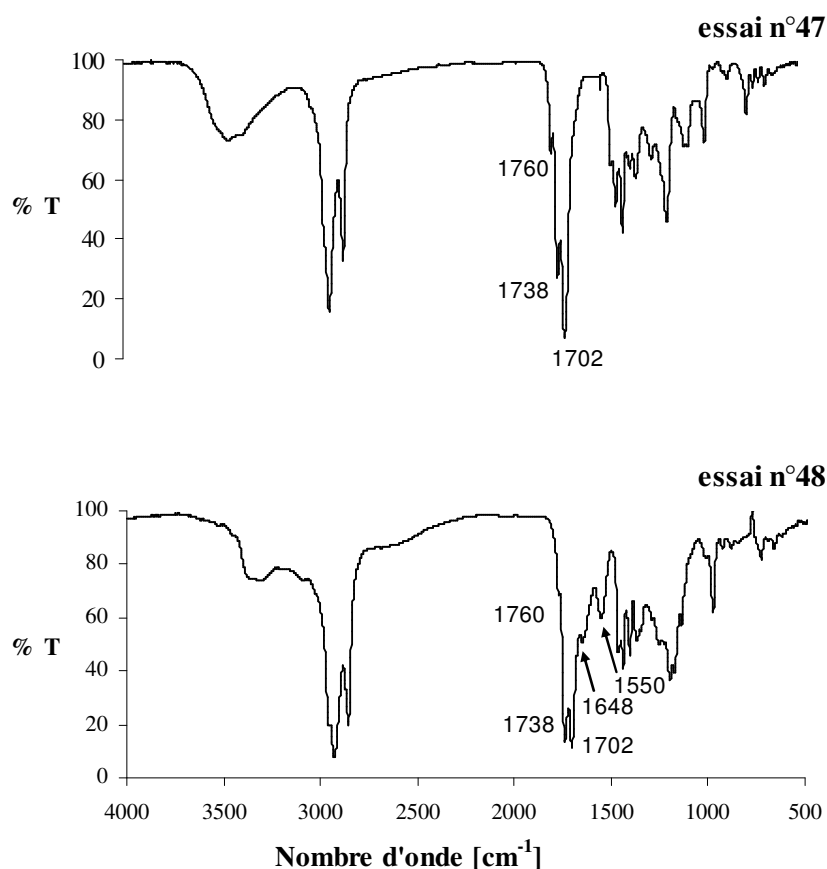


Figure 3-20 : Spectres FTIR obtenus pour les essais n°47 et n°48.

Nous avons vérifié si l'élongation C=O (1702 cm^{-1}) provenait d'un imide cyclique ou d'un acide carboxylique pouvant être formé par hydrolyse de cycle (Figure 3-21). L'absence du proton acide en résonance magnétique nucléaire du ^1H nous a confirmé qu'il ne s'agit pas de fonction acide.

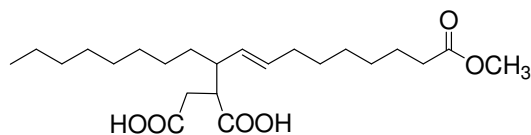


Figure 3-21 : La structure de l'ASAcide.

Pour séparer les produits I et II, deux techniques chromatographiques ont été employées: la chromatographie sur couche mince (CCM) et la chromatographie préparative sur colonne de silice. Le choix de l'éluant a été défini en fonction de la solubilité et de la bonne

séparation des composés du brut réactionnel ; le mélange composé de 85% de cyclohexane et de 15% d'acétate d'éthyle a répondu à ces critères.

La chromatographie sur couche mince de silice a révélé 2 substances. Après la séparation sur colonne chromatographique préparative, les différentes fractions obtenues ont été concentrées puis analysées en HPLC. Nous avons identifié les produits grâce à leurs temps de rétention (Figure 3-19).

Afin d'obtenir des informations structurales plus approfondies, des analyses par spectrométrie de masse ont été effectuées. Ainsi, nous avons pu identifier la structure du composé I dans le brut réactionnel de l'essai n°47 et les structures des composés I et II dans le brut réactionnel de l'essai n°48. Ainsi, même en excès de n-butylamine (essai n°48) la molécule I est favorisée. A titre d'exemple, le spectre de masse du composé I est présenté dans la Figure 3-22.

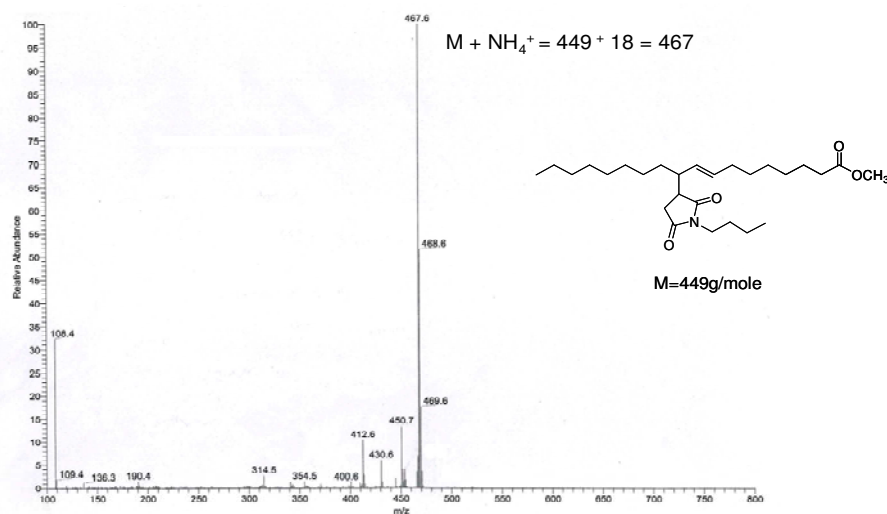


Figure 3-22 : Spectre de masse du composé I (essai n°47).

Une confirmation de ces structures a été ensuite apportée par la résonance magnétique nucléaire (RMN) du 1H (cf Partie Expérimentale).

La faible quantité de composé II obtenue en fin de réaction peut être expliquée par le fait qu'une partie de la n-butylamine n'a pas réagi. Ceci pourrait être attribué à une moindre réactivité du groupement ester de l'ASAME en présence d'un groupement anhydride.

Afin de mettre en évidence la différence de réactivité entre nos des deux groupements fonctionnels, des synthèses à partir d'un ASA d'origine minérale (qui ne contient pas de groupement ester) et d'oléate de méthyle (qui ne contient pas de groupement anhydride) ont été effectuées. Nous avons pu observer que, dans les mêmes conditions opératoires, l'ASA d'origine minérale est consommé en totalité alors que seulement 9% d'oléate de méthyle réagit (Figure 3-23). Il semblerait donc que le groupement ester soit beaucoup moins réactif que le groupement anhydride vis-à-vis des amines primaires.

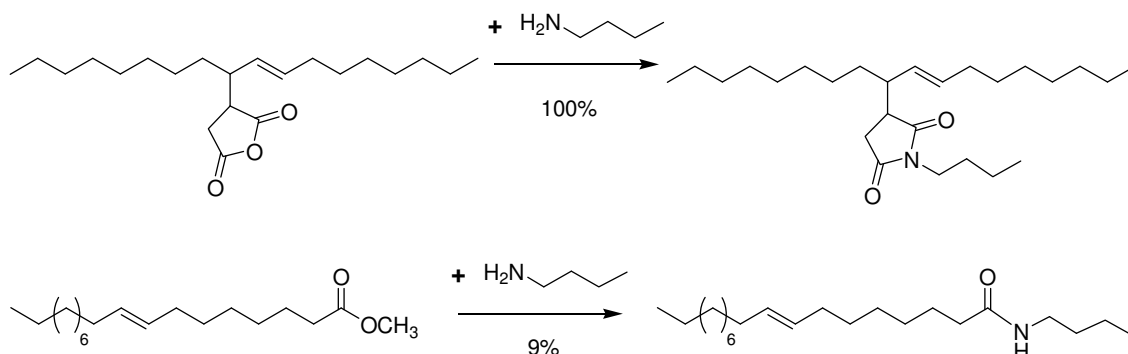


Figure 3-23 : Réaction d'un ASA d'origine minérale et de l'oléate de méthyle avec la n-butylamine.

La réactivité de ces substrats vis-à-vis de l'amine sera d'autant plus élevée que l'atome de carbone fonctionnel est plus électrophile. Dans un ester il y a une conjugaison importante entre les doublets non liants porté par l'oxygène O-R et le groupe carbonyle (Figure 3-24), tandis que dans un anhydride, la conjugaison du doublet de l'atome d'oxygène central se partage entre deux groupes carbonyles (Figure 3-25). C'est la raison pour laquelle l'amine réagit de préférence avec le carbone de la fonction carbonyle de l'anhydride qui est plus électrophile.

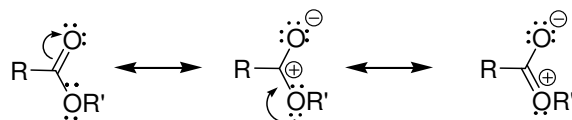


Figure 3-24 : Conjugaison électronique dans le cas d'un ester.

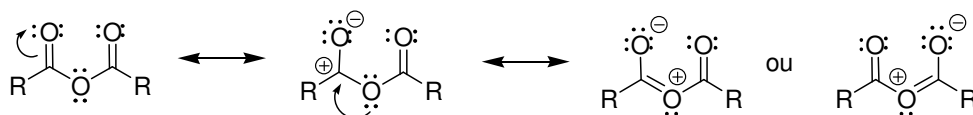


Figure 3-25 : Conjugaison électronique dans le cas d'un anhydride.

Ces premiers essais ayant permis de réaliser avec succès la réaction entre l'ASAMe et la n-butylamine, nous avons testé d'autres amines.

3.1.4 Généralisation de la N-dérivation de l'ASAMe à d'autres amines

Dans le cadre de la généralisation du procédé de N-dérivation de l'ASAMe à d'autres amines, nous avons testé l'hexaméthylène diamine (HMDA), la triéthylène tétramine (TETA), la tétraéthylène pentamine (TEPA) et la pentaéthylène hexamine (PEXA) (Figure 3-26). En effet, ces amines ont été utilisées dans la littérature pour la dérivation d'ASAs d'origine pétrochimique.

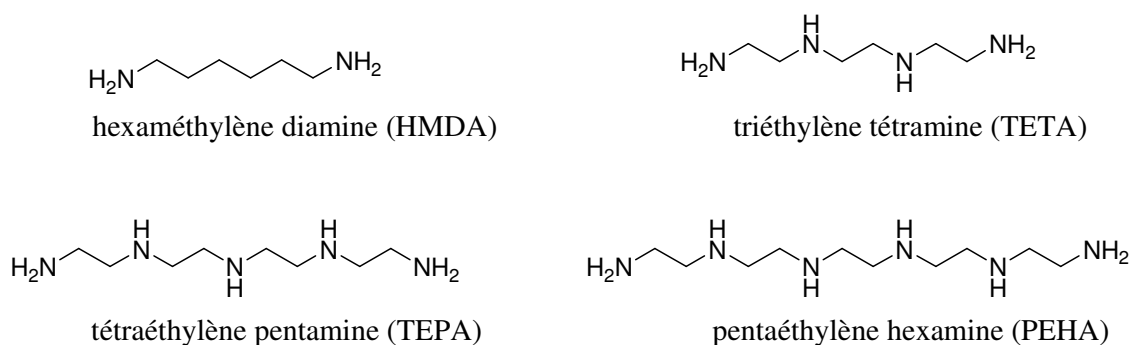


Figure 3-26 : Formulés développées des amines utilisées pour la dérivation des ASAs végétaux.

Un mode opératoire identique à celui utilisé pour la N-dérivation de l'ASAMe avec la n-butylamine a été appliqué. Des prélèvements effectués pendant le déroulement de la réaction nous ont permis de déterminer la durée de temps minimale nécessaire pour la consommation totale de l'ASAMe, cette durée est d'une heure. Dans le but d'avoir en début de réaction des milieux réactionnels liquides, pour chaque amine utilisée, plusieurs températures ont été testées. Ainsi, pour chacun des essais, une température minimale a été déterminée (Tableau 3-1).

Essai n°	Amine	$n_{\text{NH}_2}/n_{\text{ASA}}$	Température (°C)	Aspect du milieu réactionnel en fin de réaction
49	TETA	1	110	pâte
50	TEPA	1	170	pâte
51	PEHA	1	170	pâte
52	HMDA	1	130	liquide
53	HMDA	4	130	pâte
54	HMDA	20	130	pâte

Tableau 3-1 : Conditions expérimentales utilisées pour la N-dérivation de l'ASAMe.

Dans tous les cas les milieux réactionnels en fin de synthèse sont très visqueux sauf pour l'essai n°52. Ceci a été constaté même pour des températures plus élevées. Ces résultats sembleraient indiquer que nos conditions expérimentales ne sont pas bien adaptées à l'usage d'amines.

Ainsi, nos efforts d'analyse du brut réactionnel se sont portés tout d'abord sur l'essai n°52.

Dans des conditions stœchiométriques ($n_{\text{NH}_2}/n_{\text{ASA}} = 1$) un bis-succinimide (Figure 3-27) de masse molaire 868 g/mole a été obtenu comme le montre le spectre de masse de la Figure 3-28.

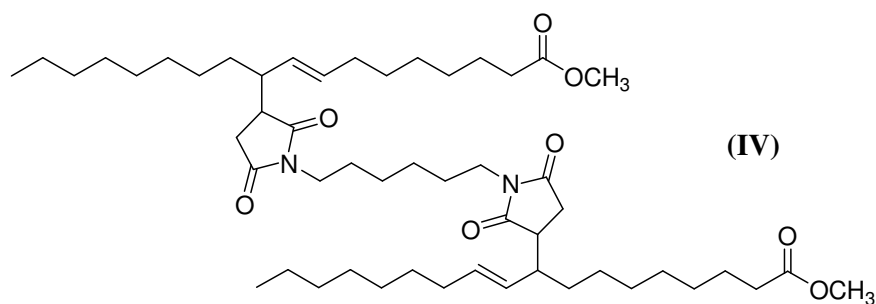


Figure 3-27 : Formule du bis-succinimide obtenu à partir d'ASAMe et de HMDA.

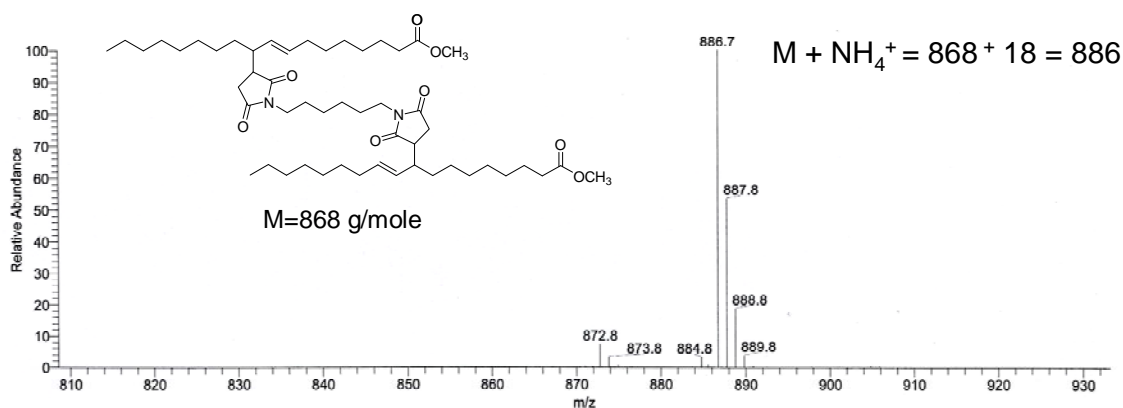


Figure 3-28 : Spectre de masse du bis-succinimide obtenu à partir d'ASAMe et de HMDA (essai n°52).

Pour un rapport $n_{\text{NH}_2}/n_{\text{ASA}} = 4$ (essai n°53) un brut réactionnel visqueux a été obtenu. Sur le spectre FTIR correspondant (Figure 3-29) nous avons constaté pour la première fois la disparition de la bande 1738 cm^{-1} (C=O ester). Les bandes caractéristiques des imides cycliques et des amides primaires sont présentes. Il semble que dans ces conditions expérimentales (température de réaction plus élevée, 130 au lieu de 150°C) nous avons effectué une dérivation totale du groupement ester.

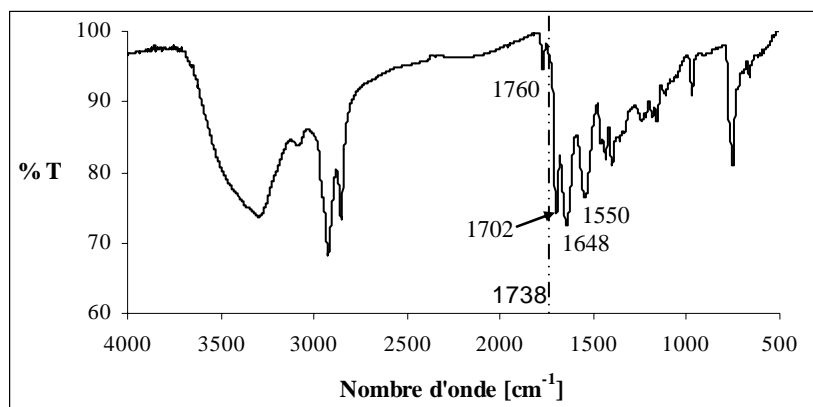


Figure 3-29 : Spectre FTIR du brut réactionnel obtenu à partir d'ASAMe et de HMDA ; $n_{\text{NH}_2}/n_{\text{ASA}} = 4$.

Les résultats des analyses effectuées sur ce brut réactionnel nous ont permis de valider la structure représentée dans la Figure 3-30 comme étant celle issue de la réaction.

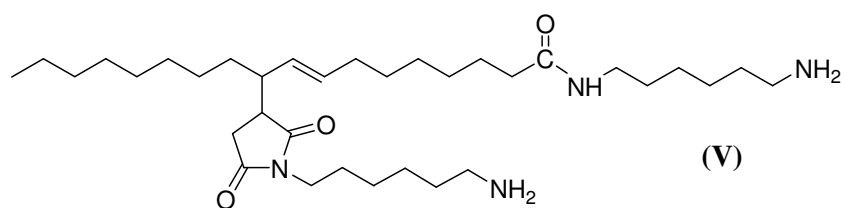


Figure 3-30 : Formule du produit obtenu à partir d'ASAMe et de HMDA ; $n_{\text{NH}_2}/n_{\text{ASA}} = 4$.

Afin d'augmenter le taux d'azote dans la molécule finale nous avons réalisé la réaction en mettant en œuvre un rapport $n_{\text{NH}_2}/n_{\text{ASA}}$ très élevé (=20) (essai n°54). Dans ce cas, le brut réactionnel est très visqueux à chaud et solide à froid. Le spectre FTIR ne présente que des bandes caractéristiques d'amides primaires (Figure 3-31).

