

LA CHIMIE ORGANIQUE INDUSTRIELLE

MOTS-CLÉS

- Charbon
- Craquage
- Détergents
- Éthylène
- Gaz naturel
- Pétrochimie
- Pétrole
- Polycondensation
- Polymères
- Polymérisation
- Propène
- Reformage
- Vapocraquage

La chimie organique n'est pas seulement une science théorique et une science de laboratoire. C'est aussi une science qui, par ses innombrables applications, concerne très directement notre *vie quotidienne* dans des domaines aussi différents que la santé, l'habillement, les loisirs, les transports, etc. De ce fait, c'est aussi la base d'une industrie très diversifiée.

27.1 L'INDUSTRIE CHIMIQUE ORGANIQUE

Outre sa diversité et son utilité, l'industrie chimique représente aussi un secteur économique très important. Avec un chiffre d'affaires de 51,2 milliards d'euros en 2007, l'industrie chimique en France est le troisième grand pôle industriel après l'automobile et la métallurgie. La production de l'industrie chimique se développe, et sa progression moyenne est de l'ordre de 3 % par an. Les exportations en 2007 se répartissent en 4 secteurs : la chimie minérale 6,6 %, la chimie organique 42,5 %, la parachimie 27 %, les savons, parfums et produits d'entretien 24 %. À lui seul le secteur des parfums et cosmétiques avec un chiffre d'affaire à l'exportation de 10,6 Geuros a produit un solde positif de 7,3 Geuros.

Entre les sources de matières premières (pétrole, houille, biomasse) et les utilisateurs (industries, agriculture, consommateurs), les activités de production et de transformation de l'industrie chimique organique se divisent en trois secteurs.

27.1.2 La chimie de base

Dans laquelle on distingue encore deux domaines :

a) La chimie lourde

Elle produit des matières premières de base, molécules simples telles que l'éthylène ou le propène, le benzène, le méthanol, l'éthanol, le phénol, l'acide acétique, le styrène, l'oxyde d'éthylène, etc. Ces matières de base sont produites en quantités très importantes (par exemple, pour l'éthylène, 3,4 millions de tonnes par an en France), dans des installations fonctionnant en continu qui représentent des investissements extrêmement coûteux (un « vapocraqueur » coûte au minimum 0,6 milliards d'euros).

b) La chimie fine

Elle produit des molécules plus élaborées (dérivés halogénés, aldéhydes ou cétones, amines, composés polyfonctionnels...) utilisées, soit *comme telles* soit *comme intermédiaires de synthèses*, dans la formulation et la fabrication des produits finis livrés ensuite aux divers utilisateurs par la parachimie et la pharmacie (cf. ci-après). Des dizaines de milliers de composés organiques les plus divers sont produits à ce niveau, en quantités très variables mais rarement très élevées (en général de 1 t/an à quelques dizaines de milliers de t/an).

La production des engrais et des matières plastiques est rattachée également à la chimie de base.

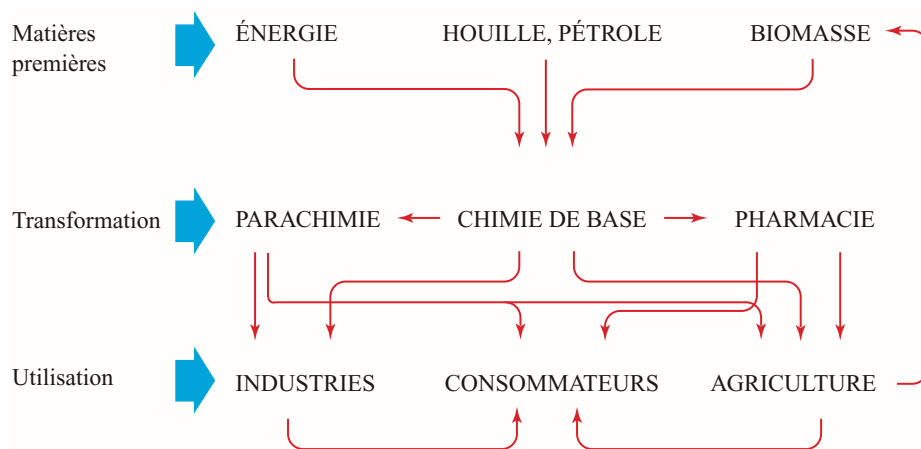


Figure 27.1

L'activité industrielle et économique en chimie.

Entre les sources naturelles de matières premières et les utilisations, l'activité industrielle proprement dite occupe une position intermédiaire. La « Chimie de base » élabore les composés, non présents dans la nature mais sans applications directes, à partir desquels la « Parachimie » et la « Pharmacie » préparent les produits commercialisés à l'intention des utilisateurs.

- La **parachimie** qui élabore les « produits finis » fournis aux utilisateurs, tels que : savons, détergents et lessives ; peintures vernis et encres ; produits d'entretien divers ; parfums, cosmétiques et produits de beauté ; liants, colles et adhésifs ; produits phytosanitaires (protection des végétaux) ; surfaces sensibles pour la photographie ; explosifs ; colorants ; etc.
- La **pharmacie** pour l'homme et pour les animaux.

27.2 LES GRANDES SOURCES DE MATIÈRES PREMIÈRES

Parmi les trois principales sources de matières premières pour l'industrie chimique organique : houille, pétrole et biomasse végétale, cette dernière a pour principal intérêt de fournir des composés déjà relativement complexes (exemple : le furfural, et surtout la cellulose, ainsi que d'autres glucides, dont la synthèse ne serait pas possible. Mais les matières de base simples les plus fondamentales sont fournies par les deux premières.

Voir chap. 21,
§ 21.1.2.a

27.2.1 La houille et la carbochimie

La houille provient de la fossilisation des végétaux essentiellement à l'ère primaire (ou carbonifère, – 360 millions d'années), sous l'action de bactéries d'une part, de la température et de la pression du sous-sol d'autre part.

Elle est loin d'être formée uniquement de carbone ; 10 à 40 % de sa masse sont constitués de produits organiques, plus ou moins volatils, dont la nature et les proportions dépendent de l'origine et de « l'âge » de la houille.

