

La chimie des fluorés d'Arkema

Partie I - Historique et développement

Gérard Guilpain et Fabrice Domingues Dos Santos

Résumé	L'expertise historique d'Arkema dans le domaine de la chimie du fluor a permis de développer des familles de produits dans des applications telles que la réfrigération, les agents d'expansion pour mousses d'isolation thermique et les solvants de précision. L'article retrace les enjeux techniques concernant les produits mis au point en tant que substituts des CFC (chlorofluorocarbures).
Mots-clés	Chlorofluorocarbures (CFC), fluides frigorigènes (HCFC, HFC), agents d'expansion, solvants.
Abstract	History and development of fluorinated products at Arkema The skill of Arkema in fluorine chemistry allowed the development of chemicals in areas of refrigeration, blowing agents for insulation polymer foams and precision cleaning. The article describes the technical challenges which were perfected in order to implement CFCs (chlorofluorocarbons) substitutes.
Keywords	Chlorofluorocarbons (CFC), refrigerants (HCFC, HFC), blowing agents, solvents.

La meilleure signalétique de l'implication d'Arkema dans le domaine des composés fluorés est l'adresse de l'usine et du centre de recherche travaillant depuis plus de 50 ans sur la chimie des fluorés à Pierre Bénite en région lyonnaise, à savoir rue Henri Moissan, prix Nobel en 1906 pour sa contribution à la chimie du fluor.

Des origines aux CFC

L'origine de la chimie d'Arkema prend naissance au début du XX^e siècle avec les premières productions d'une usine de fabrication d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique, ce dernier produit permettant de produire des composés fluorés destinés à l'industrie de l'aluminium. L'acide fluorhydrique était fabriqué à partir du traitement de minerai de spath fluor que l'on exploitait à l'époque dans les monts du lyonnais. Le minerai était chargé manuellement et traité par l'acide sulfurique dans des cornues avec des agitateurs actionnés manuellement. Les conditions de sécurité n'avaient rien de commun avec les exigences actuelles d'hygiène et sécurité d'Arkema.

L'expansion de cette chimie du fluor s'est confirmée au sein de l'entreprise après la Seconde Guerre mondiale, avec la mise au point de procédés de production de chlorofluorocarbures (CFC), lesquels étaient nés outre-Atlantique au cours des années 1930 afin d'être utilisés dans les réfrigérateurs comme agents de réfrigération.

Les CFC, le HCFC 22 et les halons (bromotrifluorométhane par exemple) seront ainsi mis au point et utilisés dans cinq applications principales : fluides frigorigènes, agents d'expansion de mousses de polymère (mousses souples et mousses flexibles), solvants, propulseurs d'aérosols et agents d'extinction. Ces produits, considérés comme le « miracle de la chimie » à l'époque, car exempts de toxicité et d'inflammabilité grâce aux atomes d'halogènes liés aux atomes de carbone, ont atteint leur production industrielle maximale au cours des années 1980.

Le protocole de Montréal sur les substances appauvrissant la couche d'ozone

Les travaux scientifiques menés depuis les années 1970 (démonstration de la relation existant entre décomposition photochimique des CFC (figure 1) ou des halons, formation de radicaux chlorés ou bromés avec impact destructif sur l'ozone corrélée à la démonstration de la baisse de concentration de l'ozone stratosphérique au-dessus du pôle Sud) ont conduit pour la première fois la communauté internationale à étudier une thématique d'environnement global.

