

CAHIER FIRP N° F300-A

MODULE D'ENSEIGNEMENT EN PHENOMENES INTERFACIAUX

en français

SURFACTIFS types et usages

Jean-Louis SALAGER

LABORATOIRE DE FORMULATION, INTERFACES
RHEOLOGIE ET PROCEDES

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



Mérida-Vénézuéla
Version # 2 (2002)

TABLE DE MATIERES

1.	AMPHIPHILES ET SURFACTIFS	
1.1.	Amphiphiles	2
1.2.	Tensioactif vs Surfactif	2
1.3.	Classification des Surfactifs	3
1.4.	Production et Usages	5
2.	MATIERES PREMIERES POUR SURFACTIFS	
2.1.	Huiles et Graisses Naturelles: Triglycérides	7
2.2.	Autres Substances Naturelles	9
2.3.	Matières Premières d'Origine Pétrolière	10
2.4.	Substances Intermédiaires	13
3.	SURFACTIFS ANIONIQUES	
3.1.	Savons et Autres Carboxylates	17
3.2.	Sulfonation et Sulfatation	18
3.3.	Les Sulfates	19
3.4.	Les Sulfonates	21
3.5.	Autres Surfactifs Anioniques	27
4.	SURFACTIFS NONIONIQUES	
4.1.	Principaux Types de Surfactifs Nonioniques	29
4.2.	Alcools et Alkylphénols Ethoxylés	30
4.3.	Esters d'Acides Gras	32
4.4.	Surfactifs Nonioniques Azotés	35
5.	SURFACTIFS CATIONIQUES	
5.1.	Alkyl-amines et Alkyl-ammoniums linéaires	38
5.2.	Autres Surfactifs Cationiques	41
5.3.	Surfactifs Azotés possédant un autre groupe hydrophile	42
6.	AUTRES SURFACTIFS	
6.1.	Surfactifs Amphotères	45
6.2.	Surfactifs Siliconés	46
6.3.	Surfactifs Fluorés	47
6.4.	Surfactifs Polymériques ou Polymères Surfactifs	47
6.5.	Polymères d'Association	50
	REFERENCES	52
	TERMINOLOGIE	54

1. AMPHIPHILES ET SURFACTIFS

1.1. AMPHIPHILE

Le mot **amphiphile** fit son apparition dans le titre du texte de Winsor il y a plus de 30 ans. Il a été construit à partir de deux racines grecques. D'un côté le préfixe *amphi* qui signifie "double", "des deux côtés", "autour", comme dans amphithéâtre ou amphibien. D'autre part la racine *philos* qui dénote l'amitié et l'affinité, comme dans "philanthrope" (l'ami de l'homme), "hydrophile" (affin à l'eau), ou même "philosophe" (ami de la sagesse).

Une substance amphiphile possède une double affinité, que l'on définit du point de vue physico-chimique comme une dualité polaire-apolaire. La molécule typique d'un amphiphile comprend deux parties: d'une part un groupe polaire qui contient des hétéro-atomes comme O, S, P, ou N, qui se trouvent dans des groupes alcool, thiol, acide, sulfate, sulfonate, phosphate, amine, amide etc...; d'autre part, un groupe apolaire ou peu polaire qui est en général un groupe hydrocarbonné de type alkyle* ou alkylbenzène, et qui peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène.

La partie polaire possède une affinité pour les solvants polaires, en particulier l'eau, et on l'appelle souvent la partie **hydrophile**. Par contre le groupement apolaire s'appelle la partie **hydrophobe** ou **lipophile**, du grec *phobos*, la peur, et *lipos*, la graisse. La figure 1.1 montre la molécule d'un amphiphile très utilisé dans les shampoings, le dodécyl sulfate de sodium.

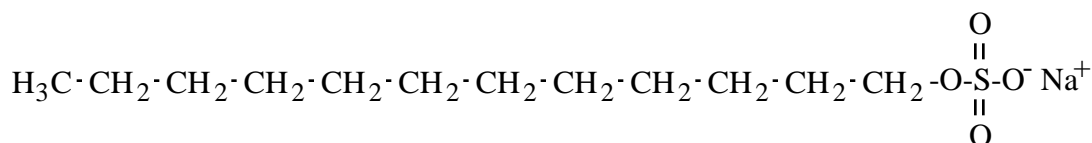


FIGURE 1.1: Dodécyl sulfate de sodium.

1.2. TENSIOACTIF vs SURFACTIF

Du fait de sa double affinité, la molécule d'amphiphile "ne se sent pas bien" au sein d'un solvant, qu'il soit polaire ou apolaire; en effet, il y aura toujours une interaction qui ne sera pas satisfaite. C'est pour cela que les molécules d'amphiphiles ont une très forte tendance à migrer aux interfaces, de façon à ce que leur groupe polaire se trouve dans l'eau et que leur groupe apolaire se trouve dans un solvant organique ou à la surface. Dans ce qui suit, on réservera le mot SURFACE pour désigner la limite entre une phase condensée et une phase gazeuse, alors que l'on appellera INTERFACE la limite entre deux phases condensées. Cette différenciation est commode, mais n'est pas indispensable. D'ailleurs elle n'existe pas dans beaucoup d'ouvrages, en particulier les textes anglosaxons.

Les anglosaxons utilisent le mot "SURFACTANT" (*surface-active-agent*) pour désigner une substance qui possède une activité superficielle ou interfaciale. Il faut noter que tous les amphiphiles ne possèdent pas une telle activité; pour cela il faut que la molécule ait des

* on dit aussi alcoyle.

propriétés relativement équilibrées, c'est-à-dire qu'elle ne soit ni trop hydrophile, ni trop hydrophobe. Le mot "SURFACTANT" n'a pas de traduction exacte en français, langue dans laquelle on emploie le terme générique de "TENSIOACTIF", qui se réfère à une activité ou à une action sur la tension superficielle ou interfaciale, c'est-à-dire sur l'énergie libre de Gibbs. Ce terme n'est équivalent à "surfactant" que si l'on suppose que l'activité superficielle ou interfaciale se traduit nécessairement par un abaissement de la tension ce qui est vrai dans beaucoup de cas qui ont un intérêt pratique. Toutefois et pour éviter les confusions nous avons choisi d'utiliser le néologisme SURFACTIF comme terme général, de préférence à AGENT DE SURFACE qui est un peu lourd

En tout état de cause, le terme **tensioactif** se réfère à une propriété de la substance. Les amphiphiles ont beaucoup d'autres propriétés et on les retrouve suivant les applications sous les qualificatifs de **savon, détergent, humectant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide, inhibiteur de corrosion, antistatique**, etc..., ou dans des structures de type **membrane, microémulsion, cristal liquide, liposome**, ou **gel**.

1.3. CLASSIFICATION DES SURFACTIFS

Du point de vue commercial les surfactifs se classifient suivant leur application. Toutefois on constate que beaucoup de surfactifs sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui provoque des confusions.

On est donc amené à classifier les Surfactifs d'après la structure de leur molécule, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau (voir la Figure 1.2).

Les surfactifs anioniques se dissocient en un anion* amphiphile, et un cation*, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. A ce type appartiennent les détergents synthétiques comme les alkylbenzène sulfonates, les savons tels les sels de sodium d'acides gras, les agents moussants comme le lauryl sulfate, les humectants du type sulfosuccinate, les dispersants du type lignosulfonate, etc... La production des surfactifs anioniques représente environ 55 % des surfactifs produits annuellement dans le monde.

Les surfactifs nonioniques viennent au deuxième rang par ordre d'importance industrielle avec un peu moins de 40 % du total. En solution aqueuse ils ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide. Une forte proportion de ces surfactifs sont rendus relativement hydrophiles grâce à la présence d'une chaîne polyéther de type poly-oxyde d'éthylène. En ce qui concerne le groupe hydrophobe, c'est souvent un radical alkyle ou alkylbenzène, et parfois une structure d'origine naturelle comme un acide gras quand une basse toxicité est indispensable.

Les surfactifs cationiques se dissocient en solution aqueuse en un cation organique, et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces surfactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. Ces surfactifs sont beaucoup plus chers à fabriquer que les antérieurs, et de ce fait on ne les utilise que dans des applications particulières qui font appel à leur propriété bactéricide, ou à leur capacité de

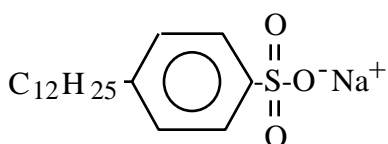
* Anion: ion chargé (-) qui va vers l'anode durant l'électrolyse.

* Cation: ion chargé (+) qui va vers le cathode.

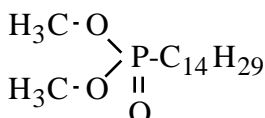
s'adsorber facilement sur des substrats biologiques ou inertes possédant une charge négative. Cette adsorption en fait d'excellents agents antistatiques, hydrophobants et même inhibiteurs de corrosion, utilisés dans les produits tant industriels comme d'usage domestique.

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un surfactif appelé **amphotère**, comme par exemple les aminoacides, les bétaines ou les phospholipides; certains amphotères sont insensibles au pH, d'autres sont de type cationique à pH acide et de type anionique à pH élevé. Les amphotères sont en général au moins aussi chers que les cationiques, et de ce fait leur utilisation est limitée à des applications particulières.

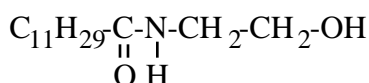
Il existe depuis une vingtaine d'années des **polymères surfactifs**, produits en associant des structures polymérisées de type hydrophile et lipophile, soit sous forme de bloc, soit sous forme de greffe. Certains de ces surfactifs sont indispensables pour des procédés qui mettent en jeu des macromolécules naturelles, comme lors de la déshydratation du pétrole brut.



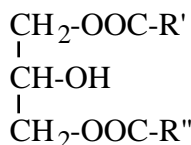
Dodécyl benzène sulfonate de sodium



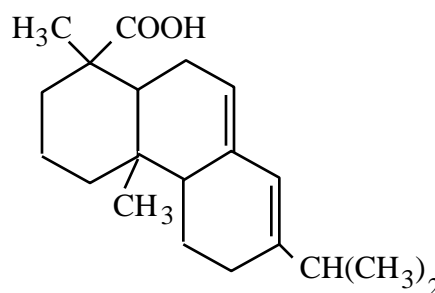
Diméthyl éther de l'acide tétradécyl phosphonique



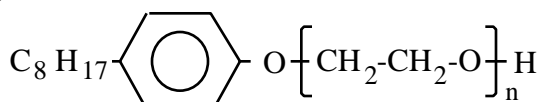
Lauryl mono-éthanol amide



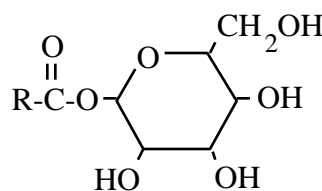
Diester du glycérol (diglycéride)



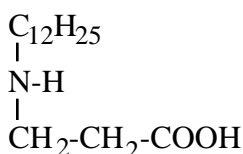
Acide abiétique



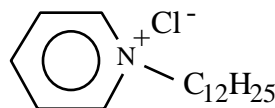
Octyl phénol poly-éthoxylé



Monoester de sorbitane



Dodécyl bétaine



Chlorure de n-dodécyl piridine

FIGURE 1.2: Formule développée de quelques surfactifs courants

1.4 PRODUCTION ET USAGES

La production mondiale de savons, détergents et autres surfactifs était de l'ordre de 18 Mt (millions de tonnes) en 1970 et de 25 Mt en 1980. A peu près 25 % correspond au marché nord américain et 25 % au marché européen.

L'évolution qualitative du marché durant les quarante dernières années est significative. En effet, en 1940 la production de surfactifs (1,6 Mt) se limitait essentiellement aux savons (sels d'acides gras) suivant une technologie très ancienne.

A la fin de la deuxième guerre mondiale on trouve sur le marché des oléfines courtes, en particulier du propylène, qui sont des sous-produits du craking catalytique et qui n'ont pas encore d'application comme l'éthylène. Le faible coût de cette matière première permet de substituer des radicaux alkyles synthétiques aux radicaux acides gras.

Ainsi naissent les détergents synthétiques du type alkylbenzène sulfonates, qui peu à peu vont déplacer les savons pour le lavage à la machine et d'autres applications domestiques.

Le développement du steam craking dans les années 50, pour fabriquer de l'éthylène comme matière première de divers polymères, a aussi permis l'apparition sur le marché des surfactifs nonioniques dont le groupe hydrophile est une chaîne polyéther formée par la polycondensation de l'oxyde d'éthylène.

En 1965 des nouvelles lois de protection de l'environnement limitent l'utilisation de alkylats de polypropylènes dans les détergents synthétiques, tant aux USA qu'en Europe. Les producteurs de surfactifs doivent alors utiliser des matières premières un peu plus coûteuses comme des alkylats linéaires; comme conséquence, les alkylbenzène sulfonates restent toujours les détergents les moins chers du marché mais la différence de coût avec les autres détergents s'amenuise. Cette situation favorise donc le développement de la recherche de nouveaux produits.

Dans les années qui suivent on observe donc une prolifération de nouvelles formules de tous types, et une grande diversification dans les usages domestiques et industriels. La production de savons cesse de décroître et leurs usages dans des produits industriels ou des produits cosmétiques non médicaux se développe rapidement. Les surfactifs cationiques et amphotères apparaissent sur le marché, mais leur utilisation est limitée à des applications particulières du fait de leur coût élevé.

Depuis une dizaine d'années le marché des tensioactifs est stable et se répartit de la façon indiquée dans le tableau suivant:

Les polymères surfactifs ne sont pas en général répertoriés comme surfactifs et donc n'entrent pas dans les statistiques correspondantes. On peut estimer que ces derniers, si on les limite aux résines sulfonées ou éthoxylées et aux copolymères blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène représenteraient de l'ordre de 2 % du total. Si l'on ajoute les polymères hydrophiles du type carboxy-méthyl-cellulose et autres polysaccharides, on obtiendrait un chiffre plus élevé; toutefois ces derniers ne sont pas souvent utilisés pour leurs propriétés surfactives.

33 % Savons, carboxylates, lignosulfonates, dont:
50 % savons à usage domestique. 35 % autres acides à usage industriel.
22 % Détergents synthétiques de type sulfonate ou sulfate, dont:
50 % usage domestique (poudres, liquides). 17 % industrie pétrolière. 7 % additifs de ciments. 4 % agroalimentaire. 3 % cosmétiques, produits pharmaceutiques.
40 % Nonioniques éthoxylés, ou éthoxysulfatés dont:
40 % alcools éthoxylés. 20 % alkylphénols éthoxylés. 15 % esters d'acides gras. 10 % dérivés d'amines ou d'amides.
4 % Cationiques, surtout des ammoniums quaternaires.
1 % Amphotères, surtout des bétaines et des dérivés d'acides-amino.

2. MATIERES PREMIERES POUR SURFACTIFS

Le marché des surfactifs présente aujourd'hui des produits de structure chimique et de coût extrêmement variés. Les matières premières utilisées dans leur fabrication ont des origines diverses, et la transformation de cette matière première peut-être très légère ou très profonde suivant les cas. A l'exception des huiles de résine ("tall oil, "rosin oil"), aucune matière première ne dépend significativement du marché des surfactifs; en effet dans aucun cas l'industrie des surfactifs n'utilise plus de 10 % de la production mondiale d'une matière première ou d'un intermédiaire chimique.

Pour des raisons de commodité on a classifié les matières premières utilisées dans la fabrication des surfactifs suivant leur origine (naturelle, ou synthétique à partir d'une coupe pétrolière). Cette classification correspond aussi à l'ordre chronologique.

Dans ce qui suit, on ne traitera que les matières premières d'origine organique c'est-à-dire utilisées dans la partie hydrophobe ou lipophile des surfactifs, à l'exception de l'oxyde d'éthylène. Les autres matières premières utilisées dans les groupes hydrophiles (composés de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou du phosphore) sont des produits chimiques courants dont la production n'a rien à voir avec l'industrie des surfactifs.

2.1. HUILES ET GRAISSES NATURELLES: TRIGLYCERIDES

La grande majorité des huiles et des graisses naturelles animales et végétales sont des **triglycérides**, c'est-à-dire des triesters* de glycérol (glycérine ou propane-triol) et d'acides gras. Par exemple:

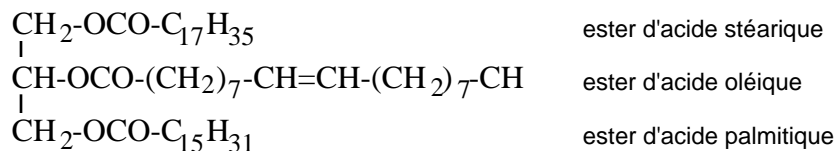


FIGURE 10: 2-oléo-palmito-stéarine.

Dans certains cas on trouve des mono et diglycérides, dans lesquels seulement un ou deux groupes alcool du glycérol ont été estérifiés. Parfois on trouve même des produits naturels qui sont des esters de polyalcools plus complexes que le glycérol. Dans tous les cas la réaction d'hydrolyse*4 permet de séparer le polyalcool des acides gras.