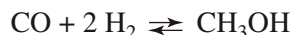
La *distillation de la houille*, effectuée par un chauffage à l'abri de l'air à une température comprise entre 500 °C et 1 100 °C suivant les cas, fournit (pour une tonne de houille) :

- du *gaz* (100 à 400 m³), formé principalement de dihydrogène (50 %), de méthane (30 %), d'éthylène, d'oxyde et de dioxyde de carbone, et d'ammoniac. Après avoir retiré l'éthylène, par hydratation en alcool éthylique en présence d'acide sulfurique, et l'ammoniac, par transformation en sulfate d'ammonium (engrais), le mélange gazeux résiduel est généralement utilisé comme combustible (gaz de ville, gaz d'éclairage).
- du *benzol* (7 à 10 kg) que l'on peut fractionner par distillation en *benzène*, *toluène* et *xylènes* ;
- du *goudron* (30 à 100 kg), dont la composition est fonction de la température à laquelle a été portée la houille, mais dans lequel on trouve toujours de très nombreux constituants (on en a recensé plus de cent). Par des extractions chimiques et des distillations, on en retire principalement :
 - des *hydrocarbures benzéniques* : benzène, toluène, xylènes, naphthalène, anthracène, etc.
 - des *phénols* : phénol ordinaire, crésols, etc.
 - des *composés azotés basiques* : amines, hétérocycles.
- du *coke* (650 à 800 kg) formé de carbone et de composés minéraux.

Les composés organiques tirés de la distillation de la houille constituent évidemment des matières premières pour diverses fabrications, mais le coke, indépendamment de son utilisation principale dans la métallurgie du fer, présente également de l'intérêt pour la synthèse organique :

Voir chap. 15,
§ 15.5

Par action de la vapeur d'eau à 1 000 °C, on obtient un mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone (« gaz à l'eau ») à partir duquel, après enrichissement en dihydrogène, on peut faire la synthèse du méthanol :



Voir chap. 10,
§ 10.3.2

D'autre part, le coke et la chaux, à 2 500 °C, donnent du carbure de calcium, utilisé pour la préparation de l'acétylène. Mais l'acétylène a été totalement remplacé par l'éthylène comme matière de base pour l'industrie chimique et n'est pratiquement plus utilisé que pour la soudure (chalumeau oxy-acétylénique), qui en consomme d'ailleurs des quantités très importantes (14 millions de m³/an).

La houille, dont la consommation mondiale annuelle (houille + lignite) est de l'ordre de 6,5 milliards de tonnes, si elle est la source unique et indispensable du coke métallurgique, se trouve par contre fortement concurrencée par le pétrole comme source de matières premières organiques.

27.2.2 Le pétrole et le gaz naturel. La pétrochimie

Bien que son exploitation soit plus récente que celle de la houille, le pétrole constitue de nos jours, la base principale de l'industrie chimique organique.

a) Le pétrole et son exploitation

Le pétrole a initialement été utilisé comme combustible d'éclairage, et les premières tentatives de raffinage ont eu pour objet d'améliorer cette application, car le pétrole brut brûle mal (production du « pétrole lampant » ou kérosène, 1850). Il est ensuite apparu comme source d'énergie calorifique et mécanique (d'abord chauffage des chaudières à vapeur, puis moteurs « à combustion interne »), et c'est en 1940 que le pétrole a commencé à être exploité systématiquement comme source de matière premières organiques, dont la production et les transformations constituent le domaine de la *pétrochimie* (ou *pétroléochimie*).

Parallèlement à cette évolution, la production de pétrole brut s'est accrue d'une façon extrêmement rapide :

Tableau 27.1

Production mondiale annuelle de pétrole brut

Année	1860	1900	1950	1976	1993	2001	2007
Production (en millions de tonnes)	0,07	20	524	2 918	2 969	4 450	3 603

Voir chap. 8,
§ 8.3

La France a produit, en 2005, 1,08 millions de tonnes de pétrole brut.

Les pétroles bruts sont des mélanges très complexes d'hydrocarbures acycliques et/ou cycliques, de C₁ à C₄₀ environ. Leur valorisation requiert diverses opérations de « raffinage », dont les unes ont seulement pour objectif de fractionner ces mélanges

sans modifier la nature de leurs constituants, et les autres visent au contraire à modifier leur composition de façon à mieux répondre aux besoins du marché, ou à produire des « bases » pour l'industrie chimique non présentes dans le pétrole brut.

Le raffinage du pétrole constitue actuellement la branche maîtresse de l'industrie chimique organique lourde ; une raffinerie française peut, selon son importance, traiter annuellement de 4 à 17 millions de tonnes de pétrole brut et la quantité de distillation des raffineries françaises a été de 85,6 millions de tonnes en 2005 (la capacité mondiale de raffinage est estimée à 4,3 milliards de tonnes/an).

Les principales opérations de traitement du pétrole brut sont les suivantes.

■ Distillation

Le pétrole brut qui parvient dans une raffinerie subit en premier lieu une série de distillations destinées à le *fractionner* en un certain nombre de « coupes » correspondant à l'ensemble des constituants dont les points d'ébullition sont compris entre deux valeurs déterminées.

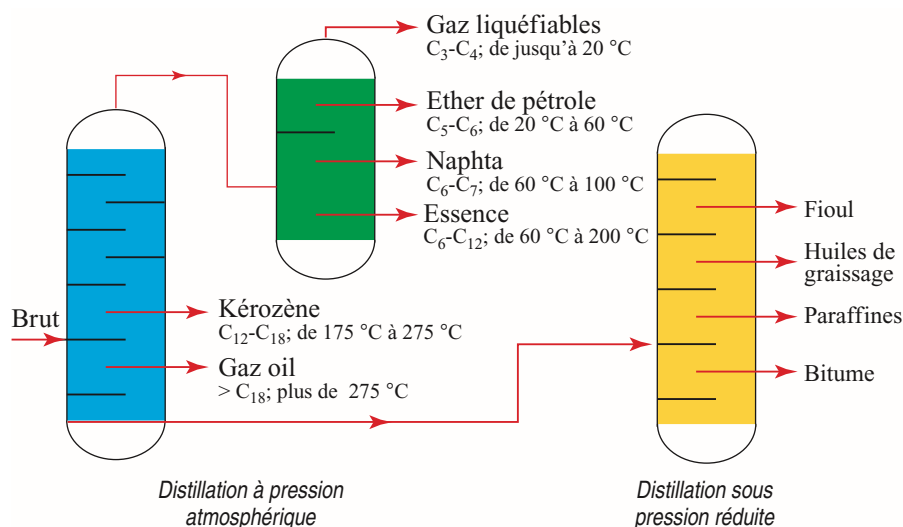


Figure 27.2

La distillation du pétrole brut.

