

TOURNESOLEATE 3 : STABILITE THERMIQUE, CHIMIQUE PROPRIETES TENSIO-ACTIVES ET ANTI-USURE DES OLEATES DE CARBONATE DE GLYCEROL

Sandrine Pelet et Zéphirin Mouloungui*,

E.N.S.C.T., Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle - U.M.R. INRA

Route de Narbonne, 118 - 31077 - Toulouse Cedex 4 -France

Fax : +33 5 62 88 57 30 ; e.mail : zmouloungui@ensct.fr

Résumé :

Le monooléate de carbonate de glycérol pur et les oléates de carbonate de glycérol (80% oléate) sont des esters gras atypiques. Le squelette glycérylique cyclocarbonate contribue à intégrer dans la structure de ces composés un groupement ester acyclique et deux groupements esters cyclocarboniques.

Pur ou en mélange, le monooléate de carbonate de glycérol présente une stabilité thermique élevée déterminée par analyse thermique gravimétrique (ATG) et analyse thermique différentielle (ATD). Sous oxygène (gaz réactif) ou sous hélium (gaz inerte), le début de perte de masse de ce composé se situe à 250°C. L'oléate de carbonate de glycérol n'est pas sensible à l'oxydation thermique.

Additionné au mélange eau/huile de soja, l'oléate de carbonate de glycérol diminue significativement la valeur de la tension interfaciale du système initial. Pour une teneur de 10% d'oléate de carbonate de glycérol, la valeur de la tension interfaciale du système eau/huile de soja passe de 31,3 mN/m à 13 mN/m. L'oléate de carbonate de glycérol est un excellent tensioactif. Son caractère polyoxygéné lui permet de créer des films monomoléculaires sur des surfaces actives et non actives.

Grâce à sa haute densité en ester, à ses propriétés de stabilité à chaud et à ses propriétés tensioactives, l'oléate de carbonate de glycérol est un candidat sérieux dans le secteur de lubrifiants. Ses propriétés antiusure contribuent aux performances d'huile entière pour le travail des métaux.

Abstract :

The pur glycerol carbonate monooleate and blend glycerol carbonate oleate containing 80 % of oleate are atypic esters. The structure of these compounds include both acyclic ester group and two cyclic ester moieties. The glycerol carbonate monooleate (pur or blend) present a high thermal stability determined by thermal gravimetric analyse (TGA) et differential thermal analyse (DTA). No difference was observed under O₂ or He. The loss of mass was observed in both cases at 250°C. This compound is not sensible to thermal oxydation.

When glycerol carbonate oleate is added to a mixture of water and soya oil, the initial interfacial surface tension of the blend drops drastically. For 10 % of glycerol carbonate oleate in the mixture the interfacial decrease from 31,3 mN/m to 13 mN/m. This additives is a very good surfactant. Owing to the high oxygen content of the ester-based hydraulic fluid, glycerol carbonate oleate can form a very stable, unimolecular film over active or inactive surfaces. Glycerol carbonate oleate is a hight thermal stable compound containing three ester moieties in its structure, with good surfactant properties. Owing to these observations this compound can be used successfully in lubricant field. Using as additive the performance of the oil enhanced because of the anti-wear properties of glycerol carbonate oleate.

* Auteur à qui toute correspondance doit être adressée

Introduction :

L'oléate de carbonate de glycérol est un composé polyoxygéné nommé oléate de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-méthyle (Schéma 1). Sa structure présente une chaîne hydrocarbonée non polaire et une tête polaire bifonctionnelle comportant un site carbonate cyclique à cinq chaînons et une fonction ester exocyclique. Préparé à partir du carbonate de glycérol (1), l'oléate de carbonate de glycérol est un composé de deuxième génération par rapport au glycérol.

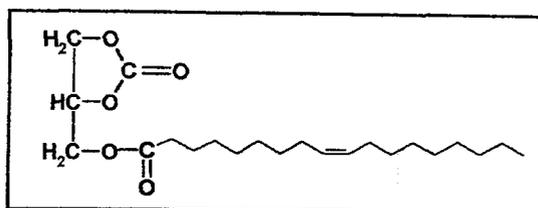


Schéma 1. Structure de l'oléate de carbonate de glycérol

La stabilité thermique de l'oléate de carbonate de glycérol n'est pas décrite dans la littérature. Néanmoins, les composés à groupement carbonate cyclique sont connus pour libérer du CO_2 sous activation thermique (2), (3). D'autre part, la structure de l'oléate de carbonate de glycérol comprenant une chaîne acyle hydrophobe et une tête polyoxygénée à caractère plus hydrophile nous a amenés à évaluer les propriétés tensioactives de ce composé.