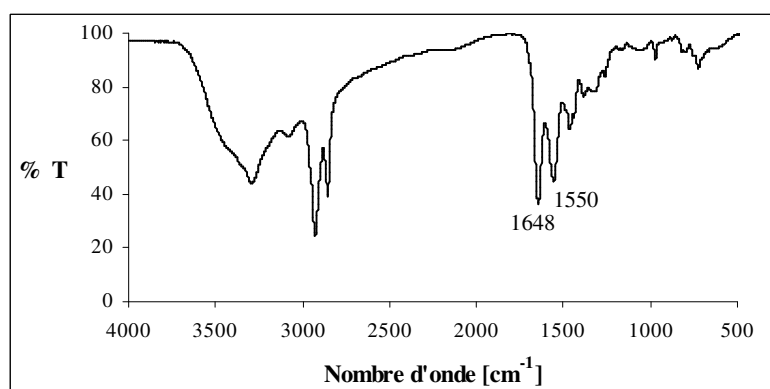


Figure 3-31 : Spectre FTIR du brut réactionnel obtenu à partir d'ASAMe et de HMDA ; $n_{\text{NH}_2}/n_{\text{ASA}} = 20$.

Le spectre de masse révèle la présence d'un mélange de deux composés de masses molaires : 559 g/mole et 675 g/mole. La différence entre ces deux valeurs correspond à la masse molaire de l'amine utilisée. Sachant qu'il s'agit de molécules ne contenant que des groupements C=O amide primaire et d'après leurs masses molaires nous avons pu aisément attribuer les structures. Elles sont présentées dans la Figure 3-32. Leur proportion n'a cependant pas été déterminée.

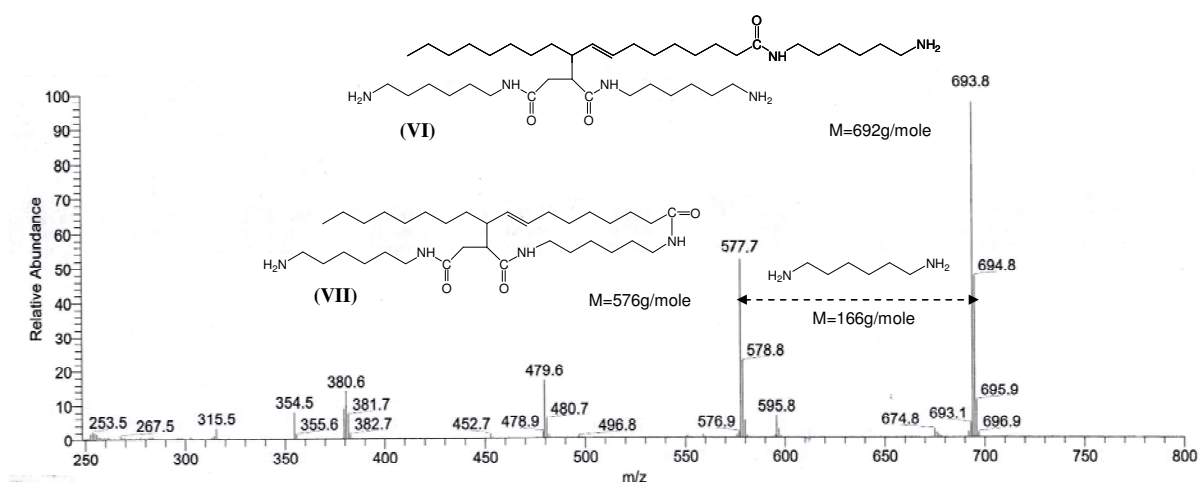


Figure 3-32 : Spectre de masse du brut réactionnel obtenu à partir d'ASAME et d'HMDA ;

$$n_{\text{NH}_2}/n_{\text{ASA}} = 20.$$

Ainsi, l'ASAME est très réactif vis-à-vis des amines, grâce à son groupement anhydride. Le rapport molaire réactif/substrat joue un rôle important sur la nature des produits obtenus et sur la viscosité du milieu réactionnel. Celle-ci augmente avec la quantité d'amine utilisé.

Nous avons maintenant à notre disposition de nouvelles molécules qui ont pu être isolées et caractérisées par diverses techniques d'analyse. Les structures sont inédites et n'avaient encore jamais été décrites. Nous pouvons alors évaluer leur potentiel dispersant, ces résultats seront présentés dans la dernière partie de ce chapitre.

Auparavant, il nous a semblé intéressant de réaliser la P-dérivation.

3.2 P-dérivation des ASAs

Les études publiées dans la littérature décrivant les moyens de conférer aux lubrifiants des propriétés anti-usure et extrême pression (AU-EP) sont nombreuses et font appel souvent à des molécules soufrées, chlorées ou phosphorées.

C'est le cas des recherches bibliographiques effectuées sur les ASAs d'origine minérale qui montrent que leurs dérivés thio-phosphorés[19] (Figure 3-33) ou simplement phosphorés[20-22] (Figure 3-34) ont des propriétés anti-usure et/ou extrême pression.

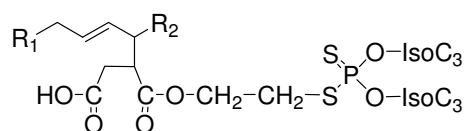


Figure 3-33 : Exemple de dérivé d'ASA thio-phosphoré.

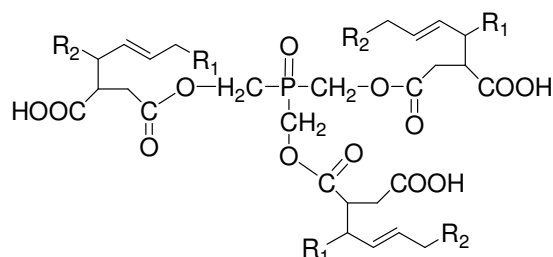


Figure 3-34 : Exemple de dérivé d'ASA phosphoré.

En accord avec le cahier des charges de notre partenaire industriel, nous avons retenu les molécules phosphorées pour la dérivation des ASAs d'origine végétale. Il semble que l'introduction du phosphore dans la molécule confère systématiquement des propriétés AU-EP. L'intensité de ces propriétés est très différente d'une famille de composés à une autre [23-25].

Les molécules phosphorées utilisées sont généralement des phosphines, phosphites[20] ou des phosphates organiques, appelés encore « esters phosphates » ou « esters phosphoriques »[22, 26].

Notre étude portera sur des synthèses qui nous permettront d'obtenir des nouvelles molécules, pas encore décrites dans la littérature et de comparer la réactivité des ASAs vis-à-vis des réactifs phosphorés suivants : la tris(hydroxyméthyle) phosphine (THMP), le dibutyle hydrogène phosphate (diBuP) et le diphenyle hydrogène phosphate (diPhP) (Figure 3-35).

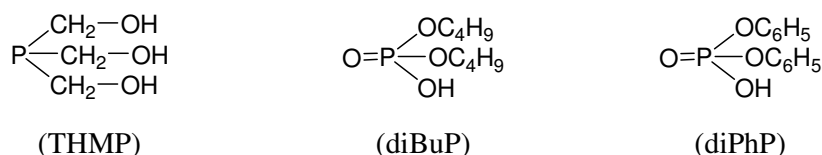


Figure 3-35 : Formules des composés phosphorés testés.

3.2.1 P-dérivation des ASAs à l'aide de la tris-hydroxyméthyle phosphine

Dans un premier temps nous avons expérimenté la P-dérivation à l'aide de la tris(hydroxyméthyle) phosphine (THMP). La réaction de l'ASAMe avec celle-ci conduit à un composé présentant une structure bifonctionnelle caractérisée par une fonction ester et une fonction acide (Figure 3-36).

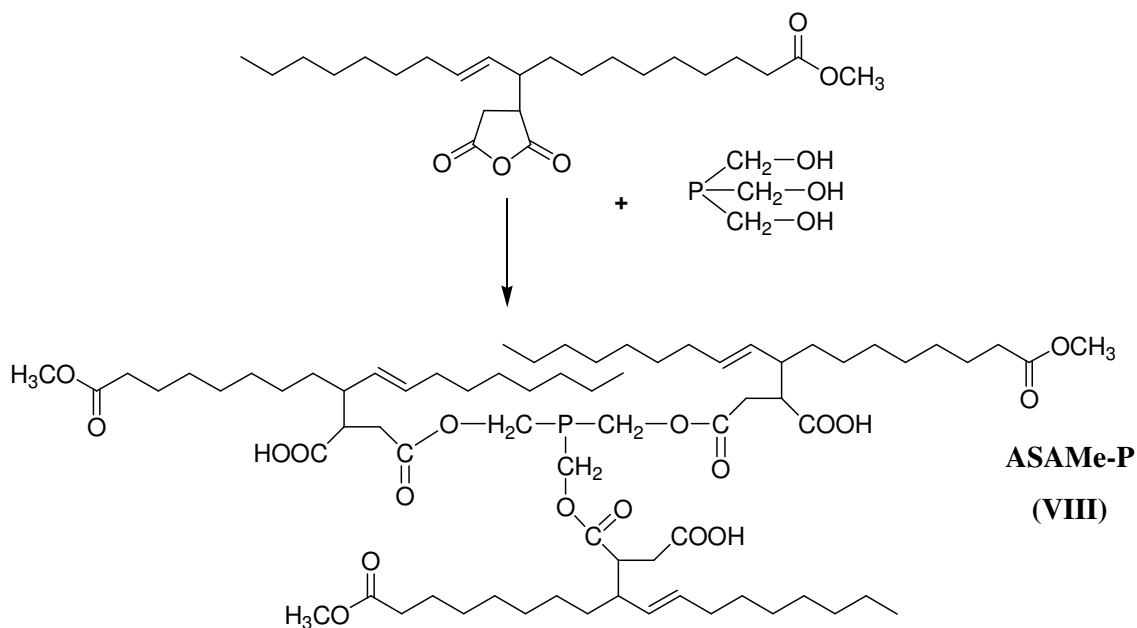


Figure 3-36 : Réaction entre l'ASAMe et la THMP.

Le mécanisme réactionnel correspond à une substitution nucléophile sur la fonction carbonyle de l'anhydride par le groupement OH, ce qui conduit à un ester (Figure 3-37).

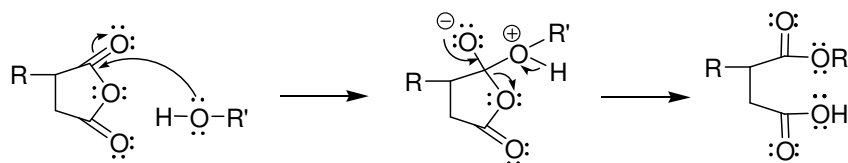


Figure 3-37 : Mécanisme réactionnel de l'estérification.

La synthèse se fait en absence de catalyseur ou de solvant. Les conditions expérimentales retenues pour cette réaction (essai n°55) sont celles proposées par la littérature[20], à savoir :

- une température de réaction de 100°C
- un rapport molaire n_{OH}/n_{ASA} de 1[†]
- une durée de réaction de 2 h
- une agitation magnétique de 600 tpm.

Par HPLC, nous avons constaté la consommation totale de l'ASAMe. Le brut réactionnel de cette réaction quantitative a été caractérisé par analyses FTIR et SM.

En FTIR, la bande attendue de la fonction acide se retrouve à 1710 cm^{-1} (Figure 3-38). Rappelons que le lien phosphore-carbone de la phosphine n'a pas de bandes caractéristiques en FTIR.

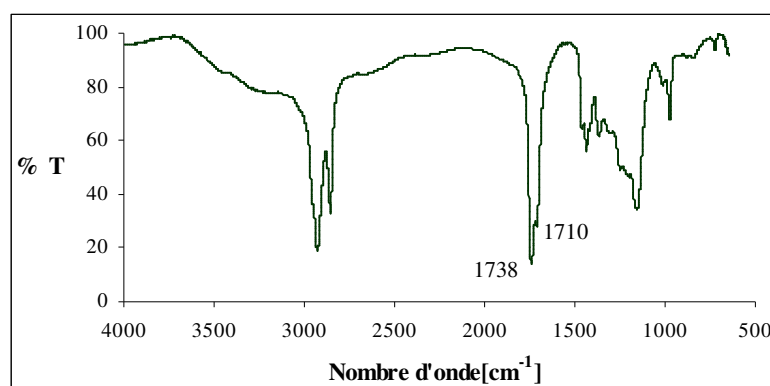


Figure 3-38 : Spectre FTIR du brut réactionnel obtenu à partir d'ASAMe et de THMP.

La masse molaire du composé étant élevée (1306 g/mole), nous avons utilisé l'électrospray et l'analyse par ionisation par impact électronique pour la confirmation de la structure par SM. Ces méthodes permettent d'identifier les composés ayant de grande masse molaire. Elles permettent également de vérifier leur pureté par la présence ou l'absence de pics parasites.

Par électrospray, on peut aussi réaliser des analyses isotopiques (Figure 3-39).

[†] Le rapport molaire correspond au ratio entre le nombre d'équivalents de groupements OH provenant de la molécule phosphorée et le nombre de moles d'ASA.

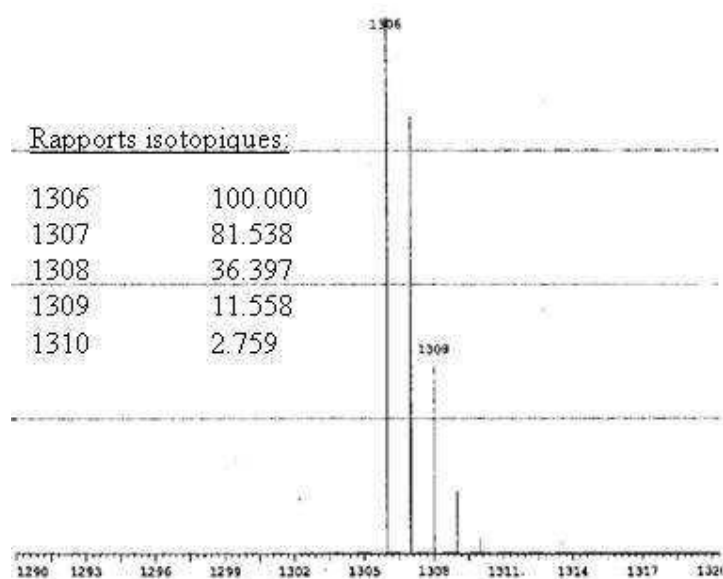


Figure 3-39 : Spectre electrospray du brut réactionnel obtenu à partir d'ASAMe et de THMP.

Lors de l'impact électronique, l'échantillon est déposé en mélange avec une matrice liquide. Très souvent, on observe un bruit de fond important dû à cette matrice liquide (Figure 3-40). Néanmoins, dans notre cas la présence des ions quasi-moléculaires tels que $(MNa)^+$, $(MK)^+$ confirme la structure attendue.

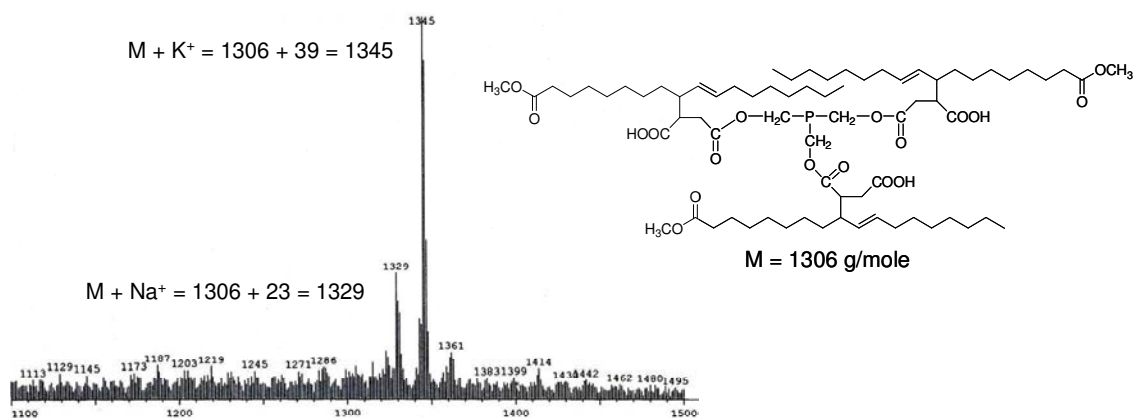


Figure 3-40 : Spectre en impact électronique du brut réactionnel obtenu à partir d'ASAMe et de THMP.

3.2.2 P-dérivation des ASAs par des hydrogènes phosphates

Un autre procédé d'obtention des P-dérivés d'ASAs met en jeu des hydrogènes phosphates (Figure 3-41).

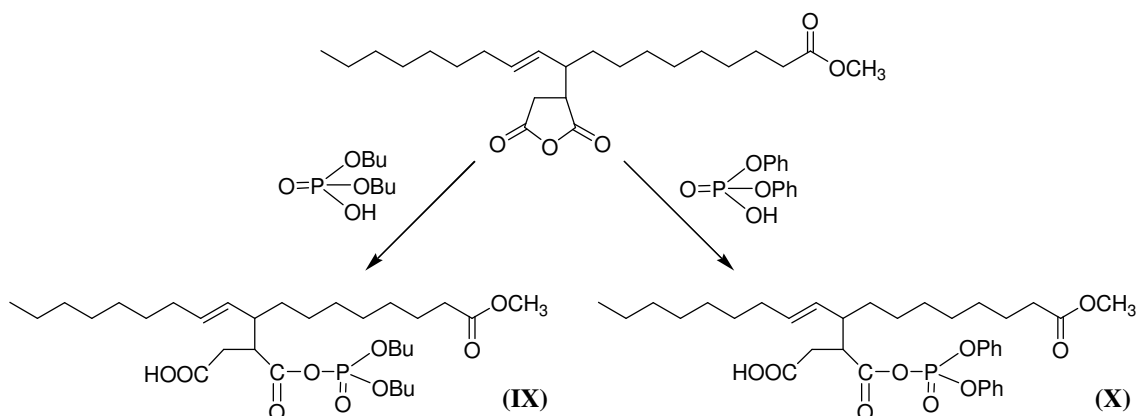


Figure 3-41 : Réaction entre l'ASAME et des hydrogènes phosphates.

Dans un premier temps, les conditions opératoires favorables à la réaction avec la THMP, à savoir :

- une température de réaction de 100°C
- un rapport molaire n_{OH}/n_{ASA} de 1
- une durée de réaction de 2 h
- une agitation magnétique de 600 tpm.

ont été retenues pour les essais réalisés avec chacun des deux hydrogènes phosphates. A l'issue de la réaction, les milieux réactionnels ont été analysés par HPLC. Nous avons suivi l'avancement de la réaction en déterminant le taux de conversion de l'ASAME en fin de synthèse. On constate qu'à 100°C le taux de conversion de l'ASAME est moyen, 45% pour l'essai avec la dibutyle phosphine (essai n°56) et 64% avec la diphenyle phosphine (essai n°57).

Afin d'améliorer ces résultats, nous avons fait varier les conditions opératoires, à savoir, le rapport molaire n_{OH}/n_{ASA} , la température du milieu réactionnel et la durée de la réaction (Tableau 3-2).

n _{OH} /n _{ASA}	Température (°C)	Durée (heures)	diBuP		diPhP	
			Taux de conversion (%)	Essai n°	Taux de conversion (%)	Essai n°
1	100	2	64	56	45	57
1	150	2	70	58	55	59
1	175	2	80	60	75	61
1	200	2	décomposition	62	décomposition	63
2	100	6	66	64	48	65
2	150	6	74	66	60	67
2	175	6	81	68	79	69

Tableau 3-2 : Conditions expérimentales utilisées et résultats obtenus pour la P-dérivation de l'ASAMe avec deux hydrogènes phosphates.

Nous constatons que les taux de conversion augmentent avec la température, ils sont plus élevés pour le diBuP, mais dans aucun cas la réaction n'est totale. Le rapport molaire des réactifs et la durée de réaction ne semble pas influencer l'avancement de la réaction. On peut faire l'hypothèse que plus le groupement OH des diBuP ou diPhP est encombré, moins il est accessible, ce qui se traduirait par une faible réactivité.