En raison du très large intervalle de température couvert par les points d'ébullition des constituants du pétrole (de 0 °C à plusieurs centaines de degrés), il n'est pas possible d'effectuer en une seule opération tous les fractionnements nécessaires. Après un « dégrossissage » dans une première colonne, les fractions les plus légères sont séparées dans une autre installation. Les plus lourdes sont redistillées sous pression réduite : ainsi leur point d'ébullition est abaissé et on évite leur décomposition par la chaleur.

Puis interviennent toute une série d'opérations visant à *transformer* certaines de ces fractions.

■ Craquage (« Craking »)

Les proportions dans lesquelles sont obtenues ces diverses catégories de produits, variables selon l'origine du pétrole, ne correspondent en général pas aux demandes de la consommation. En particulier, on dispose habituellement d'un excédent de

fractions lourdes, alors que les fractions légères (essence) ne sont pas assez abondantes. Sous le nom de craquage, on fait subir à ces fractions lourdes (gas-oil) des traitements conduisant à la rupture des chaînes carbonées et à la production d'une quantité supplémentaire de carburant léger ; ce résultat peut être obtenu par l'action de la chaleur ou par l'action conjuguée de la chaleur et d'un catalyseur (« craquage catalytique »).

Voir chap. 8,
§ 8.2.4

► Reformage (« Reforming »)

Les moteurs modernes exigent des carburants de haute qualité (valeur élevée de l'indice d'octane), et les essences obtenues au cours des opérations précédentes ne répondent pas toujours aux spécifications exigées. Le reformage a pour objet d'améliorer leur qualité en provoquant, sous l'action de la chaleur et de catalyseurs, des isomérisations des chaînes linéaires en chaînes ramifiées, ainsi que des cyclisations et des déshydrogénations conduisant à des hydrocarbures benzéniques.

Voir chap. 8,
§ 8.2.4

► Vapocraquage (« Steam-cracking »)

L'opération du vapocraquage ne concerne plus le domaine des carburants, mais vise à produire des alcènes (éthylène, propène, butènes, butadiène, isoprène ou 2-méthylbuta-1,3-diène) et, en moindre quantité, des hydrocarbures benzéniques (benzène, toluène, xylènes), pour des fabrications ultérieures. Ces types de molécules ne sont en effet produits qu'en faible quantité au cours du craquage catalytique.



Figure 27.3

Une raffinerie, qui peut traiter de 4 à 17 millions de tonnes de pétrole brut par an, et qui représente des investissements se chiffrant en milliards d'euros, donne par la dimension de la complexité de ses installations une idée de l'importance de ce secteur industriel dans l'économie moderne.

Ce procédé consiste à soumettre à l'action d'une température élevée (800 °C) pendant un temps très bref (une fraction de seconde) des hydrocarbures relativement

légers (naphta, gasoil), préalablement vaporisés et mélangés avec de la vapeur d'eau. Une seule unité de vapocraquage peut traiter plus d'un million de tonnes d'hydrocarbures par an et produire 300 000 tonnes d'éthylène, 50 000 tonnes de butadiène, 90 000 tonnes de benzène (la capacité de production française annuelle d'éthylène par ce procédé est d'environ 3 000 000 tonnes par an).

Tableau 27.2 Consommation de produits pétroliers dans les principaux pays d'Europe en 2005 (en milliers de barils par jour)

Pays	Consommation
Allemagne	2 618
France	2 000
Royaume-Uni	1 827
Italie	1 732
Espagne	1 600
Pays-Bas	1 024
Belgique	564

b) Le gaz naturel

La production mondiale en 2006 a été de 2 865 milliards de m³ ; la France, pour sa part, en a produit la même année, 1,14 milliards et en a importé 48,6 milliards (provenance : Algérie 15 %, Russie 19 %, Norvège 29 %, Pays-Bas 19 %, autres 18 %).

Le gaz des gisements naturels (par exemple celui de Lacq, en France) contient principalement du méthane accompagné d'éthane (3 %), de propane et de butane (2 %), de gaz carbonique (10 %) et de sulfure d'hydrogène (15 %).

Le méthane, outre ses applications directes comme combustible (*pouvoir calorifique* 37 500 kJ/m³) peut servir à la production d'acétylène et de dérivés halogénés divers ; il peut encore, par réaction avec la vapeur d'eau, donner des mélanges CO/H₂ utilisables pour la synthèse du méthanol, ensuite oxydé en méthanal, ou pour celle d'aldéhydes divers (oxo-synthèse).

L'éthane peut être déshydrogéné en éthylène, et le sulfure d'hydrogène est une source de soufre pour l'industrie de l'acide sulfurique.

Voir chap. 10,
§ 10.3.2

27.3 LES PRINCIPALES FILIÈRES DE TRANSFORMATION

Sans entrer dans le détail de toutes les réactions mises en œuvre, il est possible de schématiser un certain nombre de grandes filières de transformations, au départ des principales matières de base.

27.3.1 Éthylène et autres alcènes

Les principales transformations effectuées à partir des alcènes sont les suivantes :

a) Hydratation en alcool

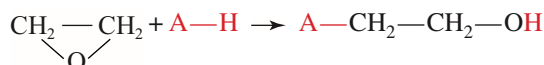
On prépare ainsi les alcools éthylique, isopropylique, butyliques secondaire et tertiaire, à partir de l'éthylène, du propène, des but-1-ène et but-2-ène, et de l'isobutène.

b) Oxydation

Cette réaction est particulièrement importante pour la formation de l'oxyde d'éthylène, $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$, qui est un intermédiaire de nombreuses synthèses. Il réagit en

Voir chap. 9,
§ 9.2.2.a

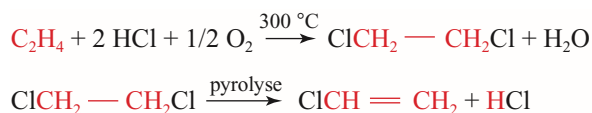
effet facilement [p. 372] avec les composés à hydrogène labile :



En particulier son hydrolyse donne le « glycol éthylique » (éthane-1,2-diol) dont 50 % est utilisé à la fabrication des textiles polyesters. L'oxyde de propène (également appelé « oxyde de propylène ») présente des possibilités analogues.

c) Chloration

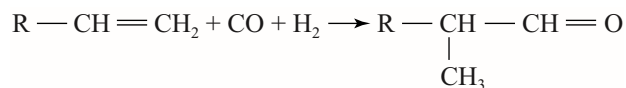
Elle fournit, par addition, substitution et éventuellement craquage simultané, de nombreux dérivés. A partir de l'éthylène on obtient principalement des solvants, comme le trichloréthylène $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ et le trichloréthane $\text{ClCH}_2 - \text{CHCl}_2$, ainsi que le chlorure de vinyle monomère. Cette dernière fabrication, antérieurement réalisée à partir de l'acétylène (addition de HCl) est possible dans des conditions plus économiques au départ de l'éthylène :



Voir chap. 9,
§ 9.2.1

La chloration à haute température du propène permet d'obtenir le chlorure d'allyle $\text{ClCH}_2 - \text{CH}=\text{CH}_2$ intermédiaire dans la préparation du glycérol.