Dans cet article, nous proposons d'exposer les résultats concernant d'une part la stabilité thermique de l'oléate de carbonate de glycérol déterminée par analyse thermogravimétrique et d'autre part les propriétés tensioactives de ce composé sur l'interface eau/huile de soja. Enfin, nous démontrerons l'applicabilité de l'oléate de carbonate de glycérol en tant que fluide d'usinage des métaux.

Partie expérimentale :

Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur un appareillage TG-DTG 92 (Setaram). Cet appareil est couplé à un spectromètre de masse pour analyser les produits volatils formés lors de la dégradation des composés analysés. Les analyses sont réalisées sous Hélium et sous air. La masse d'échantillon nécessaire à l'analyse est d'environ 60 mg. La programmation de température est la suivante :

- palier de 120 s à 20°C
- programmation de 20°C à 600°C avec une vitesse de 10°C/min

Mesures des tensions interfaciales

Les propriétés tensioactives de l'oléate de carbonate de glycérol ont été déterminées à l'aide d'un tensiomètre à goutte par la société I.T.Concept (Longessaigne, France). Les tensions interfaciales sont mesurées sur une interface eau/huile de soja.

On forme à l'extrémité d'une aiguille d'une seringue, une goutte montante d'huile (contenant un pourcentage de produit déterminé) dans une cuvette contenant 5 ml d'eau distillée et à partir du profil de cette goutte, le logiciel détermine la tension interfaciale (plusieurs fois par secondes) et enregistre l'évolution de celle-ci au cours du temps. Les mesures sont effectuées à 25°C sur une période de 10 minutes.

Mesures des propriétés lubrifiantes

Le test réalisé par la société Houghton (Gène, Italie) est le test d'usure par frottements de REICHERT. Il permet de tester les fluides d'usinage des métaux.

Principe :

On applique une charge sur un cylindre fixe maintenu en frottement avec une roue tournante en acier (Schéma 2). La roue tournante partiellement immergée dans le lubrifiant à tester se recouvre d'un film mince de lubrifiant qui minimise les frottements. On mesure alors la surface d'usure du cylindre fixe. Une relation entre la charge appliquée et la surface d'usure du cylindre fixe donne la pression exercée par le lubrifiant au cours de la lubrification.

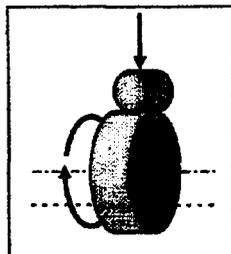


Schéma 2 : Dispositif expérimental utilisé pour le test d'usure de Reichert.

Résultats et discussion :

Stabilité thermique de l'oléate de carbonate de glycérol

Nous avons mesuré la stabilité thermique de l'oléate de carbonate de glycérol pur par analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ATD). Les thermogrammes réalisés sous hélium (gaz inerte) et sous air sont présentés figure 1 et figure 2. On observe un début de perte de masse à une température de 238°C sous hélium. Cet événement thermique intervient à une température de 250°C lorsque l'analyse est réalisée sous air.

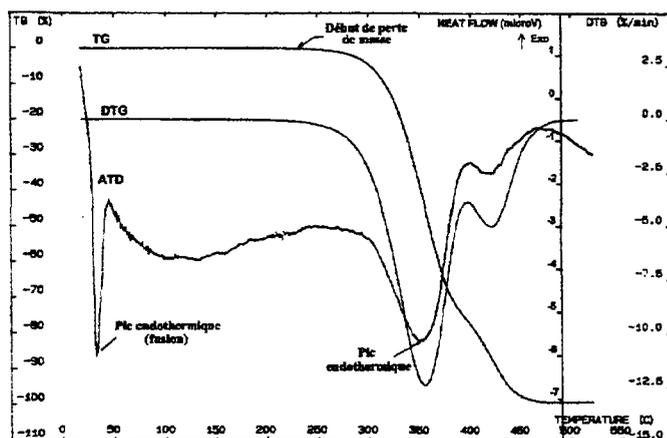


Figure 1 - Thermogramme de l'oléate de carbonate de glycérol pur sous hélium.