La grande majorité des triglycérides naturels contiennent les cinq acides gras les plus courants en proportion diverses: C16:0 et les quatre acides en C18.

La notation consiste à mettre après la lettre C le nombre d'atomes de carbones de l'acide, suivi de deux points, suivi du nombre de doubles liaisons.

* Reaction d'estérification: sens $\text{R}_1\text{OH} + \text{acide HOCOR}_2 \times \text{R}_1\text{OCOR}_2$ ester + H_2O eau
et d'hydrolyse: sens :

Le nom UIPAC (Union Internationale pour la Chimie Pure et Appliquée) des acides se forme à partir du nom de l'hydrocarbure correspondant en ajoutant le suffixe "-oïque".

alcane en C12: DODECANE	C12:0 acide dodécanoïque
alcane en C16: HEXADECANE	C16:0 acide hexadécanoïque.

Quand il y a une ou plusieurs doubles liaisons, on indique leur position au début de la formule:

alcène en C18: OCTADECENE	C18:1 acide 9-Octadécénoïque
diène en C18: OCTADECADIENE	C18:2 acide 9,12-Octadécadiénoïque

En fait cette nomenclature s'utilise assez peu car elle est assez lourde et qu'il est souvent plus pratique d'apprendre les noms communs qui ont un rapport avec l'origine naturelle des triglycérides.

On trouve de l'acide **butyrique** (C04:0) dans le beurre, des acides **caproïque** (C06:0), **caprilique** (C08:1) et **caprique** (C10:0) dans le lait particulièrement celui des chèvres. L'acide C16:0 à deux noms communs: on l'appelle acide **palmitique** car c'est un des composants principaux de l'huile de palme, et d'autre part acide **cétylique** car on le trouve aussi dans l'huile de foie de certains cétacés (cétane = hexadécane).

Les acides C18:1, principalement le 9-octadécénoïque ou **oléique**, se trouvent en grande quantité dans la plupart des huiles végétales et des graisses animales. On trouve aussi une forte proportion d'acides en C18:2 (**linoléiques**) et C18:3 (**linoléniques**) dans certaines huiles végétales comme celles de lin, soja, maïs et arachide. Le tableau 2.1 indique les pourcentages des différents acides dans des huiles et graisses naturelles.

On notera que les acides gras naturels possèdent toujours un nombre pair d'atomes de carbone et que le groupe acide est localisé sur le premier carbone. Les substances naturelles les plus courantes possèdent aussi une curieuse anomalie chimique, à savoir que les insaturations C=C sont de type "cis" et qu'elles ne sont pas en général conjuguées, alors que tant la structure "trans" comme la conjugaison des doubles liaisons est plus stable du point de vue de la thermodynamique.

Les acides gras en C12-C18, en particulier ceux d'origine naturelle, ont une grande importance comme matière première dans l'industrie des savons et surfactifs spéciaux. Ils permettent, en effet, d'introduire un groupe lipophile non-toxique tout à fait adapté aux surfactifs à usage cosmétique, pharmaceutique et alimentaire.

TABLEAU 2.1: Composition (%) en acides gras de certains Triglycérides.

HUILE /GRAISSE		NOIX DE COCO	AMANDE	ARACHIDE	SOJA	OLIVE	MAIS	PALME	LARD	SUIF BOY	BEURRE
ACIDE SYMBOLE											
Caprique	C08:0	07	04	-	-	-	-	-	-	-	- 01
Caprique	C10:0	08	04	-	-	-	-	-	-	-	- 03
Laurique	C12:0	48	50	-	-	-	-	-	-	-	- 04
Myristique	C14:0	17	16	-	-	-	-	01	01	01	02 12
Palmitique	C16:0	09	08	11	11	14	12	46	26	35	29
Stéarique	C18:0	02	02	03	04	03	02	04	11	16	11
Oléique	C18:1	06	12	46	25	68	27	38	49	44	25
Linoléique	C18:2	03	03	31	59	13	57	10	12	02	02
Linoléique	C18:3	-	-	02	08	-	01	-	01	-	-

2.2. AUTRES SUBSTANCES NATURELLES

2.2.1. HUILES EXTRAITES DU BOIS

Certaines essences comme le pin et autres conifères contiennent des esters de glycérol (ou d'autres alcools) et d'acides carboxyliques. On leur donne souvent le nom d'acides d'huile de pin ou de résine, en anglais "rosin oil" ou "tall oil"; on notera toutefois que le mot "tall" n'est autre que le mot "pin" en suédois. Durant le pulpage du bois, les esters sont hydrolysés et les acides libérés. Typiquement on obtient 50 % d'acides gras et 50 % d'autres acides carboxyliques, tel l'acide abiétique et ses dérivés saturés.

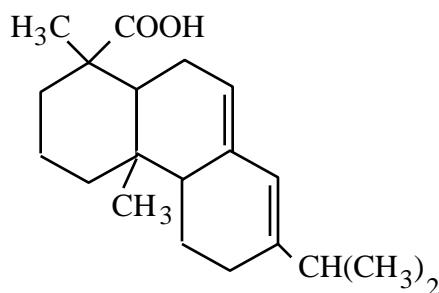


FIGURE 2.2: Acide abiétique.

2.2.2. LIGNINE ET DERIVES

La lignine représente environ 30 % de la matière première non-pétrolière des surfactifs. La lignine est un polymère tridimensionnel du groupe 3-hydroxy-4-méthoxy-phényl-propane qui atteint des poids moléculaires élevés (5000-10000). La Figure 2.3 indique une structure possible. Durant le procédé de pulpage du bois, la lignine est solubilisée sous forme de sulfonates ou d'autres dérivés surfactifs.

2.3. MATIERES PREMIERES D'ORIGINE PETROLIERE

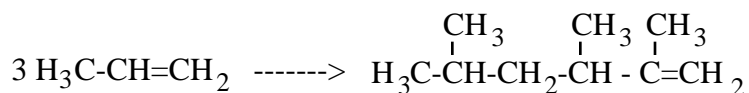
Du fait de l'augmentation considérable de la production des surfactifs depuis la dernière guerre mondiale, particulièrement les détergents, on a cherché à utiliser des matières premières pétrolières qui sont en général meilleur marché que les produits naturels.

Pour former un groupe lipophile adéquat, on a besoin d'une chaîne hydrocarbonée possédant entre 12 et 18 atomes de carbone. On trouve ce type de substance dans les coupes légères de distillation atmosphérique et de craking catalytique, ou on peut le produire par tri ou tetramérisation d'oléfines en C3 ou C4.

2.3.1. ALKYLATS POUR ALKYL-BENZENE

Après la seconde guerre mondiale, les procédés de craking catalytique se développèrent pour augmenter la production d'essence de haut indice d'octane. Ces procédés produisaient des oléfines courtes (en particulier du propylène) dont on n'avait pas beaucoup d'utilisation à ce moment-là. Une forme de les utiliser était de produire des polymères courts de 3 ou 4 maillons pour obtenir des alpha-oléfines en C12, C15 ou C18.

Du fait de la différence de 3 carbones entre le trimère, le tetramère et le pentamère, il était très facile de les séparer par distillation. L'alpha-oléfine produite servait d'alkylat dans la réaction de Friedel-Crafts pour obtenir un alkyl-benzène. Cette réaction fut à la base de l'essor de la production des détergents synthétiques du type dodécyl-benzène sulfonate pour poudre à laver.



On remarquera toutefois que l'alkylat est ramifié, ce qui est un inconvénient puisque seul les chaînes linéaires sont suffisamment biodégradables. Depuis 1965, la plupart des pays industrialisés ont une législation qui limite considérablement la ramification des alkylats. On trouve donc maintenant seulement des chaînes linéaires dans les groupes lipophiles, qu'ils soient de type alkyl-benzène ou de type oléfine.

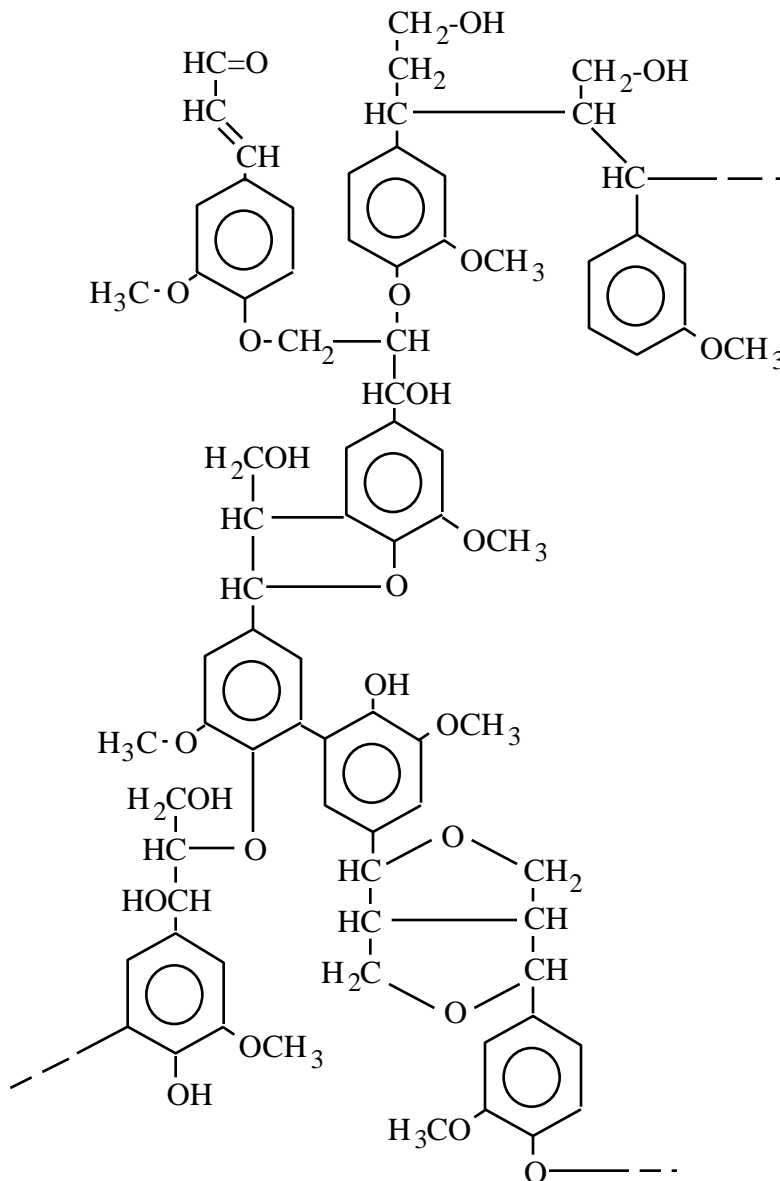


FIGURE 2.3: Structure hypothétique de la lignine.

2.3.2. PARAFFINES, OLEFINES ET ALKYLATS LINEAIRES

On a donc été amené à produire des alkylats linéaires soit par séparation de ceux-ci dans les coupes correspondantes de paraffines ou d'oléfines, soit par oligomérisation de l'éthylène.

On extrait les paraffines linéaires des mélanges de distillation par deux méthodes. La première utilise les tamis moléculaires de zéolithes avec des "trous" de l'ordre de 5 Å qui permettent l'adsorption des chaînes d'alcane linéaires (diamètre 4,7 Å) mais pas des iso-alcane ou des cycloparaffines. Il existe plusieurs procédés: MOLEX (UOP), ENSORB (EXXON), ISOSIEVE (Union Carbide) etc....

Dans tous ces procédés on commence par mettre le mélange de n-paraffines et d'iso-paraffines en contact avec le tamis moléculaire, sur lequel seules les n-paraffines s'adsorbent. Dans la seconde étape on sépare physiquement le tamis moléculaire, et dans la troisième on désorbe les n-paraffines.

La deuxième méthode d'extraction des n-paraffines utilise la découverte que F. Bengen fit en 1940, à savoir que l'urée forme des composés cristallins d'addition avec les n-paraffines, mais pas avec les autres types d'hydrocarbures. Ces composés sont relativement stables à température ambiante et peuvent se séparer de la phase aqueuse par filtration. Ensuite, ils se décomposent en chauffant vers 80 °C, température à laquelle on sépare alors une phase de n-paraffine et une solution aqueuse d'urée.

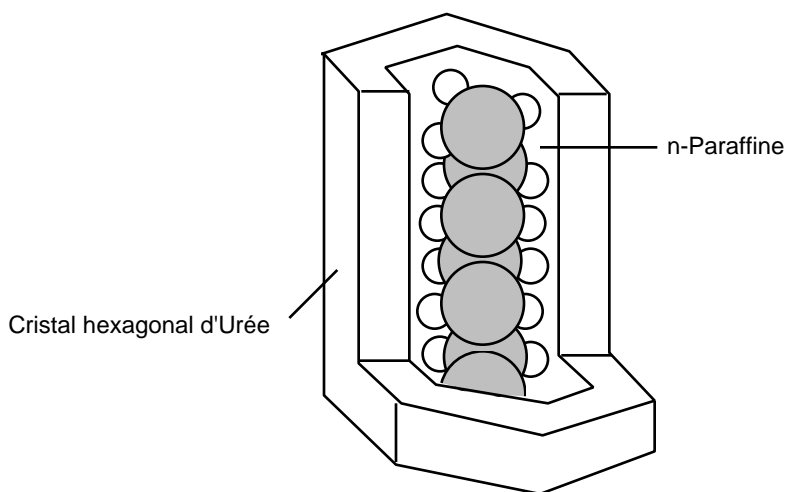
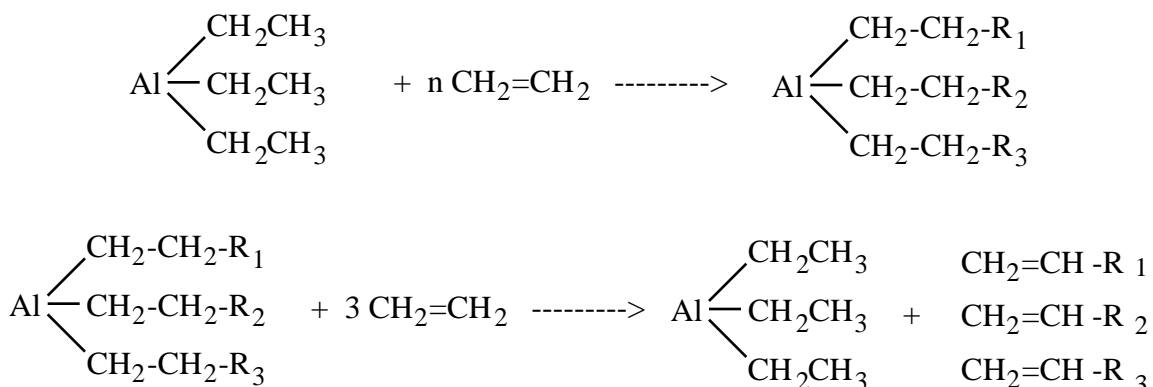


FIGURE 2.4: Structure du composé cristallin d'addition urée-n-paraffine.

On peut d'autre part synthétiser une oléfine linéaire soit par oligomérisation de Ziegler soit par déshydratation d'alcools primaires provenant de la réduction catalytique d'acides gras. De ces deux procédés, le second qui se base sur une matière première naturelle est trop coûteux et n'est plus exploité.

Le procédé d'oligomérisation de Ziegler consiste à former une chaîne de polycondensation de l'éthylène sur un organométallique de type triéthyl-aluminium, et à casser ces chaînes pour les récupérer.



2.3.3. AROMATIQUES

Le benzène, le toluène et les xylènes proviennent des réactions de déshydrogénation et de déshydrocyclisation, qui se produisent tant dans le reforming catalytique que dans le steam craking. Il existe des procédés spéciaux pour désalkyler le toluène et les xylènes en vue de l'obtention du benzène.

Les alkyl monophénols s'utilisent comme base de surfactifs nonioniques. Le phénol s'obtient comme sous-produit de la fabrication de l'acétone par peroxydation du cumène (isopropyl benzène). On arrive à l'alkyl phénol par réaction d'alkylation de Friedel-Crafts comme dans le cas des alkyl-benzènes.

2.4. SUBSTANCES INTERMEDIAIRES

2.4.1 OXYDE D'ETHYLENE

L'oxyde d'éthylène fut découvert il y a plus de cent ans. Toutefois, ce n'est qu'après la première guerre mondiale que l'on a appris à le fabriquer par oxydation directe de l'éthylène par l'air sur un catalyseur à base d'argent (300 °C, 10 atm.).

L'oxyde d'éthylène est un gaz très instable et de manipulation dangereuse, car il possède une structure moléculaire cyclique qui est en permanence sous tension. La Figure 2.5 indique la formule développée de l'oxyde d'éthylène et les valeurs des angles et de la longueur des liaisons.