- *Polymérisation.* — Elle concerne principalement l'éthylène, le propène, l'isobutène et le buta-1,3-diène ; sources des principaux polymères d'usage courant (matières plastiques et caoutchoucs synthétiques), ces réactions sont d'une grande importance et seront reconsidérées plus loin.
- *Condensation avec le benzène* : cf. transformation et débouchés du benzène.
- *Oxo-synthèse* :



permettant d'obtenir des aldéhydes et, par hydrogénation ultérieure, des alcools primaires.

Tableau 27.3

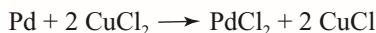
Principaux dérivés de l'éthylène et du propène

Matière de base	Intermédiaires	Produits finis. Utilisations	
ÉTHYLÈNE 3 400 000 t/an(*)	Oxyde d'éthylène <ul style="list-style-type: none"> → Glycol (Ethane-1,2-diol) → Ethers de glycol → Ethanolamines → Polyéthers 	<i>Textiles polyesters, antigels, explosifs.</i> <i>Solvants, peintures, vernis, liquides hydrauliques.</i> <i>Agents tensioactifs, cosmétiques.</i> <i>Pharmacie, cosmétiques, détergents.</i> <i>Solvants, synthèse.</i>	
	Éthanol	<i>Solvants, synthèse.</i>	
	Éthanal <ul style="list-style-type: none"> → Chloral → Acide acétique → Aldol, butadiène 	<i>Colorants, insecticides, (DDT).</i>	
			<i>Rayonne, insecticides, rhodoïd.</i>
			<i>Élastomères.</i>
	Dérivés chlorés	<i>Solvants dégraissants.</i>	
	Chlorure de vinyle	<i>Chlorure de polyvinyle, objets moulés, feuilles.</i>	
	Acétate de vinyle	<i>Acétate de polyvinyle, peinture, adhésifs.</i>	
	(Polymérisation)	<i>Polyéthylènes, objets moulés, feuilles, films.</i>	
	Éthylbenzène → Styrene	<i>(voir dérivés du benzène).</i>	
	PROPYLÈNE ou PROPÈNE 2 400 000 t/an(*)	Oxyde de propylène <ul style="list-style-type: none"> → Propylèneglycol (Propane-1,2-diol) 	<i>Solvants, antigels, fluides hydrauliques, parfumerie, détergents, polyuréthanes.</i>
Alcools « Oxo »		<i>Solvants synthèse.</i>	
Propan-2-ol		<i>Synthèse, acétone, solvant.</i>	
Acrylonitrile		<i>Fibres textiles, résines élastomères, peintures.</i>	
Tétrachlorométhane		<i>Dérivés fluorés et chlorofluorés, solvant.</i>	
Chlorure d'allyle <ul style="list-style-type: none"> → Glycérol 		<i>Résines glycérophthaliqes, peintures, explosifs, pharmacie.</i>	
(Polymérisation)		<i>Polypropylène, résines thermoplastiques, plastifiants, détergents.</i>	
Cumène → Phénol + Acétone		<i>(voir dérivés du benzène).</i>	

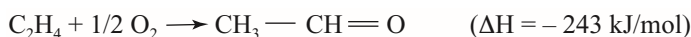
(*) Production française en 2007

➤ *Préparation de l'acétaldéhyde :*

antérieurement réalisée au départ de l'acétylène (par hydratation), cette fabrication s'effectue actuellement de façon plus économique à partir de l'éthylène, par les réactions suivantes :



dont le bilan se réduit à :



Le procédé est globalement exothermique, alors que la fabrication de l'acétylène, première étape de l'ancien procédé, est fortement endothermique donc coûteuse en énergie.

➤ *Préparation de l'acrylonitrile :*

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$. Il s'agit d'une réaction spécifique du propène, en présence d'ammoniac et de dioxygène ; l'acrylonitrile est polymérisable (textiles synthétiques).

27.3.2 Hydrocarbures benzéniques

Par le nombre des réactions qui lui sont appliquées, et l'importance de certains intermédiaires ainsi obtenus, le benzène est le plus important des hydrocarbures benzéniques utilisés comme matières de base ; cependant, le toluène et les xylènes ont quelques emplois spécifiques importants également. Les principales réactions mises en œuvre, énumérées ci-après, découlent directement des caractères chimiques du cycle benzénique, où certaines applications sont évoquées.

Voir chapitre 12

➤ L'*alkylation* du benzène, par condensation avec des alcènes (réaction du type Friedel-Crafts), se pratique avec :

Voir question 12.D

- L'*éthylène*, pour donner l'éthylbenzène dont la déshydrogénation fournit le styrène $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$, polymérisable.
- Le *propène*, en vue d'obtenir le cumène (ou isopropylbenzène), intermédiaire de la préparation simultanée de deux dérivés très importants : le *phénol* et l'*acétone*

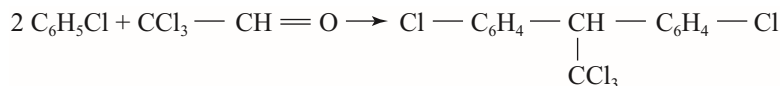
Voir chapitre 16

Remarque

Le phénol est utilisé dans des fabrications très diverses : hauts polymères (résines phénol-formaldéhyde, [§ 16.2.6], colorants (par réaction avec les sels de diazonium, [§ 14.2.3.d]), insecticides, fongicides, explosifs (acide picrique [§ 16.2.6]), nylon, médicaments, etc. La consommation mondiale annuelle est d'environ 4 millions de tonnes et une seule unité de fabrication selon le procédé au cumène peut produire 200 000 tonnes par an, soit plus de 500 tonnes par jour.