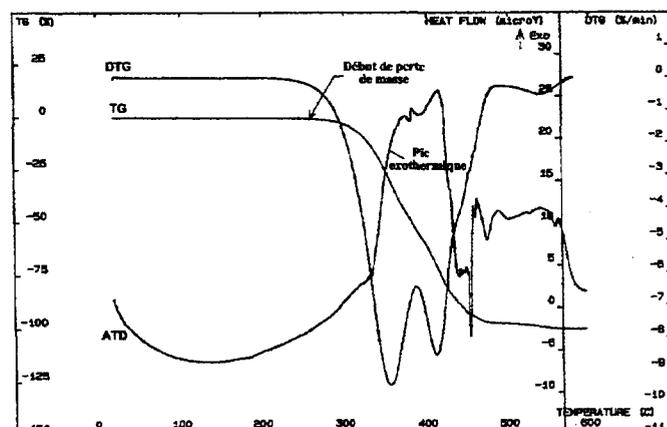


Figure 2 - Thermogramme de l'oléate de carbonate de glycérol pur sous air.

Les températures de début de perte de masse de l'oléate de carbonate de glycérol déterminées sous hélium et sous air sont semblables. Contrairement aux esters gras commerciaux (4), (5), l'oléate de carbonate de glycérol est stable thermiquement même en présence d'oxygène. Le stéarate et l'oléate de carbonate de glycérol présentent des stabilités thermiques semblables (Figure 3). La présence d'une double liaison ne semble pas avoir d'influence sur la seule stabilité thermique de l'oléate de carbonate de glycérol.

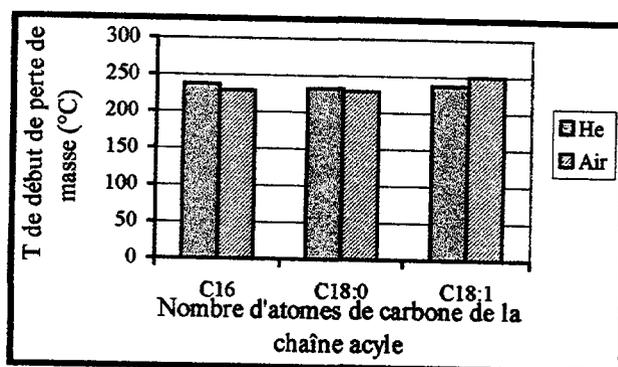


Figure 3 - Températures de début de perte de masse des esters de carbonate de glycérol en fonction de la taille de la chaîne acyle.

L'oléate de carbonate de glycérol présente une excellente stabilité à la thermo-oxydation. Le processus de dégradation thermique de l'oléate de carbonate de glycérol est une simple libération de CO_2 . (2).

Propriétés tensioactives de l'oléate de carbonate de glycérol

Les propriétés tensioactives de l'oléate de carbonate de glycérol pur ont été mesurées sur une interface eau/huile de soja. L'évolution de la tension interfaciale a été mesurée sur une période de dix minutes pour différents pourcentages en masse d'esters dans l'huile (Figure 4). Au cours de cette période, on observe une évolution de la tension interfaciale. Elle correspond à l'organisation des molécules d'ester à l'interface eau/huile.

La tension interfaciale du système eau/huile de soja est de 31,3 mN/m. On observe une diminution de la tension interfaciale du système eau/huile à concentration croissante en oléate de carbonate de glycérol dans l'huile. Pour une teneur en oléate de carbonate de glycérol de 15 % (en masse) dans l'huile, la tension interfaciale est divisée par un facteur de 3,4 (9,2 mN/m). Ces résultats mettent en évidence les propriétés tensioactives de l'oléate de carbonate de glycérol sur l'interface eau/huile. Le tableau 1 donne les valeurs des modules élastiques mesurés 600 secondes après la formation de l'interface eau/huile en présence d'oléate de carbonate de glycérol. Ce dernier provoque une structuration de l'interface qui rend la surface très élastique donc beaucoup plus stable.

% massique ECG-C18 :1	Modules élastiques en mN/m
0,10	0,0
1,00	3,7
3,33	6,7
10,00	11,1
15,00	20,0

Tableau 1 - Modules élastiques de l'interface eau/huile en fonction de la concentration en oléate de carbonate de glycérol pur dans l'huile.

L'oléate de carbonate de glycérol possède des propriétés tensioactives sur l'interface eau/huile de soja. C'est un tensioactif non ionique, oxygéné qui permet la structuration de l'interface par création de film monomoléculaire responsable de la stabilité de la surface.