Examinons maintenant le cas de la NP-dérivation des ASAs.

3.3 NP-dérivation des ASAs

Dans le domaine des lubrifiants on connaît l'existence d'antagonismes importants, entre certains additifs. Cet antagonisme peut se traduire par une dégradation notable des propriétés.

Par exemple, les additifs AU-EP dithiophosphoriques associé à un mono-alkénylsuccinimide conduisent à une réaction rapide accompagnée d'une forte exothermicité. Par contre, dans les mêmes conditions opératoires, ils sont insensibles à la présence d'un additif dispersant du type bis-alkénylsuccinimide ne comportant que des fonctions amines secondaires[19]. La réaction chimique intervenant entre un dérivé d'ASA thio-phosphoré et un dérivé d'ASA de type mono-alkénylsuccinimide serait la suivante (Figure 3-42):

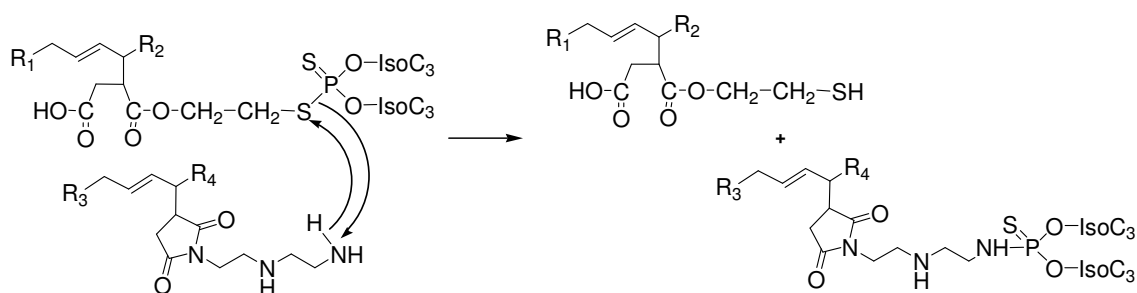


Figure 3-42 : Réaction entre un dérivé d'ASA thio-phosphoré et un mono-alkénylsuccinimide[19].

Afin d'éviter un tel antagonisme, nous nous sommes intéressés à la préparation de composés simultanément azotés et phosphorés à partir d'ASAs d'origine végétale (NP-dérivation). Pour cela, trois étapes indépendantes ont été enchainées, à savoir : la réaction de l'ASA avec l'éthanolamine suivie de l'acylation du produit obtenu et enfin la réaction avec un composé phosphoré : $P(OEt)_3$ (Figure 3-43).

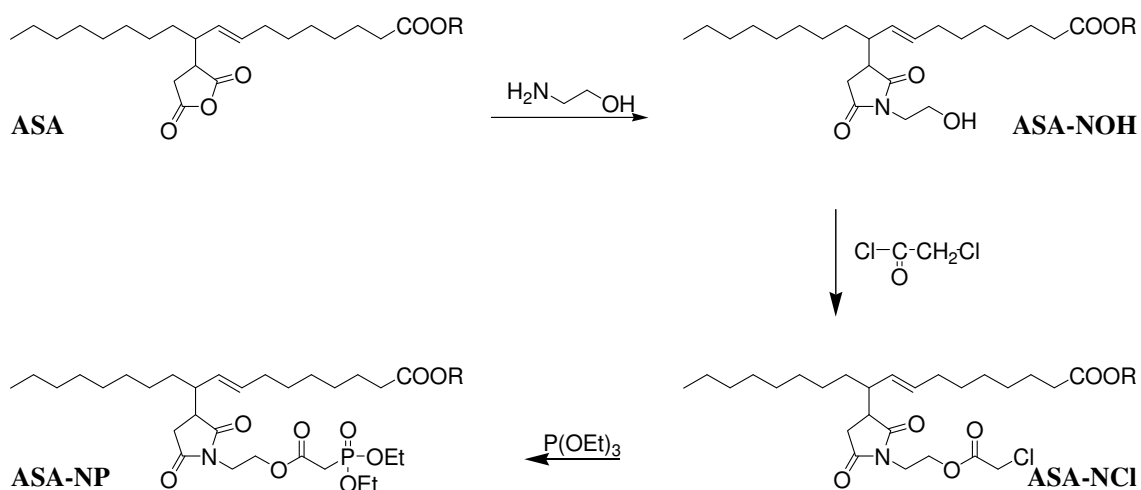


Figure 3-43 : NP-dérivation d'un ASA d'origine végétale.

Nous allons examiner successivement chacune de ces trois étapes dans la suite de ce travail.

3.3.1 Réaction des ASAs avec l'éthanolamine

Les essais effectués et présentés précédemment dans le § 3.1.3 ont mis en évidence une meilleure réactivité du groupement anhydride comparé au groupement ester de l'ASAMe, ce qui devrait simplifier la composition du milieu final. Par contre la structure bifonctionnelle de l'éthanolamine peut conduire aussi à deux produits de réaction (Figure 3-44).

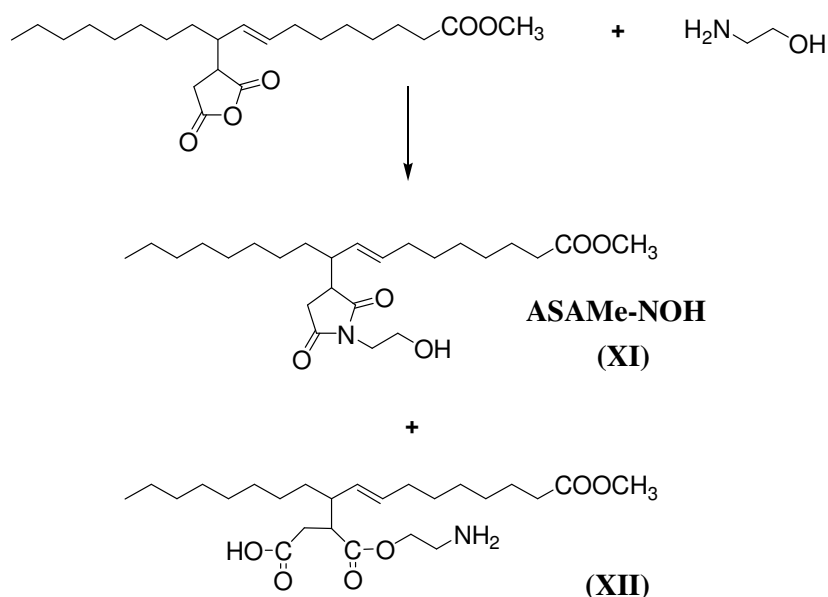


Figure 3-44 : Réactions entre l'ASAMe et l'éthanolamine.

Le mécanisme de cette réaction est identique à celui présenté dans le § 3.1.3.

Pour ces essais, le réacteur utilisé a été le même que celui mis en jeu dans le cas des amines linéaires. Les conditions opératoires utilisées ont été les suivantes :

- une température de réaction de 120°C
- un rapport molaire $n_{\text{NH}_2}/n_{\text{ASAMe}}$ de 1 (essai n°70) et $n_{\text{NH}_2}/n_{\text{ASABu}}$ de 1 (essai n°71)
- une durée de réaction de 4 h
- une agitation magnétique à 600 tpm.

En fin de synthèse l'analyse par FTIR du brut réactionnel de l'essai n°70 indique des bandes d'absorption à 1702 cm⁻¹ et à 1762 cm⁻¹ caractéristiques de la présence de l'imide cycliques. On observe aussi une bande intense et large vers 3200 cm⁻¹ - 3600 cm⁻¹ qui

correspond à la vibration des liaisons O-H associées par liaison hydrogène intermoléculaire (Figure 3-45). Ces informations nous amènent à penser qu'une structure correspondante au produit ASAMe-NOH (XI) doit être présente.

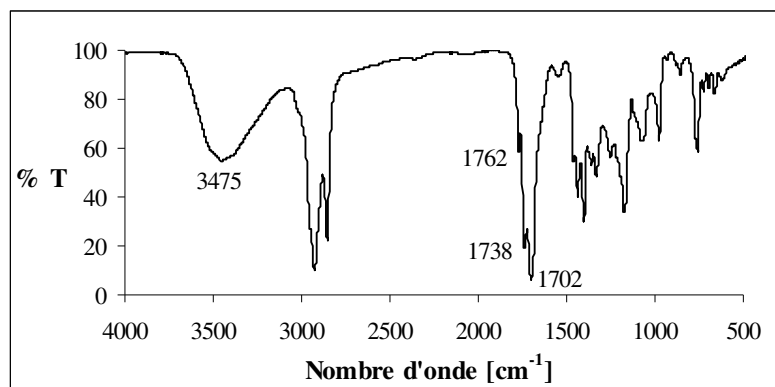


Figure 3-45 : Spectre FTIR du brut réactionnel obtenu à partir d'ASAMe et d'éthanolamine (essai n°70).

L'absence de la bande 1710 cm^{-1} caractéristique du groupement acide en FTIR et aussi du proton acide en RMN¹H nous indique que la molécule XII ne s'est pas formée.

Une identification plus précise du composé XI a été par la suite réalisée par spectrométrie de masse. Un seul ion pseudo-moléculaire à m/z 455 $[M+NH_4]^+$ (Figure 3-46) qui correspond à une masse de 437 g/mole confirme bien l'obtention de l'ASAMe-NOH comme produit de réaction.

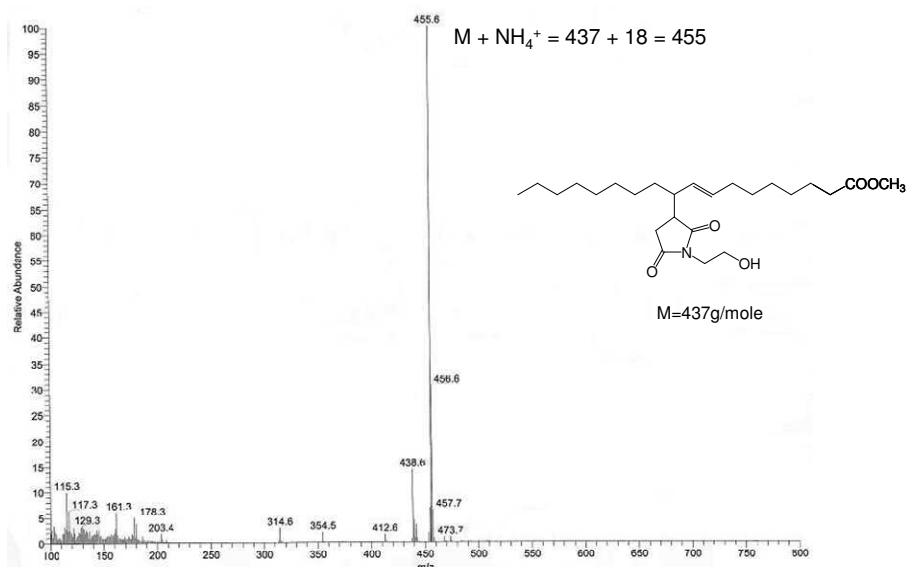


Figure 3-46 : Spectre de masse du produit obtenu lors de la réaction entre l'ASAMe et l'éthanolamine.

La même démarche analytique a été mise en place lors de l'analyse du brut réactionnel de l'essai n°71. L'obtention du produit ASABu-NOH (XIII) a pu être ainsi confirmée.

Ainsi, les essais n°70 et n°71 ont conduit à une totale conversion de l'ASA en ASA-NOH. Aucune étape de purification n'est donc nécessaire avant d'enchaîner avec l'étape d'acylation.

3.3.2 Réaction d'acylation des ASAs-NOH avec un chlorure d'acyle

Les chlorures d'acides font partie des dérivés d'acides carboxyliques les plus réactifs. En tant qu'agent d'acylation[27], ils réagissent avec les alcools en formant un ester et une molécule de chlorure d'hydrogène (Figure 3-47).

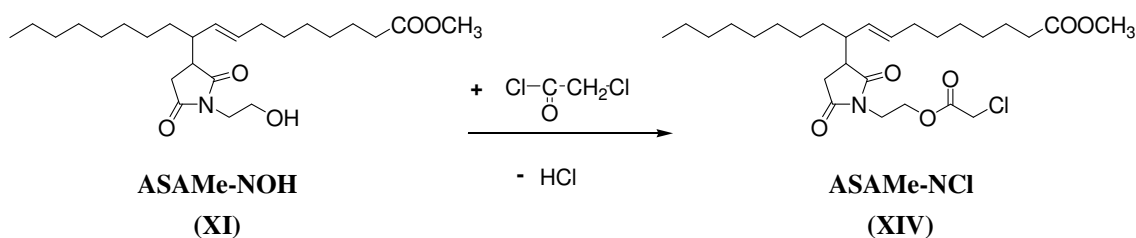


Figure 3-47 : Réaction entre l'ASAMe-NOH et le chlorure de chloracétyle.

Dans notre cas, l'acylation de l'ASAMe-NOH (essai n°72) et de l'ASABu-NOH (essai n°73), ont été réalisées avec le chlorure de chloracétyle dans les conditions opératoires suivantes:

- un excès initial de chlorure de chloracétyle dans le milieu réactionnel
- la réaction se déroule en milieu solvant sous atmosphère inerte en présence de triéthylamine qui permet de neutraliser les protons acides libérés lors de la réaction, empêche d'avoir des concentrations élevées en acide et joue le rôle de catalyseur nucléophile
- l'addition du chlorure de chloracétyle se fait goutte à goutte à une température entre 0 et 5°C
- après addition du chlorure de chloracétyle, la réaction se poursuit à température ambiante pendant 90 minutes
- HCl gazeux formé est éliminé par bullage d'azote en continu dans le réacteur.

Après acylation, le traitement du milieu réactionnel se fait de la façon suivante. Plusieurs extractions successives avec une solution à 10% KHCO_3 dans l'eau permettent d'éliminer l'excès de chlorure de chloracétyle et le chlorure d'hydrogène encore présent. La phase organique est séchée sur MgSO_4 avant filtration et concentration sous vide à 40°C (cf Partie Expérimentale).

Les produits ainsi purifiés ont été tout d'abord analysés par des méthodes chromatographiques afin de vérifier la composition du milieu réactionnel. Les chromatogrammes HPLC ont mis en évidence pour les essais n°72 et n°73 l'existence dans les bruts réactionnels d'un seul composé. Ceci a été confirmé par la présence d'une seule tache sur les plaques CCM dans les deux cas.

Par analyse infrarouge nous avons remarqué l'absence de la bande caractéristique de la vibration des liaisons O-H (3200 cm^{-1} - 3600 cm^{-1}), ce qui signifie qu'il n'y a plus de fonction alcool dans la structure des produits finaux. La comparaison des spectres FTIR du réactif (ASAMe-NOH) et du produit de réaction de l'essai n°72 indique que la réaction d'acylation de l'ASA-OH est une réaction totale et qu'une structure de type ASA-NCl est possible (Figure 3-48).

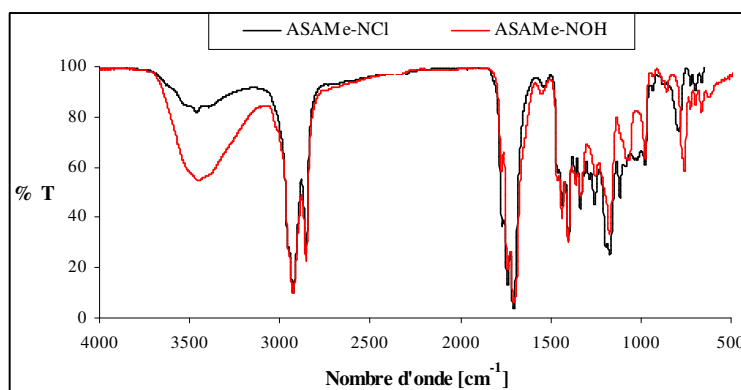


Figure 3-48 : Superposition des spectres FTIR des ASAMe-NOH et ASAMe-NCl.

La validation de cette hypothèse impose cependant une analyse plus approfondie.

C'est ce qui a été fait par RMN du ^1H et du ^{13}C (cf Partie Expérimentale). Les échantillons ont également été analysés par spectrométrie de masse afin de confirmer les

masses moléculaires. A titre d'exemple, le spectre de masse du composé ASAMe-NCl (XIV) est présenté dans la Figure 3-49.

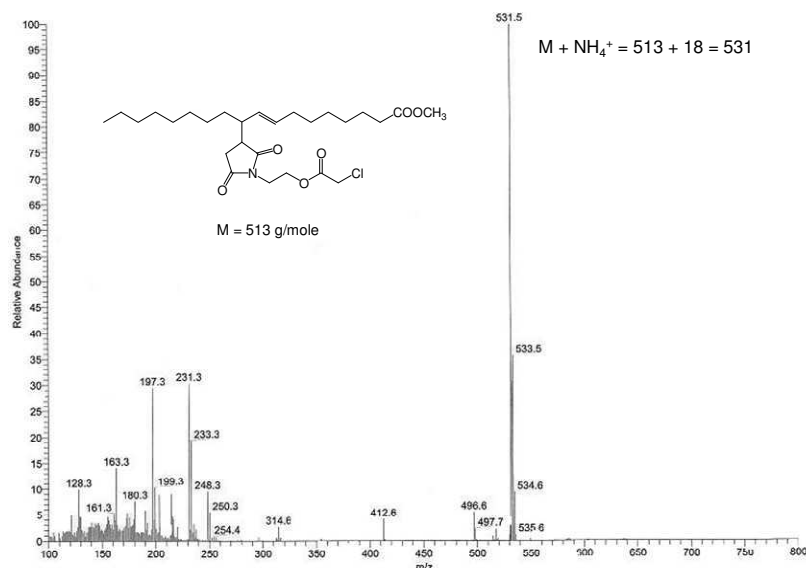


Figure 3-49 : Spectre de masse du produit obtenu à partir d'ASAMe-NOH et le chlorure de chloracétyle.

Nous venons de démontrer que le chlorure de chloracétyle est un agent d'acylation efficace pour l'acylation des ASAs-NOH. L'obtention d'un seul produit de réaction nous permet de passer à la troisième et dernière étape de la NP-dérivation des ASAs sans purification intermédiaire.

3.3.3 Réaction d'obtention des ASAs-NP

Pour cette dernière étape, nous avons décidé d'utiliser la réaction d'Arbuzov, connue aussi sous le nom de la transposition de Michaelis-Arbuzov, afin de réaliser le lien carbone-phosphore. Il s'agit de faire réagir un halogénure d'alkyle avec un trialkylphosphite pour obtenir un dialkyl alkylphosphonate[28, 29] (Figure 3-50). Cette réaction est largement utilisée pour la synthèse de phosphonates, phosphinates et oxyde de phosphine [30].

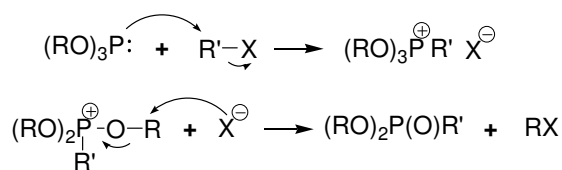


Figure 3-50 : Le mécanisme réactionnel de la réaction d'Arbuzov.

Dans la littérature, deux modes de chauffage (thermique et par micro-ondes) ont été testés pour cette réaction.