L'acétone est un solvant et un intermédiaire dans des synthèses diverses.

- Des *alcènes de masse moléculaire moyenne*, en vue de la sulfonation ultérieure des alkybenzènes obtenus (par exemple le dodécylbenzène $C_6H_5-C_{12}H_{25}$), pour l'obtention de détergents de synthèse.
- ▶ La *chloration* du benzène fournit soit des dérivés d'addition comme l'hexachlorocyclohexane utilisé comme insecticide, soit des dérivés de substitution, comme le monochlorobenzène qui intervient avec le chloral $CCl_3-CH=O$ dans la fabrication du D.D.T. (Dichloro-Diphényl-Trichloréthane) :



Voir chap. 12,
§ 12.2.1.b

- ▶ La *nitration* du benzène ou du toluène donne des dérivés mononitrés, dont la réduction fournit les amines correspondantes, matières premières dans la chimie des colorants ; par ailleurs, les dérivés trinitrés sont des explosifs, comme le trinitrotoluène (T.N.T.).

Voir chap. 12,
§ 12.2.2

Voir chapitre 17

L'*oxydation* des hydrocarbures benzéniques livre divers acides, notamment des diacides utilisés dans des réactions de polycondensation, acide maléique à partir du benzène, acide orthophtalique à partir de l'*ortho*-xylène ou du naphthalène, acide téréphtalique à partir du *para*-xylène.

Voir chap. 12,
§ 12.2.3

Tableau 27.4

Principaux dérivés du benzène

Matière de base	Intermédiaires	Produits finis
BENZÈNE 1 065 000 t/an (*) Pétrochimie 90% Carbochimie 10%	Cumène	Phénol Acétone
	Éthylbenzène	Styrène
	Alkybenzène	Sulfonates
	Cyclohexane	Acide adipique Caprolactame
	Dérivés nitrés	
	Chlorure chlorés	
	Anhydride maléique	
(*) Production française en 2006		

- L'hydrogénation du benzène est une voie d'accès au cyclohexane, dont l'oxydation en un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone permet d'atteindre soit l'acide adipique, soit le caprolactame, intermédiaires dans la fabrication du nylon 6/6 et du nylon 6.

27.4 LES HAUTS POLYMÈRES

Les « hauts polymères » sont des *macromolécules*, c'est-à-dire des molécules de très grande masse moléculaire (pouvant atteindre un million), et comportant donc un très grand nombre d'atomes.

Voir chap. 22,
§ 22.4.2.a

Il existe dans la nature des macromolécules, comme la cellulose qui est un constituant des végétaux et du bois, les protéines (par exemple, la kératine qui constitue les cheveux ou la laine), ou encore le latex qui se forme par coagulation de la sève d'hévéa. Les hommes ont d'abord cherché à modifier chimiquement ces matières naturelles, pour les adapter à des usages particuliers : la vulcanisation du caoutchouc naturel (découverte par Goodyear en 1839), la transformation de la cellulose en celluloïd (1870) ou en fibres de « soie artificielle » ou « rayonne » (1889) relèvent de cette démarche. Puis on a réalisé la synthèse de matériaux macromoléculaires nouveaux, qui sont les « hauts polymères » : bakélite (1909), caoutchouc de polychloroprène (1931), fibres de polyamide (nylon, 1935).

De nos jours, ces hauts polymères se sont énormément diversifiés et ils trouvent (sous le nom de « matières plastiques ») d'innombrables applications. Leur intérêt provient de la diversité de leurs propriétés et de la possibilité de préparer des matériaux adaptés à chaque usage particulier envisagé. Ils peuvent être souples ou rigides, transparents ou opaques ; ils permettent de fabriquer directement et économiquement par moulage des pièces compliquées et de grande dimension ; ils sont habituellement isolants, mais on sait préparer des polymères conducteurs ; leur résistance mécanique peut être améliorée en les associant avec des fibres (de verre, de carbone, ...) dans des matériaux composites.

La France est le second producteur européen de hauts polymères. En quelques décennies sa production a été multipliée par environ 50 ; elle est autour de 6,5 millions de tonnes par an. En France, la consommation annuelle ne cesse d'augmenter, elle est d'environ 80 kg par habitant.

Les composés macromoléculaires *synthétiques* sont toujours formés par la *répétition d'un motif simple*, un très grand nombre de fois. C'est ce type de structure que désigne précisément le terme « *polymère* », l'adjectif « *haut* » se référant par ailleurs à leur masse moléculaire très élevée.

Certains des produits obtenus sont liquides, mais la plupart sont solides. Ils sont « *thermoplastiques* » s'ils peuvent être ramollis par la chaleur et reprendre leur dureté normale au refroidissement (possibilité de fabriquer des objets par moulage, après l'élaboration chimique du polymère) ; ils sont « *thermodurcissables* » si la réaction qui les produit conduit à une masse solide qui ne peut plus être ramollie par la chaleur (nécessité de faire la réaction dans le moule). Enfin, certains polymères ont les propriétés élastiques du caoutchouc ; ce sont des « *élastomères* ».

Ces molécules peuvent s'obtenir par « *polymérisation* » ou par « *polycondensation* ».

27.4.1 Polymérisation

La polymérisation proprement dite, ou « polymérisation par addition » consiste en la réunion les unes aux autres des molécules d'un composé simple, appelé le « monomère » pour donner, sans aucune élimination, un composé de masse moléculaire plus élevée, multiple entier de celle du monomère. Le nombre de molécules de monomère qui se soudent ainsi les unes aux autres peut être très grand (plusieurs dizaines de milliers) et la masse moléculaire du polymère peut dépasser un million ; mais on connaît et utilise aussi des polymères dont la masse moléculaire se limite à vingt-cinq mille environ.