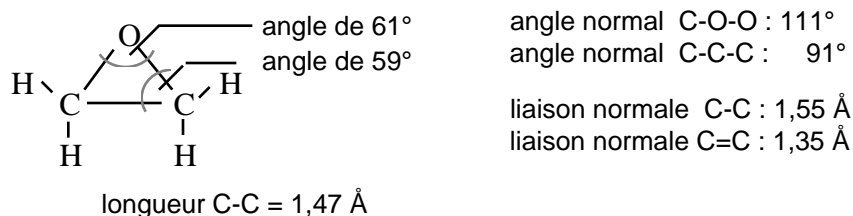


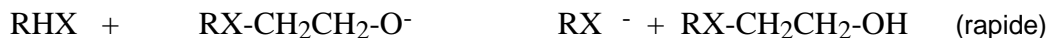
FIGURE 2.5: Oxyde d'éthylène noté **OE** dans les formules **OE** = $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2$

De ce fait la molécule d'oxyde d'éthylène réagit très facilement avec n'importe quelle substance susceptible de libérer un proton, par exemple:



Où R est un radical hydrocarbonné quelconque et X un hétéroatome susceptible de produire un ion négatif (O, S...). La réaction avec la première mole d'oxyde d'éthylène s'écrit:





Si le milieu réactionnel contient d'autres molécules d'oxyde d'éthylène, celles-ci peuvent réagir soit avec le restant des molécules RX^- , soit avec l'ion $RX-CH_2-CH_2-O^-$.

En effet cet ion possède lui aussi la structure RX^- . Tout dépend donc de l'acidité relative des ions RX^- et $RX-CH_2-CH_2-O^-$

2.4.1.1. Premier cas:

RX^- est plus acide que $RX-CH_2-CH_2-O^-$ comme dans les alkyl-phénols $R-C_6H_4-OH$, les mercaptans ou thiols RSH , ou les acides $RCOOH$.

Dans ce cas l'oxyde d'éthylène possède plus d'affinité pour les radicaux RX^- , car ils sont plus négatifs. En termes cinétiques cela veut dire que chaque mole de RX^- reçoit une mole d'oxyde d'éthylène avant que ne commence la polycondensation. On a donc d'abord la réaction de condensation de la première mole d'oxyde d'éthylène (par exemple sur un alkyl phénol $R-\emptyset-OH$):



Ensuite, quand toutes les espèces chimiques $R-\emptyset-O^-$ sont épuisées, on aura la polycondensation:



etc.... que l'on peut résumer par:



En ce qui concerne la réaction de polycondensation, chaque molécule d'oxyde d'éthylène a la même probabilité de se fixer sur n'importe quelle molécule déjà éthoxylée quel que soit le nombre de groupe oxyde d'éthylène présent. En d'autres termes, toutes les réactions antérieures ont la même probabilité, indépendamment de la valeur de x . On obtient dans ce cas une distribution de type Poisson sur x avec une moyenne m :

$$\% \text{ con } x \text{ moles sobre } R\emptyset O-CH_2-CH_2-O^- = \frac{e^{-m} m^x}{x!} \quad x = 1,2,3,4,\dots$$

Le nombre de groupes oxyde d'éthylène condensés par mole de $R\text{O}^-$ est $n = x+1$, et la moyenne est $\mu = m+1$, souvent appelé EON.

$$\% \text{ de moles de EO sobre } R\text{O}^- = \frac{e^{-\mu+1} (\mu-1)^{n-1}}{(n-1)!} \quad n = 2,3,\dots$$

2.4.1.2 Second cas:

où les ions RX^- possèdent la même acidité que les ions $R\text{O}^-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n^-$ comme avec l'eau H_2O , les alcools $R\text{-OH}$ ou les amides $R\text{CONH}_2$.

On a alors une compétition dès le premier groupe oxyde d'éthylène avec une distribution Poisson en n au lieu de $(n-1)$. Si μ est relativement petit, cette distribution est donc plus ample.

2.4.1.3 Troisième cas:

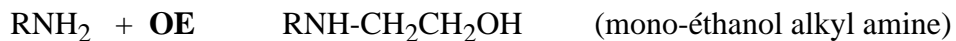
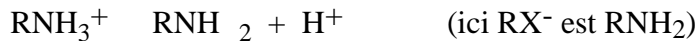
où la molécule RXH n'est pas suffisamment acide pour libérer un proton à pH alcalin, comme dans le cas des amines.

La réaction se fait alors en deux étapes. D'abord on condense le premier groupe oxyde d'éthylène à pH acide où l'amine se protone pour former un ammonium. On obtient ainsi la mono, di ou triéthanol amine suivant le cas.

déprotonation de l'ammonium $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ (ici RX^- est NH_3)



avec une alkyl amine, on forme l'ion alkyl ammonium qui se déprotone:



Une fois obtenue l'éthanol amine, on réalise la polycondensation à pH alcalin comme dans les cas précédents. Dans la pratique, on s'arrête souvent à la monoéthanol alkyl amine, de façon à n'avoir qu'une seule chaîne polyoxyde d'éthylène sur la molécule.

2.4.2. ALCOOLS ETHOXYLES

Les alcools linéaires en C12-16 s'utilisent pour fabriquer les ester-sulfates employés comme détergents ou agents moussants dans les shampoings, les pâtes dentifrices et les produits lave-vaisselle.

On les utilise aussi de plus en plus comme groupe lipophile dans les surfactifs nonioniques sans benzène, depuis que l'industrie essaie d'éliminer le groupement aromatique à la fois pour des raisons de coût et parce qu'il a été démontré qu'il avait des propriétés cancérigènes.

On peut fabriquer ces alcools par hydrogénation modérée des acides gras naturels, mais cela n'est pas suffisant, et c'est en plus trop coûteux.

On a donc recours à des méthodes de synthèse organique. Il en existe deux. La première consiste à oxyder le complexe trialkyl aluminium de Ziegler (voir Section 2.3.2), et d'hydrolyser l'éther formé. C'est le procédé ALFOL (alpha-olefin-alcohol) de CONOCO.

La deuxième est le procédé OXO, qui consiste à une hydroformilation d'une oléfine. C'est le plus important du point de vue industriel; il produit un mélange d'alcools primaires et secondaires.



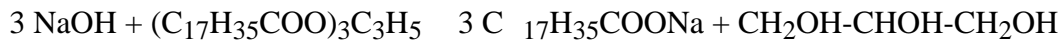
3. SURFACTIFS ANIONIQUES

3.1. SAVONS ET AUTRES CARBOXYLATES

On appelle "savons" les sels de sodium ou de potassium d'acides gras. Par extension, l'acide peut être n'importe quel acide carboxylique, et le métal alcalin peut être remplacé par un cation organique ou minéral quelconque.

3.1.1. FABRICATION DES SAVONS

Les savons s'obtiennent par saponification des triglycérides d'origine végétale ou animale. Par exemple avec un triglycéride de l'acide stéarique (C18:0), on obtient trois moles de stéarate et une mole de glycérol.



C'est ce type de réaction que l'on a utilisé durant des siècles pour fabriquer du savon à partir des huiles végétales de palme, d'olive (d'où le nom "Palmolive"), etc.... ou de suif animal.

A l'heure actuelle on préfère procéder en deux étapes. D'abord on hydrolyse le triglycéride sous pression (240 °C, 40 atm.) en présence d'un catalyseur d'oxyde de zinc. Après l'hydrolyse on sépare les acides (phase huileuse) du glycérol (phase aqueuse).

Les acides sont ensuite traités dans une unité de distillation sous vide de façon à éliminer les acides trop courts ou trop longs, pour ne garder que la coupe appropriée (C10-C20) et la séparer en ses différents composants. Ceci a l'avantage de mieux valoriser les acides ; en effet, les acides en C12-C14 qui, bien qu'un peu irritants pour la peau, donnent des agents moussants même dans l'eau de mer, sont en général plus recherchés que les acides en C16-C18, car beaucoup plus rares ; on se rappellera que les acides en C12-C14 ne se rencontrent que dans l'huile de coco et d'amande de palme, alors que les acides en C16-18 se trouvent dans pratiquement toutes les huiles et graisses.

Après la séparation des acides, on procède à la neutralisation de l'acide choisi ou du mélange approprié d'acides avec la base désirée.

3.1.2. ORIGINE DE L'ACIDE ET UTILISATION DU SAVON

Les savons de luxe, tout au moins dans le passé, étaient produit exclusivement à partir d'une huile végétale noble, d'où certaines marques comme "Palmolive".

Toutefois on a vu dans le chapitre précédent que le suif a une composition semblable à beaucoup d'huiles végétales, et donc du point de vue chimique, on obtiendra un savon très similaire en partant de suif animal ou d'un mélange huile-graisse (savon "de Marseille"), qui contient parfois des acides carboxyliques non gras comme l'acide abiétique.

Les savons en C16-18 n'irritent pas la peau, mais ils ne se dissolvent pas facilement ; d'autre part, ils produisent des précipités blanchâtres de savons de calcium si l'eau est relativement dure.

On ajoute souvent dans les savons d'acides gras en C16-18 une certaine proportion de savons en C12-14 pour augmenter le pouvoir moussant et la tolérance aux cations divalents (calcium et magnésium).

On obtient des savons transparents en saponifiant l'huile de ricin, qui contient 80 % d'acide ricinoléique (12-hydroxy-oléique).

On laisse une partie du glycérol libéré par la saponification pour avoir des savons de texture douce au toucher.

3.1.3. CATIONS

Pour obtenir un amphiphile bien équilibré avec par exemple l'acide palmitique, on peut prendre un cation alcalin (sodium en général, parfois du potassium), ou organique (amine, amide, éthanol amine) si on désire un savon moins alcalin, moins agressif, mais aussi moins hydrosoluble. Comme exemple d'un tel usage on peut citer l'oléate de triéthanol amine que l'on utilise tant dans les cosmétiques que dans le lavage à sec.

Les savons des métaux divalents (calcium, magnésium) sont liposolubles et s'utilisent comme détergents ou inhibiteurs de corrosion en milieu non polaire.

Les savons de plomb, manganèse, cobalt et zinc s'emploient comme sécatifs dans les peintures, alors que les savons de cuivre ont des propriétés fongicides. Le stéarate de zinc s'utilise dans les poudres de maquillage.

Les savons de lithium et d'aluminium forment des mésophases fibreuses et s'utilisent comme agents gélifiants dans les graisses lubrifiantes.

3.2 SULFONATION ET SULFATATION

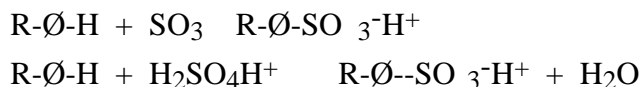
3.2.1. MECANISMES DE SULFONATION

Le mécanisme le plus courant est la substitution électrophile sur un noyau aromatique ; on produit de façon transitoire un complexe sigma qui se réarrange en expulsant le proton. C'est la réaction qui produit l'acide alkyl-benzène sulfonique suivant :



où Ar-H représente le noyau aromatique, et X le groupe électrophile : SO_3 , H_2SO_4^+ , etc....

On écrit $\text{Ar-X}^- \text{H}^+$ parce que l'acide sulfonique est très fort, c'est-à-dire dissocié, même à pH très bas. Par exemple pour un alkyl benzène R-Ø-H on aura :



Il existe d'autres mécanismes comme l'addition sur une double liaison (oléfine, acide insaturé) ou la substitution nucléophile SN2 en position alpha d'un groupe carboxylique.

3.2.2. MECANISMES DE SULFATATION

La sulfatation se produit par estérification d'un alcool par l'acide sulfurique ou l'anhydride sulfurique.



Comme pour les sulfonates, on obtient un sel (sulfate) par neutralisation avec une base. On remarquera toutefois que, contrairement aux sulfonates dans lesquels la liaison C-S est très stable, la liaison O-S des sulfates est une liaison ester susceptible de s'hydrolyser à pH acide. De toute façon, la réaction d'estérification-hydrolyse est une réaction équilibrée et on aura toujours un peu d'alcool libre dans une solution aqueuse d'alkylsulfate, même à pH neutre ou alcalin. Ceci explique pourquoi, le sulfate le plus utilisé, à savoir le dodécyl-sulfate de sodium contient toujours un peu de dodécanol, qui affecte certaines propriétés.

3.3. LES SULFATES

Les alkyl sulfates sont, après les savons, les surfactifs de plus vieil usage, puisqu'ils furent introduits sur le marché peu après la fin de la première guerre mondiale.

Les surfactifs sulfatés sont d'excellents agents moussants, humectants et détergents, et rentrent dans la composition d'un grand nombre de produits d'usage domestique ou industriel.

3.3.1. ALKYL SULFATE (on devrait dire Alcool-ester-sulfate)

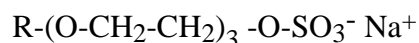
Ce sont les produits les plus courants, particulièrement le dodécyl (ou lauryl) sulfate de sodium ou d'éthanol amine qui est l'agent moussant utilisé dans les shampoings, la pâte dentifrice et certains détergents. On le prépare en neutralisant l'acide ester sulfurique par une base appropriée:



On peut moduler leur hydrophilicité en jouant sur la chaîne lipophile et sur le cation.

3.3.2. ALKYL ETHER SULFATES (on devrait dire alcool-éthoxy-sulfate)

Ce sont des produits similaires aux antérieurs, mais pour lesquels la sulfatation ne s'effectue qu'après la condensation de quelques (2-4) moles d'oxyde d'éthylène sur l'alcool. On obtient alors un surfactif appelé alkyl éther sulfate, dont la partie hydrophile contient des groupes anionique et nonionique, par exemple:

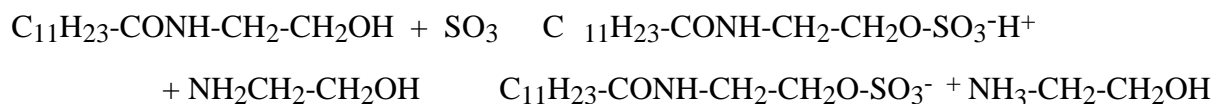


Du fait de leur caractère partiellement nonionique, ils tolèrent bien les cations divalents (calcium, magnésium) et sont souvent utilisés en combinaison avec les savons comme agents dispersants de savons de calcium (en anglais : LSDA, *lime soap dispersing agent*).

Ce sont d'excellents agents moussants, humectants et détergents, même dans l'eau dure ; on en trouve souvent dans les savons en barre et dans les produits cosmétiques.

3.3.3. ALCANOLAMIDES SULFATEES

Dans le même ordre d'idées, on sulfater les alcanolamides, en particulier celles en C12-14 provenant de l'huile de coco, et appelée souvent cocoamide. Dans l'exemple suivant l'acide dodécyl amide sulfurique est neutralisée par la monoéthanol amine, ce qui produit un agent dopant de mousse.

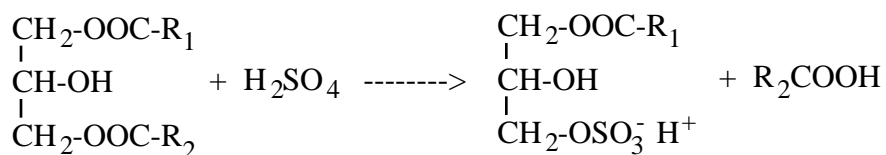


Ces surfactifs ont un groupe hydrophile de grande dimension, et sont très peu irritants pour la peau. Ils sont utilisés comme dispersants de savons de calcium et comme stabilisants de mousse dans les savons en barre et les shampoings. En général on laisse 20 % de l'amide sans sulfater puisque celle-ci peut contribuer à un effet synergique en ce qui concerne les propriétés moussantes.

3.3.4. SULFATES DE GLYCERIDES

La fabrication d'un alkyl sulfate commence en général par l'hydrolyse d'un triglycéride pour obtenir un acide gras, que l'on transforme ensuite en alcool. Finalement on réalise une sulfatation et on neutralise à l'aide d'une base.

Si on hydrolyse un glycéride en présence d'acide sulfurique dans des conditions adéquates, on peut produire à la fois l'alcool et immédiatement après le sulfate. L'exemple suivant illustre le cas d'un diglycéride hydrolysé et sulfaté :

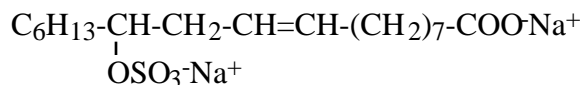


Cette réaction se réalise a un coût très avantageux, mais requiert d'un contrôle extrêmement strict des conditions, étant donné qu'il existe de nombreuses possibilités de réactions parasites. Les monoglycérides sulfatés neutralisés par une éthanol amine sont d'excellents agents moussants, même avec des chaînes en C18 ; ceci est important si l'on considère que les alkyl sulfates ne donnent des agents moussants qu'avec des chaînes en C12-14,

c'est-à-dire avec une matière première de type huile de coco, bien plus chère que les acides en C18 que l'on trouve dans le suif.

On peut aussi sulfater un acide insaturé par addition d'une mole d'acide sulfurique sur une double liaison. L'acide sulfaté peut être libre ou rester dans le di ou triglycéride ; on obtient ainsi de bons agents émulsifiants.

Depuis plus d'un siècle, on produit le sulfate de l'acide ricinoléique (12-hydroxy-9-octadécénoïque) comme agent mordant pour le colorant rouge de Turquie ou alizarine.



Ricinoléate sulfaté disodique

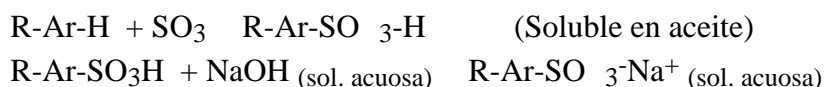
Ce produit est un exemple typique de surfactif qui possède deux groupes fonctionnels hydrophiles et de ce fait des propriétés liantes (ici entre un substrat cellulosique et un colorant polaire). On verra plus loin que les dialkyl sulfosuccinates ont une structure similaire.