Dans notre cas, à titre d'exemple, la réaction entre l'ASAMe-NCl et la triéthylphosphite devrait conduire au composé XVI (Figure 3-51).

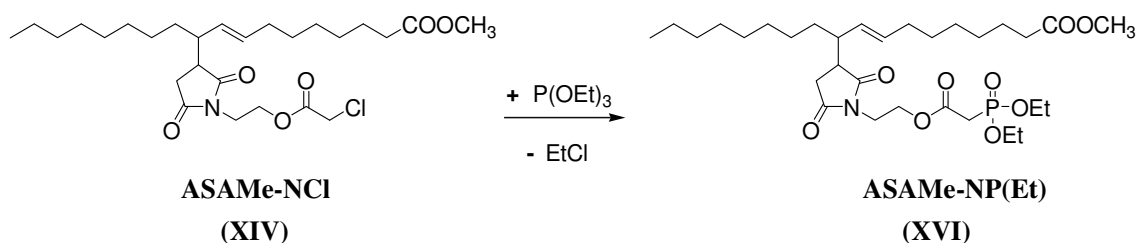


Figure 3-51 : Réaction entre l'ASAMe-NCl et la triéthylphosphite.

Avec le chauffage classique la synthèse a été réalisée de la façon suivante : dans un réacteur équipé d'une agitation mécanique à 500 tpm, d'une sonde de température, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, l'ASA-NCl est préchauffé à 160°C. La trialkylphosphite (ratio molaire variable[‡]) a été ajoutée goutte à goutte. La réaction est laissée à reflux de trialkylphosphite pendant plusieurs heures. La consommation en ASA-NCl a été suivie par HPLC. Des ajouts de trialkylphosphite sont effectués à froid lorsque l'avancement de la réaction est ralenti. La réaction est arrêtée lorsque la conversion de l'ASA-NCl atteint un palier.

Trois essais (n° 74 à 76) réalisés dans ces conditions opératoires ne nous ont pas permis de dépasser un taux de conversion de l'ASA-NCl de 45% quel que soit la nature de l'ASAs-NCl (ASAMe-NCl et ASABu-NCl) ou du trialkylphosphites (triéthylphosphite et tributylphosphite) (Tableau 3-3) :

[‡] Plusieurs ratios molaires distincts pour la même réaction sont synonymes d'un ajout de trialkylphosphite au cours de la synthèse.

Essai n°	ASAs-NCI	Trialkyl-phosphites	Taux conversion (%)
74	ASAMe-NCI	P(OEt) ₃	44
75	ASAMe-NCI	P(OBu) ₃	43
76	ASABu-NCI	P(OEt) ₃	45

Tableau 3-3 : Résultats obtenus pour la réaction des ASAs-NCI avec des trialkylphosphites.

Ces résultats nous ont conduit à tester un chauffage par micro-ondes. De récents travaux montrent que dans la réaction d'Arbuzov cela se traduit par des durées de réaction plus courtes et des rendements plus élevés[31, 32].

Les essais ont été réalisés dans un réacteur micro-ondes de laboratoire : MarsX fourni par la société Cem Corporation. Cet appareil fonctionne en monomode avec une puissance fournie maximale de 1200 watts. Sa capacité maximale est de 50 ml. La mesure de la température du milieu réactionnel se fait à l'aide d'une sonde à infrarouge. Un logiciel de contrôle permet de réguler la puissance des micro-ondes fournie dans le réacteur de façon à ce que la température mesurée par la sonde soit la plus proche possible de celle désirée (cf Partie Expérimentale).

Dans un premier temps, nous avons réalisé la réaction entre l'ASAMe-NCI et la triéthylphosphite (essai n°77). Pour cela, nous avons employé en excès de triéthylphosphite (rapport molaire = 2). La température du milieu réactionnel a été maintenue à 170°C jusqu'à consommation totale de l'ASAMe-NCI. Des prélèvements ont été effectués toutes les 15 minutes et analysés par HPLC afin de suivre l'avancement de la réaction. Malgré une durée de réaction courte (90 minutes) nous avons constaté qu'effectivement le chauffage par micro-ondes permet d'atteindre un taux de conversion de 100%.

Le milieu réactionnel a été distillé sous pression réduite en fin de réaction afin d'éliminer la triéthylphosphite résiduelle et le chlorure d'éthyle : co-produit de réaction (cf Partie Expérimentale).

Afin d'identifier la structure du composé obtenu, le produit distillé a été caractérisé par spectrométrie de masse. La présence du composé ASAMe-NP(Et) (XVI) (Figure 3-52) a été confirmée.

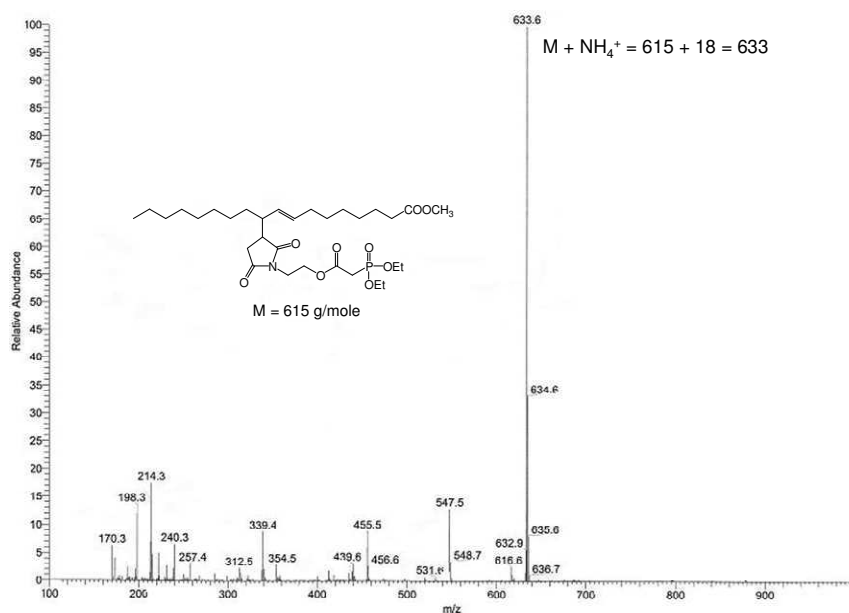


Figure 3-52 : Spectre de masse du produit obtenu à partir d'ASAMe-NCl et de triéthylphosphite.

Le réacteur micro-ondes utilisé présente un inconvénient majeur lié à sa géométrie qui fait que les micro-ondes sont appliquées horizontalement uniquement dans la partie basse du réacteur. Les conditions expérimentales vont donc dépendre de la quantité de réactifs utilisés. Il est donc nécessaire de suivre par HPLC l'avancement de chacune des réactions effectuées avec cet équipement.

De même, il a été possible d'obtenir l'ASABu-NP(Et) et l'ASABu-NP(Bu) (Figure 3-53) à partir respectivement de l'ASABu et de triéthylphosphite ou de la tributylphosphite. Dans ce cas, la durée de réaction a été de 110 minutes et le taux d'avancement de 100% (essais n°78 et n°79).

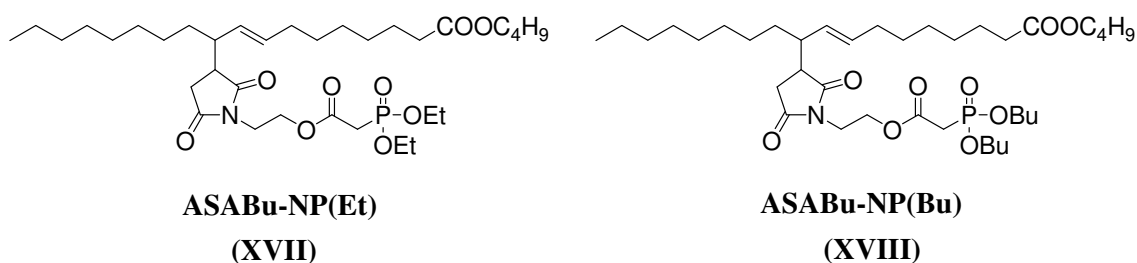


Figure 3-53 : Formules des ASAs-NP obtenus par chauffage par micro-ondes.

* * *

Ainsi, à l'issue de l'ensemble de ces dérivations, nous avons réussi à synthétiser et à isoler 8 molécules nouvelles à partir d'ASAs d'origine végétale (Tableau 3-4). Ces 8 molécules, à notre disposition, doivent être maintenant testées dans le domaine des lubrifiants.

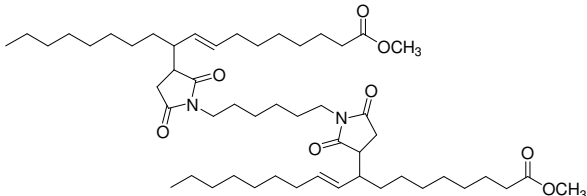
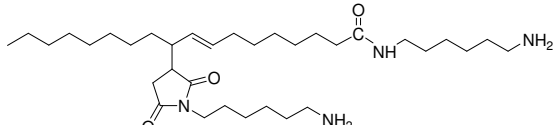
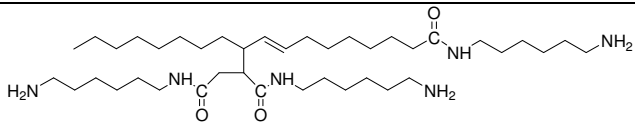
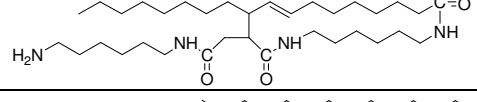
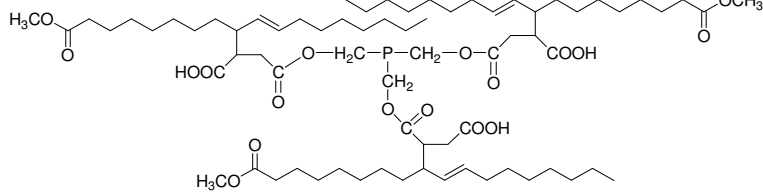
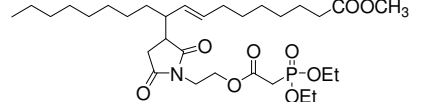
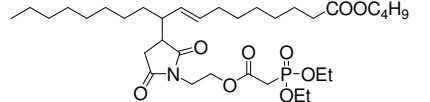
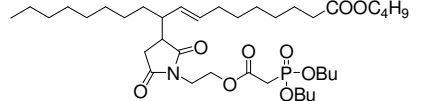
Molécule	molécule n°	essai n°
	IV	52
	V	53
	VI	54
	VII	54
	VIII	55
	XVI	77
	XVII	78
	XVIII	79

Tableau 3-4 : Molécules synthétisées et isolées à partir d'ASAs d'origine végétale.

3.4 Evaluation du potentiel des dérivés d'ASAs dans le domaine des lubrifiants

Nous avons utilisé pour cette étude les mêmes tests que ceux décrites dans le chapitre précédant.

3.4.1 Evaluation de la solubilité dans les bases végétales et minérales

Afin de tester la solubilité de nos dérivés d'ASAs nous utilisons toujours les mêmes bases que dans le cas des ASAs, à savoir : l'EMTO, l'huile de tournesol et la base minérale SN 150 fournie par notre partenaire industriel.

Dans le Tableau 3-4, il s'avère que parmi les N-dérivés synthétisés, seule la molécule IV (essai n°52) (réaction avec la HMDA) présente une assez bonne solubilité dans les bases végétales (jusqu'à 15% en masse) et une solubilité limitée dans la base minérale. Tous les autres composés sont insolubles. Cette insolubilité pourrait être expliquée par la présence de groupements polaires NH ou NH₂ peu compatibles avec l'EMTO et l'huile de tournesol, peu polaires. Les liaisons hydrogènes quand elles sont possibles sont à l'origine de la cohésion entre les molécules et donc du phénomène de solubilité.

En revanche le dérivé phosphoré VIII (essai n°55) (réaction avec la THMP) est totalement miscible dans les trois bases de la formulation.

Les NP-dérivés : ASAMe-NP(Et), ASABu-NP(Et) et ASABu-NP(Bu), sont tous partiellement solubles dans les trois bases testées.

3.4.2 Tests de dispersion

Etant donnée la faible solubilité voire l'insolubilité des molécules azotées dans les bases végétales et minérales, seule la molécule IV (essai n°52) a pu être testée en tant que molécule dispersante.

La molécule VIII phosphorée ne sera évaluée que pour l'extrême pression : propriété connue de cette famille de molécule.

Rappelons que l'on calcule le rapport diamètre extérieur (**De**)/ diamètre coloré (**Dc**) (Figure 3-54), et qu'un très bon dispersant conduit à un rapport proche de 1 (Tableau 3-5).

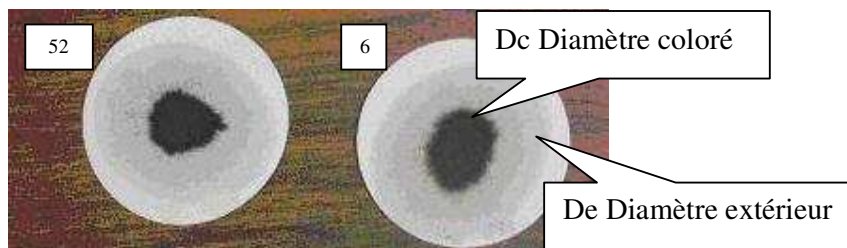


Figure 3-54 : Test d'évaluation des propriétés dispersantes de l'ASAMe et de son dérivé azoté (essai n°52).

Ech. n°	Produit	Dc moyen	De moyen	Dc / De
6	ASAMe	20	46,5	0,43
52	ASA-N	17	44	0,39

Tableau 3-5 : Résultats du test « essai de tache ».

Même si les alkénylsuccinimides sont décrites dans la littérature comme ayant des bonnes propriétés dispersantes, dans notre cas l'ASAMe apparaît plus dispersant que son dérivé azoté. Le rapport (**De**)/ (**Dc**) est toutefois dans les deux cas assez faible.

3.4.3 Tests anti-usure et extrême pression

Ces propriétés ont été déterminées à l'aide du test des 4 billes. Le Tableau 3-6 compare les propriétés anti-usure et extrême pression de l'ASAMe et de ses dérivés. Rappelons qu'un diamètre d'usure inférieur à 0,4 et une charge supérieure à 200 kg sont tout à fait corrects.

Propriétés	ASAMe	ASAMe-P (VIII)	ASAMe-NP(Et) (XVI)	ASABu-NP(Et) (XVII)	ASABu-NP(Bu) (XVIII)
Extrême Pression 126	pas	pas	pas	pas	pas
Extrême Pression 160	soudure	pas	pas	pas	pas
Extrême Pression 200		soudure	pas	pas	pas
Extrême Pression 250			pas	pas	pas
Extrême Pression 315			soudure	pas	soudure
Extrême Pression 400				soudure	
Usure (mm)	0,7	0,43	0,55	0,55	0,55

Tableau 3-6 : Résultats des tests AU-EP de l'ASAMe et de ses dérivés.

Ainsi, l'ASAMe-P (molécule VIII) donne de bons résultats. Toutefois le coût du réactif nécessaire pour sa synthèse (83 €/g) ne nous a pas incité à retenir cette molécule malgré ses performances.

Seuls les ASAs-NP méritent d'être sélectionnés par la suite. En effet, non seulement leurs performances sont correctes mais en plus, malgré une synthèse en trois étapes les réactifs mis en jeu restent compétitifs, leur coût de préparation est acceptable. Une estimation a été faite : pour obtenir un Kg de produit fini le prix des matières premières nécessaires est de 3,7 €.

3.4.4 Combustion et pouvoir calorifique

Un résultat très prometteur pour l'ASABu-NP(Et) (XVII) a été sa difficulté à s'enflammer. De plus, quand il brûle, il dégage moins de chaleur que d'autres matières végétales (Tableau 3-7). Par conséquent, ce composé serait bien placé parmi les additifs lubrifiants "difficilement inflammables".

	Pouvoir calorifique (MJ / Kg)
Huile de tournesol	37,82
Huile de colza	37,4
Ester méthylique de tournesol	40
Ester méthylique de colza	41
ASABu-NP(Et) (XVII)	29,65

Tableau 3-7 : Pouvoir calorifique de l'ASABu-NP(Et) (XVII) et d'autres composés lipidiques.

3.4.5 Pouvoir antioxydant

L'ASABu-NP(Et) (XVII), utilisé comme additif dans une formulation d'huile de tournesol, ne montre pas une résistance particulière à l'oxydation (Figure 3-55). Cependant, lorsqu'il est associé avec d'autres additifs antioxydants, son comportement est remarquable (Figure 3-56).

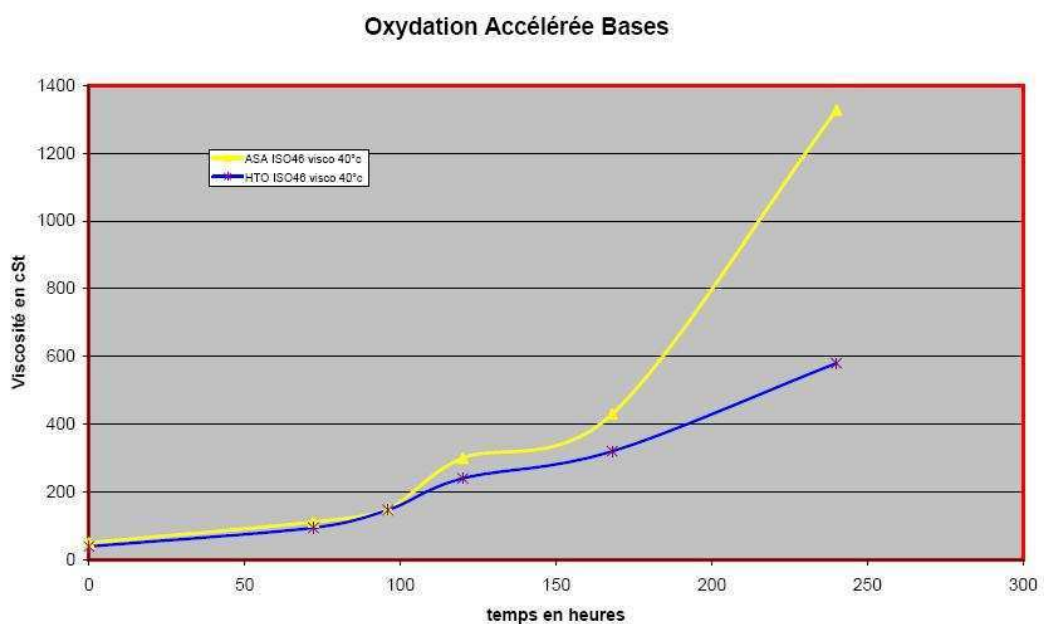


Figure 3-55 Test de résistance à l'oxydation de l'ASABu-NP(Et) en tant additif.