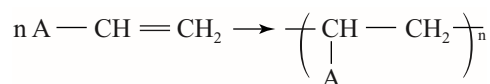
Les monomères sont toujours des composés non saturés et la polymérisation a du reste été déjà signalée parmi les réactions possibles des alcènes et des diènes conjugués, les mécanismes mis en cause ont également été déjà évoqués, et seuls seront donc rappelés ici les deux schémas correspondants :

Voir chap. 9,
§ 9.2.3

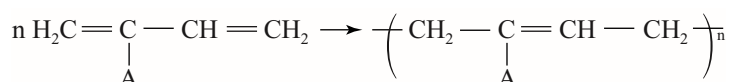
Voir chapitre 20

Tableau 27.5 Principaux polymères d'addition

Monomère	Polymère	Production française (2003)	Applications
Ethylène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Polyéthylènes Basse densité	1 232 000 t	Films, feuilles, (emballage, agriculture), objets ménagers, câbles.
	Haute densité	505 000 t	Objets moulés, bouteilles, corps creux.
Propène $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Polypropylènes	139 000 t	Articles moulés (automobile), mobilier, sanitaire, câbles.
Chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Polychlorure de vinyle	1 212 000 t	Rigide : tuyaux, gaines électriques, bouteilles, corps creux Souple (plastifié) : films et feuilles, revêtements de sol, câbles, chaussures, jouets.
Styrène $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	Polystyrènes	415 000 t	Bacs et cuves, ameublement, jouets. Expansé (98 % d'air) : emballages antichoc, isolation thermique et phonique.
Acrylonitrile $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	Polyacrylonitrile		Fibres textiles « acryliques » (Orlon)
Méthacrylate de méthyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	Polyméth/ acrylique	176 000 t	Verres organiques (Plexiglas, Altuglas).
Tétrafluoro-éthylène $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Polytétrafluoro-éthylène (Téflon)		Revêtements thermo-résistants, pièces mécaniques, matériel à haute résistance chimique
Butadiène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Isoprène $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{H}=\text{CH}_2$ Chloroprène $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Elastomères divers (souvent copolymères, ex : butadiène-styrène)		Pneumatiques, chambres à air, tuyaux ; applications diverses du caoutchouc.

a) Alcènes et composés vinyliques

Exemples

Ethylène (A=H), propène, ou « propylène » (A=CH₃), chlorure de vinyle (A=Cl), styrène (A=Ph), acrylonitrile (A=CN), etc.

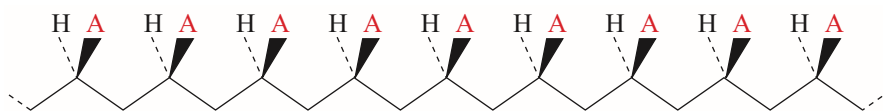
b) Diènes conjugués

Exemples

Buta-1,3-diène (A=H), chloroprène (A=Cl).

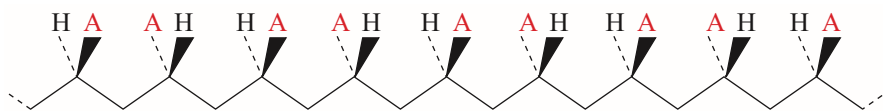
Les polymères obtenus ainsi ont une chaîne principale linéaire. Ce sont soit des produits thermoplastiques (éthylène et composés vinyliques), soit des élastomères (diènes).

Du point de vue stéréochimique, ces polymères peuvent présenter plusieurs dispositions géométriques. On en distingue en fait trois, qui diffèrent par la disposition des groupes A par rapport à la chaîne carbonée principale, supposée « allongée » dans une conformation en zigzag :

➤ Polymères *isotactiques*, où les groupes A sont tous « du même côté » :



➤ Polymères *syndiotactiques*, où les groupes A sont alternativement d'un côté et de l'autre :



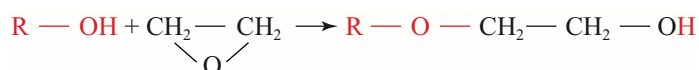
➤ Polymères *atactiques*, où les groupes A se trouvent distribués au hasard entre les deux côtés :



Ces différences géométriques entraînent des différences de propriétés importantes (points de fusion ou de ramollissement, résistance mécanique à la traction, etc.). On sait, par l'emploi de catalyseurs particuliers, préparer l'une ou l'autre de ces formes.

Fréquemment, pour modifier les propriétés du polymère et les adapter à des usages particuliers, on pratique la « *copolymérisation* » d'un mélange de polymères différents (par exemple : un mélange de butadiène et de styrène, pour certains caoutchoucs synthétiques).

Enfin, on rattache généralement aux réactions de polymérisation une réaction de « *polyaddition* » caractéristique des époxydes, par exemple l'oxyde d'éthylène. En présence d'un alcool ou d'un phénol, et sous l'effet d'une catalyse acide ou basique, la réaction suivante peut se produire :

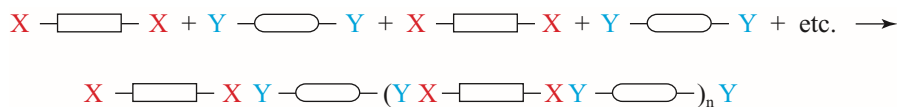


Le produit obtenu est à la fois un éther et un alcool, et par cette dernière fonction il peut se prêter à une nouvelle réaction identique avec une seconde molécule d'oxyde d'éthylène pour donner $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$. La réaction peut ainsi se poursuivre pour conduire à des « polyéthers » $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, l'alcool initial ayant seulement servi d'amorce.

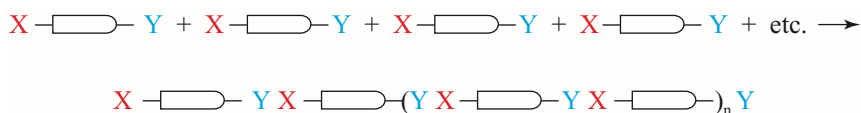
27.4.2 Polycondensation

Il s'agit d'une véritable réaction chimique entre molécules portant des groupements fonctionnels différents (par exemple, une estérification entre fonction alcool et fonction acide) mais, les réactifs étant porteurs de deux (ou trois) groupements fonctionnels, une réaction de proche en proche édifie progressivement de très longues chaînes.