3.4. LES SULFONATES

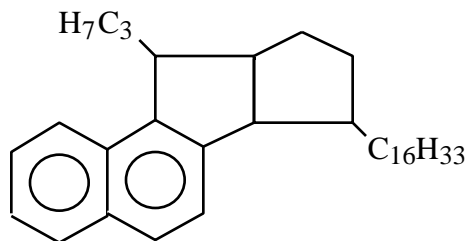
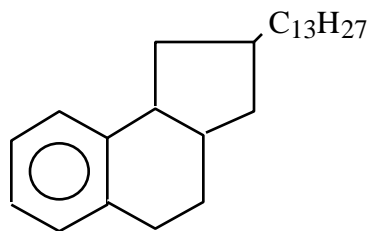
3.4.1. UN PEU D'HISTOIRE : LES SULFONATES DE PETROLE.

Dans l'industrie du raffinage du pétrole, on fabrique des huiles lubrifiantes à partir des coupes latérales de distillation sous vide. Ces coupes contiennent des hydrocarbures de poids moléculaires élevés (300-500), qui sont soit paraffiniques (n, iso et cyclo), soit aromatiques (en général polyaromatiques).

La première étape du raffinage des huiles lubrifiantes consiste à séparer les aromatiques du reste de la coupe, car ceux-ci peuvent être instables dans les conditions d'utilisation, et d'autre part, ils ne possèdent pas un bon indice de viscosité. Au jourd'hui, on utilise un procédé d'extraction liquide-liquide, mais durant la première moitié du siècle, on a employé une méthode d'extraction chimique qui consistait à produire un acide sulfonique à partir de toute molécule aromatique, et à l'extraire de la phase huileuse par lavage avec une solution alcaline.



où R-Ar-H représente un hydrocarbure alkyl-aromatique, c'est-à-dire qui contient au moins un noyau aromatique et une chaîne alkyle, comme par exemple les hydrocarbures suivants :



Ces alkyl-aryl sulfonates possèdent une coloration brun rougeâtre qui leur valut le nom anglais de *mahogany sulfonates* que l'on pourrait traduire par "sulfonates (de couleur) acajou".

Aujourd'hui, on utilise la fraction appropriée de l'extrait aromatique de la coupe des huiles lubrifiantes pour fabriquer des sulfonates de pétrole qui ont des propriétés très semblables aux sulfonates acajou. Ces sulfonates représentent environ 10 % de la production totale de sulfonates et sulfates et s'utilisent dans de nombreux produits industriels comme agents émulsifiants, dispersants, détergents et collecteurs de flottation. Les sels de calcium sont liposolubles et s'emploient comme détergents dans les huiles lubrifiantes et le nettoyage à sec. Finalement, on se rappellera que la recherche sur la récupération assistée du pétrole a mis en évidence les très basses tensions interfaciales que l'on pouvait obtenir avec ce type de surfactif à un prix relativement bas.

3.4.2. DODECYL BENZENE SULFONATE ET DETERGENTS SYNTHETIQUES

Durant la deuxième guerre mondiale, la demande en essence de fort octanage stimula le développement des procédés de craking catalytique. Le craking consiste à rompre des molécules d'hydrocarbures lourds pour en fabriquer de plus petites. Dans l'exemple suivant, on se rend compte qu'une molécule de paraffine se casse en produisant une molécule de paraffine et une molécule d'oléfine, ici du propylène.



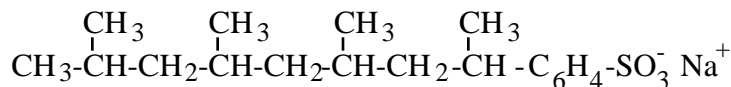
Ce propylène était justement en 1945 un sous-produit peu utilisé du craking, car il était trop court pour rentrer dans la coupe essence, et d'autre part, on ne fabriquait pas encore de plastiques de polyéthylène et de polypropylène.

Par polymérisation modérée on pouvait produire un tétramère à très bon marché :



Pour des raisons stéréochimiques (règle de Markovnikov), les polymères du propylène et en particulier le tétramère sont des alpha-oléfines ramifiées. Il est bon de noter que le tétramère peut s'obtenir facilement avec un haut degré de pureté puisque les éventuelles "impuretés" ne sont autres que les autres polymères, à savoir le trimère, le pentamère etc..., dont les points d'ébullition sont nettement différents.

On peut alors fabriquer un surfactif bon marché en alkylant un noyau benzénique par une réaction de Friedel-Crafts, ce qui est particulièrement facile avec une alpha-oléfine, puis en sulfonant et en neutralisant avec une solution de soude caustique.



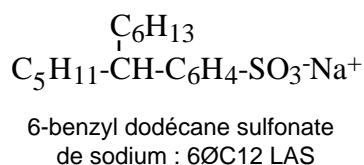
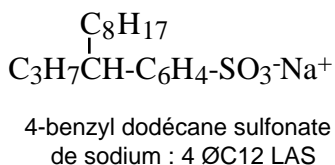
Le produit commercial obtenu, appelé ABS, contient un alkylat de l'ordre de C12 provenant de diverses origines, en particulier le tétramère du propylène. Comme les autres oléfines provenaient du craking catalytique des gasoils, elles étaient aussi de type ramifiées.

A la fin des années 40, les détergents synthétiques basés sur les ABS substituèrent les savons pour le lavage domestique du linge, car ils avaient de meilleurs propriétés détergentes, supportaient l'eau dure, et étaient meilleur marché que les savons utilisés jusque-là.

Toutefois ils avaient un inconvénient que les pays industrialisés ne tardèrent pas à remarquer dans les régions à forte densité de population. Les eaux usées qui contenaient des ABS tendaient, en effet, à produire des mousses persistantes sur les plans d'eau, avec les effets écologiques que l'on imagine.

Les études réalisées montrèrent que les ABS n'étaient pas facilement biodégradables, une fois rejetés dans l'environnement. On s'aperçut que cette propriété était liée à la structure ramifiée de la chaîne alkyle, et autour de l'année 1965, la majorité des pays industrialisés passèrent des lois destinées à obliger les fabricants de surfactifs à "linéariser" leurs alkylbenzène sulfonates. Le problème des industriels n'était pas de caractère technologique, mais plutôt de coût, puisque les alkylats linéaires provenaient de coupes préparées par des méthodes spéciales, ou devaient être synthétisés à partir d'une matière première plus chère comme l'éthylène.

Les nouveaux produits appelés alkyl benzène sulfonates linéaires ou LAS sont encore utilisés aujourd'hui. Ils ont une chaîne alkyle de longueur variable entre C10 et C16, et le point d'attache du noyau benzénique ne se trouve pas nécessairement sur le premier carbone de la chaîne. Suivant la position d'attache on obtient toute une variété d'isomères dont les plus courants sont ceux où le benzène est situé à 3-6 carbones de l'extrémité.



Les LAS sont aussi bons détergents que les ABS ; par contre leur pouvoir moussant et leurs propriétés émulsifiantes sont un peu moins bonnes. Les LAS de sodium sont solubles dans l'eau jusqu'au 1ØC16, mais le maximum de pouvoir détergent est obtenu pour C12-13. Les LAS en C9-C12 s'utilisent comme agents mouillants, alors que ceux en C15-C18 s'utilisent comme surfactifs et émulsifiants.

Les détergents d'usage domestique contiennent souvent un LAS comme surfactif principal, comme l'indiquent les formulations suivantes :

Tabla 3.1. Formulations de Detergents

	Poudre machine	Liquide Lavevaisselle	Liquide linge fin
Surfactifs	14% C12 LAS	24% C12 LAS	15% C12 LAS
	3% Alcool + 6EO	5% C12 éther Sulf.	10% C12 éther Sulf.
Moussant		5% Coco amide	5% C12 DEamide
Antimoussant	3% savon C18		
Hydrotope		5% Xylene sulf.	
Builder	48% STP		15% C12 Taurine
Alcalin	10% Silicate		
Sels minéraux	13% Sulfate de sodium		
Anti-dépôts	0,3% CMC		0,5% CMC
Autres		1% latex	
Eau	qsp	60% con 5% éthanol	55% à 4% urée

L'utilisation des LAS dans les produits d'usage domestique représente environ 50 % du total. Entre autres applications, on peut citer la polymérisation en émulsion (polystyrène, polymétacrylate), les concentrés autoémulsifiants d'usage agricole, les mousses solides ou élastomères, la dispersion des pigments et l'émulsification des peintures polyvinyliques, la détergence industrielle, la récupération du pétrole, la détergence en milieu organique etc....

3.4.3. LES ALKYL-BENZENE SULFONATES COURTS - LES HYDROTROPES

Les hydrotropes sont des substances capables de rendre hydrophile d'autres substances. On sait par exemple que les alcools courts (éthanol, isopropanol) et l'urée sont susceptibles de cosolubiliser des substances organiques comme des parfums ou des essences.

Pour des produits bon marché de grande consommation, on utilise comme hydrotrope des alkylbenzène sulfonates de chaîne très courte : toluène, xylène, éthyl ou propyl benzène sulfonates.

Ces hydrotropes sont des amphiphiles non-surfactifs, qui s'incorporent à la surface des micelles tout comme les alcools pour produire une cosolubilisation et rompre d'éventuelles structures gélifiées.

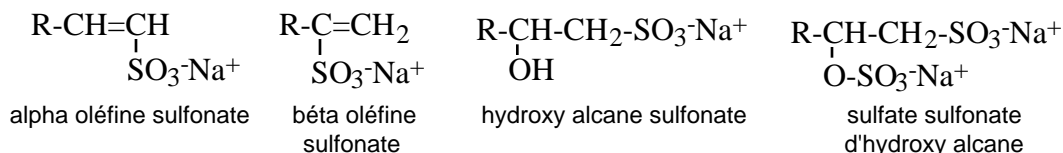
Les hydrotropes s'utilisent dans les détergents en poudre pour réduire l'hygroscopicité, dans les pâtes pour réduire la viscosité, et dans les détergents liquides pour éviter les précipitations à basse température.

3.4.4. ALPHA OLEFINES SULFONATES

Si l'on sait fabriquer facilement des alkylats linéaires et si l'on sait sulfoner une alpha oléfine, on peut se demander pourquoi les oléfines sulfonées n'ont pas remplacé depuis longtemps les LAS, puisque ces derniers possèdent un noyau benzénique qui est à la fois coûteux et cancérigène.

Le problème principal provient du fait que la réaction de sulfonation d'une alpha oléfine produit à la fois divers composés tels l'alpha oléfine sulfonate (60-70 %), l'hydroxy-alcane

sulfonate (20 %), et même un certain pourcentage de beta-oléfine sulfonate et de sulfate d'hydroxy-alcane sulfonate.



Les alpha-oléfine sulfonates tolèrent l'eau dure mieux que les LAS, mais ne sont pas aussi bons détergents ; ils sont utilisés comme additifs, particulièrement dans des formulations à bas contenu de phosphate : C12-14 en liquides, C14-18 dans des poudres.

3.4.5. LES LIGNOSULFONATES

Les lignosulfonates proviennent de la réaction de la lignine du bois avec la liqueur de bisulfite ou de sulfate des procédés de fabrication de la pâte à papier.

On a vu au chapitre 2 que la lignine est un polymère tridimensionnel qui contient de nombreux groupes aromatiques, et des fonctions hydroxyle et méthyl éther. Un agent sulfonant est susceptible de fixer un groupe sulfonate sur les noyaux aromatiques et même de sulfater les groupes hydroxyles. Dans les deux cas, la fixation de tels groupes hydrophiles rend la lignine soluble dans la solution aqueuse.

Pour fixer les idées, on peut dire qu'un lignosulfonate typique contient des "morceaux de lignine" de poids moléculaire de l'ordre de 4000 contenant chacun 8 groupes sulfonates et 16 groupes méthyl éther.

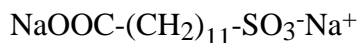
Les lignosulfonates s'utilisent en grandes quantités comme agents dispersants et émulsifiants dans les boues de forage pétrolier. Leurs sels de calcium sont insolubles dans l'eau et s'utilisent comme dispersant en milieu huileux.

Les sels alcalins (sodium, ammonium, potassium) sont des agents séquestrants de métaux lourds, et des agglutinants de protéines (aliments granulés, traitement des eaux usées).

3.4.6. COMPOSES SULFO-CARBOXYLIQUES

Ces composés possèdent au moins deux groupes hydrophiles : le groupe sulfonate et un ou deux groupes carboxyliques, sous forme de carboxylate ou d'ester.

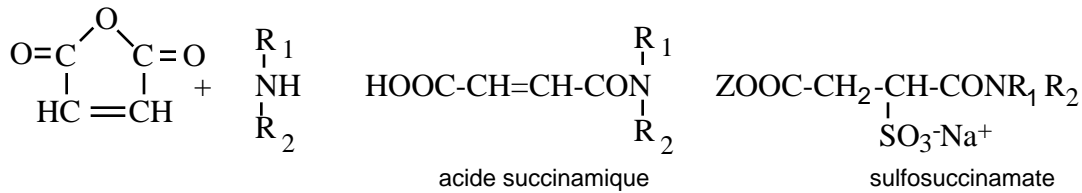
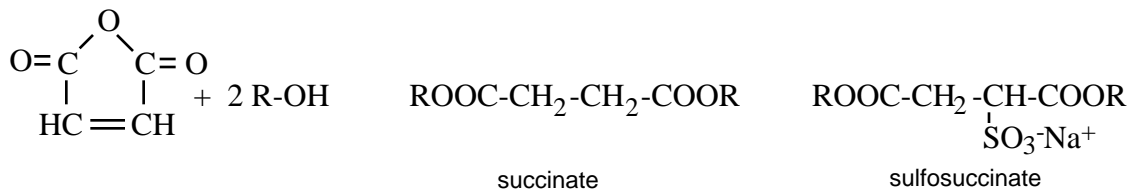
Les composés sulfo-monocarboxyliques n'ont pas une très grande importance et on ne citera que le lauryl sulfo-acétate de sodium qui s'utilise dans les pâtes dentifrice, les shampoings, les cosmétiques et les savons à pH légèrement alcalin.



D'autre part les composés en C18 s'utilisent dans les beurres et les margarines comme agents anti-éclaboussants. En effet, ils sont capables de fixer l'eau des émulsions alimentaires suffisamment pour qu'il n'y ait pas d'évaporation explosive intempestive lors du chauffage de celles-ci.

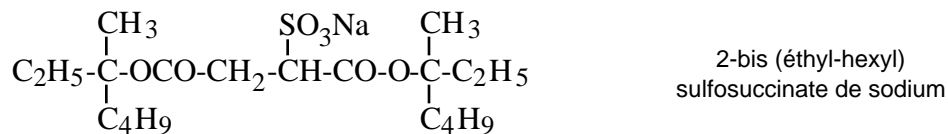
Les composés sulfo-dicarboxyliques, tels que les sulfosuccinates et les sulfosuccinamates sont par contre assez connus et utilisés.

L'acide succinique est un diacide de nom : 2-butène 1,4 dicarboxylique. On obtient directement le diester (succinate) en faisant réagir l'anhydride maléique sur un alcool ; puis en sulfonant.



où Z représente un sodium, un groupe alkyle, ou une autre amide (se sera alors une sulfosuccinamide).

Le composé le plus connu est vendu sous le nom Aerosol OT par American Cyanamid ; c'est le dioctyl sulfosuccinate obtenu à partir de l'octanol secondaire.

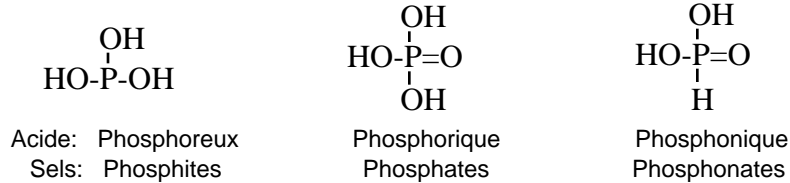


Ces surfactifs sont les meilleurs agents mouillants que l'on connaisse ; ils possèdent aussi de bonnes propriétés moussantes, dispersantes et émulsifiantes. On les utilise dans la polymérisation en émulsion, les dispersions de pigments, les émulsions de latex, les shampoings, les cosmétiques etc.... Toutefois leur usage est limité par un prix de revient plus élevé que la plupart des autres anioniques.

3.5. AUTRES SURFACTIFS ANIONIQUES

3.5.1. SURFACTIFS ORGANOPHOSPHORES

La chimie du phosphore est particulièrement complexe. On ne retiendra ici que la double valence du phosphore (3 et 5) qui peut donner trois acides :

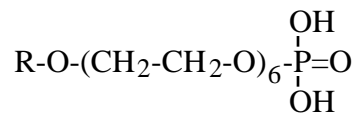


Les mono et diesters d'alcool gras dont les H acides restants sont neutralisés par un métal alcalin ou une amine courte, ne s'hydrolysent pas et possèdent une bonne tolérance aux électrolytes.