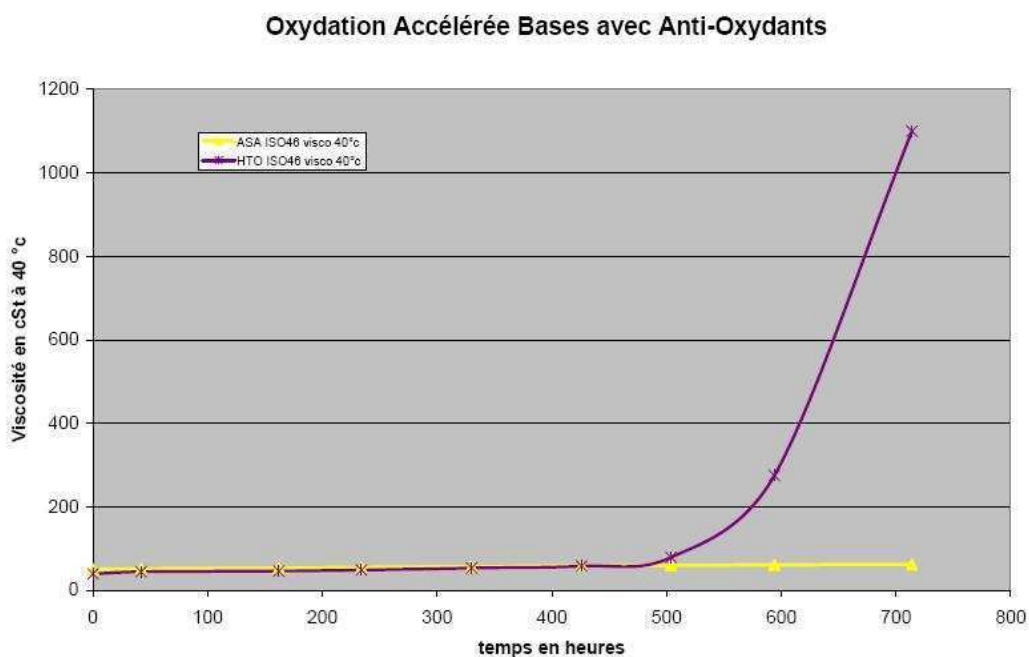


Figure 3-56 : Test de résistance à l'oxydation de l'ASABu-NP(Et) associé avec d'autres additifs AO.

3.4.6 Tests éco-toxicologiques

Le 1^{er} janvier 2008, la France, en conformité avec la Communauté européenne applique les règles concernant la production et l'utilisation des lubrifiants „à usage perdu”. Tous les lubrifiants d'origine pétrolière seront remplacés dans les zones naturelles sensibles, par des biolubrifiants répondant à l'Eco-label européen ou par des produits biodégradables, non accumulatifs et non écotoxiques au sens du label européen.

Les tests éco-toxicologiques ont été effectués sur l'ASABu-NP(Et) (XVII) par le laboratoire BfB (Belgique). Nous rapportons ci-dessous un extrait du compte rendu des résultats.

3.4.6.1 Test de toxicité sur algues

Principe

Détermination, dans des conditions définies, de la concentration à laquelle la substance à tester inhibe à 50% la croissance d'algues unicellulaires lors d'une exposition de 72 heures. Cette inhibition est évaluée par rapport au développement de cultures témoin réalisées dans des conditions identiques.

L'organisme soumis à l'essai a été *Pseudokirchneriella subcapitata* (Korshikov) Hindak (anciennement *Selenastrum capricornutum* Prinz) algue verte planctonique appartenant à l'ordre des *Chlorococcales* (*Chlorophytes*, *Chlorophycées*).

La valeur de l'inhibition, pour chaque concentration en substance d'essai, correspond à la différence relative du taux de croissance spécifique par rapport à celui du lot témoin. La corrélation entre l'inhibition de la croissance cellulaire et la concentration en substance d'essai, à 72 heures d'essai, est représentée par la Figure 3-57.

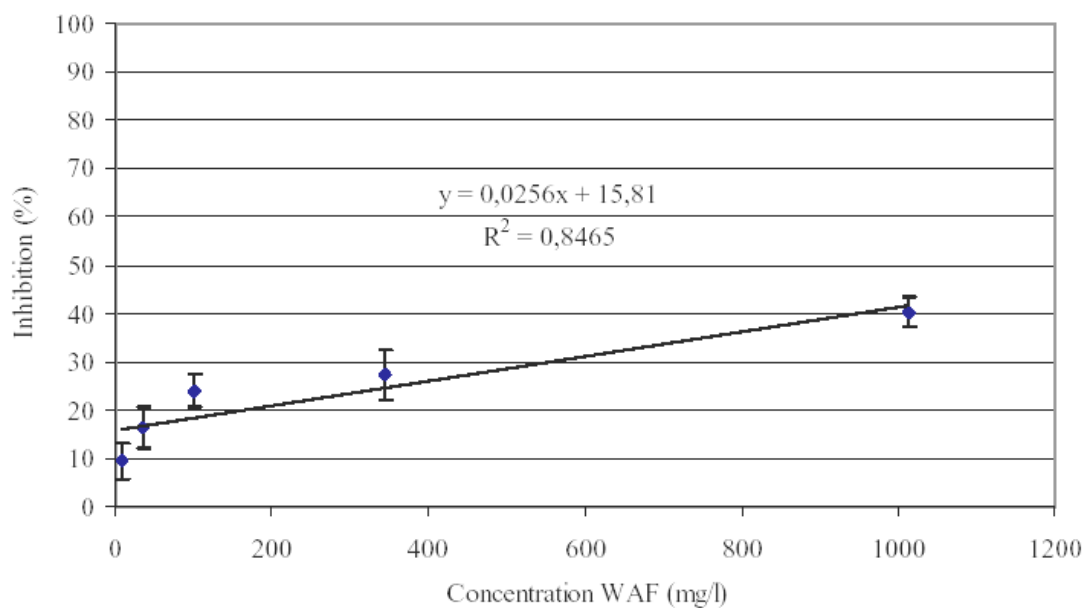


Figure 3-57 : Evolution de l'inhibition de la croissance de *Pseudokirchneriella subcapitata* en fonction de la concentration en substance d'essai.

Résultats finaux

La Concentration Efficace en substance d'essai qui entraîne, à 72 heures d'essai, une diminution de x% du taux de croissance spécifique par rapport au lot témoin (CERx-72h) est calculée à l'aide de l'équation de régression obtenue pour les concentrations en substance d'essai induisant une inhibition entre 10 et 90%.

$$\text{CER}_{50-72h} > 1000 \text{ mg/l de WAF}^*$$

*WAF = Water Accomodated Fraction (solutions saturées en substance d'essai)

Examen microscopique en fin d'essai

L'examen microscopique des cellules d'algue en fin de test, a permis de confirmer l'identité de l'organisme et de remarquer un aspect normal des cellules (absence de décoloration) dans la solution d'essai.

3.4.6.2 Test de toxicité aiguë sur daphnies

Principe

Détermination, dans des conditions définies, de la concentration à laquelle la substance à tester induit une inhibition de la mobilité de 50% d'une population de *Daphnia magna* après 24 heures d'exposition.

L'organisme soumis à l'essai a été *Daphnia magna* Straus (*Cladocera, rustaceae*).

Résultats finaux

La corrélation entre le taux d'immobilisation et la concentration en substance d'essai est illustrée par la Figure 3-58:

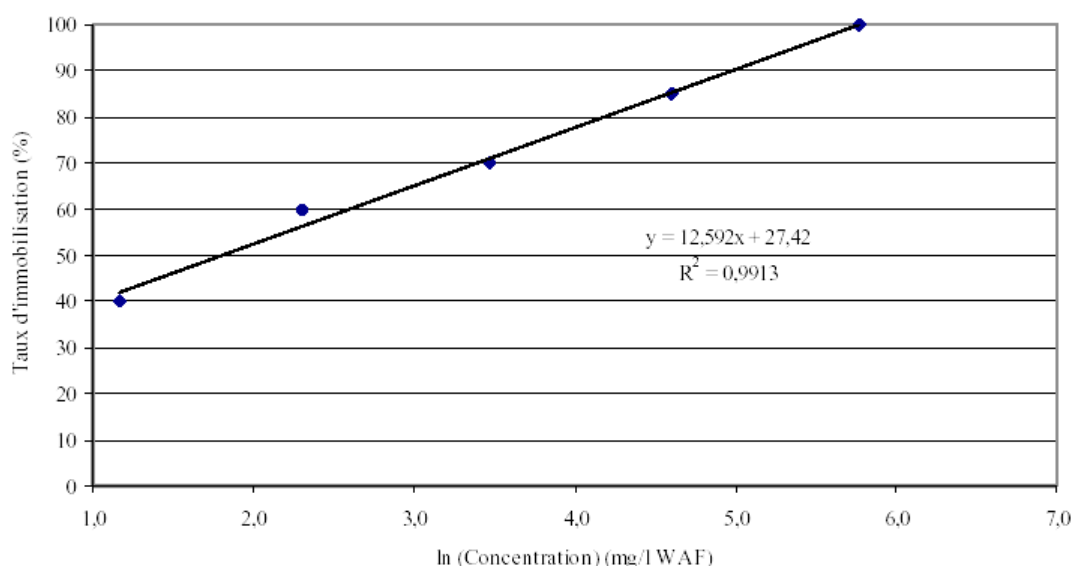


Figure 3-58 : Evolution du taux d'immobilisation de daphnies, a 24h, en fonction de la concentration.

La détermination de la concentration efficace (initiale) en substance d'essai qui entraîne une diminution de 50% de la mobilité (CE₅₀-24h), après 24 heures d'exposition, est réalisée par analyse de régression.

$$\text{CE}_{50-24h} = 6 \text{ mg/l de "WAF"}$$

La concentration minimale correspondant à 100% d'immobilisation des daphnies à 24 heures d'exposition est de 320 mg/l WAF.

La concentration maximale correspondant à 0% d'immobilisation des daphnies à 24 heures d'exposition est inférieure à 3,2 mg/l WAF.

Une diminution rapide de la mobilité des daphnies a été observée dans les conditions de l'essai.

3.4.6.3 Poissons, essai de toxicité aiguë

Principe

Détermination, dans des conditions définies, du taux de mortalité d'une population de *Danio rerio* exposée pendant 24 heures, 48 heures, 72 heures et 96 heures à un taux de charge de la substance à tester.

Si le taux de mortalité calculé à l'issue de l'essai est nul, on considère que la EL_{50-96h} (Efficient Loading) se situe au-delà dudit taux de charge en substance d'essai.

L'organisme soumis à l'essai a été *Danio rerio* Hamilton-Buchanan (*Teleostei, Cyprinidae*).

Résultats finaux

Le taux de mortalité calculé à l'issue de l'essai est de 0 %, on peut donc conclure que:

$$\text{EL}_{50-96h} > 1,008 / 1000^*$$

* Taux de charge (rapport massique de la substance d'essai par rapport à la masse d'eau de dilution dans le réacteur diphasique) lors de la préparation de la "WAF"

En somme, ce produit ne présente pas une écotoxicité importante, seules les daphnies paraissent être les organismes les plus sensibles. Cependant, ces indications toxicologiques sont obtenues à partir d'expérimentations réalisées en laboratoire dans des conditions types définies. Elles donnent une indication du danger potentiel mais ne peuvent être utilisées directement pour prévoir les effets dans un environnement naturel.

3.4.7 Test de biodégradabilité

Un composé organique est considéré comme facilement biodégradable selon l'OECD 301b s'il remplit les 2 conditions suivantes :

- la biodégradabilité après 28 jours atteint 60 %
- la valeur de 60% est atteinte avant les 10 jours succédant le seuil de 10%.

Dans notre cas, comme c'est montré dans la Figure 3-59, le résultat de biodégradabilité facile est égal à 25,7%.

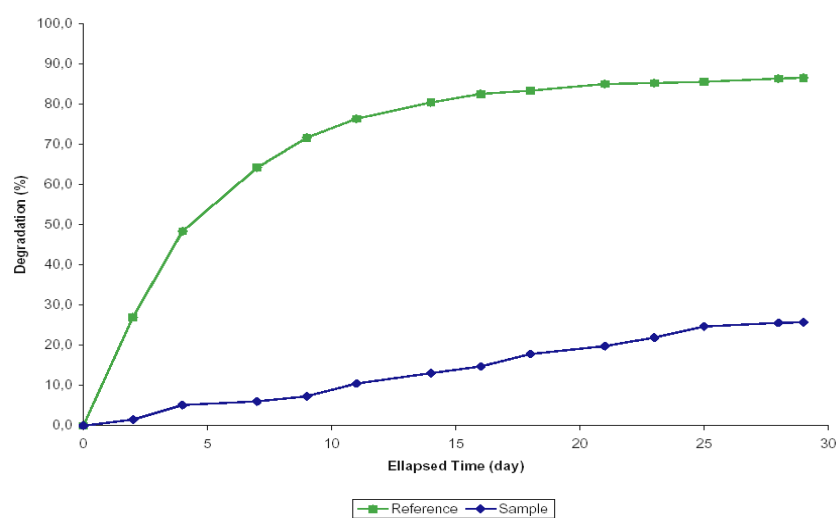


Figure 3-59 : Biodégradabilité de l'ASABu-NP(Et) (XVII).

Ce composé n'est donc pas considéré comme facilement biodégradable même si au bout de 29 jours son taux de biodégradation (25,7%) continue de progresser.

* * * * *

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser, dans des conditions aisées, une nouvelle famille de molécules à partir d'ASAMe. Toutefois, seules cinq molécules : une azotée, une phosphorée et trois mixtes azotée et phosphorée, ont été retenues pour des évaluations en tant qu'additifs lubrifiants.

Lors de l'optimisation de la synthèse d'ASAMe N-dérivés, différentes conditions de température ont été testées afin de diminuer la viscosité du brut réactionnel. Seule la hexaméthylènediamine (HMDA) conduit à un milieu réactionnel d'une viscosité acceptable.

Le réactif phosphoré le plus efficace s'est avéré être la tris(hydroxyméthyle) phosphine. Les hydrogènes phosphates utilisés (butyl et phényl) ont présenté une faible réactivité. L'utilisation des hydrogènes phosphates avec des chaînes aliphatiques plus longues (C₈) pourrait être envisagée plus tard afin d'augmenter la réactivité de ces réactifs.

A l'issue de trois étapes de synthèse, nous venons, pour la première fois, de réaliser la NP-dérivation d'ASAs d'origine végétale avec un taux de conversion de 100%. Chaque étape de la synthèse s'est avérée être quantitative. Il faudrait dans la suite de ce travail valider ces résultats dans un réacteur à plus grande échelle.

D'après les tests effectués, il apparaît que tous les NP-dérivés ont un bon comportement en extrême pression. D'autres tests sont souhaitables en tant qu'additifs dans une formulation lubrifiante afin de valider leur utilisation aussi comme additifs polyfonctionnels.

Il faut cependant souligner que ces nouveaux produits devront offrir un rapport qualité/prix compatible avec les contraintes économiques du marché mondial. Une évaluation économique doit être l'étape suivante de ces travaux une fois que les procédés de fabrication à l'échelle pilote industrielle auront été optimisés.

Références bibliographiques :

1. Kari Rissanen H., Pakkala K., Koekimies H., Nummelin J. *Oligo/Polysuccinimides, process for producing thereof and their use.* US 0,049,055 A1 (2004).
2. Stuart F.A., Berkeley W.L. *Combined detergent-corrosion inhibitors.* US 3,287,271 (1966).
3. Stuart F.A., Anderson R.G., Drummond A.Y. *Lubricating oil compositions containing ankenyl succinimides of tetraethylene pentamine.* US 3,361,673 (1968).
4. Forbes E.S., Dickson Reid A.J. *N-amino-alcényl-succinimides, leur procédé de fabrication et leur application.* G B 2,058,902 (1971).
5. Woods W.W. *Lubricating oil compositions.* US 4,107,054 (1978).
6. Koch P., Giavazzi F. *Detergent, dispersant and anti-rust additive for fuels and lubricating oils.* EP 0,393,769 A1 (1990).
7. Chafetz H., Liu C.S., Papke B.L., Kennedy T.A. *Lubricating oil composition containing the reaction product of an alkenylsuccinimide with a bis(hydroxyaromatic) substituted carboxylic acid.* US 5,445,750 (1995).
8. Binet D., Paille F., Gateau P., Durand J.P. *Procédé simplifié de fabrication d'alkenyl succinimides ou de polyalkenyl succinimides.* EP 0,785,219 A1 (1997).
9. Loper J.T. *Succinimide-acid compounds and derivatives thereof.* EP 1,151,994 A1 (2001).
10. Steckel T.F., Daly D.T. *Diesel fuel compositions.* US 6,299,655 B1 (2001).
11. Bouillot M.J., Baumgartner P. *Nouveaux composés azotés utilisables comme additifs pour compositions lubrifiantes.* EP 2,126,564 (1972).
12. Williamson W., Landis P.S., Rhodes B. *Fuel lubricity additives.* WO 99/61563 (1999).
13. Filippini B.B., Lange R.M., Grisso B.A., Hird B. *Partially dehydrated reaction product process for making same, and emulsion containing same.* US 6,780,209 B1 (2004).
14. Rowland S.P. *Preparation of imido esters from azolines and maleic adducts of fatty acid esters.* US 2,580,047 (1950).

15. Nalesnik T.E. *Alkyl-succinhydrazide additives for lubricants*. US 2003/0104953 A1 (2003).
16. Abramo G.P., Blain D.A., Cardis A.B. *Modified succinimides as dispersants and detergents and lubricant and fuel compositions containing same*. US 5,435,812 (1995).
17. Minokami T., Koshima H., Yamasaki H., Gotoh M. *Mannich reaction products derived from alkenyl succinic acid anhydride, a polyamine and sulphur linked alkylphenol and their use as lubricants*. EP 0,556,791 A1 (1993).
18. Blain D.A., Cardis A.B. *Triazole composition as fuel and lube additives*. US 4,994,197 (1991).
19. Tessier M., Maréchal E. Synthèse, caractérisation et application aux huiles lubrifiantes d'additifs polymères phosphosoufrés améliorants de VI, antiusure et extrême pression. *Revue de l'institut français du pétrole* **52**(1): 35-44 (1997).
20. Laemmle J.T., Bohaychick J., Malacki E.D. *Compositions useful as lubricants*. EP 0,389,967 A2 (1990).
21. Espinoza A.M. *Polymer composition derived from unsaturated vegetable oils*. US 6103834 (1998).
22. Horodysky A.G., Shih-Ying Hsu N.J. *Antioxidant and antiwear additives for lubricants and fuels*. US 5,258,130 (1993).
23. Erickson F.L., Anderson R.E., Landis P.S. *Vegetable oil derivatives as lubricant additives*. US 4,970,010 (1988).
24. Landis P.S., Rhodes B., Williamson W. *Extreme pressure additives*. WO 98/13442 (1998).
25. Gahagan M.P. *Lubricants with the combination of a molybdenum compound, a phosphorus compounds and dispersants*. WO 2001046352 (2001).
26. Henly T.J. *Power transmission fluids having extended durability*. US 0,065,043 A1 (2005).
27. CAREY F.A., SUNDBERG R.J. Les réactions des composés carbonylés. In *Chimie Organique Avancée : Troisième édition*, P. P., ed. De Boeck & Larcier; Paris, Vol. 1, 439-538 (1990).
28. Michaelis A., Kaehene R. *R. Chem. Ber.* **31**: 1408 (1898).
29. Arbuzov A.E. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **38**: 687 (1906).

