



Comment faire des polyamides à partir de l'huile de ricin ?

Du ricin au Rilsan® : une réaction de polymérisation « française » !

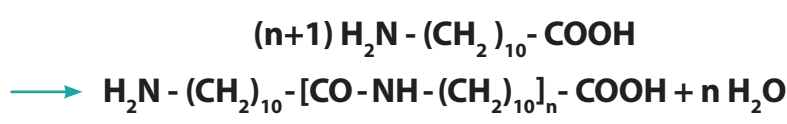


L'huile de ricin est un laxatif connu depuis l'Antiquité, mais cette réputation ne doit pas faire oublier que l'huile de ricin est à la base, aujourd'hui, du plus grand tonnage mondial de fabrication d'un polymère biosourcé avec plus de 500 000 tonnes par an!

Originnaire de l'Afrique tropicale, le ricin est un arbrisseau de 3 mètres de haut qui est cultivé dans de nombreux pays chauds et humides (Brésil, Chine...). La graine peut contenir jusqu'à 80% de triglycérides (esters de l'acide ricinoléique avec le glycérol). Industriellement la graine est décortiquée, puis broyée et pressée pour obtenir l'huile avec un rendement de plus de 1500 L/an par hectare de plantation de ricin.

Cette huile subit une longue suite de transformations afin d'obtenir au final l'acide 11-aminodécanoïque: $H_2N(CH_2)_{10}COOH$ qui est le monomère bifonctionnel de la synthèse du polyamide 11 connu sous le nom de Rilsan®.

En effet, par simple chauffage, le monomère donne la réaction de polycondensation entre les fonctions acide carboxylique et amine pour conduire au polyamide selon le bilan :



Son premier usage fut la réalisation de fibres dans le domaine des textiles légers, souples, agréables à porter, peu sensibles à l'eau et surtout anallergiques. Cependant, la concurrence du nylon-6-6® américain, quasiment deux fois moins cher à produire, sonna le glas de cette industrie à la fin des années 60.

Néanmoins une deuxième vie s'offrait au Rilsan®, en tant que polymère technique, en raison de sa facilité de mise en œuvre, sa résistance au choc et à l'abrasion, sa grande inertie chimique (bases, acides organiques et minéraux dilués, hydrocarbures, solvants...), sa bonne tenue au froid (-40°C) et à la chaleur, sa faible sensibilité à l'humidité, aux UV et même aux termites ! Il est produit sous forme de granulés ou de poudre.

Avec les granulés, et par les procédés de moulage, extrusion et soufflage, le Rilsan® entre dans la fabrication des fusils pour l'armée française (le fameux fusil Famas!), des boîtiers électriques, des selles de vélos mais surtout des pièces remplaçant le métal dans l'automobile ainsi que des tubes flexibles de grande dimension pour le pompage du pétrole et de gaz offshore et pour la distribution de gaz naturel.

Le domaine médical n'est pas en reste avec des montures de lunettes, des seringues hypodermiques, des valvules mitrales et des prothèses articulaires....

Un autre procédé, la « Rilsanisation® », consiste en un poudrage électrostatique de Rilsan® d'une surface métallique froide suivie d'une cuisson en four. Le revêtement obtenu permet une protection contre les corrosions (alcalines, salines, marine, hydrocarbures et solvants) et une résistance à l'abrasion (paniers de lave-vaisselle, mobilier urbain, canalisation de chaufferies, pipelines...).

L'Histoire

Ce sont principalement trois chimistes de Thann et Mulhouse qui découvrent et mettent au point cette réaction pendant la Seconde Guerre mondiale : Genas, Zeltner et Kustner de la société Organico. L'usine fut déplacée dans la zone libre, et lors de l'occupation de toute la France en 1942, les procédés furent cachés aux occupants et en particulier à la société allemande IG Farben. C'est ainsi que dès 1947, le Rilsan® fut produit d'abord en France à l'échelle de la tonne.

Le Rilsan® entre également dans la composition de nouvelles poudres pour l'impression 3D.

Le Rilsan® est produit actuellement par la société française ARKEMA dont c'est un des produits phares.

Mais si la réaction de polymérisation est aisée, cela ne doit pas faire oublier que c'est la préparation industrielle du monomère à partir de l'huile de ricin qui est l'objet d'une suite réactionnelle bien maîtrisée.

Cela commence par la trans-estérification des fonctions esters du triglycéride initial par le méthanol pour conduire à du glycérol [triol de formule (HO-CH₂-CHOH-CH₂OH)] et au ricinoléate de méthyle :



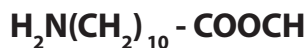
Ce dernier est « cassé » à haute température (craquage thermique) en plusieurs composés dont l'undécylénate de méthyle récupéré par distillation. Ce dernier subit alors une hydrolyse pour former du méthanol qui est recyclé et de l'acide undec-10-énoïque :



Cet acide carboxylique traité par l'acide bromhydrique, HBr, conduit à l'acide 11-bromo-undécanoïque par addition sur la double liaison :



Enfin l'action de l'ammoniac permet, par substitution, d'obtenir le monomère recherché, l'acide 11-amino-undécanoïque :



La production de ce monomère est réalisée dans l'usine d'ARKEMA à Marseille.

L'anecdote



Le Rilsan®

Le Rilsan® tire son nom de la rivière Risle qui coule à Serquigny dans l'Eure, où il est produit depuis 1949.

Le Rilsan® textile fut utilisé pour la confection de la flamme du drapeau sous l'Arc de Triomphe à Paris et la réalisation des moquettes du paquebot France ! En 1955 apparaît au salon de l'auto la nouvelle Citroën, la DS 19. C'est un pari sur l'automobile du futur et le succès est immédiat (1000 commandes en une heure). C'est non seulement le design innovant mais les solutions techniques qui font appel aux polymères, comme le toit en composite et le tableau de bord thermomoulé en Rilsan® avec ses aérateurs de chaque côté en forme de grille-pain.

DE L'HUILE DE RICIN AU POLYAMIDE

1949 : De la matière première au monomère

AFRIQUE

Graine de ricin

ricin (arbrisseau d'Afrique)

FRANCE

Eure (27)

broyage

pressage

4 transformations chimiques

huile

acide 11-aminoundécanoïque
 $H_2N-(CH_2)_{10}-COOH$

Du monomère au polymère

Le Rislan® de 1949 à 1960 : La concurrence du nylon

fibres Rislan® (France)

nylon (États-Unis)

VS

$(n+1) : H_2N-(CH_2)_{10}-COOH$
monomère

motif

$H_2N-(CH_2)_{10}-[C(=O)-NH-(CH_2)_{10}]_n-COOH + nH_2O$

fonction amide

Polymère : polyamide Rislan®

Le nom Rislan® vient de la rivière Risle dans l'Eure.

Le Rislan® de 1960 à nos jours : un polymère technique

Le Rislan® « Granulés »

1960

- seringues
- montures de lunettes
- carrosseries de voitures
- selles de vélo
- fusils

Aujourd'hui

- transport pétrole et gaz
- pièces de voitures

Le Rislan® « Poudre »

Aujourd'hui

- revêtement anticorrosion et anti-abrasion
- impressions 3D