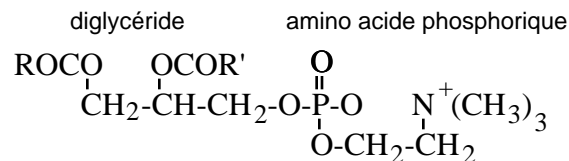
On les utilise dans des émulsions d'insecticides et d'herbicides à usage agricole, surtout si la phase aqueuse contient des engrais.



Si on utilise un alcool éthoxylé, on peut obtenir des composés avec une bonne solubilité dans l'eau même quand les H acides ne sont pas neutralisés.



On ne peut terminer cette section sans mentionner que la majorité des éléments structuraux des membranes biologiques sont composés de substances amphiphiles amphotères appelés phospholipides, dont les principaux représentants sont les lécithines.



3.5.2. SARCOSIDES OU ALCYL AMINO ACIDES

Le produit de base de ce type de surfactif est la sarcosine, ou méthyl glycine, un amino acide synthétique bon marché.



L'acylation de l'amido acide se réalise à l'aide d'un chlorure d'acide gras, et produit un surfactif qui possède un groupe amide grasse là où l'alkylation donnerait un groupe alkyle.



Cette réaction peut se produire avec divers acides aminés, en particulier ceux qui proviennent des polypeptides produit par l'hydrolyse des protéines. On obtient ainsi les sarcosides dont la structure moléculaire est tout à fait semblable à celle des tissus biologiques.

Le produit de synthèse le plus utilisé dans ce groupe est le lauryl sarcosinate, qui possède un pouvoir bactéricide et qui bloque l'action de l'héxokinase (enzyme de putréfaction), sans être cationique, donc en étant compatible avec les surfactifs anioniques. On l'utilise dans les pâtes dentifrice et dans les crèmes de nettoyage (presque) à sec des moquettes et des tapis.

4. SURFACTIFS NONIONIQUES

4.1. PRINCIPAUX TYPES DE SURFACTIFS NONIONIQUES

Durant les 30 dernières années, les surfactifs nonioniques ont pris chaque jour plus d'importance, jusqu'à représenter aujourd'hui plus de 25 % de la production totale de surfactifs.

Ces surfactifs nonioniques ne produisent pas d'ion en solution, et de ce fait, sont compatibles avec n'importe quel autre type, ce qui en fait d'excellents candidats pour les formulations complexes que l'on trouve si souvent dans les applications pratiques.

D'autre part ces surfactifs sont beaucoup moins sensibles aux électrolytes, spécialement aux cations divalents, que les anioniques, et peuvent donc être utilisés en présence d'une forte salinité.

Les surfactifs nonioniques sont de bons détergents, agents mouillants et émulsifiants. Certains ont d'excellentes propriétés moussantes. Certains ont un très bas niveau de toxicité et sont utilisés dans la pharmacie, les cosmétiques et l'agroalimentaire.

Aujourd'hui on trouve des surfactifs nonioniques dans une grande quantité de produits d'usage domestique ou industriel, conditionnés sous forme de poudre ou de liquide. Il en existe de nombreux types. Toutefois le marché est dominé par les produits éthoxylés, c'est-à-dire ceux dont le groupe hydrophile est une chaîne poly-oxyde d'éthylène, en général fixée sur une fonction hydroxyle ou amine.

Principaux Surfactifs Nonioniques

Type de Surfactif	% Total
Alcools Linéaires Ethoxylés	40
Alkyl Phénols Ethoxylés	20
Esters d'Acides Gras	20
Dérivés d'Amines et d'Amides	10
Copolymères oxyde d'éthylène-oxyde de propylène	---
Polyalcools et Polyalcools éthoxylés	---
Thiols (mercaptans) et dérivés	---

Au chapitre 2 on a mentionné que l'oxyde d'éthylène peut se condenser et polycondenser sur une grande variété de molécules de formule générale RXH, susceptible de s'ioniser pour donner un ion RX^- .

Suivant l'acidité relative de la molécule RXH et de la molécule éthoxylée $RX-CH_2-CH_2-OH$, on obtient une poly-condensation différente. Le résultat est, de toute façon, que les produits commerciaux présentent toujours une distribution de nombre de groupe oxyde d'éthylène, ce qui peut être un avantage ou un inconvénient.

Typiquement il faut au moins 5-7 groupes oxyde d'éthylène pour obtenir une bonne solubilité dans l'eau avec un groupe lipophile courant comme un C16. Toutefois, pour certaines applications, on utilise des surfactifs avec 20 et même 40 groupes oxyde d'éthylène.

On notera toutefois que la chaîne poly-oxyde d'éthylène est globalement hydrophile ; cependant chaque maillon possède, non seulement l'atome d'oxygène (hydrophile) de la fonction éther, mais aussi deux groupes méthylène (-CH₂-) lesquels sont lipophiles.

Quand on sait que la chaîne poly-oxyde de propylène est globalement lipophile, on voit que l'hydrophilicité produite par un atome d'oxygène de type éther est à peu près compensée par la lipophilicité produite par 2,5 groupes méthylène.

Cette remarque est importante car elle permet d'expliquer pourquoi le groupe hydrophile composé par une chaîne polyoxyde d'éthylène ne se comporte pas comme les groupes hydrophiles ioniques. En particulier, cela permet d'expliquer leur solubilité dans les solvants organiques, l'influence de la température, leur moindre solubilisation etc....

4.2. ALCOOLS ET ALKYLPHENOLS ETHOXYLES

4.2.1. ALCOOLS LINEAIRES ETHOXYLES

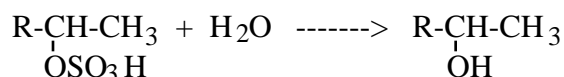
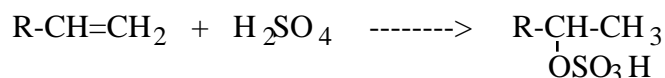
Les alcools proviennent de diverses sources, mais dans tous les cas on essaie d'utiliser des substances à très fort pourcentage de chaîne linéaire.

Les alcools primaires, c'est-à-dire ceux qui possèdent le groupe hydroxyle en bout de chaîne, sont obtenus par hydrogénation modéré des acides gras, réaction que les chimistes appellent hydrogénolyse catalitique (150 °C, 50 atm H₂, chromite de cuivre) :



On peut aussi les préparer par voie synthétique par le procédé Ziegler, l'hydroformilation des oléfines (OXO) ou l'oxydation ménagée des paraffines.

Les alcools secondaires, qui possèdent le groupe hydroxyle sur le deuxième carbone de la chaîne, s'obtiennent par hydratation des oléfines en milieux sulfurique :



La réaction de polycondensation d'oxyde d'éthylène sur l'alcool anhydre se fait en présence d'un catalyseur alcalin (NaOH, KOH, sodium métal), en absence d'air et avec beaucoup de précautions. La probabilité de condensation est la même sur les molécules d'alcool que sur

celles qui ont déjà été éthoxylées, quel que soit leur degré d'éthoxylation. On obtient ainsi une large distribution de poids moléculaires.

On utilise des alcools en C12-C16 avec en moyenne 6-10 groupes oxyde d'éthylène pour les détergents, plus de 10 pour les dispersants de savons de calcium, les humectants et les émulsifiants.

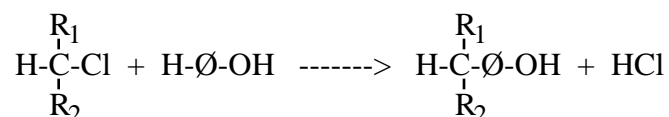
En ce qui concerne le pouvoir moussant, il passe par un maximum avec un nombre d'oxyde d'éthylène différent suivant l'alcool ; avec le dodécanol EON = 10, avec octadécanol EON = 30.

4.2.2. ALKYL-PHENOLS ETHOXYLES

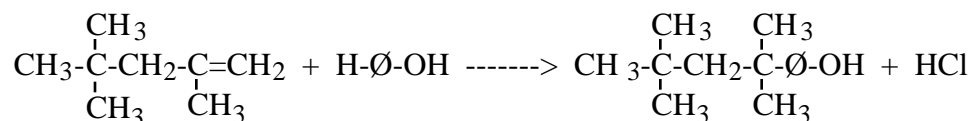
Le phénol ou hydroxy-benzène est un sous-produit de la fabrication de l'acétone. Celle-ci s'obtient par oxydation de l'isopropyl-benzène ou cumène, qui donne l'acétone et le phénol.

Les alkyl-phénols éthoxylés se produisent par deux méthodes, suivant la matière première disponible.

La première méthode consiste à alkyler le phénol par une chloro-paraffine, si possible linéaire, grâce à une réaction de Friedel-Crafts de type classique.



La deuxième méthode consiste à ajouter une oléfine de type trimère ou tétramère du propylène, ou dimère de l'isobutylène, sur le noyau aromatique pour produire respectivement les nonyl, dodécyl et octyl phénols. Ces produits sont évidemment ramifiés et donc peu biodégradables. Un des plus utilisés a été, pendant longtemps, le ter-octyl-phénol qui s'obtient par une réaction de Friedel-Crafts entre le phénol et le dimère de l'isobutylène.



Les produits commerciaux courants sont les octyl, nonyl et dodécyl-phénol éthoxylés avec 4 à 40 groupes oxyde d'éthylène. Dans les détergents, on préfère les octyl et nonyl-phénols avec 8-12 groupes oxyde d'éthylène. Si l'on met moins de 5 groupes oxyde d'éthylène, on obtient des agents antimoussants et des détergents ou dispersants liposolubles.

Si l'on met entre 12 et 20 groupes oxyde d'éthylène, on a des agents mouillants et émulsifiants. Au delà de 20 groupes, on a des détergents à haute température et haute salinité.

La plus grande proportion des alkyl-phénols éthoxylés produits va dans les détergents liquides d'usage domestique et industriel. Ils sont particulièrement appréciés dans les formulations pour milieux à fort contenu électrolytique : acides pour nettoyage des métaux, détergents pour l'industrie laitière, émulsions agricoles, polymérisation du styrène etc....

Etant donné que les alkylats non-linéaires ne sont pas biodégradables, la tendance actuelle est de substituer ces produits par des alcools éthoxylés ; en effet, l'augmentation du coût due à la linéarisation de la chaîne alkyle est telle qu'il est intéressant d'essayer d'économiser le noyau benzénique, même au prix d'une chimie un peu plus complexe. Ceci est d'autant plus vrai que l'on sait qu'une fois biodégradés les alkylphénols éthoxylés, le benzène (cancérogène) se perd dans l'environnement. La substitution devra donc se faire non seulement pour des raisons économiques, mais aussi pour des raisons écologiques.

4.2.3. THIOLS ETHOXYLES

On peut éthoxiler un thiol de la même façon que l'on éthoxyle un alcool ou un phénol. On obtient alors d'excellents détergents et agents mouillants, qui ne sont pas toute fois utilisés pour des usages domestiques à cause d'éventuelles odeurs à mercaptans qui pourraient subsister ou se produire.

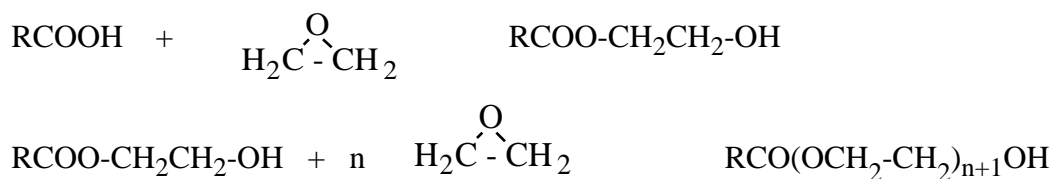
Le ter-dodécyl mercaptan avec 8-10 groupes oxyde d'éthylène possède une bonne solubilité à la fois dans l'eau et dans des solvants organiques ; il est, également, un excellent détergent industriel. On l'utilise dans le lavage de la laine brute, les émulsions agricoles d'insecticides où le pouvoir humectant facilite l'application, etc....

4.3 ESTERS D'ACIDES GRAS

L'estérification d'un acide gras par un groupe hydrophile contenant un hydroxyle (polyéthylène glycol, polyalcools naturels) produit une classe très importante de surfactifs nonioniques, non seulement par son pourcentage (20 %), mais aussi par le fait que ces surfactifs ne sont pas toxiques et peuvent être utilisés en pharmacie, et dans les produits cosmétiques et alimentaires.

4.3.1. ACIDES GRAS ETHOXYLES (polyéthoxy-esters)

La condensation d'oxyde d'éthylène sur un acide carboxylique se produit de la même façon que pour les alkyl-phénols. On obtient des poly-éthoxy esters identiques à ceux que l'on produirait par estérification de l'acide par un polyéthylène-glycol.



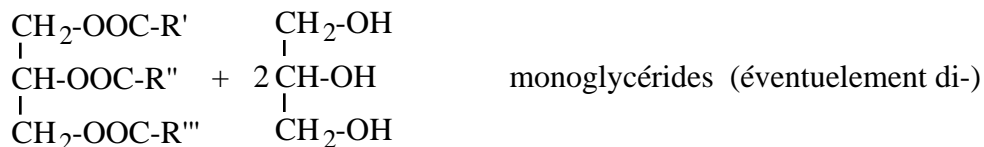


Les poly-éthoxy esters d'acides gras et d'autres acides carboxyliques naturels (abiétique par exemple) sont les surfactifs nonioniques les meilleurs marché. Toutefois, ce ne sont pas de très bons détergents et ils ne produisent pas beaucoup de mousse. On les utilise dans des mélanges pour lavage à la machine (linge et vaisselle) et du fait de leur bas prix, dans beaucoup d'autres formulations à pH non alcalin (qui produirait l'hydrolyse).

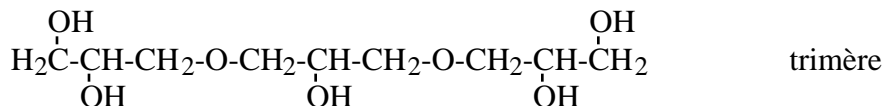
4.3.2. ESTERS DU GLYCEROL

Les triglycérides sont des triesters du glycérol qui ne sont pas assez hydrophiles pour être surfactifs. Par contre, les mono et diesters du glycérol, appelés mono et diglycérides peuvent être surfactifs.

On les obtient évidemment par réaction du glycérol et des acides gras (en quantité limitée). Toutefois, la méthode industrielle la plus employée est l'alcoolisation des graisses, qui consiste à faire réagir un triglycéride avec du glycérol en milieu alcalin.



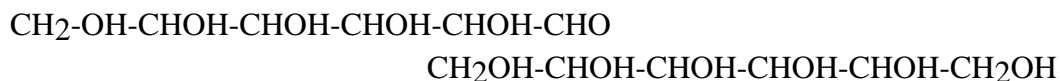
On peut augmenter la dimension de la partie hydrophile en utilisant un polyglycérol, formé par déshydratation du glycérol.



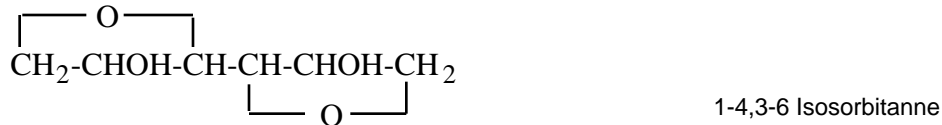
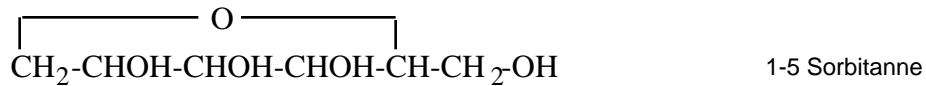
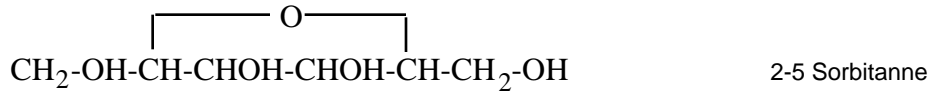
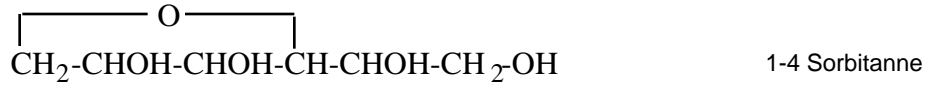
Ces esters de glycérol et dérivés sont utilisés à grande échelle dans le conditionnement des produits alimentaires, le pain, les émulsions et les mousses de produits laitiers (glaces, boissons), les margarines et les beurres, etc.... On les utilise dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques comme émulsifiants, dispersants et agents solubilisants.

4.3.3. ESTERS D'HEXITOLS ET D'ANHYDROHEXITOLS CYCLIQUES

Les hexitols sont les hexa-hydroxy-hexanes obtenus par la réduction des hexoses ou monosaccharides. Le plus courant est le sorbitol, produit de la réduction du D-glucose.



On sait que les monosaccharides sont susceptibles de se cycliser pour donner une hemiacétaldéhyde. Il en est de même des hexitols quand on les chauffe à pH acide. Deux des groupes hydroxyles se lient pour donner un pont éther et un cycle à 5 ou 6 atomes appelé anhydrosorbitol ou sorbitanne.