Les fonctions « antagonistes » (représentées ci-dessous par X et Y) peuvent être portées par des molécules différentes :



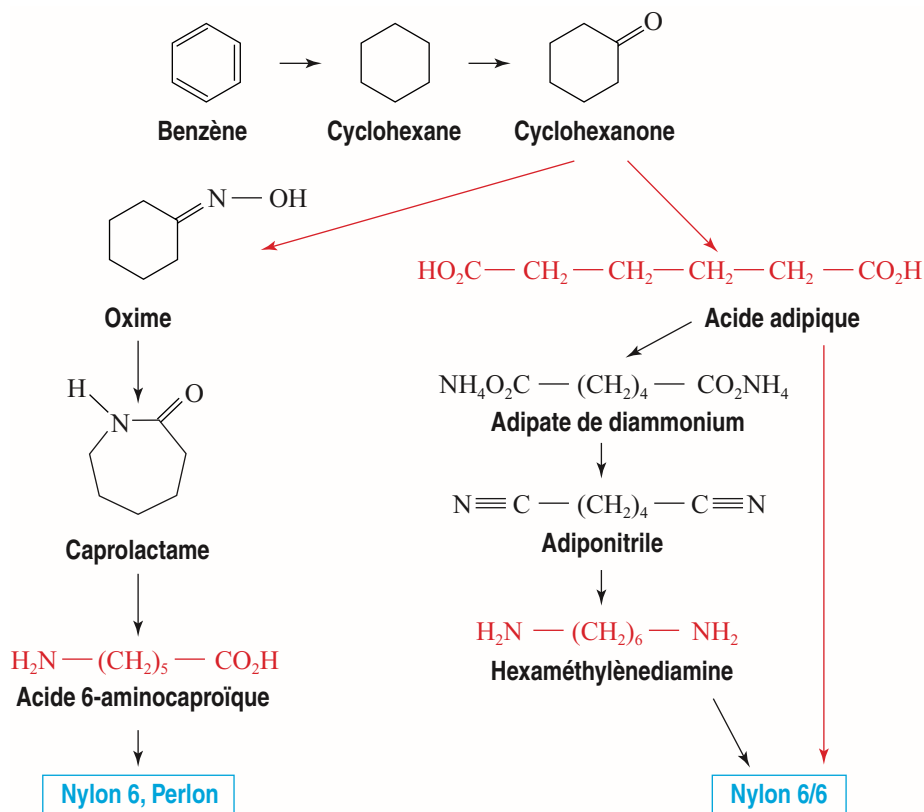
ou être présentes aux deux extrémités d'une même molécule :



Les produits linéaires ainsi formés sont thermoplastiques mais, si l'un des réactifs possède trois fonctions (ou trois sites réactionnels), il peut s'établir des chaînes transversales formant des « ponts » entre les chaînes linéaires et il s'édifie alors un réseau tridimensionnel, correspondant à un produit thermodurcissable :

Voir chap. 20,
§ 20.1.4.c

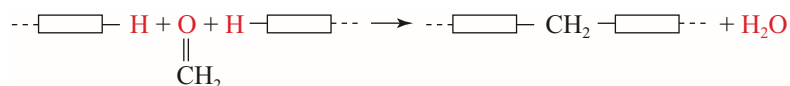
Parmi les assez nombreuses méthodes industrielles permettant d'obtenir les molécules nécessaires à ces condensations, seule sera mentionnée ici la « filière » qui utilise le benzène comme matière de base.



L'acide 11-aminoundécanoïque s'obtient à partir de l'acide éthylénique H₂C=CH—(CH₂)₈—COOH, qui résulte lui-même du craquage par la chaleur de l'huile de ricin.

c) Phénoplastes et aminoplastes

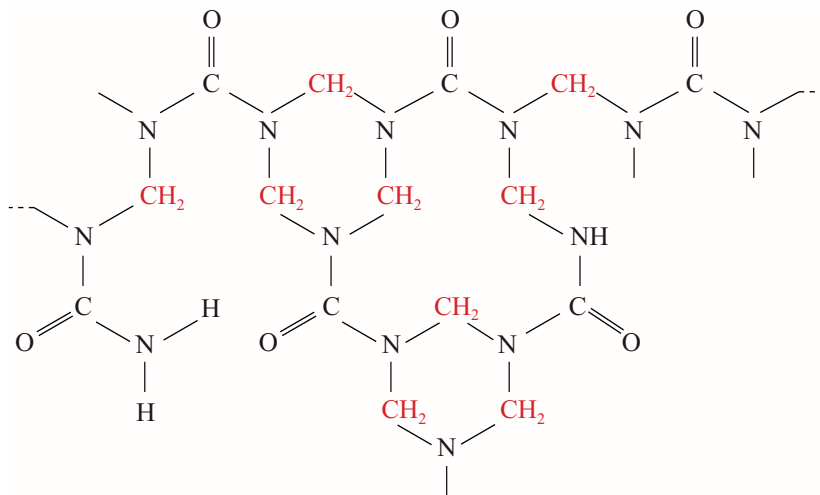
La formation de ces produits thermodurcissables met en jeu une réaction entre le formaldéhyde H₂C=O et un composé à hydrogène labile, se schématisant ainsi :



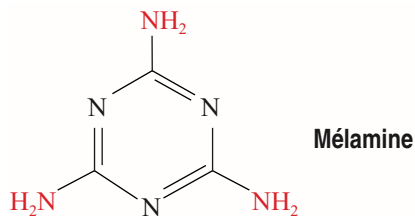
Les résines *phénoplastes* résultent d'une réaction de ce type réalisée avec le phénol, qui présente alors trois sites réactifs : les deux positions ortho et la position para. La production de ces résines a été d'environ 75 000 tonnes en 2003.

Voir chapitre 14

Dans la synthèse des *résines aminoplastes* (176 000 tonnes en 2003) le composé à hydrogène labile peut-être l'urée $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$, dont les quatre atomes d'hydrogène sont susceptibles de réagir ; il se forme ainsi un réseau tridimensionnel aux mailles particulièrement serrées :

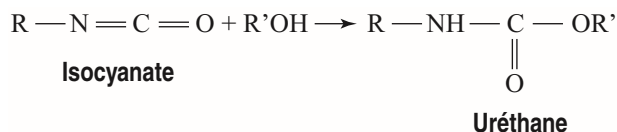


Un autre composé azoté est également utilisé, la mélamine, qui possède six hydrogènes labiles (colles « à durcisseur », vaisselle en « plastique », etc.).



d) Polyuréthanes

La synthèse des polyuréthanes repose sur la réaction entre une fonction alcool et une fonction isocyanate, pour former un *uréthane* :

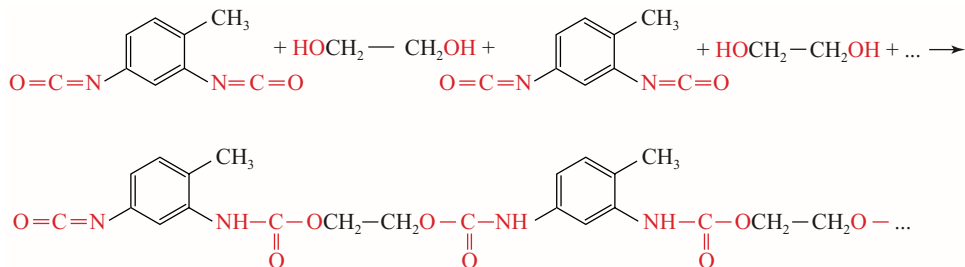


Avec un *dialcool* et un *diisocyanate*, une polycondensation est possible.