L'approche visait d'une part à étudier scientifiquement sous l'égide des Nations unies et en lien étroit avec les industries concernées le phénomène de disparition de l'ozone, lequel joue un rôle fondamental dans la protection du globe terrestre vis-à-vis de certains rayonnements ultraviolets, à cerner l'ensemble des substances à l'origine

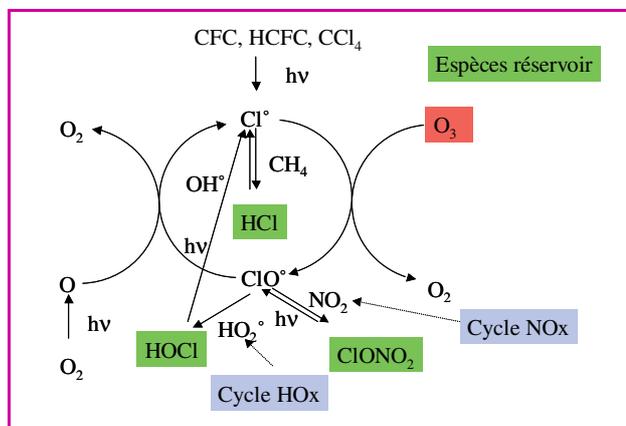


Figure 1 - Cycle catalytique simplifié de destruction de l'ozone stratosphérique en présence de chlore.

de cette disparition, et à envisager d'autre part une réglementation internationale sur le sujet. La conclusion de ces travaux aboutit alors à l'élaboration d'une réglementation communément dénommée protocole sur la couche d'ozone, avec en 1987 sa première version intitulée protocole de Montréal, visant à supprimer les substances ayant un impact sur la couche d'ozone avec un calendrier d'élimination associé à la fois aux familles chimiques considérées (CFC, HCFC, halons, trichloroéthane...), mais également fonction des zones géographiques de production. Le protocole aboutit ainsi à un calendrier d'élimination pour les pays dits développés, c'est-à-dire économiquement aptes à mettre au point et à utiliser rapidement des substituts au travers de recherches et d'investissements industriels associés. Un autre calendrier fut élaboré pour les pays en voie de développement bénéficiant d'un délai de substitution plus important (supérieur à une décennie). Les dates d'élimination furent établies sur la base de scénarii estimant qu'il faudrait environ un siècle pour revenir à la concentration de la couche d'ozone stratosphérique existant dans les années 1960 (figure 2), ce laps de temps important étant lié à la durée de vie des substances dans l'atmosphère (environ un siècle pour le CFC 12 par exemple). Parallèlement, les Nations unies mandatées par les gouvernements adhérant au protocole mirent en place des comités techniques pour suivre l'évolution de la couche d'ozone, mais également pour évaluer la qualité des substituts mis au point par l'industrie.

Le défi de la substitution

Face à cette problématique, l'industrie chimique et les industries utilisatrices de ces substances durent investir de façon massive dans la recherche, la caractérisation des

Nomenclature des composés organofluorés

Depuis 1957, une règle de nomenclature a été adoptée pour identifier les composés organofluorés ; règle pour les dérivés du méthane, de l'éthane et des cycloalkanes, puis pour les fluoropropanes, fluorobutanes fluoroalcènes et les fluoroéthers⁽²⁾. La codification se compose de quatre chiffres : le premier correspond au nombre d'insaturations, le second correspond au nombre d'atomes de carbone diminué de 1, le troisième au nombre d'atomes d'hydrogène augmenté de 1, et le dernier au nombre d'atomes de fluor. Le code commence par le premier chiffre non nul. Pour les composés insaturés, le nombre d'insaturation précède le code. A partir du code d'une molécule, pour compléter sa formule brute, on ajoute les atomes de chlore en respectant les insaturations.

Dans le cas d'isomères, une série de lettres minuscules est placée en fin de formule. Pour les dérivés de l'éthane, la molécule la plus symétrique correspondant à une codification donnée n'aura pas de lettre, puis une lettre est affectée selon l'ordre alphabétique au fur et à mesure de l'asymétrie de l'isomère. Ainsi pour les dérivés de l'éthane, on aura les désignations suivantes : 125 pour le pentafluoroéthane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) ; 134 pour le dérivé tétrafluoré le plus symétrique ($\text{CHF}_2\text{HCHF}_2$) et 134a pour son isomère ($\text{CHF}_3\text{HCH}_2\text{F}$) ; 141b pour le dichlorofluoroéthane de formule brute CFCl_2CH_3 ou encore 1122 pour le chlorodifluoroéthène (CF_2CHCl). Pour les fluoroéthers, le code est précédé de la lettre E. Dans les applications de réfrigération, le code est précédé de la lettre R. Une classification spécifique, suivant la norme ASHRAE 34, permet d'identifier les mélanges utilisés dans la réfrigération ; la série 500 regroupant les mélanges azéotropiques, la série 400, les mélanges zéotropiques ou quasi-azéotropiques.