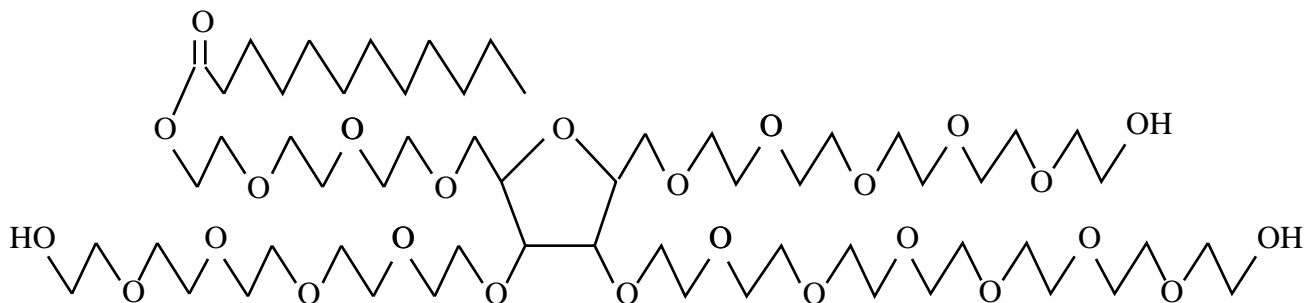


Dans certains cas on peut même obtenir un produit bicyclique bi-anhydrosorbitol appelé isosorbide.

Les anneaux sorbitanne possèdent 4 groupes hydroxyles libres alors que l'isosorbide en possède 2. Ces groupes hydroxyles sont susceptibles de recevoir :

- ➔ soit des acides gras, ce qui confère à la molécule un ou plusieurs groupes lipophiles.
- ➔ soit un polycondensat d'oxyde d'éthylène, qui augmente l'hydrophilicité.

Grâce à ces deux possibilités et aux variations de chacune d'elles, on peut fabriquer des surfactifs sur mesure. Les produits commerciaux SPAN et leurs homologues sont des esters de sorbitanne depuis le monolaurate jusqu'au trioléate. Les produits TWEEN et leurs homologues contiennent un certain nombre de groupes oxyde d'éthylène (en général 20) répartis sur les différents groupes hydroxyles, avant d'y fixer un ou plusieurs acides gras pour donner un polyéthoxy-sorbitanne ester comme par exemple la représentation suivante d'un possible isomère du TWEEN 20 (sorbitanne 20 EO monolaurate).

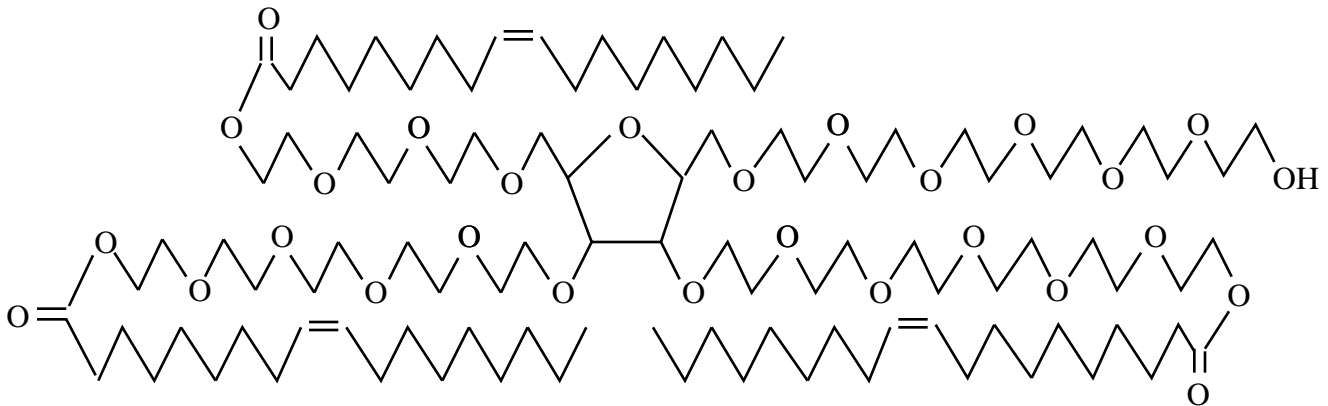


Il est évident que ce produit possède une partie hydrophile considérablement plus importante que sa partie lipophile.

Ces surfactifs ont un aspect assez compliqué mais sont faciles à fabriquer à partir d'une matière première naturelle, à savoir du sucre et des huiles. Cette origine naturelle en fait des surfactifs non toxiques qui peuvent être employés dans les produits alimentaires ou à usage interne.

Il est très facile d'ajuster l'hydrophilicité de tels surfactifs soit sur la même molécule (rapport EO/acide gras), soit par des mélanges. On constate que les mélanges produisent d'excellents agents émulsifiants qui sont très utilisés dans l'industrie alimentaire (crèmes, beurre, margarine, glace, mayonnaise etc...), et dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques.

On les utilisent aussi dans d'autres applications du fait de leur grande flexibilité de composition. Par exemple on peut préparer des microémulsions avec du sorbitane 20 EO trioléate (TWEEN 85) :

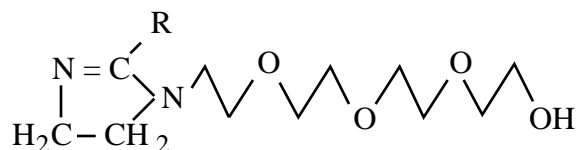


4.4. SURFACTIFS NONIONIQUES AZOTES

On a vu que l'on pouvait éthyler les groupes amines et amides, mais en fixant le premier groupe oxyde d'éthylène à pH acide, puis les autres à pH alcalin (section 2.4.1.3).

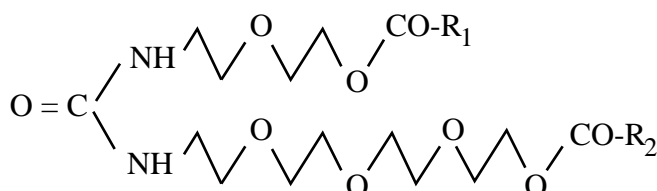
Les produits courants de type amine éthyler contiennent une amine grasse ou une amine dérivée de l'acide abiétique, lesquelles reçoivent une ou deux chaînes d'oxyde d'éthylène. Ceux qui possèdent 2-4 groupes oxyde d'éthylène se comportent comme des cationiques à pH acide. Ce sont de bons agents anticorrosion et de bons émulsifiants plus hydrosolubles que les cationiques ordinaires.

Les imidazoles, alkyl-diamines cycliques, s'éthyler pour donner de bons agents adoucissants pour le lavage du linge. Elles ont aussi des propriétés anticorrosives.

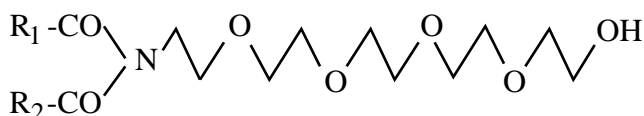


Les alkyl-amides éthoxylées sont de bons agents moussants qui s'utilisent comme additifs. D'autre part, leur caractère partiellement cationique leur confère des propriétés antistatiques et anticorrosives.

On obtient des produits adoucissants en éthoxylant l'urée, puis en l'acylant, ainsi qu'en éthoxylant une imide.



di-acyl éthoxy urée



imide éthoxylé

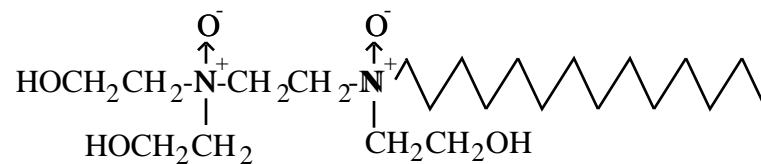
Ces produits s'utilisent aussi comme adoucissants. Il semble qu'ils ont un effet favorable sur le tissu dermique, et sont donc employés comme additifs pour les lave-vaisselles et les savons liquides pour lavage à main.

Finalement, il faut noter l'utilisation des oxydes d'amines tertiaires comme agents moussants. Les oxydes d'amines possèdent une liaison donneur-accepteur entre l'azote et l'oxygène, dans laquelle l'azote fournit les deux électrons nécessaires à la liaison. En conséquence il existe un vrai dipôle dans la molécule d'oxyde d'amine tertiaire. On notera que si l'amine est secondaire ou primaire un réarrangement spontané conduit à l'hydroxylamine.

Les oxydes d'amines commerciaux contiennent une chaîne longue et deux chaînes courtes, comme par exemple l'oxyde de stéaryl diméthyl ammonium.



On trouve aussi des produits qui possèdent deux groupes oxyde d'amine et même d'éthanol amine.



Tous ces produits sont d'excellents agents moussants et s'utilisent dans les shampoings et les lave-vaisselles.

5. SURFACTIFS CATIONIQUES

Les surfactifs cationiques représentent, en ce qui concerne la production, seulement un 6 % du total, loin derrière les surfactifs anioniques et nonioniques. Toutefois, ils sont extrêmement utiles pour leurs propriétés particulières.

Ils ne sont ni bons détergents, ni bons agents moussants, et ne peuvent pas s'employer dans des formulations qui contiennent des surfactifs anioniques, sauf exception des surfactifs azotés non quaternisés. Par contre ils possèdent deux propriétés tout-à-fait exceptionnelles.

D'une part leur **charge positive** leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement comme le sont la plupart des substrats naturels à pH neutre. Cette propriété en fait des agents antistatiques et des adoucissants pour produits de rinçage du linge, des cheveux et des textiles en général. Ce sont aussi des collecteurs de flottation, des agents d'hydrophobation et des inhibiteurs de corrosion. La charge positive qu'ils confèrent à la surface sur laquelle ils s'adsorbent en fait également de bons dispersants de particules solides. On les utilise comme émulsifiants-dispersants de bitume, de peintures asphaltiques, d'encre, de pigments, de pâtes à papier, de slurry magnétique etc....

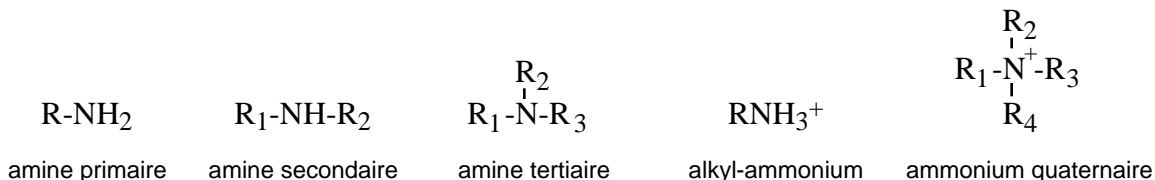
D'autre part, beaucoup d'entre eux possèdent des propriétés **bactéricides**. On les utilise dans des désinfectants chirurgicaux, dans des désinfectants-antiseptiques pour produits domestiques et dans des produits pour rinçage stérilisant dans l'industrie alimentaire en particulier l'industrie laitière. On pulvérise des solutions diluées (0,5 %) de surfactifs cationiques pour stériliser les instruments et emballages pharmaceutiques et alimentaires.

5.1. ALKYL-AMINES ET ALKYL-AMMONIUMS LINEAIRES

5.1.1. NOMENCLATURE DES AMINES & AMMONIUMS NON CYCLIQUES

Les surfactifs cationiques de chaîne linéaire les plus utilisés sont des amines grasses, leurs sels et leurs dérivés quaternaires. En fait, les amines ne sont pas des cationiques, mais des nonioniques. Toutefois on les range dans la catégorie des cationiques parce qu'à leur pH d'utilisation (acide), elles forment des sels qui sont des ammoniums cationiques.

Suivant que l'atome d'azote est lié à 1, 2 ou 3 groupes alkyles, on a une amine primaire, secondaire ou tertiaire. Si l'azote possède 4 liaisons, on a un ammonium ; si ces 4 liaisons sont avec des atomes de carbone, on a un ammonium quaternaire.

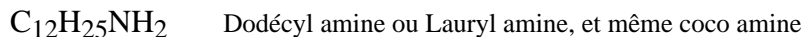


Dans l'ammonium, l'azote cède deux électrons pour assurer la quatrième liaison et garde donc une charge positive. L'ion alkyl-ammonium se produit en milieu acide par réaction d'un proton sur une amine ; on obtient ainsi le sel (en général un halogénure) de l'acide et de l'alkyl-

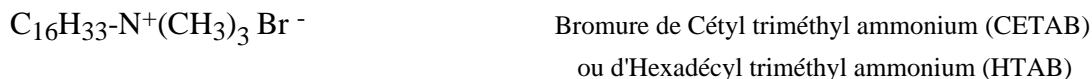
amine. L'alkyl-amine n'est pas soluble dans l'eau alors que son sel l'est, grâce à la solvation du cation.



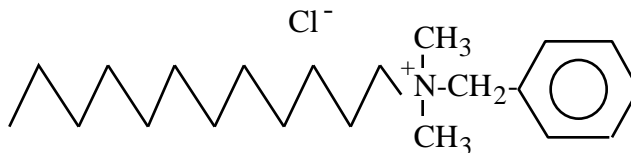
Les amines grasses sont les amines dérivées des acides gras, c'est-à-dire celles dont le groupe alkyle est linéaire et possède un nombre pair d'atome de carbone. On utilise la nomenclature UIPAC ou la nomenclature des noms vulgaires.



En ce qui concerne les substances qui possèdent deux ou plus groupes alkyles, on commence en général par énoncer le plus long.



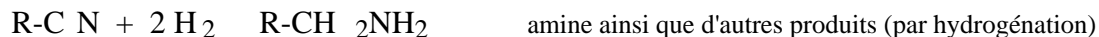
Un autre produit courant est celui formé à partir d'un substituant alkyle long, et de trois substituants courts, deux méthyles et un benzyle.



Chlorure de benzalkonium ou d'alkyl diméthyl benzyl-ammonium

5.1.2. FABRICATION DES AMINES GRASSES

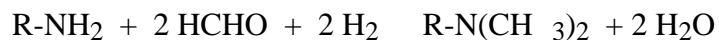
On peut utiliser plusieurs méthodes. La plus courante du point de vue commercial a pour point de départ un acide gras auquel on fait subir la transformation : acide, amide, nitrile, amine primaire, amine secondaire, amine tertiaire ou ammonium quaternaire.



L'amine primaire est transformée en amine secondaire par élimination catalytique d'ammoniac, mais dans ce cas là, les deux groupes alkyles sont de même nature.



En général, on n'a besoin que d'un seul groupe alkyle long et on préfère donc produire l'amine secondaire par méthylation. Il existe deux méthodes, la première par réaction de la méthyl amine sur le nitrile, la seconde par méthylation réductrice au formol.

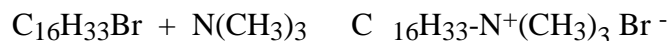


5.1.3. FABRICATION DES ALKYL-AMMONIUMS QUATERNAIRES

On quaternise les amines primaires et secondaires par méthylation exhaustive au chlorure de méthyle, en éliminant l'acide chlorhydrique formé pour déplacer la réaction.



On peut aussi faire réagir un bromure d'alkyle sur une amine tertiaire. On fabrique ainsi le CETAB.



Si on désire un anion sulfate, on devra quaterniser l'amine tertiaire avec du diméthyl ou diéthyl sulfate.



Ces méthodes permettent de produire des alkyl ammoniums qui possèdent deux ou trois substituants différents, comme par exemple les halogénures de benzalkonium.

5.1.4. UTILISATION DES SURFACTIFS CATIONIQUES

Dans tous les cas on ne peut que remarquer que l'obtention d'une amine ou d'un alkyl ammonium quaternaire met en jeu toute une série de réactions chimiques, plus ou moins complexes et plus ou moins sélectives. C'est principalement pour cette raison que les surfactifs cationiques sont nettement plus chers que les anioniques et même les nonioniques. De ce fait, ils ne seront utilisés commercialement que dans les cas où on ne peut les substituer par des anioniques ou des nonioniques.

On les trouve comme principe antistatique des produits adoucissants et démêlants pour textiles et cheveux. On les utilise aussi dans l'industrie textile comme retardateurs d'adsorption des colorants avec lesquels ils rentrent en compétition, de façon à obtenir une coloration plus uniforme. Pour des raisons similaires, ils sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion, particulièrement en milieu acide, où ils rentrent en compétition avec les protons.

Les collecteurs de flottation des minéraux sont souvent des sels d'amine ou d'ammonium quaternaire. Les amines grasses sont aussi utilisées comme dispersants-émulsifiants d'émulsions asphaltiques et de peinture.

Finalement, on emploie les halogénures de benzalkonium et d'alkyl triméthyl ammonium comme agents antiseptiques, désinfectants et stérilisants, et très souvent comme additifs dans des formulations détergentes de type nonionique, auxquelles ils confèrent également un caractère anticorrosif.

5.2. AUTRES SURFACTIFS CATIONIQUES

Il existe de très nombreux autres surfactifs cationiques, mais seulement quelques uns sont utilisés dans la pratique et on se limitera à ceux-ci.

D'une part on trouve des **diamines linéaires** qui possèdent deux ou trois groupes méthylènes entre les deux groupes amines. Les deux groupes amines ne sont pas équivalents, l'un d'eux correspondant à une base beaucoup plus faible que l'autre.