30. Bhattacharya A.K., Thyagarajan G. The Michaelis-Arbuzov rearrangement. *Chem. Rev.* **81**: 415-430 (1981).
31. Villemin D., Simeon F., Decreus H., Jaffres P.A. Rapid and efficient Arbuzov reaction under microwave irradiation. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **133**: 209 - 213 (1998).
32. Kaboudin B., Balakrishna M.S. Surface-mediated solid phase reactions: microwave assisted Arbuzov rearrangement on the solid surface. *Synth. Commun.* **31**(8): 2773-2776 (2001).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif général de cette étude a été de synthétiser de nouveaux composés d'origine majoritairement végétale utilisables dans le domaine des lubrifiants, ceci en vue de substituer certains composés d'origine pétrochimique. L'obtention de ces nouvelles molécules a été tout d'abord réalisée par maléinisation des esters d'acides gras en vue d'obtenir des Anhydrides Alkényles Succiniques (ASAs) puis par dérivaison du cycle anhydride de ces ASAs avec des différentes molécules azotées et/ou phosphorées.

Pour la synthèse des ASAs les conditions de synthèse optimales correspondent à une température de 225°C et un ratio molaire $n_{AM}/n_{C=C}$ de 1,3. Une optimisation des paramètres expérimentaux a été tentée. Des additifs ont été employés afin d'obtenir un milieu réactionnel exempt de produits secondaires. Ils n'ont pas donné les résultats escomptés. Seule la phénothiazine joue un rôle d'inhibiteur des réactions secondaires mais pas de catalyseur puisque les rendements de la réaction sont comparables avec ou sans catalyseur. En ce qui concerne la purification du milieu réactionnel brut, la distillation sous pression réduite reste la méthode la plus efficace.

Ces conditions de synthèse et de purification nous ont permis de synthétiser un ASA pur d'origine végétale (ASAMe) et de mettre en évidence l'existence de deux mécanismes de réaction : l'ène-réaction et l'addition en position allylique, qui sont en compétition et se font en parallèle, l'ène-réaction étant prépondérante. L'étude cinétique nous a montré que la maléinisation des alcènes pétrochimiques et ou d'origine végétale ont le même ordre de réaction. La différence de position de la double liaison joue un rôle uniquement sur l'énergie nécessaire au déroulement de la réaction. Par contre, la présence d'un groupement ester en bout de chaîne des alcènes végétaux n'influence pas la cinétique de cette réaction.

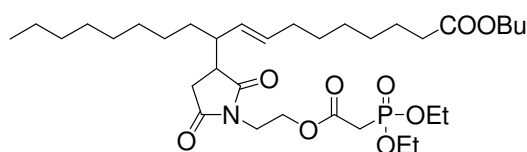
Dans la deuxième partie de ce travail, par réaction de l'ASAMe avec la n-butylamine nous avons mis en évidence la différence de réactivité de deux groupements fonctionnels de l'ASA mais aussi que la nature des composés synthétisés dépend du ratio molaire n_{NH_2}/n_{ASA} . Cette différenciation a pu être démontré grâce à la synthèse et à l'analyse de plusieurs milieux réactionnels. En condition de stœchiométrie, c'est un alkénylsuccinimide qui est obtenu.

Lors de la généralisation de la N-dérivation de l'ASAMe à d'autres amines une optimisation de la synthèse a été tentée. Différentes conditions de température ont été testées afin de diminuer la viscosité du milieu brut réactionnel. Seule la hexaméthylène diamine (HMDA) conduit à un milieu réactionnel d'une viscosité acceptable.

Parmi les réactifs phosphorés employés, le plus efficace s'est avéré être la tris(hydroxyméthyle) phosphine. Les hydrogènes phosphates utilisés (butyl et phényl) ont présenté une faible réactivité. L'utilisation des hydrogènes phosphates avec des chaînes aliphatiques plus longues (C₈) pourrait être envisagée ultérieurement afin d'augmenter la réactivité de ces molécules.

De plus, nous avons montré qu'il était possible de réaliser, dans des conditions aisées, la NP-dérivation d'ASAs d'origine végétale avec un taux de conversion de 100%. La NP-dérivation a été tentée en trois étapes, chaque étape de la synthèse s'est avérée être quantitative. Il faudrait dans la suite de ce travail valider ces résultats dans un réacteur à plus grande échelle.

Enfin, nous avons évalué certaines propriétés physico-chimiques et le potentiel dans le domaine des lubrifiants d'ASAs mais aussi pour cinq nouveaux composés dérivés d'ASAs (azoté, phosphoré et azoté/phosphoré). Parmi eux seul un composé azoté et phosphoré à la fois (figure ci-dessous), grâce à ses propriétés et au coût des matières premières qui est convenable, s'avère être intéressant et mériterait une évaluation plus approfondie.



XVII

Ce composé ne présente qu'un taux de biodégradation de 25,7% au bout de 29 jours. Néanmoins, son écotoxicité aigue est faible, voire très faible dans le cas des poissons et des algues.

Ainsi, pour valider entièrement son utilisation dans l'industrie des lubrifiants, des tests complémentaires pourraient être envisagés :

- de corrosion (cuivre et acier)
- de stabilité à l'oxydation
- de résistance à l'inflammation, ce qui exige 20 l de produit
- sur bancs hydrauliques (200 l de produit nécessaire)

Il faut cependant souligner que ce nouveau produit si les propriétés sont toutes confirmées devra offrir un rapport qualité/prix compatible avec les contraintes économiques du marché mondial. Une évaluation en ce sens sera donc l'étape suivante une fois que les procédés de fabrication à l'échelle pilote industrielle auront été validés.

Partie expérimentale

4.1	Réactifs et substrats	153
4.2	Protocoles opératoires pour la préparation des oléates d'alkyles	155
4.3	Protocoles opératoires pour la synthèse des ASAs.....	156
4.3.1	Maléinisation en absence d'additifs	156
4.3.2	Maléinisation en présence d'additifs.....	157
4.4	Protocoles opératoires pour la synthèse des dérivés d'ASAs.....	157
4.4.1	Synthèse des N-dérivés.....	157
4.4.2	Synthèse des P-dérivés	158
4.4.3	Synthèse des NP-dérivés	158
4.4.3.1	Synthèse de l'ASA-NOH.....	158
4.4.3.2	Synthèse de l'ASA-NCI.....	158
4.4.3.3	Synthèse de l'ASA-NP	159
4.4.3.4	Production d'un kilogramme de ASABu-NP.....	160
4.5	Purification des ASAs : distillation sous vide.....	160
4.6	Caractérisation des ASAs et de ses dérivés	161
4.6.1	Chromatographie liquide haute performance	161
4.6.2	Chromatographie en phase gazeuse	161
4.6.2.1	Etude des profils d'esters d'acides gras.....	162
4.6.2.2	Suivi de la transestérification de l'EMTO	162
4.6.3	Chromatographie sur couche mince.....	163
4.6.4	Chromatographie sur colonne.....	163
4.6.5	Spectroscopie FTIR.....	164
4.6.6	Spectrométrie de masse	164
4.6.7	Spectrométries RMN ¹ H et ¹³ C.....	165
4.7	Evaluation des ASAs et de ses dérivés comme additifs lubrifiants.....	172
4.7.1	Analyses rhéologiques.....	172
4.7.1.1	Mesure de la viscosité à 20°C.....	172
4.7.1.2	Détermination de l'indice de viscosité (VI).....	172
4.7.2	Mesure du point d'écoulement.....	174
4.7.3	Mesure de la solubilité	175
4.7.4	Evaluation des propriétés dispersantes.....	175
4.7.5	Evaluation des propriétés anti-usure et extrême pression	175

4 Partie expérimentale

4.1 Réactifs et substrats

➤ L'ester méthylique de tournesol oléique (EMTO) a été fourni par la société Novance de Compiègne (62).

➤ Les caractéristiques des différents réactifs ayant servi à la préparation des oléates d'alkyles et à leur dosage sont rassemblées dans le Tableau 4-1.

Réactif	Masse molaire (g/mol)	Numéro CAS	Pureté	Fournisseur
Ethanol	46	64-17-5	≥ 98%	Sigma-Aldrich
Propanol	60	71-23-8		
Butanol	74	71-36-3		
Pentanol	88	71-41-0		
Oléate de méthyle*	296	112-62-9	99%	
Linoléate de méthyle*	294	112-63-0		
Oléate d'éthyle*	310	112-62-6		
Oléate de propyle*	324	111-59-1		
Oxyde de dibutyl étain	248	818-08-6		
Acide sulfurique	98	7664-93-9	97%	

Tableau 4-1 : Réactifs de transestérification ; * étalons pour les dosages CPG.

➤ L'anhydride maléique [108-31-6] (99%) provient de la société Sigma-Aldrich. Il est sous forme de briquette, que l'on broie au mortier juste avant emploi.

➤ Les additifs utilisés lors de la synthèse d'ASAs sont disponibles dans le commerce via Sigma-Aldrich ou Fluka. Ces molécules sont présentées dans le Tableau 4-2.

Additif	Masse molaire (g/mol)	Numéro CAS	Pureté
2,6-ditertbutyl-4-méthylphénol	220	28-37-0	≥ 98%
4-méthoxyphénol	124	150-76-5	
Hydroquinone	110	123-31-9	
Diméthylsulfoxyde	78	67-68-5	
Phénothiazine	199	92-84-2	
Acétylacétonate d'aluminium	324	13963-57-0	
n-butoxyde de titanium	340	5593-70-4	
Iode	253	7553-56-2	

Tableau 4-2 : Additifs utilisés lors de la synthèse d'ASAMe.

➤ Le Tableau 4-3 regroupe les réactifs chimiques utilisés lors de la dérivation des ASAs.

Réactif	Masse molaire (g/mol)	Numéro CAS	Fournisseur	Pureté
n-Butylamine	73	109-73-9	Sigma-Aldrich	≥ 98%
Hexaméthylène diamine	116	124-09-4		
Triéthylène tétramine	146	112-24-3		
Tétraéthylène pentamine	189	112-57-2	Alfa Chem	≥ 90%
Pentaéthylène hexamine	232	4067-16-7		
Tris(hydroxyméthyle) phosphine	124	2767-80-8	Acros Organic	≥ 95%
Dibutyle hydrogène phosphate	210	107-66-4	Sigma-Aldrich	≥ 98%
Diphényle hydrogène phosphate	250	838-85-7		
Ethanolamine	61	141-43-5		
Chlorure de chloracétyle	113	79-04-9		
Triéthylamine	101	121-44-8		
Triéthylphosphite	166	122-52-1		
Tributylphosphite	250	102-85-2		

Tableau 4-3 : Réactifs de dérivation des ASAs.

➤ Les solvants d'analyse, tous de pureté supérieure à 99,5%, que sont l'acétonitrile, le méthyl-tertiobutyl-éther (MTBE), le dichlorométhane, le chloroforme (et sa forme deutérée pour la RMN), le tétrachlorométhane, l'éther de pétrole, le toluène, l'éther éthylique, l'éthanol et l'hexane proviennent des sociétés Acros, Sigma ou Scharlau.

➤ Les différents sels, tous anhydres et purs à plus de 99%, ont été obtenus auprès de Sigma ou Acros. Ce sont : NaCl [7647-14-5], MgSO₄ [7487-88-9], Na₂SO₄ [7757-82-6] et CaCl₂ [10043-52-4].

4.2 Protocoles opératoires pour la préparation des oléates d'alkyles

Dans un réacteur de 250 ml, équipé d'une agitation mécanique à 750 tpm, d'une sonde de température, d'un bullage de N₂ et d'un appareil Dean Stark, 0,33 moles d'EMTO (95 g), 0,66 moles d'alcool (éthanol : 30 g, propanol : 40 g, butanol : 49 g et pentanol : 58 g) et 0,2 % de catalyseur (acide sulfurique ou oxyde de dibutyl étain) sont chauffés par une lampe infra-rouge thermo régulée à une température juste inférieure à la température d'ébullition de l'alcool employé. Le méthanol formé est évaporé en continu, entraîné par le courant d'azote et recueilli dans l'appareil Dean Stark.

Les températures et les durées de réaction sont :

- 84°C pendant 19 h pour l'éthylation
- 95°C pendant 16 h pour la propylation
- 120°C pendant 9 h pour la butylation
- 140°C pendant 7 h pour la pentylation.

Le suivi de la réaction a été effectué par CPG. La réaction est arrêtée lorsque le rendement de transestérification atteint un plateau (> 93%).

Le milieu réactionnel est traité de la façon suivante :

- Lavage avec une solution aqueuse saturée en NaCl pour éliminer le catalyseur et les alcools légers encore présents.
- Passage à l'évaporateur rotatif pour éliminer les alcools légers résiduels.
- Distillation sous vide (pression < 1 mm de Hg) pour éliminer les dernières traces d'alcool résiduel et les esters méthyliques encore présents.

Les oléates d'alkyles ainsi obtenus dans le culot sont utilisés directement pour la réaction avec l'anhydride maléique.

4.3 Protocoles opératoires pour la synthèse des ASAs

4.3.1 Maléinisation en absence d'additifs

Dans un tricol de 250 ml surmonté d'un condenseur, équipé d'un agitateur magnétique et d'une sonde de température, 100 g d'esters d'acide gras et X g d'anhydride maléique (X étant calculé pour avoir un ratio $n_{AM}/n_{C=C}$ égal à 1 ou 1,3) (Tableau 4-4) sont chauffés (185°C-225°C) par un chauffe-ballon, pendant 8 h, sous une agitation de 600 tpm. Le condenseur est maintenu à 60°C afin d'éviter la solidification de l'anhydride maléique dont la température de fusion est de 53°C et de permettre le reflux. L'oxygène est préalablement éliminé du montage à l'aide de vide (30 min, 25 mm Hg) puis de l'azote pour rétablir la pression atmosphérique. Quand le montage est sous atmosphère inerte d'azote, un ballon de baudruche est placé au sommet du condenseur afin de contenir la pression autogène développée lors de la maléinisation. Le chauffe-ballon est directement relié au bloc de régulation de température, lui-même en liaison avec la sonde de température. Les températures fixées sont donc effectives à l'intérieur du réacteur.

ASA	X (g) ($n_{AM}/n_{C=C} = 1$)	X (g) ($n_{AM}/n_{C=C} = 1,3$)
ASAMe	32,5	42,2
ASAEt	-	40,4
ASAPr	-	38,7
ASABu	-	37,2
ASAPe	-	35,5

Tableau 4-4 : Masses d'anhydride maléique utilisées pour 100 g d'esters d'acide gras.

Le brut réactionnel obtenu est ensuite distillé sous pression réduite (pression < 1 mm Hg). Dans un premier temps, les composés n'ayant pas réagi sont éliminés : anhydride maléique (50-60°C) et esters d'acides gras résiduels (150-200°C). Dans un deuxième temps, les ASAs (220-280°C) sont séparés du milieu en laissant dans le culot de distillation les produits secondaires et les ASAs polysubstitués ou dimérisés qui sont plus lourds.

4.3.2 Maléinisation en présence d'additifs

La maléinisation en présence d'additifs reprend le même protocole opératoire que précédemment. Selon les expérimentations réalisées nous avons fait varier plusieurs paramètres : la température (170-205°C), le rapport molaire $n_{AM}/n_{C=C}$ (1, 1,3 et 2) et le taux d'additif (pourcentage massiques : additif / anhydride maléique) (3-15%). Pour 10 g EMTO les masses d'additif sont données dans le Tableau 4-5.

Nom additif	additif (g)		
	($n_{AM}/n_{C=C} = 1$)	($n_{AM}/n_{C=C} = 1,3$)	($n_{AM}/n_{C=C} = 2$)
2,6-ditertbutyl-4-méthylphénol	0,10-0,54	0,14-0,71	0,21-1,09
4-méthoxyphénol	0,06-0,30	0,08-0,04	0,12-0,61
Hydroquinone	0,05-0,27	0,07-0,35	0,10-0,54
Diméthylsulfoxyde	0,03-0,19	0,05-0,25	0,07-0,38
Phénothiazine	0,09-0,49	0,12-0,64	0,19-0,98
Acétylacétonate d'aluminium	0,16-0,80	0,02-1,04	0,32-1,61
n-butoxyde de titanium	0,19-0,84	0,21-1,09	0,33-1,69
Iode	0,12-0,63	0,16-0,81	0,25-1,25

Tableau 4-5 : Masses d'additifs utilisées pour 10 g d'EMTO.

4.4 Protocoles opératoires pour la synthèse des dérivés d'ASAs

4.4.1 Synthèse des N-dérivés

Dans un réacteur de 50 ml thermostaté, muni d'un appareil Dean Stark, d'une agitation magnétique et surmonté d'un réfrigérant, on introduit 4 g d'ASAMe (0,01 mole) et X g d'amine (Tableau 4-6). Le mélange réactionnel est chauffé et agité à 600 tpm. La réaction est stoppée lorsque l'ASAMe est consommé, la durée totale peut aller jusqu'à 4 heures.

Amine	X (g)	Température (°C)
Bu-NH ₂	0,73-1,46	100
TETA	0,73	110
TEPA	0,94	170
PEHA	1,16	170
HMDA	0,58-23,2	130

Tableau 4-6 : Masses d'amines utilisées pour 4 g d'ASAMe et températures des réactions.

4.4.2 Synthèse des P-dérivés

Dans un réacteur de 50 ml thermostaté muni d'une agitation magnétique on introduit 4 g d'ASAMe (0,01 moles) et X g de réactif phosphoré (Tableau 4-7). Le mélange réactionnel est chauffé et agité à 600 tpm. La durée de la réaction est variable selon les essais (2-6 heures).

Réactif phosphoré	X (g)	Température (°C)
THMP	0,41	100
diBuP	1,66-3,32	100-200
diPhP	2,5-5	100-200

Tableau 4-7 : Masses de réactif phosphoré utilisées pour 4 g d'ASAMe et températures des réactions.

4.4.3 Synthèse des NP-dérivés

4.4.3.1 Synthèse de l'ASA-NOH

La synthèse est réalisée selon le même protocole que celui décrit dans le § 5.4.1. L'amine utilisée précédemment est remplacée par l'éthanolamine (0,61 g).

4.4.3.2 Synthèse de l'ASA-NCI

Dans un réacteur refroidi à 4°C, équipé d'agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, 43,7 g (0,1 moles) d'ASA-NOH et 20,2 g (0,2 moles) de triéthylamine sont dissous dans du dichlorométhane de façon à tripler le volume contenu dans le réacteur. Puis 22,4 g (0,2 moles) de chlorure de chloracétyle (ClCOCH₂Cl) sont additionnés, sous un courant d'azote, au goutte à goutte par l'intermédiaire de l'ampoule à brome. Les vapeurs de HCl formées sont piégées dans une solution de soude à 4% dans l'eau, placée en aval du réacteur. Après addition du chlorure de chloracétyle, l'ensemble est maintenu sous agitation à 25°C sous azote pendant 90 min.

Le milieu réactionnel subit alors des extractions successives avec une solution à 10% de KHCO_3 dans l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 avant filtration et concentration sous vide (25 mm Hg) à 40°C .

4.4.3.3 Synthèse de l'ASA-NP

➤ Chauffage thermique :

Dans un réacteur de 50 ml, équipé d'une agitation mécanique à 500 tpm, d'une sonde de température, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, 0,02 moles d'ASA-NCl (ASAMe-NCl ou ASABu-NCl) sont préchauffés à 160°C . 0,04 moles de triéthylphosphite ou de tributylphosphite sont ajoutés ensuite goutte à goutte. La réaction est laissée à reflux de trialkylphosphite pendant plusieurs heures. La consommation en ASA-NCl a été suivie par HPLC. Des ajouts de trialkylphosphite sont effectués à froid lorsque l'avancement de la réaction est ralenti. La réaction est arrêtée quand la conversion de l'ASA-NCl atteint un palier.