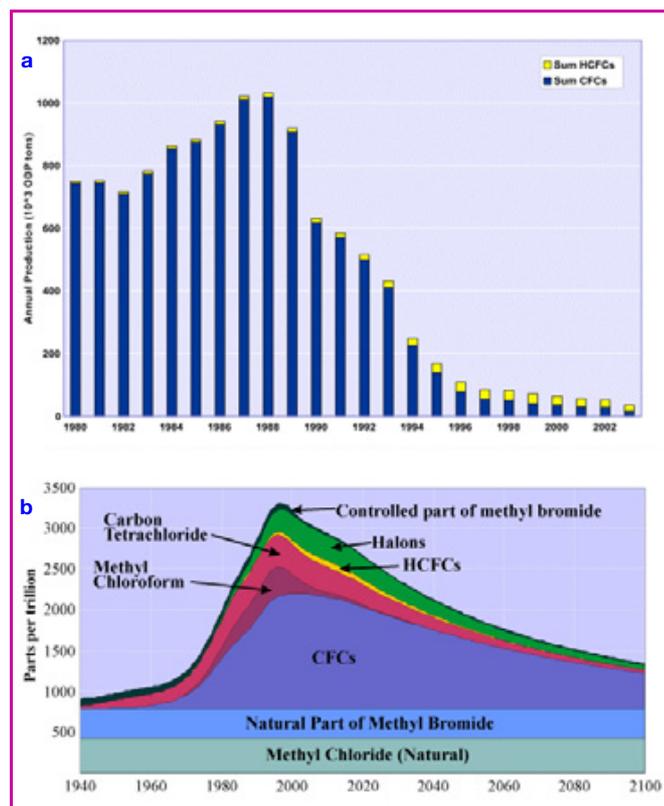


Figure 2 - a) Production mondiale recensée des substances ayant un potentiel de destruction de l'ozone de 1980 à 2003 ; b) Prévision de l'évolution de la présence des halogènes dans la stratosphère, suite au protocole de Montréal concernant les espèces détruisant la couche d'ozone. (Source : AFEAS⁽¹⁾).

propriétés toxicologiques et environnementales et la production des substituts.

Pour l'industrie chimique, le défi a consisté à concevoir d'une part une génération de produits de transition permettant l'utilisation de certains équipements existants, et d'autre part une famille de produits sans aucun impact sur la couche d'ozone.

Ces molécules ont été conçues à partir de structures chimiques dans lesquelles les atomes de chlore et de brome, ayant une forte implication dans les mécanismes photochimiques de décomposition de l'ozone, sont substitués partiellement ou totalement par des atomes d'hydrogène, totalement inertes vis-à-vis de l'ozone. La première génération de produits transitoires aboutit à la famille des nouvelles molécules de HCFC (hydrochlorofluorocarbures), la génération suivante étant celle des HFC (hydrofluorocarbures).

Le cahier des charges de ces produits était de conserver les propriétés de toxicité et d'inflammabilité les plus faibles possibles, des propriétés applicatives équivalentes voire supérieures à celles des produits proscrits par la réglementation, et de vérifier le moindre effet (HCFC) ou l'innocuité totale (HFC) de ces molécules vis-à-vis de la couche d'ozone.

Les principales applications des hydrofluorocarbures

Les composés organofluorés ont des propriétés physiques bien particulières découlant en grande partie de la forte énergie de liaison carbone-fluor : grande inactivité chimique, faible inflammabilité, tension de surface faible,

température d'ébullition faible, et faible conductivité thermique.