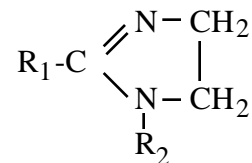
Suivant le pH, un ou les deux groupes porteront une charge positive ; on pourra donc avoir des surfactifs cationiques avec deux charges négatives à bas pH ce qui peut être intéressant dans la pratique. On les utilise comme agent émulsifiant-dispersant dans les émulsions de bitume, et comme agent hydrophobant pour les chemins non asphaltés.

Un autre groupe important de surfactifs cationiques comporte les **hétérocycles** aromatiques ou saturés contenant un ou plusieurs atomes d'azote.

Un des surfactifs cationiques de référence est le chlorure de n-dodécyl pyridinium, qui est obtenu par réaction du dodécyl chlorure sur l'azote de la pyridine, amine aromatique similaire au benzène, mais où un CH est remplacé par un N : C₅NH₅.

Le chlorure de n-dodécyl piridinium et des composés similaires dérivés des goudrons de houille (alkyl pyridine, acide nicotinique) s'utilisent comme bactéricides et fongicides. Si on leur ajoute un deuxième groupe hydrophile (amide, oxyde d'éthylène) on obtient des produits qui possèdent par eux mêmes des propriétés à la fois bactéricides et détergentes.

Depuis quelques années on utilise un composé cyclique avec deux atomes d'azote appelé **imidazole** que l'on produit par cyclisation d'une éthylène-diamine. Ces produits sont d'excellents agents adoucissants et du fait qu'ils ne sont pas strictement cationiques, ils peuvent se mélanger aux formules détergentes anioniques.



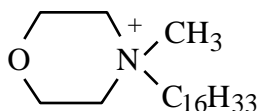
où:

R₁ = alkyle long

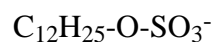
R₂ = groupe alkyle court, peut contenir -CONH₂ etc...

On peut éventuellement quaternier ces substances pour obtenir des sels d'imidazolium.

Finalement, on peut citer les composés de la morpholine, qui est un cycle saturé comprenant un atome d'azote et un atome d'oxygène. La dialkylation de l'azote produit un sel de N,N dialkyl morpholinium. Si la quaternisation a été faite avec un dodécyl méthyl sulfate, on produit une substance dont les deux ions sont surfactifs, par exemple le lauryl sulfate de N,N cétyl méthyl morpholinium. On a donné le nom de surfactif **équionique** à ces substances qui contiennent de façon compatible à la fois un surfactif anionique et un surfactif cationique ; toutefois, elles ne semblent pas présenter un intérêt particulier.



cation N,N-Cétyl méthyl morpholinium



anion dodécyl sulfate

Il existe de nombreux autres produits, particulièrement des substances cycliques avec deux ou trois azotes, mais du fait de leur coût, elles ne sont pas utilisées.

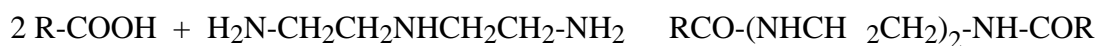
5.3. SURFACTIFS AZOTES POSSEDANT UN AUTRE GROUPE HYDROPHILE

On a remarqué plusieurs fois déjà que les surfactifs cationiques ne sont pas compatibles avec les anioniques et ne peuvent donc pas se mélanger aux formules qui contiennent des anioniques ; ceci est fort ennuyeux, car la plupart des détergents d'usage courant contiennent des alkyl benzène sulfonates ou des alkyl ester sulfates, et il serait fort intéressant de pouvoir leur adjoindre une petite quantité de cationique comme agent adoucissant.

On évite le problème d'incompatibilité en utilisant des surfactifs qui possèdent un groupe amine non ionisé, et dont l'hydrophilicité est assurée par un autre groupe polaire.

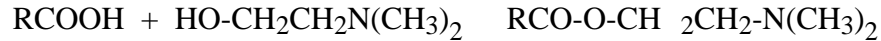
5.3.1. AMIDE, ESTER ET ETHER-AMINES

On a vu que la première étape du procédé d'obtention d'une amine est la réaction d'un acide gras sur l'ammoniac pour produire une amide. On produit également une amide en faisant réagir un acide gras sur une alkyl amine ou diamine courte, typiquement l'éthylène diamine ou la di-éthylène triamine. Les substances obtenues sont amplement utilisées dans l'industrie textile comme adoucissants.

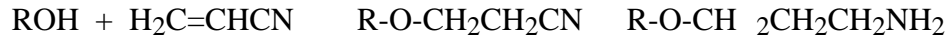


L'hydrophilicité de cette substance (di-alkyl-amido triamine) peut se modifier par quaternisation ou par addition d'oxyde d'éthylène suivant l'utilisation postérieure. On trouve de ces produits dans les additifs bactéricides et antistatiques pour textiles.

On obtient des ester-amines par réaction d'un acide sur une éthanol amine.

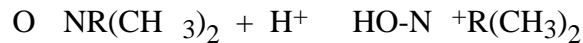


et des ether-amines en condensant un alcool sur la double liaison de l'acrylonitrile, et par hydrogénation postérieure du nitrile.



5.3.2. OXY ET ETHOXY-AMINES

Les oxydes d'amines s'obtiennent par réaction d'un peroxyde ou d'un péraacide avec une amine tertiaire. L'oxyde d'amine possède une liaison semi-polaire N-O avec une plus forte densité électronique sur l'oxygène. Les oxydes d'amines quaternisées sont des substances stables qui possèdent des propriétés nonioniques à pH neutre ou alcalin et une forme cationique d'hydroxylamine à pH acide. Ce sont d'excellents agents moussants dans les formulations neutres ou alcalines, et ils possèdent un certain pouvoir inhibiteur de corrosion à pH neutre.



On a vu au chapitre 4 que l'on peut condenser des groupes oxyde d'éthylène sur une amine pour obtenir une alcanol-amine ou une éthoxy-amine, qui sont de bons humectants et moussants, et peuvent se quaterniser avec un chlorure d'alkyle.



On peut aussi condenser l'oxyde d'éthylène sur une amine en présence d'eau pour obtenir un éthoxy-ammonium.



Ces surfactifs s'utilisent dans l'industrie textile comme déperlants et inhibiteurs de corrosion.

5.3.3. ALCANOL-AMIDES

Les alcanol-amides d'acides gras sont très utilisées comme agents moussants et humectants dans les formulations de lave-vaisselle, shampoings et savons en barre, en particulier la diéthanol-lauryl (coco) amide.

5.3.4. AMINO-ACIDES

Les amino-acides sont des surfactifs amphotères qui contiennent à la fois le groupe amine et le groupe acide carboxylique. Suivant les cas, la dissociation de ces groupes dépend du pH du milieu.

On en discutera au chapitre suivant.

6. AUTRES SURFACTIFS

Dans ce chapitre on examinera tous les autres surfactifs ; d'une part les derniers surfactifs de la classification suivant l'ionisation, à savoir les surfactifs amphotères qui possèdent à la fois une charge positive et une charge négative. D'autre part ceux qui se différencient des surfactifs conventionnels parce qu'ils possèdent une caractéristique tout à fait exceptionnelle, même s'ils appartiennent à un des groupes vus antérieurement : les surfactifs siliconés, les surfactifs fluorés et les surfactifs de structure polymérique.

6.1. SURFACTIFS AMPHOTERES

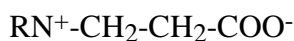
Les surfactifs dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique, l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois, et présentent souvent un minimum d'activité superficielle.

Ces surfactifs sont en général très peu irritants, compatibles avec les autres surfactifs et dans la plupart des cas, ils peuvent s'utiliser dans des formules pharmaceutiques ou cosmétiques.

Presque tous les amphotères possèdent un groupe cationique de type amine ou ammonium, lequel peut être éventuellement bloqué par une quaternisation.

6.1.1. AMINO-ACIDES PROPIONIQUES

La formule générale pour les amino-acides propioniques est la suivante :



Leur point isoélectrique se trouve à un pH de l'ordre de 4. Ils sont solubles en solution aqueuse acide ou alcaline, ils s'adsorbent facilement sur la peau, les cheveux et les fibres textiles. On les utilise comme antistatiques et lubrifiants dans les produits adoucissants pour cheveux et textiles. Le dodécyl amino-acide propionique s'utilise aussi dans les cosmétiques comme agent humectant et comme bactéricide. A pH élevé, il possède aussi de bonnes propriétés détergentes et moussantes. Toutefois, ces surfactifs sont en général assez sensibles aux cations divalents.

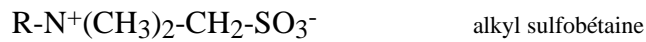
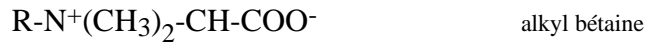
6.1.2. IMIDO-ACIDES PROPIONIQUES

Ces substances ont la formule générale : $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{RN}^+\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$. Leur point isoélectrique se trouve à pH de l'ordre de 2-3, et ils sont donc plus solubles dans l'eau que les antérieurs. Ils s'utilisent comme adoucissants pour textiles.

Les composés dicarboxyliques de l'imidazole alkylée sur le carbone intermédiaire entre les azotes, et possédant les groupes carboxylates sur les azotes, sont des produits adoucissants très peu irritants qui s'utilisent dans les cosmétiques et les savons de luxe.

6.1.3. LES COMPOSES QUATERNISES

Les composés quaternisés sont de structures similaires. Les plus utilisés sont les bétaines et les sulfobétaines ou taurines, qui possèdent un seul groupe méthylène entre le groupe acide et le groupe ammonium quaternaire.



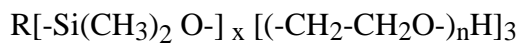
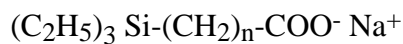
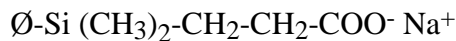
Ces surfactifs sont amphotères à pH neutre et alcalin et cationiques à pH acide. Du fait de la quaternisation du groupe amine, ils ne présentent jamais des propriétés exclusivement anioniques. Ces produits tolèrent une forte concentration d'électrolyte, particulièrement les cations divalents.

Ce sont les surfactifs amphotères les plus utilisés ; on en trouve dans les formules adoucissantes pour cheveux et textiles, et comme additifs inhibiteurs de corrosion. Ils possèdent de plus un bon pouvoir moussant. Les sulfobétaines tolèrent encore plus les ions divalents et sont aussi utilisés comme dispersant de savons de calcium dans les savons en barre et les détergents.

6.2. SURFACTIFS SILICONES

Le caractère hydrophobe des polysilicones est bien connu. Si on introduit des groupes organosilicones dans une molécule de surfactifs, on augmente le caractère hydrophobe. Comme conséquence on peut fabriquer une "queue" lipophile siliconée plus courte que son équivalent hydrocarbonné.

On trouve pratiquement tous les équivalents siliconés en remplaçant plusieurs atomes de carbone par un atome de silicium ou par un groupe dimethylsilicone:



Beaucoup de ces surfactifs peuvent se cristalliser dans l'acétone et donc s'obtenir sous forme très pure. Certains d'entre eux s'utilisent en pharmacie comme agents antifatulents du fait qu'ils abaissent la tension superficielle et sont totalement inertes du point de vue biologique.

6.3. SURFACTIFS FLUORES

La substitution des hydrogènes de la chaîne hydrocarbonnée par des atomes de fluor produit ce que l'on appelle des fluorocarbures.

On connaît les propriétés extraordinaires des fluorocarbures comme le polytétrafluoroéthylène, plus connu sous le nom commercial de TEFLON : très haute passivité chimique, mécanique et thermique, très basse énergie, donc très forte hydrophobicité.

L'introduction des hydrocarbures perfluorés dans les parties lipophiles des surfactifs augmente le caractère hydrophobe et diminue la réactivité chimique.

La méthode la plus employée pour préparer ces surfactifs perfluorés consiste à polymériser le tétrafluoroéthylène en présence de méthanol, de façon à obtenir un alcool.



On oxyde ensuite cet alcool pour obtenir un acide carboxylique ou bien on synthétise un autre groupe hydrophile : sulfate, amine ou phosphate.

L'acide perfluoré en C5 (n=2) forme un sel de sodium qui possède de bonnes propriétés surfactives. Ceci n'a rien de surprenant si on remarque que la présence des 8 atomes de fluor amène le poids moléculaire au voisinage de celui du palmitate de sodium. Les sels des acides carboxyliques perfluorés sont surfactifs quand ils possèdent entre 5 et 9 atomes de carbones. Ces sels sont beaucoup plus dissociés que leur équivalents hydrocarbonés et supportent beaucoup mieux les fortes salinités et les électrolytes divalents. Ils sont toutefois beaucoup plus onéreux et leur utilisation ne se justifie que dans des conditions tout-à-fait particulières.

On les utilise par exemple dans les mousses d'instincteur d'incendie, où leur résistance thermique est un atout supplémentaire.

Les carboxylates et les sulfonates perfluorés produisent des monocouches avec moins d'interactions latérales que leurs équivalents hydrocarbonés. Ils sont capables de rendre des surfaces non mouillables à la fois à l'eau et aux solvants organiques. Ils produisent des tensions superficielles de l'ordre de 15-20 dyne/cm, c'est-à-dire nettement plus faibles que les savons.

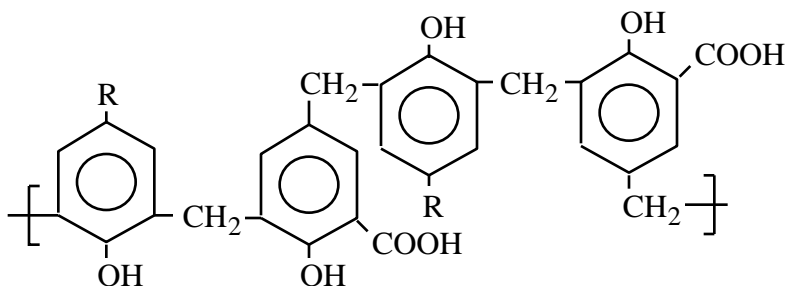
6.4. SURFACTIFS POLYMERIQUES OU POLYMERES SURFACTIFS

Il est évident que l'on peut imaginer qu'une macromolécule possède une structure amphiphile. Les asphaltènes contenus dans les pétroles bruts ont par exemple des groupes polaires et des groupes apolaires. Toutefois, la position de ces différents groupes n'est pas aussi bien définie que dans les petites molécules.

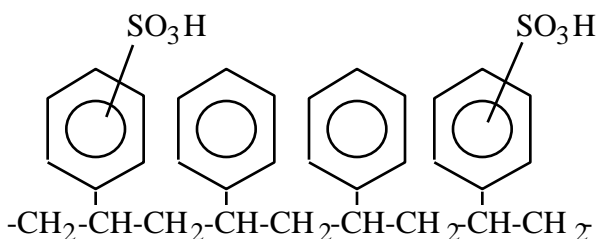
Il existe deux types de configuration de base : le type "bloc" et le type "greffe". Dans le schéma qui suit on a représenté par H et par L les groupements ou maillons hydrophiles et lipophiles.

Le groupe anhydride peut réagir avec de l'eau, un alcool, une amine, un acide, etc... de façon à produire un groupe hydrophile.

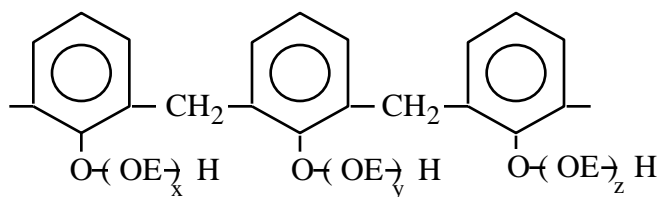
On peut aussi former des polycarboxylates par polycondensation d'un alkyl phénol et de l'acide salicylique avec le formol.

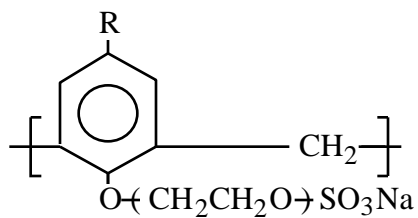
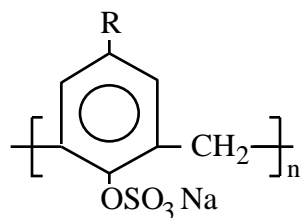


On peut aussi sulfoner ou sulfater des polymères contenant des anneaux aromatiques ou des groupes alcool/phénol. Le grade de sulfonation permet d'ajuster l'hydrophilicité. Par exemple dans le cas du polystyrène.

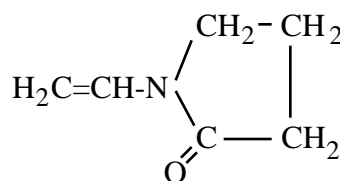
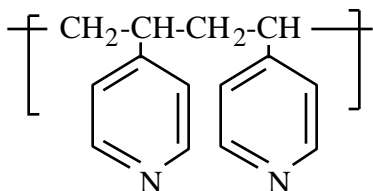


On peut aussi ajouter des groupements poly-oxyde d'éthylène, sulfate ou éther sulfate sur des résines de condensation alkyl phénol-formol. Ces produits s'utilisent comme agents de rupture des émulsions de pétrole.