➤ Chauffage par micro-ondes :

Compte tenu de la capacité maximale du réacteur micro-ondes (100 ml), les quantités de réactifs mises en jeu sont relativement réduites. Ainsi, 0,02 moles d'ASA-NCl (ASAMe-NCl ou ASABu-NCl) et 0,04 moles de triéthylphosphite ou de tributylphosphite sont introduits dans le réacteur équipé d'une sonde de température. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 170°C pendant la durée de réaction désirée par l'intermédiaire du logiciel d'asservissement qui permet d'adapter la puissance micro-ondes appliquée en fonction de la température demandée. A la fin de la réaction, le réacteur est refroidi jusqu'à environ 60°C . Le milieu réactionnel est alors transvasé pour être distillé sous pression réduite (1 mm Hg) afin d'éliminer le réactif en excès (75°C).

4.4.3.4 Production d'un kilogramme de ASABu-NP

➤ Synthèse de l'ASABu-NOH

Trois synthèses qui reprennent le même principe que précédemment (§ 5.4.1) ont été mises en œuvre. La seule différence repose sur l'application d'un courant d'azote en fin de réaction afin d'éliminer toute la quantité d'eau formée pendant la réaction. Les quantités suivantes de réactifs ont été utilisées : 350 g d'ASABu et 50 g d'éthanolamine.

➤ Synthèse de l'ASABu-NCl

Trois acylations distinctes ont été menées afin d'obtenir la quantité d'ASABu-NCl nécessaire à l'étape suivante. Les conditions de réaction sont identiques à celles exposées dans le § 5.4.3.2 mais avec les quantités suivantes : 350 g d'ASABu-NOH et 165 g de chlorure de chloracétyle (1,67 mol).

➤ Synthèse de l'ASABu-NP

Les conditions opératoires décrites au § 5.4.3.3 sont reproduites de façon identique en utilisant toutefois des quantités de réactifs plus importantes et 14 réacteurs en même temps (35 ml/réacteur).

4.5 Purification des ASAs : distillation sous vide

Quel que soit le brut réactionnel à purifier, ce dernier est placé, en présence de pierres ponce, dans un tricol de 250 ml, équipé d'une sonde de température et surmonté par une colonne courte (5 cm pour les ASAs et 20 cm pour les oléates d'alkyles), d'un réfrigérant et d'un système de séparation de fractions. Le montage est soumis à un vide inférieur à 1 mm Hg. Le tricol est chauffé par un chauffe-ballon thermorégulé.

4.6 Caractérisation des ASAs et de ses dérivés

4.6.1 Chromatographie liquide haute performance

L'ensemble des composés purifiés par distillation ou séparés sur colonne a été étudié par HPLC. La phase stationnaire de la colonne utilisée est une silice en phase inverse, greffée en C₁₈, de 25 cm de long et d'un diamètre de 4,6 mm (Omnispher de la société Varian) à 25°C. Le solvant de dilution et d'éluion est l'acétonitrile utilisé avec un débit de 1,5 ml/min (P=70 bar) et élué à l'aide d'une pompe Dionex P680. 20 µl sont injectés et analysés par un détecteur Shodex réfractomètre RI. Les chromatogrammes sont alors traités avec le logiciel StarSystem.

Les oléates ont été dosés par la méthode de l'étalon interne ou de l'étalon externe selon la disponibilité commerciale des étalons correspondants. Les ASA ont été dosés en pourcentages d'aires. L'ensemble des temps de rétention des composés dosés est donné dans le Tableau 4-8.

Oléate d'alkyle	Temps de rétention de l'oléate (min)	Temps de rétention de l'ASA (min)
Oléate de méthyle	4,19	2,12
Linoléate de méthyle	3,09	1,89
Oléate d'éthyle	4,55	2,20
Oléate de propyle	5,64	2,33
Oléate de butyle	6,04	2,48
Oléate de pentyle	6,64	2,72

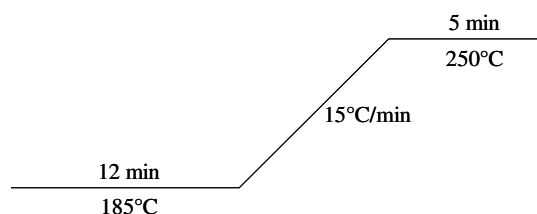
Tableau 4-8 : Temps de rétention des oléates d'alkyles et des oléo-ASA en HPLC. Eluant : acétonitrile.

4.6.2 Chromatographie en phase gazeuse

Les études ont été effectuées sur un chromatographe Varian 3800 avec un passeur automatique d'échantillons. La colonne utilisée est une colonne CP Select CB Fame (Varian) de 50 m de longueur et 0,25 mm de diamètre. Cette colonne a été spécialement conçue pour l'analyse des esters d'acides gras. Le solvant de dilution des échantillons est le MTBE (méthyl-tertiobutyl éther). Le débit de gaz est de 1,2 ml/min. L'injection de 1 µl d'échantillon a été menée en mode Split. L'injecteur et le détecteur FID sont tous deux chauffés à 280°C.

4.6.2.1 Etude des profils d'esters d'acides gras

Les solutions d'esters d'acides gras à 10 g/l dans le MTBE ont été injectées selon le programme de température suivant pour le four :



Dans ces conditions, les temps de rétention des différents esters dosés sont les suivants (Tableau 4-9) :

Ester	Temps de rétention (min)			
	méthyle	éthyle	butyle	pentyle
Palmitate	5,74	5,82	7,72	9,33
Stéarate	7,81	8,01	10,78	13,09
Oléate	8,54	8,59	12,01	14,81
Linoléate	9,67	9,73	13,29	16,56

Tableau 4-9 : Temps de rétention des esters d'acides gras en CPG.

Les différents profils d'esters sont alors évalués en pourcentages d'aires des différents pics.

4.6.2.2 Suivi de la transestérification de l'EMTO

La transestérification de l'EMTO reprend le même principe que précédemment. La seule différence repose sur le programme de température qui a été adapté afin de pouvoir distinguer dans chaque cas l'intégralité des pics et de minimiser le temps d'analyse. Les programmes de température mis en œuvre ainsi que les temps de rétention mesurés sont donnés dans le Tableau 4-10:

Ester	EEtTO		EPrTO		EBuTO		EPeTO	
	• 12 min à 185 °C • 15 °C/min • 5 min à 250 °C		• 15 min à 185 °C • 15 °C/min • 10 min à 250 °C		• 15 min à 185 °C • 15 °C/min • 10 min à 250 °C		• 40 min à 185 °C • 15 °C/min • 11 min à 250 °C	
	méthyle	éthyle	méthyle	propyle	méthyle	butyle	méthyle	pentyle
Palmitate	6,01	6,38	6,06	7,33	6,08	8,56	6,01	10,35
Stéarate	8,19	8,77	8,25	10,31	8,25	12,59	8,24	15,30
Oléate	9,07	9,53	9,03	11,37	9,04	13,74	9,03	16,95
Linoléate	10,25	10,89	10,29	13,14	10,23	15,82	10,29	19,82

Tableau 4-10 : Programmes de température et temps de rétention des esters d'acides gras en CPG.

Le suivi de la réaction a été effectué par chromatographie en phase gazeuse (CPG). En admettant que les coefficients de réponse sont identiques pour les différents esters, le rendement en ester d'acide gras de tournesol transestérifié est alors :

$$\text{Rendement (\%)} = 100 \times (\text{Aire}_{\text{ester}}) / (\text{Aire}_{\text{ester}} + \text{Aire}_{\text{OM}})$$

Où ester = oléate d'alkyle pour un motif ester de C₂ à C₅

OM = oléate de méthyle.

4.6.3 Chromatographie sur couche mince

Les analyses par chromatographie sur couche mince ont été effectuées avec des plaques de silicagel 60 F254 sur feuille d'aluminium (Merck). Après élution dans un mélange de solvants (85% cyclohexane et 15% acétate d'éthyle) dans des cuves en verre, les plaques ont été observées à la lumière du jour, et sous lampe UV à 254 et 366 nm. Selon le cas, elles ont ensuite été révélées avec une solution de permanganate de potassium. Les plaques sont essorées et chauffées à l'aide d'un sèche-cheveux jusqu'à apparition de taches de couleur jaune sur un fond violet.

4.6.4 Chromatographie sur colonne

Des colonnes ouvertes sur silicagel 60 (70-200 µm ou 35-70 µm, SDS) ont été utilisées dans l'étape de séparation des milieux réactionnels. La taille des colonnes, la granulométrie de la phase solide, le débit de la phase mobile et la taille des fractions ont été adaptés à la quantité et à la nature des échantillons à séparer. Les échantillons à séparer ont

été introduits sous forme liquide après dissolution dans un volume d'éluant le plus petit possible et éventuellement après filtration. Le solvant d'éluant (85% cyclohexane et 15% acétate d'éthyle) a été élué à un débit de 0,3 à 1,0 ml/min. Tous les 5 ml, une fraction est prélevée. Le choix des conditions d'éluant, le suivi de la séparation et le rassemblement final des fractions ont été effectués sur la base d'analyses par CCM. Après l'évaporation du solvant, chaque fraction récupérée est ensuite analysée par HPLC puis spectrométrie de masse et résonance magnétique nucléaire.

4.6.5 Spectroscopie FTIR

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre JASCO FTIR 460 Plus. Les spectres ont été réalisés en introduisant une goutte d'échantillon liquide entre 2 lames de KBr. Les mesures ont été effectuées dans le domaine spectral 4000-400 cm^{-1} . Un exemple de spectre FTIR est donné dans la Figure 4-1.

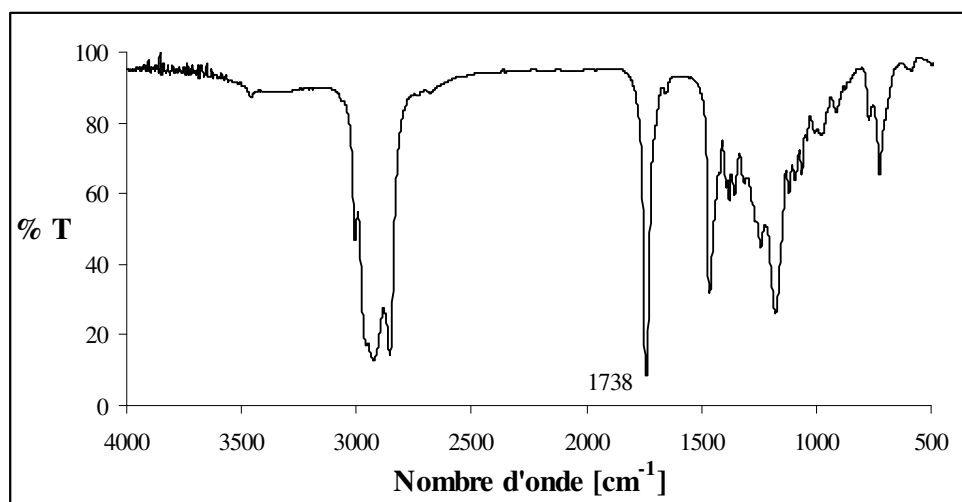


Figure 4-1 : Spectre FTIR de l'oléate de butyle.

4.6.6 Spectrométrie de masse

Les spectres de masse des produits isolés ont été enregistrés en mode positif par un spectromètre TSQ 7000 (ThermoQuest) utilisé en impact électronique (EI), en electrospray (ESI) ou avec ionisation chimique (DCI, gaz ionisant NH_3) à l'Université Paul Sabatier de

Toulouse. En mode EI, les composés en solution dans du CH_2Cl_2 ont été vaporisés dans la source par une augmentation linéaire de la température de la sonde porte-échantillons de 50 à 300°C en 1 minute. En mode DCI, les produits déposés sur un filament ont été désorbés par une rampe de 50 à 1000°C en 1 minute ; la source contenait le gaz réactant à une pression d'environ 5 mm Hg. Dans les deux cas, les températures de la source et des quadripôles étaient respectivement de 150°C et de 70°C.

4.6.7 Spectrométries RMN ^1H et ^{13}C

Les analyses de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance à 500 MHz. Les techniques J-modulated spin-echo (Jmod) and HSQC ($^1\text{J}_{\text{H-C}}$) ont été utilisées.

L'ensemble des déplacements chimiques mesurés en RMN sur les mélanges des isomères des molécules issues de nos essais sont donnés dans les tableaux suivants. L'indexation d'un des isomères possibles est précisée dans les figures qui accompagnent les tableaux.

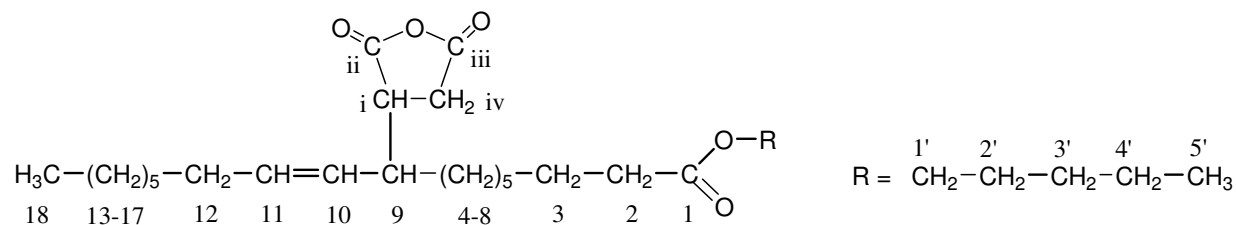


Figure 4-3 : Indexation des protons des ASAs.

Proton	Type de signal	Déplacements chimiques (ppm)				
		ASAMe	ASAEt	ASAPr	ASABu	ASAPe
HC=CH (10 et 11)	Multiplet	5,05-5,55	5,06-5,55	5,48	5,04-5,49	5,05-5,55
CH (i)	Multiplet	2,60-3,08	2,70-3,08	2,71-3,10	2,59-3,10	2,70-3,09
CH (iv)	Multiplet					
CH (9)	Multiplet					
CH ₂ (2)	Triplet	2,19-2,26	2,17-2,24	2,19-2,26	2,19-2,26	2,19-2,26
CH ₂ (12)	Multiplet	1,93	1,93	1,94	1,94	1,95
CH ₂ (3)	Multiplet	1,53	1,53	1,53-1,63	1,48-1,58	1,50-1,60
CH ₂ (4-8) et (13-17)	Multiplet	1,19-1,41	1,14-1,41	1,19-1,41	1,20-1,41	1,21-1,41
CH ₃ (18)	Triplet	0,77-0,80	0,77-0,80	0,79-0,91	0,79-0,91	0,78-0,90
CH ₂ (1')	Triplet	3,58	3,98-4,09	3,92-3,99	4,00	4,01
CH ₂ (2')	Multiplet	—	1,53	1,53-1,63	1,48-1,58	1,50-1,60
CH ₂ (3')	Multiplet	—	—	0,79-0,91	1,30-1,41	1,30-1,41
CH ₂ (4')	Multiplet	—	—	—	0,79-0,91	
CH ₃ (5')	Triplet	—	—	—	—	0,78-0,90

Tableau 4-12 : Déplacements chimiques des spectres RMN ¹H des ASAs.

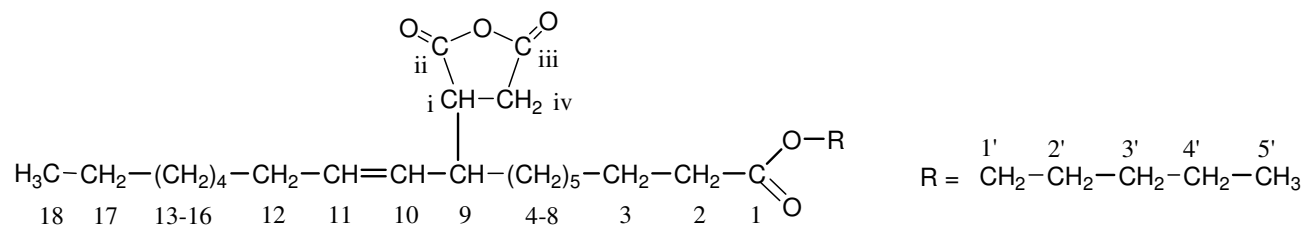


Figure 4-4 : Indexation des carbones des ASAs.

Carbone	Déplacements chimiques (ppm)				
	ASAMe	ASAEt	ASAPr	ASABu	ASAPe
C (1)	174,2	173,6	173,8	173,7	173,9
C (2)	32,5	32,5	32,5	32,4	32,4
C (3)	24,9	24,7	24,8	26,9	25,1
C (4-8) et C (13-16)	28,5-31,8	28,5-31,7	28,5-31,7	28,4-31,6	28,3-31,7
C (9)	34,0	34,1	34,2	34,1	34,4
C=C (10)	136,4	136,3	136,4	136,3	136,4
C=C (11)	127,2	127,2	127,1	127,1	127,2
C (12)	32,7	32,7	32,7	32,6	32,7
C (17)	22,6	22,5	22,5	24,7	22,7
C (18)	14,0	14,1	13,9	13,9	14,1
C (i)	42,6	42,5	42,5	42,5	42,5
C (ii)	172,4	172,3	173,1	172,2	172,2
C (iii)	170,5	170,5	170,4	170,4	170,5
C (iv)	28,5-30,2	28,5-30,1	28,5-30,1	28,4-30,5	28,3-30,1
C (1')	51,4	60,0	65,7	63,9	64,4
C (2')	—	14,0	21,8	32,2	28,3-30,1
C (3')	—	—	10,2	19,0	28,2
C (4')	—	—	—	13,5	22,4
C (5')	—	—	—	—	14,0

Tableau 4-13 : Déplacements chimiques des spectres RMN ^{13}C des ASAs.

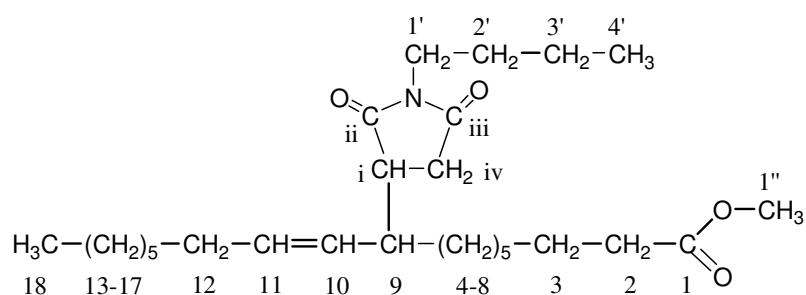


Figure 4-5 : Indexation des protons du composé I (essai n°47).

Proton	Type de signal	Déplacement chimique (ppm)
HC=CH (10 et 11)	multiplet	5,05-5,55
CH ₃ (1'')	singlet	3,58
CH (i)	multiplet	2,60-3,08
CH ₂ (iv)	multiplet	
CH (9)	multiplet	
CH ₂ (2)	triplet	2,19-2,26
CH ₂ (12)	multiplet	1,93
CH ₂ (3)	multiplet	1,53
CH ₂ (4-8 et 13-17)	multiplet	1,19-1,41
CH ₃ (18)	triplet	0,77-0,80
CH ₂ (1')	triplet	3,48-3,56
CH ₂ (2')	multiplet	1,55-1,59
CH ₂ (3')	multiplet	1,33-1,43
CH ₃ (4')	triplet	0,96-1,08

Tableau 4-14 : Déplacements chimiques du spectre RMN ¹H du composé I.