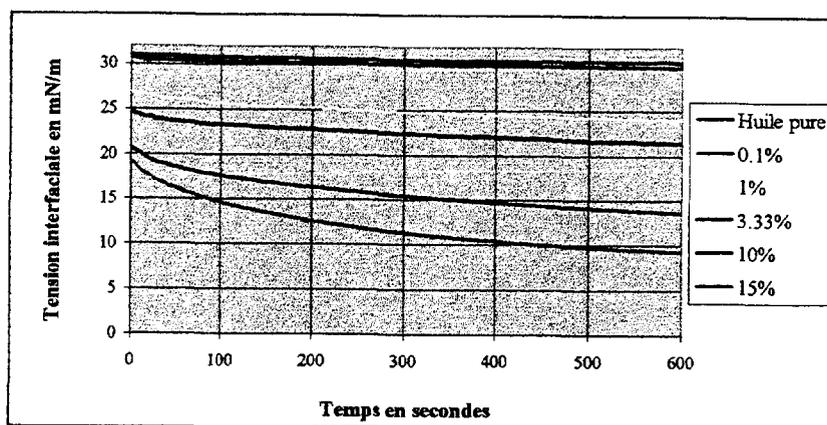


Figure 4 - Evolution de la tension interfaciale eau/huile au cours du temps en présence d'oléate de carbonate de glycérol pur

Applications : Fluide entière pour le travail des métaux

Nous avons testé l'oléate de carbonate de glycérol en mélange (Teneur en ECG-C18:1 :70 % en masse) comme fluide d'usinage des métaux selon le test de Reichert. L'oléate de triméthylolpropane, lubrifiant reconnu est pris comme référence. Les résultats de ces tests sont indiqués dans le tableau 2.

	ECG-C18:1 ⁽¹⁾	TMPO ⁽²⁾
Usure (m)	30	30
Surface d'usure (mm ²)	16,2	16,5
Pression (kg/cm ²)	185,2	181,8
Concentration dans l'huile minérale Nynas 22 (%)	50	50
Charge appliquée (kg)	1,5	1,5

(1): Oléate de carbonate de glycérol (ECG-C18:1) : 70 % massique , EMT (14%) (3), Triglycérides (11%), Mono et Diglycérides

(2) Oléate de triméthylolpropane

(3) EMT : Ester méthylique de tournesol oléique

Tableau 2 . Résultats du test de Reichert réalisé sur l'oléate de carbonate de glycérol.

Dans des conditions expérimentales identiques, la pression mesurée est de 185,2 kg/cm² dans le cas de l'oléate de carbonate de glycérol contre 181,2 kg/cm² dans le cas de l'oléate de triméthylolpropane. Les résultats obtenus avec les deux esters sont similaires. Ces essais sont favorables à l'utilisation de l'oléate de carbonate de glycérol comme fluide d'usinage des métaux. De plus, mélangé à part égale avec l'huile minérale Nynas 22, l'oléate de carbonate de glycérol est une base lubrifiante végétale douée d'une très bonne compatibilité avec une base lubrifiante minérale.

Conclusion :

D'origine végétale, l'oléate de carbonate de glycérol est un composé polyoxygéné obtenu à partir du glycérol et de l'ester méthylique de tournesol oléique (6). Grâce à ses propriétés de stabilité thermique, de stabilité à l'oxydation thermique et à ses propriétés tensioactives, cet ester possède un avenir prometteur dans le domaine des lubrifiants comme base lubrifiante anti-usure. L'ensemble organique comprenant la tête cyclocarbonate et la chaîne hydrocarbonée monoinsaturée sont à l'origine de l'ensemble des propriétés étudiées et potentielles de l'oléate de carbonate de glycérol.

Références bibliographiques :

- (1) MOULOUNGUI Z., YOO J.W., GACHEN C., GASET A., VERMEERSCH G., EP 0739888, 1996, FR 9504961, 1995. « Process for the preparation of glycerol carbonate from glycerol and ethylene or propylene carbonates », Onidol.
- (2) D'ALELIO G.F., US 3225063, 1965. « Organic cyclic carbonates », Scott Paper Company.
- (3) PELET S., YOO J.W., MOULOUNGUI Z., 1999. « Analysis of cyclic organic carbonates with chromatographic techniques. Part 1: Ethylene carbonate and glycerol carbonate ». *J. High Resol. Chromatogr.*, 22(5), 276-278.
- (4) DUFAURE C., THAMRIN U., MOULOUNGUI Z., 1999. "Comparison of the thermal behaviour of some fatty esters and related ethers by TGA/DTA analysis". *Thermochimica Acta*, 338, 77-83.
- (5) EYCHENNE V., MOULOUNGUI Z., GASET A., 1998. "Thermal behaviour of neopentylpolyol esters. Comparison between determination by TGA-DTA and flash point". *Thermochimica Acta*, 320, 201-208.
- (6) PELET S., 1999. « Valorisation du glycérol à travers l'étude de la réactivité chimique du carbonate de glycérol : Nouvelles voies de synthèse des esters de carbonate de glycérol et propriétés », *Thèse I.N.P.Toulouse, Spécialité Sciences des Agroressources*