D'un point de vue environnemental, deux grandeurs caractérisent leur impact :

- L'ODP (« ozone depletion potential ») caractérise pour chaque composé son potentiel de destruction de l'ozone dans des mécanismes chimiques tels que ceux illustrés à la *figure 1*. La référence de ce paramètre est le CFC 11 dont l'ODP est égale à 1. Pour un produit donné, l'impact sur la couche d'ozone correspondra aux volumes de gaz mis en jeu et multipliés par l'ODP.

- Le GWP (« global warming potential ») caractérise le potentiel radiatif d'un composé donné en prenant comme référence le dioxyde de carbone. Le GWP multiplié par les volumes émis dans l'atmosphère permet de caractériser la contribution d'une substance au phénomène d'effet de serre.

Compte tenu de leurs propriétés physiques, de leur impact nul sur la couche d'ozone et de leur non-toxicité, les HFC sont des composés de choix pour la conception de fluides frigorigènes, d'agents d'expansion et de solvants de nettoyage. Leur usage doit néanmoins se faire dans une logique de limitation des émissions afin de minimiser leur impact potentiel sur le phénomène de l'effet de serre.

Les fluides frigorigènes

La majorité des installations frigorifiques fonctionnent sur le principe du cycle à compression de vapeur décrit de façon idéale sur le diagramme enthalpique donné en *figure 3*. La *figure 4* schématise une installation fonctionnant selon un tel cycle. La production de froid repose sur l'évaporation d'un liquide à basse pression produisant la basse température. Une étape de compression de la vapeur formée élève la température, ce qui permet au fluide de céder de la chaleur au milieu ambiant et donc de retourner à la forme liquide. Le cycle est bouclé par un retour à basse pression à l'aide d'un organe de détente.

Les applications des fluides frigorigènes sont variées : froid domestique, froid commercial, froid de transport, climatisation mobile, centralisée ou industrielle etc. Chaque application apporte son propre cahier des charges (température du froid à produire, température du milieu extérieur, taille de l'installation frigorifique, quantité d'énergie nécessaire...), auquel il convient de répondre par le fluide le mieux adapté. Le choix de ce dernier se fera selon des critères :

- de sécurité : fluides ininflammables et non toxiques ;

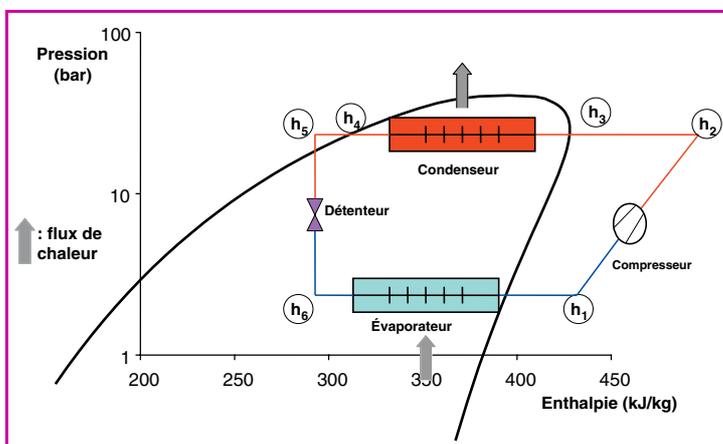


Figure 3 - Cycle froid à compression de vapeur.

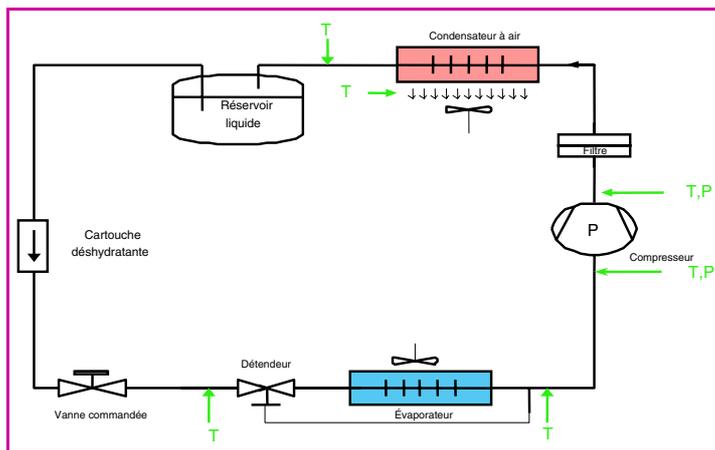


Figure 4 - Schéma d'une installation frigorifique à compression de vapeur.