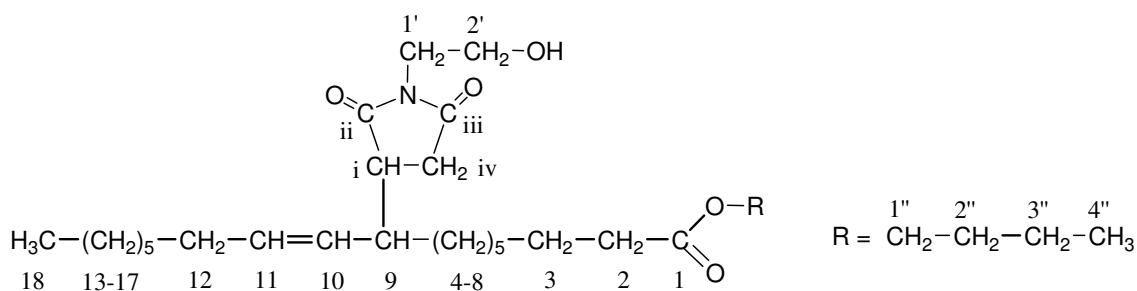


Figure 4-6 : Indexation des protons des ASAs-NOH.

Proton	Type de signal	Déplacement chimique (ppm)	
		ASAMe-NOH	ASABu-NOH
HC=CH (10 et 11)	multiplet	5,05-5,55	5,05-5,55
CH (i)	multiplet	2,60-3,08	2,60-3,08
CH ₂ (iv)	multiplet		
CH (9)	multiplet		
CH ₂ (2)	triplet	2,19-2,26	2,19-2,26
CH ₂ (12)	multiplet	1,93	1,93
CH ₂ (3)	multiplet	1,53	1,53
CH ₂ (4-8 et 13-17)	multiplet	1,19-1,41	1,19-1,41
CH ₃ (18)	triplet	0,77-0,80	0,77-0,80
CH ₂ (1')	triplet	2,67-2,75	2,67-2,75
CH ₂ (2')	multiplet	3,79-3,93	3,79-3,93
CH ₂ (1'')	triplet	3,58	4,00
CH ₂ (2'')	multiplet	—	1,48-1,58
CH ₂ (3'')	multiplet	—	1,30-1,41
CH ₃ (4'')	triplet	—	0,79-0,91

Tableau 4-15 : Déplacements chimiques des spectres RMN ¹H des ASAs-NOH.

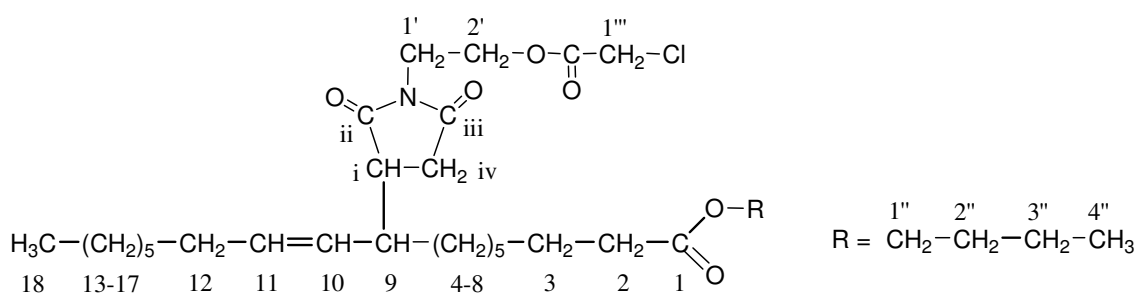


Figure 4-7 : Indexation des protons des ASAs-NCl.

Proton	Type de signal	Déplacement chimique (ppm)	
		ASAMe-NCl	ASABu-NCl
HC=CH (10 et 11)	multiplet	5,05-5,55	5,05-5,55
CH (i)	multiplet	2,60-3,08	2,60-3,08
CH ₂ (iv)	multiplet		
CH (9)	multiplet		
CH ₂ (2)	triplet	2,19-2,26	2,19-2,26
CH ₂ (12)	multiplet	1,93	1,93
CH ₂ (3)	multiplet	1,53	1,53
CH ₂ (4-8 et 13-17)	multiplet	1,19-1,41	1,19-1,41
CH ₃ (18)	triplet	0,77-0,80	0,77-0,80
CH ₂ (1')	triplet	3,67-3,84	3,67-3,84
CH ₂ (2')	multiplet	4,34-4,54	4,34-4,54
CH ₂ (1'')	triplet	3,58	4,00
CH ₂ (2'')	multiplet	—	1,48-1,58
CH ₂ (3'')	multiplet	—	1,30-1,41
CH ₃ (4'')	triplet	—	0,79-0,91
CH ₂ (1''')	singlet	4,34	4,34

Tableau 4-16 : Déplacements chimiques des spectres RMN ¹H des ASAs-NCl.

4.7 Evaluation des ASAs et de ses dérivés comme additifs lubrifiants

4.7.1 Analyses rhéologiques

4.7.1.1 Mesure de la viscosité à 20°C

Le comportement rhéologique a été analysé grâce à un rhéomètre Carrimed CSL 100. Selon le type de produit à analyser, les conditions de température et de contrainte ont été différentes. Tous les produits ont été caractérisés à 20°C pour une contrainte croissante de 10 à 100 N/m² appliquée pendant 1 min. La viscosité a été calculée comme la pente de la droite décrivant l'évolution du gradient en fonction de la contrainte.

4.7.1.2 Détermination de l'indice de viscosité (VI)

Pour calculer le VI (Viscosity Index en anglais), il est nécessaire de connaître la viscosité du produit à 40 et à 100°C. Pour celle-là un viscosimètre capillaire Houillon automatique de marque ISL a été utilisé (Figure 4-8). La méthode est relative à la norme NFT 60-100[1].

Les solvants ont été :

- pour le viscosimètre à 40°C : l'essence G
- pour le viscosimètre à 100°C : le xylène

Pour le calcul du VI, le logiciel Calculatrice Tempal 1 a été utilisé.

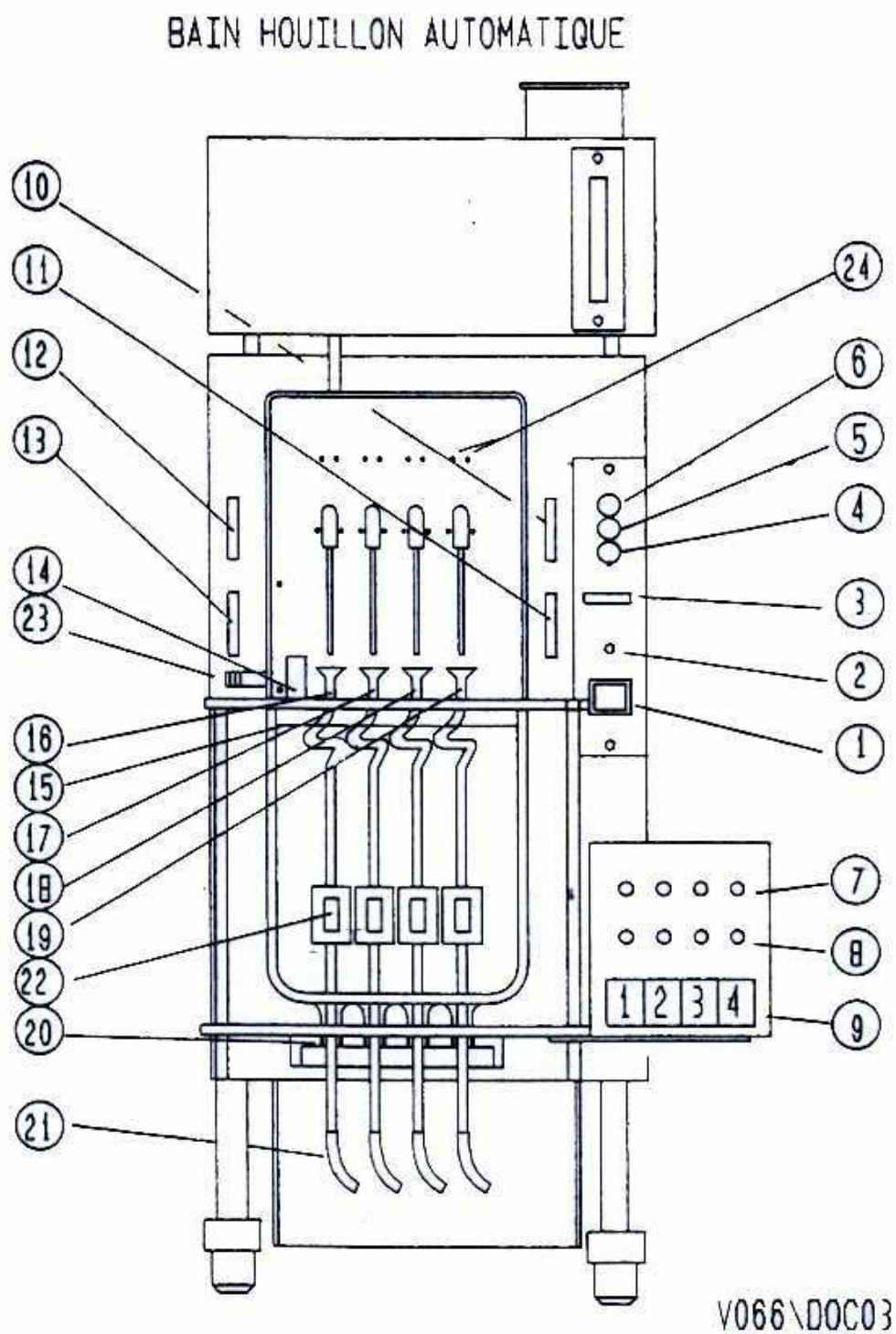


Figure 4-8 : Viscosimètre capillaire.

INDEX

- 1) Interrupteur de mise sous tension
- 2) (n'est plus utilisé)
- 3) Affichage de température
- 4) Indicateur lumineux (régulation)
- 5) Indicateur lumineux (entretien)
- 6) Indicateur de sécurité 120°C
- 7) Indicateur lumineux d'essai
- 8) Indicateur lumineux de comptage
- 9) Bouton poussoir de mise en essai
- 10) Connecteur pour détection du tube n°3
- 11) Connecteur pour détection du tube n°4
- 12) Connecteur pour détection du tube n°1
- 13) Connecteur pour détection du tube n°2
- 14) Orifice de remplissage ou support du thermomètre de contrôle
- 15) Niveau d'huile
- 16) Tube de mesure n°1
- 17) Tube de mesure n°2
- 18) Tube de mesure n°3
- 19) Tube de mesure n°4
- 20) Presse étoupe
- 21) Tuyau de vide
- 22) Pince de détection
- 23) Entrée / Sortie pour liquide réfrigérant
- 24) Vis de réglage du débit du solvant

4.7.2 Mesure du point d'écoulement

Le point d'écoulement d'une huile de pétrole est la plus basse température à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie, sans agitation, dans des conditions normalisées (norme ASTM D-97/96A)[2].

L'essai normalisé comporte différents bains réfrigérants alors que notre méthode n'utilisera qu'un seul bain réglable. Les tests ont commencé à partir de la température ambiante (25°C) et la température a été baissée par palier de 3°C. Le point d'écoulement s'obtient en ajoutant + 3°C à la température enregistrée.

4.7.3 Mesure de la solubilité

Différentes proportions d'ASAs purs ou de leurs bruts réactionnels correspondants ont été mélangées à des bases végétales (EMTO et l'huile de tournesol) ou à une base minérale (SN 150). Après avoir mélangé par agitation magnétique les constituants, le mélange fluidifié est laissé au repos quelques minutes. L'apparition d'un trouble indique la fin de la solubilité.

4.7.4 Evaluation des propriétés dispersantes

Le pouvoir dispersant des ASAs et de leurs dérivés a été testé selon la méthode « essai de tache ». Des solutions à 10% en poids dans l'huile de tournesol sont préparées et mélangées sous agitation à une solution concentrée en graphite et en noir de carbone. 2-3 gouttes de ce mélange sont déposées sur un papier en filtre et l'aspect de la tache est observé après 4 heures. On calcule alors le rapport : diamètre extérieur (**De**) / diamètre coloré (**Dc**) (Figure 4-9).

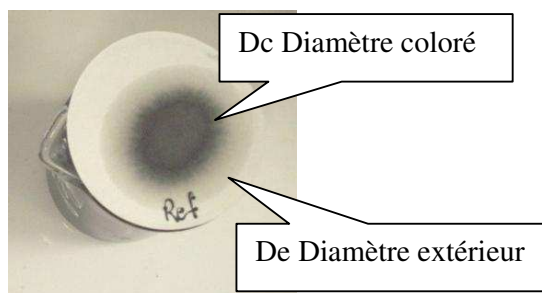


Figure 4-9 : Exemple de tâche de dispersion.

4.7.5 Evaluation des propriétés anti-usure et extrême pression

Ces tests ont été réalisés au sein de la société Condat sur une machine dite « 4 billes » (fabriquant : Shelle) (Figure 4-10). Les billes pour les essais ont un diamètre de 12,6 mm et sont en acier.

Les tests sont effectués à des charges différentes, une charge fixe de 40 kg pour les propriétés anti-usure (norme ASTM D 2266)[3] et des charges progressives (de 60 à 800 kg) pour mesurer les performances extrême pression (norme ASTM D 2783)[4].

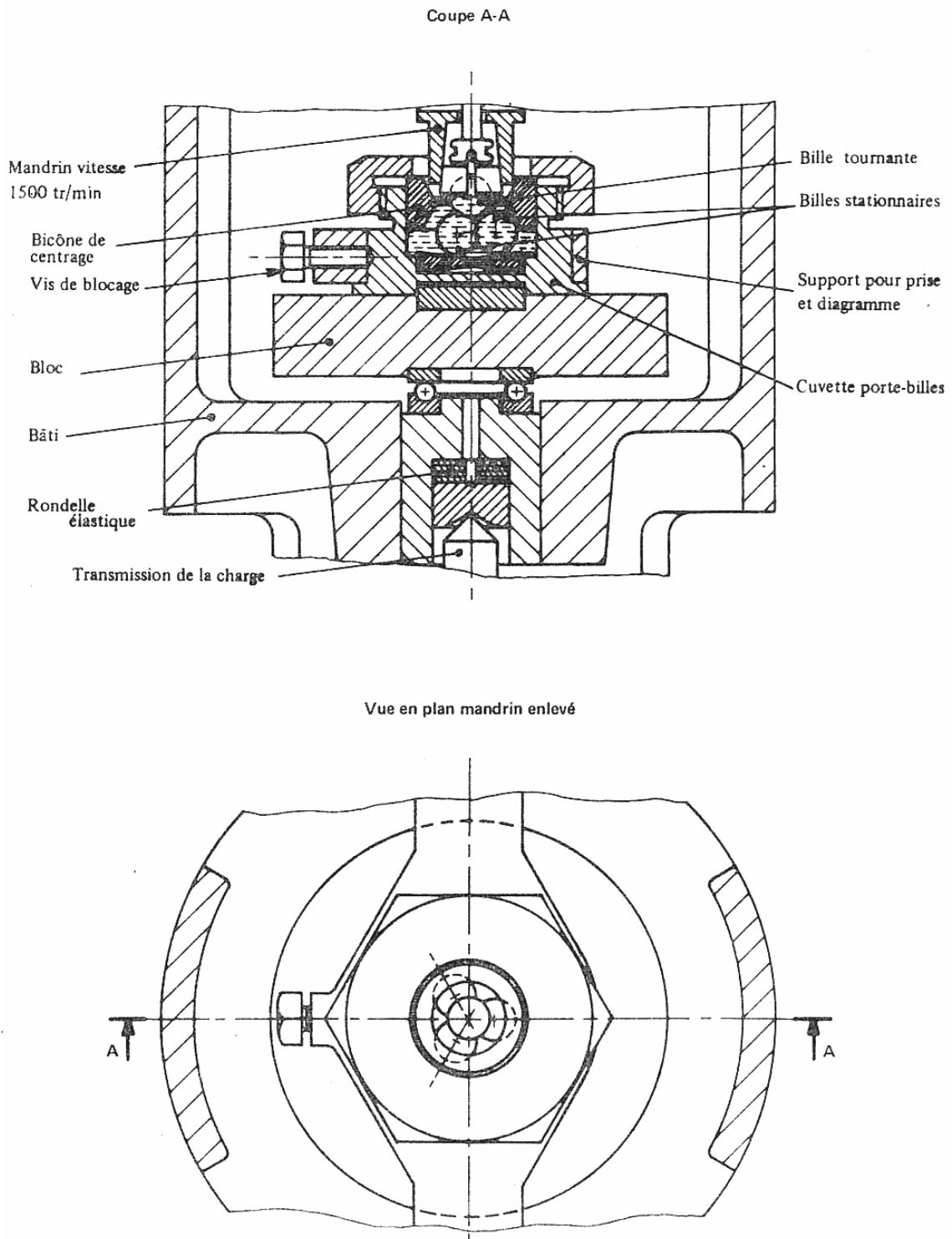


Figure 4-10 : Schéma de la machine 4 billes.

Références bibliographiques :

1. NFT 60-100. Produits pétroliers - Mesure de la viscosité cinématique et calculs de la viscosité dynamique.
2. ASTM D 97-96a. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. (2002).
3. ASTM D 2266. Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Grease (Four-Ball Method). (2001).
4. ASTM D 2783. Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids (Four-Ball Method). (2003).

Synthèse et caractérisation d'ASAs (Anhydrides Alkényles Succiniques) et de dérivés d'ASAs – Application à l'industrie des lubrifiants

Les recherches que nous présentons dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre de l'usage de dérivés d'huiles végétales à des fins non alimentaires.

Nos travaux portent tout d'abord sur la réactivité chimique des esters d'acides gras vis-à-vis de l'anhydride maléique en vue de l'obtention d'Anhydrides Alkényles Succiniques (ASAs). L'étude des résultats obtenus a permis de montrer l'existence de deux mécanismes de réaction, parallèles et indépendants.

La mono-dérivation des ASAs avec des molécules azotés (N-dérivation) et des molécules phosphorées (P-dérivation) ou encore la double-dérivation (NP-dérivation) sont ensuite abordées. Nous avons utilisé des procédés qui conduisent à des molécules nouvelles et ceci avec un rendement optimum.

Chacun de ces composés confère au moins une propriété recherchée dans le domaine des lubrifiants: anti-usure, extrême pression, point d'écoulement, solubilité dans les bases végétales et minérales mais aucun composé ne présente toutes ces propriétés à la fois.

Mots clés:

Maléinisation, ène-réaction, oléate d'alkyle, dérivation, alkénylsuccinimide, phosphine, additif lubrifiants.

Synthesis and characterization of ASAs (Alkenyl Succinic Anhydrides) and their derivatives– Application to lubricants manufacturing

The present work is a study of the vegetable oil derivatives for non food purposes.

In the beginning our studies focused on the chemical reactivity between the esters of the fatty acids and the maleic anhydride, in order to obtain Anhydrides Alkényles Succiniques (ASAs). The obtained results allowed us to point out the existence of two reaction mechanisms which are parallel and independent.

The following studies were performed on the mono-derivation of the ASAs with nitrogen molecules (N-derivation) and phosphorous molecules (P-derivation) or on the double-derivation (NP-derivation) of the ASAs. The methods we used lead with an optimal yield to new molecules.

Each of these compounds confers at least one interesting property in the lubricants uses: anti-wear, extreme pressure, flow point, solubility in the vegetable and mineral bases, but none presents all the properties at the same time.

Keywords:

Maleinization, ene-reaction, alkyl oleate, derivation, alkenylsuccinimide, phosphine, lubricants additive.