Les polyuréthanes sont des solides thermoplastiques permettant la fabrication d'objets moulés (par exemple, des chaussures de ski). Mais si l'on effectue la polycondensation en présence d'eau, qui réagit sur les isocyanates avec dégagement gazeux de dioxyde de carbone, on obtient un matériau cellulaire, soit dur, soit mou et élastique. Dans ce dernier cas, il s'agit de la « mousse plastique », largement utilisée comme isolant, ainsi que dans les sièges, matelas, etc.

Exemple

Le toluène-2,4-diisocyanate et l'éthane-1,2-diol réagissent ainsi :



27.5 LES SAVONS ET DÉTERGENTS

Les savons et les détergents obtenus par synthèse ont des structures analogues. Tous comportent une chaîne carbonée relativement longue (en général 12 à 18 carbones), portant à l'une de ses extrémités un groupe de caractère polaire, ionique ou non. La partie hydrocarbonée est insoluble dans l'eau et communique à cette partie de la molécule un caractère « hydrophobe » ou « lipophile », alors que la partie polaire est « hydrophile » et introduit une certaine solubilité. Les propriétés tensio-actives de ces composés, et les pouvoirs détergent, moussant, mouillant ou émulsionnant qui en résultent ont pour origine l'antagonisme entre ces deux caractères.

27.5.1 Savons

Le savon est un produit connu et utilisé depuis fort longtemps ; les Romains, et les Gaulois qui leur avaient appris à le préparer, l'utilisaient déjà. Il est constitué d'un mélange de sels, de sodium ou de potassium, d'acides « gras », c'est-à-dire d'acides carboxyliques acycliques linéaires comportant 16 à 18 carbones. Ces sels sont obtenus par la « saponification » (terme signifiant étymologiquement « transformation en savon »), au moyen de soude ou de potasse de corps gras végétaux ou animaux, qui sont des esters de ces acides et du glycérol. Jusqu'à une époque récente (milieu du 20^e siècle), cette fabrication s'effectuait selon une technique longue et complexe, mise au point progressivement, de façon empirique (entre autres, « méthode marseillaise »). Elle est actuellement industrialisée, sur des bases scientifiques.

Voir chap. 15,
§ 15.4.4

Voir chap. 24,
§ 24.1.2

27.5.2 Agents tensioactifs de synthèse

Depuis quelques dizaines d'années s'est développée la synthèse industrielle de composés ayant, en solution dans l'eau, des propriétés analogues à celles du savon, avec l'avantage sur celui-ci de ne pas donner un précipité en présence des ions de métaux lourds, comme Ca^{2+} . Ils peuvent donc, contrairement aux savons, être utilisés dans les eaux « dures » (calcaires). On les regroupe sous l'appellation d'*agents tensioactifs* car, comme le savon, ils diminuent la tension superficielle de l'eau. Mais, en fonction de leur nature chimique, ils peuvent présenter de façon renforcée l'un des pouvoirs que possède le savon : pouvoir détergent, ou émulsionnant ou mouillant, ou encore moussant.

Voir chap. 19

Les utilisations de ces produits sont extrêmement diverses : usages ménagers (85 % de la consommation), sous la forme notamment de lessives et autres produits de nettoyage, shampooings, mousses à raser, cosmétiques ; usages industriels (décapage, filature et tissage, galvanoplastie, industries du cuir, extincteurs « à mousse », etc.)

Les agents tensioactifs de synthèse ont très largement supplanté le savon. Ils représentent près de 90 % de la consommation en produits détergents. La présence en quantités importantes de ces composés dans les eaux résiduaires constitue une forme grave de pollution des cours d'eau et des lacs. La législation prévoit que les agents tensioactifs doivent être « biodégradables », c'est-à-dire destructibles par des processus bactériens naturels ; pour cela, ils doivent posséder une chaîne carbonée linéaire et non ramifiée. Mais la pollution résulte aussi des autres composés entrant dans la formulation des produits commerciaux livrés aux consommateurs (phosphates, entre autres).

La synthèse des agents tensioactifs a toujours pour base des matières premières d'origine pétrochimiques (alcène, benzène, ...). On les classe en trois catégories :

a) Agents anioniques (ou « à anion actif »)

Ce sont les plus courants (74 % de la consommation) ; les savons RCOO^-Na^+ entrent dans cette catégorie et, pour les produits synthétiques, il peut s'agir de :

- *Sulfates d'alkyle* $\text{R}-\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$, obtenus par action de l'acide sulfurique sur un alcool (estérification) ou sur un alcène (addition), puis neutralisation par la soude de la seconde fonction acide. Les alcools proviennent de la réduction d'acides gras, et les alcènes ont une origine pétrochimique.
- *Alcanesulfonates* $\text{R}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$, préparés à partir d'alcanes (pétrochimie) selon le schéma :

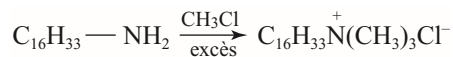


- *Alkylarènesulfonates*, comme le dodécylbenzènesulfonate de sodium $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$, obtenus par sulfonation d'un hydrocarbure benzénique comportant une longue chaîne latérale.

b) Agents cationiques (ou « à cation actifs »)

Ce sont essentiellement des chlorhydrates d'amines « grasses » ($R-NH_3^+Cl^-$) et des sels d'ammoniums quaternaires obtenus en « quaternisant » une amine grasse à longue chaîne par un halogénure d'alkyle léger :

Voir chap. 17,
§ 17.2.2.c



Ils sont en outre bactéricides.

c) Agents non-ioniques

Ils résultent de la condensation (polyaddition) de l'oxyde d'éthylène et d'un alcool, d'un phénol ou d'une autre molécule à hydrogène labile ; les « éthers de polyéthylène-glycols » $R(OCH_2CH_2)_nOH$ en sont l'exemple le plus courant.