- techniques : propriétés thermophysiques (température d'ébullition, température critique, chaleur latente...), performance (puissance et efficacité), stabilité vis-à-vis des lubrifiants, des joints élastomères etc. ;
- de facilité de maintenance et d'utilisation (favorisation des corps purs, des mélanges azéotropiques ou quasi-azéotropiques) ;
- environnementaux : aucun effet sur la couche d'ozone (ODP = 0), faible impact vis-à-vis de l'effet de serre ;
- économiques.

Un intense effort de recherche et de développement à la fin de la précédente décennie a permis la mise au point de fluides adaptés à base d'HFC, se substituant progressivement aux fluides des générations précédentes (CFC et HCFC) pour les installations nouvelles ou existantes. Des progrès scientifiques notables, au-delà de la mise au point de ces fluides frigorigènes, ont été faits dans le domaine de la thermophysique. La caractérisation des échanges thermiques avec des mélanges azéotropiques a nécessité la conception de modèles et d'équations thermodynamiques associées (tension de vapeur, densité en phase liquide, chaleur spécifique etc.).

Les enjeux pour demain sont le développement de fluides et de technologies qui, conformément aux accords de Kyoto, devront limiter l'impact sur l'effet de serre.

Les agents d'expansion

On distingue deux grandes familles de mousse de polymères destinée à l'isolation thermique : les mousses thermodurcissables et les mousses thermoplastiques.

Parmi les mousses thermodurcissables, citons les mousses polyisocyanurates rigides, polyuréthanes rigides, flexibles, semi-flexibles, les mousses phénoliques. Les mousses polyuréthanes sont obtenues en faisant réagir un polyol formulé, contenant un agent d'expansion liquide volatile et un isocyanate en présence de catalyseur (amine). L'exothermie de la réaction vaporise l'agent d'expansion, donnant au matériau final sa structure cellulaire, de densité allant de 20 à 300 kg/m³. L'agent d'expansion présent à l'état de gaz dans la mousse confère 50 % des propriétés d'isolation thermique du matériau ainsi obtenu. Après la génération des CFC, le produit de prédilection pour cette application fut le HCFC 141b, dont l'utilisation est interdite depuis janvier 2004 en Europe, en Australie et au

Japon. Différentes technologies de substitution s'implantent avec principalement des agents d'expansion à base d'hydrocarbures (pentane, cyclopentane...) et d'HFC liquides (365mfc, 245fa, 227ea...). Les HFC permettent d'obtenir des agents d'expansion ininflammables et de conduire à des polyols formulés ininflammables. Leur très faible conductivité thermique confère enfin des propriétés isolantes aux mousses finales qui rend leur utilisation particulièrement adaptée pour les applications que sont les panneaux d'isolation pour le bâtiment, le transport frigorifique, les réfrigérateurs...

Pour l'autre grande famille de mousses polymères, les mousses thermoplastiques (polystyrène), un agent d'expansion gazeux est introduit directement pendant le procédé d'extrusion. Le HFC 142b précédemment utilisé se voit substitué par l'utilisation de dioxyde de carbone, d'hydrocarbures et d'HFC (134a, 152a...). Les HFC apportent là également leur qualité de faible inflammabilité, leur facilité d'utilisation à des pressions adaptées et leur faible conductivité thermique assurant une meilleure isolation.