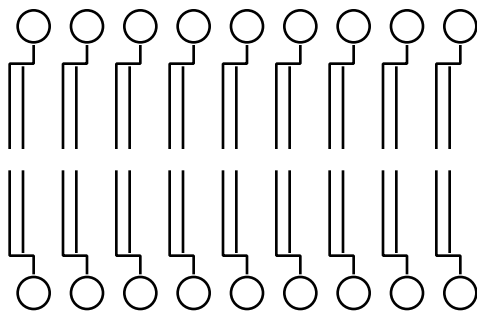
On peut aussi fabriquer des polymères à caractère cationique, par exemple, les polyvinyl pyridines ou pyrrolidones.



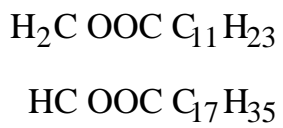
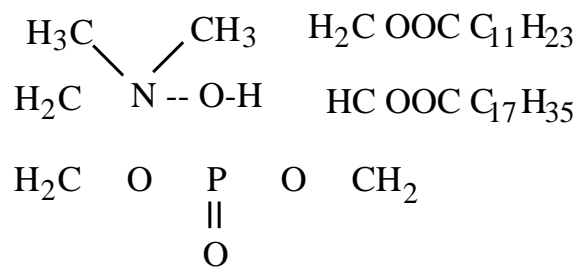
6.5. POLYMERES D'ASSOCIATION

On sait que les surfactifs s'associent en solution pour donner les micelles, et dans certaines conditions des cristaux liquides et des microémulsions.

Les phospholipides sont des molécules amphiphiles qui possèdent une forte tendance à l'association bidimensionnelle sous forme d'une bicouche. Ces bicouches composent la partie structurale des membranes cellulaires végétales et animales.



Un des phospholipides les plus connus est la lécithine.



Lauryl-stéaryl -lécithine

REFERENCES

La majorité des textes sur les Phénomènes Superficiels, Chimie ou Sciences des Surfaces possèdent une brève introduction à la chimie des surfactifs. Dans ce contexte, on doit citer le texte de **Becher** (1), dont le chapitre 6 se réfère aux surfactifs qui ont un pouvoir émulsifiant.

Le texte de **Schwartz, Perry et Berch**, dont le volume II (2) consacre 600 pages à la chimie et aux applications des surfactifs, couvre extensivement les découvertes et les progrès réalisés pendant la décade 1947-57. C'est une source d'information très importante, mais elle a presque 40 ans et ne rend donc pas compte de l'état des connaissances actuelles.

Le texte de **Davidsohn et Mildwidsky** (3) se limite aux surfactifs synthétiques, mais c'est une référence beaucoup plus récente.

On se rend compte de la considérable expansion de l'utilisation des surfactifs en lisant le "dictionnaire" de **McCutcheon** "Detergents and Emulsifiers" (4), dont la publication annuelle en trois volumes présente une liste des surfactifs disponibles sur le marché ainsi que leurs principales applications. Ce n'est pas un texte sur les surfactifs proprement dits, mais il aide de façon importante à identifier les substances qui se cachent sous des noms commerciaux, comme par exemple BRIJ 56, CARSONON N-12, HODAG 40-S, HYAMINE 1622, IGEPAL CO-530, MAKON 6, PETRONATE HL, RICHONOL A, SIPONATE DS-10, SPAN 40, TRITON X-100, et beaucoup d'autres.

Les éditions Marcel Dekker publient depuis 1970 une série de textes dénommés "Surfactant Science" qui contiennent plusieurs volumes dédiés à la chimie des surfactifs, lesquels ont été réalisés par des experts sous la supervision de l'éditeur : surfactifs non-ioniques par **M. Schick** (5), cationiques par **E. Jungerman** (6), et anioniques par **W. Linfield** (7). Ces textes ont un caractère encyclopédique et couvrent chaque thème de façon extensive. Ce sont d'excellents livres de référence, mais ils sont beaucoup trop détaillés pour que le non-spécialiste puisse distinguer ce qui est important de ce qui ne l'est pas.

C'est pour cette raison que ce texte s'est inspiré des tendances industrielles qui apparaissent dans la Mémoire du Congrès Mondial sur les Savons et les Détergents (8) qui a été sponsorisé par la majorité des sociétés et associations professionnelles dans ce domaine. En ce qui concerne les matières premières naturelles, on recommande au lecteur de consulter le texte de **Swern** (9).

Ce cahier est un résumé de 4 cahiers FIRP traduits de l'espagnol en français (10).

- (1) BECHER P., "Emulsions: Theory and Practice", Reprint, Krieger Pub. (1977).
- (2) SCHWARTZ A.M., PERRY J.W., y BERCH J., "Surface Active Agents and Detergents Volume II" R. Krieger Pub. Co., New York (1977). Réimpression de l'edition de Interscience de l'année 1958 avec quelques anexes.
- (3) DAVIDSOHN A., et MILDWIDSKY B., "Synthetic Detergents", Halsted Press, (1978)
- (4) McCUTCHEON "Detergents and Emulsifiers", McCutcheon Division Pub. Co., 175 Rock Road Glen Rock NJ 07452 (Annuel, 3 volumes).
- (5) SCHICK M. J., Editor "Noionic Surfactans", Marcel Dekker, New York (1967). 2^{ème} Edition avec des nouveaux sujets (1988)
- (6) JUNGERMAN E., Editor, "Cationic Surfactants", Marcel Dekker, New York (1970)
- (7) LINFIELD W. M., Editor, "Anionic Surfactants", Marcel Dekker, New York (1976)
- (8) Proceedings. World Conference on Soaps and Detergents, Journal of the American Oil Chemists Society, volume 55, N° 1 (1978).
- (9) SWERN D., Editor, "Baileys Industrial Oil and Fat Products", 4th Edition, J. Wiley and Sons, New York (1979).
- (10) SALAGER J.L., "Surfactantes", Cahiers FIRP 301 au 304 (1985)

TERMINOLOGIE UTILISEE



NOTE:

Les termes écrits en majuscules dans les définitions correspondent à ceux définis dans ce glossaire. En outre, les mots entre (< >) sont les termes utilisés en anglais.

ACIDES GRAS	Acides carboxyliques possédant un nombre pair d'atomes de carbone qui se trouvent dans les TRIGLYCERIDES des huiles et des graisses naturelles. Généralement, ils contiennent entre 10 et 20 atomes de carbone avec une chaîne linéaire saturée ou insaturée, et avec le groupe carboxylique à l'extrémité. Les sels s'appellent SAVONS. <FATTY ACIDS>
ACTIVE (MATIERE)	Quantité de surfactif présent.
ADOUCISSANT	Substance qui adoucit les textiles et les cheveux. En général ce sont des agents ANTISTATIQUES et/ou des LUBRIFIANTS <SOFTENER>
ADSOPTION	1) Phénomène d'accumulation bidimensionnelle d'une substance sur une surface ou une interface. Se différencie du terme ABSORPTION lequel correspond au transfert de masse vers le sein d'une phase (tridimensionnelle). 2) S'emploie pour se référer à la concentration superficielle de surfactif ou de substance adsorbée (unité typique : mole/unité de surface).
AEROSOL	Suspension de particules très fines (de taille colloïdale) dans un gaz, par exemple une fumée ou un brouillard.
ALKYL	Groupe hydrocarboné de type alcane (saturé) susceptible de se fixer par substitution électrophile sur un noyau aromatique. Les agents d'alkylation contiennent en général un groupe réactif (double liaison, chlorure).
ALKYLATE	Substance résultante de la réaction d'alkylation, en général Alkyl benzène ou substances semblables.
ALKYLATION	Réaction d'union d'un groupe alkyl sur un noyau aromatique ou sur une double liaison. Réaction de Friedel-Crafts.
AMPHIPHILE	Textuellement "ami des deux côtés". Se dit d'une substance ou d'une molécule qui possède une double affinité polaire/non-polaire.
ANIONIQUE (SURFACTIF)	Substance ou une molécule qui se dissocie dans l'eau pour former un ion SURFACTIF de charge négative. Par exemple : savons, sulfates, sulfonates.
ANTI(RE)DEPOSITION	Substance qui se combine avec des particules de graisse ou de saleté et les maintient dispersées en solution aqueuse. Son but est d'éviter la redéposition de ces particules qui ont été déplacées pendant le lavage.
ANTI-MOUSSANT	Surfactif capable de déstabiliser les mousses. <ANTIFOAMING AGENT>
ANTISTATIQUE	Substance qui, adsorbée, élimine les charges électriques, et pour autant les phénomènes d'attraction ou de répulsion électrostatiques. Par exemple : surfactifs cationiques, adoucissants.

BUILDER	En général il s'agit d'un séquestrant de calcium, qui a éventuellement d'autres effets sur l'activité d'un détergent, comme anti-incrustant, contrôleur du pH etc...
CATIONIQUE (SURFACTIF)	Qui se dissocie dans l'eau pour former un ion surfactif de charge positive. Par exemple : chlorure de piridinium.
CMC	1) Concentration Micellaire Critique. Concentration minimale pour que le surfactif forme des agrégats appelés "micelles" qui sont responsables des propriétés de solubilisation et de détergence. 2) Carboximéthyl cellulose, agent viscosant et d'antiredéposition.
CRISTAL LIQUIDE	Structure organisée qui possède quelques unes des caractéristiques d'un cristal (orientation, propriétés optiques...), mais qui peut se déformer aussi facilement qu'un liquide.
DESEMULSIFIANT	Surfactif dont la fonction est de déstabiliser ou de casser une EMULSION <DEMULSIFIER>
DESORPTION	Phénomène inverse à l'ADSORPTION
DETERGENT	Ensemble de substances utilisées pour ôter les particules "de saleté" du linge, des métaux, etc... En général il contient un ou plusieurs surfactifs et d'autres produits, comme par exemple des additifs d'amélioration, des adoucissants, de blanchissants, des agents d'anti-redéposition, des parfums, des colorants, des enzymes, des hydrotopes, des sels minéraux...
DIGLYCERIDES	Diester du GLYCEROL qui contient un groupe OH sans estérifier.
DISPERSION	Système polyphasique, en général solide-liquide de phase liquide continue. On utilise aussi ce terme pour se référer aux EMULSIONS non-stables.
EMULSEUR	Appareil avec lequel on fabrique une EMULSION.
EMULSIFIANT	Surfactif dont la fonction est de faciliter la formation d'une EMULSION (en diminuant la tension) et de la stabiliser <EMULSIFIER>
EMULSION	Système diphasique relativement stable composé de deux liquides immiscibles : l'un en forme de gouttes (phase interne ou discontinue), dispersé dans l'autre (phase externe ou continue). On utilise les initiales anglaises O/W et W/O pour différencier le liquide de la phase externe de celui de la phase interne.
EMULSIONNER, EMULSIFIER	Action de fabriquer une EMULSION <EMULSIFY>
EPOXY-	Préfixe qui indique dans la molécule la présence d'un pont éther entre deux atomes de carbone voisins. Ce cycle, dont l'exemple le plus simple est celui de l'oxyde d'éthylène, est extrêmement instable.
ETHOXY-	Préfixe qui indique que la molécule possède un ou plusieurs groupes d'oxyde d'éthylène en forme de chaîne polyéther.
GEL	Structure isotrope ou anisotrope dans laquelle certaines substances (polymères, surfactifs polyélectrolites) produisent la formation de mailles tridimensionnelles qui sont la cause d'une rhéologie presque solide. Voir CRISTAL LIQUIDE.

GRAISSES	Substances naturelles d'origine animale ou végétale (solides) comme par exemple le lard ou le suif. C'est la principale source de triglycérides. <FAT>
HUILE	Huile végétale ou animale composée de triglycérides, c'est-à-dire de triesters d'ACIDES GRAS <OIL>. En termes généraux "phase organique" avec un caractère non-polaire, en opposition à "l'eau".
HYDROPHILE (-PHILIQUE)	Textuellement "ami de l'eau". Se dit d'une substance ou d'un groupe fonctionnel qui possède un affinité prédominante pour l'eau.
HYDROPHOBE (-PHOBIQUE)	Textuellement "enemi de l'eau". Dans le contexte des surfactifs, ce terme est identique à celui de LIPOPHILE. Se dit aussi des substances qui ne sont pas mouillées par l'eau.
HYDROTOPE	Textuellement "rendre aqueux". AMPHIPHILE extrêmement hydrophilique, comme par exemple le sulfonate de toluène. Ce n'est pas un SURFACTIF, mais on l'utilise comme agent pour faciliter la dissolution des surfactifs dans des formulations.
INHIBITEUR de CORROSION	Substance qui réduit la corrosion quand elle est adsorbée sur un substrat métallique.
INTERFACE	Limite entre deux phases condensées. On peut aussi employer le terme SURFACE.
LIGNINE	Composant non-fibreux du bois. Polymère tridimensionnel du groupe guayacil (3-hydroxy-4-méthoxy-phényl-propane).
LIGNOSULFONATE	Substance qui est obtenue comme sous-produit de la production pâte à papier par le procédé au sulfite (Kraft).
LINEALE (CHAINE)	Chaîne hydrocarbonée sans ramification, c'est-à-dire sans carbone tertiaire. Cette définition s'applique aux oléfines, paraffines, alkylates et autres composés. On utilise aussi le préfixe "n-" ou normal. <LINEAR>
LIPOPHILE -PHILIQUE	Textuellement "ami de la graisse". Se dit d'une substance ou d'un groupe fonctionnel qui possède une affinité prédominante pour les graisses et par extension pour les substances non-polaires appelées de façon générale HUILES.
LUBRIFIANT	Substance qui produit une lubrification, c'est-à-dire qui diminue le frottement entre deux solides, entre deux fibres... En plus des huiles lubrifiantes industrielles, il existe aussi des lubrifiants pour filer des fibres textiles, pour les cheveux (lanoline), etc... Une propriété importante de cette substance est qu'elle est adsorbée sur le substrat. En conséquence, certains AMPHIPHILES sont des lubrifiants.
MICELLE	Composé d'agrégation de plusieurs molécules de SURFACTIFS (50-500). Selon l'orientation, on parle de "micelle" ou de "micelle inverse". Les micelles sont responsables des propriétés de solubilisation et de la détergence. Les micelles apparaissent à partir de la Concentration Micellaire Critique (CMC).
MONOGLYCERIDE	Monoester du GLYCEROL qui contient deux groupes OH libres sans estérifier.
MOUSSANT	Agent capable de stabiliser une mousse, spécialement les films entre les bulles. <FOAMING, SUDSING AGENT>

MOUSSE	DISPERSION relativement stable d'un gaz dans un liquide. Typiquement le contenu de gaz est de l'ordre de 90-95%, mais il peut être inférieur dans les mousses alimentaires ou solidifiées. <FOAM>
PHOSPHOLIPIDE	Diglycérides d'ACIDES GRAS avec le troisième OH estérifié par un groupe amphotère amino-phosphate. Ce sont les composants structuraux des MEMBRANES.
RAMIFIÉE (CHAÎNE)	Une chaîne ramifiée est une structure hydrocarbonée possédant des carbones tertiaires. Cette définition s'applique aux oléfines, paraffines, alkylates, etc... On utilise aussi le préfixe "iso-". <BRANCHED>
ROSIN OIL	Huile extraite de substances résineuses secrétées par certains types de plantes et d'arbres. Contient des polymères avec des groupes carboxyliques.
SOL	Suspension de fines particules colloïdales dans une phase liquide. Voir AEROSOL.
SURFACE	Limite entre une phase condensée (solide, liquide) et un gaz. En général on l'utilise comme terme générique pour INTERFACE.
SURFACTIF	Substance qui possède une activité interfaciale ou superficielle. Les ANPHIPHILES sont surfactifs quand leurs affinités polaire et non-polaire sont plus ou moins équilibrées.
SUSPENSION	DISPERSION relativement stable d'un solide dans un liquide. La stabilité se réfère à la sédimentation et à la floculation.
TALL OIL	Étymologiquement, le terme vient du mot suédois "Tall" : pin. C'est une huile extraite de plantes ligneuses, composée d'esters, d'ACIDES GRAS et d'autres acides carboxyliques (acide abétique).
TENSIOACTIF (SURFACTIF)	Substance capable, quand elle est adsorbée à la surface ou à l'interface, d'affecter (de réduire) la tension superficielle.
TRIGLYCERIDE	Triester du GLYCEROL avec trois ACIDES GRAS. Ce sont les composants principaux des HUILES et des GRAISSES naturelles.

Texte: SURFACTIFS - TYPES et USAGES
Auteur: Jean-Louis SALAGER
Reference: Cahier FIRP N° 300A
Versiion # 2 (07/08/2002)
Editadé et publié par le Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

Conditions de Reproduction

Les cahiers FIRP sont destinés aux enseignants et aux étudiants. Ils peuvent être téléchargés et reproduits seulement à usage individuel.

Leur vente ou reproduction comme support de cours payants est interdite sans l'autorisation de l'éditeur (firp@ula.ve)

Laboratorio FIRP, telef: ++58(0)274-2402954 Fax: ++58(0)274 2402957

e-mail: firp@ula.ve

Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

<http://www.firp.ula.ve>