Solvants

Dans le domaine des solvants, la technologie de nettoyage en machine a été largement utilisée avec les CFC pour le traitement de surface de pièces de haute technologie. La technologie des solvants nécessite :

a) d'avoir le mouillage maximal de la surface à nettoyer, les pièces pouvant aller de métaux précieux jusqu'à des polymères fragiles. Parmi les caractéristiques thermodynamiques de mouillage, les solvants fluorés et notamment les HFC apportent un mouillage très élevé du fait de leur faible tension de surface (voir *tableau I*) et permettent un traitement de pièces complexes (pièce mécanique à nombreux alésages par exemple) et une productivité élevée grâce à un séchage rapide.

b) d'avoir un pouvoir solvant adapté à la salissure ou à la pollution à traiter sur une pièce sans altérer cette dernière. La famille des fluorés (CFC, puis les substitués HCFC et HFC) ont des caractéristiques tout à fait adaptées à ce paramètre. La détermination des paramètres de solubilité ou paramètres de Hansen (voir *encadré*) montre que cette famille de produits est peu agressive vis-à-vis des supports à traiter. La technologie des HFC a été mise au point avec l'apparition de formulations associant des molécules fluorées avec d'autres solvants, notamment oxygénés, afin de retrouver des niveaux de paramètres de solubilité du type polaire ou hydrogène voisins de ceux des corps purs que sont le CFC 113 et le HCFC 141b (*tableau I*).

c) d'être adaptés aux machines de traitement de surface par solvant et d'être ininflammables. Les différentes générations de solvants fluorés présentent des points d'ébullition compatibles avec cette application (température d'ébullition proche de 40 °C, donc distillables en machine), tout en présentant des caractéristiques de faible toxicité et

Les paramètres de solubilité

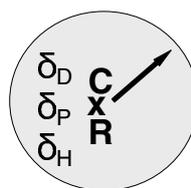
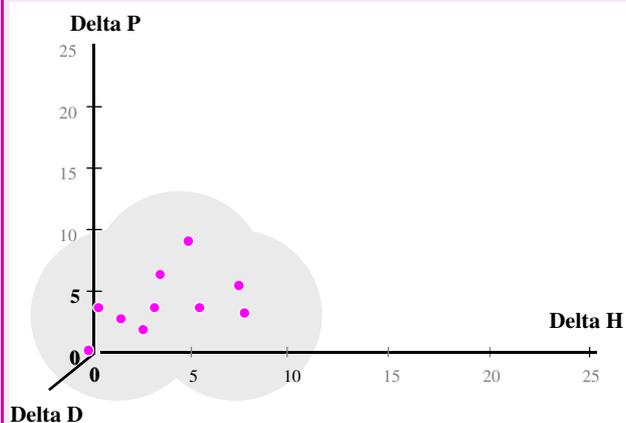
Le paramètre de solubilité, $\delta = [\Delta E/V]^{1/2}$, est une propriété intrinsèque d'une molécule, ΔE et V étant respectivement l'énergie de cohésion et le volume molaire des molécules.

Dans le cas d'une substance à dissoudre, telle qu'une salissure bien identifiée, il est possible, à l'aide des paramètres de solubilité, de prédire le degré d'interaction entre cette substance et un solvant : plus la valeur de δ de la substance à dissoudre ressemble à celle du solvant, plus la solubilité est grande.

Hansen a développé une théorie qui considère que le paramètre de solubilité est le résultant de la contribution des forces de dispersion, polaire et de lien hydrogène de chaque molécule. Ainsi, il peut s'écrire : $\delta_T = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$, avec δ_T : paramètre total de solubilité, δ_D : paramètre de solubilité dû aux forces de dispersion, δ_P : paramètre de solubilité dû aux forces polaires, δ_H : paramètre de solubilité dû aux liens hydrogène. Le degré d'interaction entre le solvant et le matériau à dissoudre peut être évalué à l'aide de cette théorie en se servant de l'équation suivante :

$$A = ((\delta_D^M - \delta_D^S)^2 + (\delta_P^M - \delta_P^S)^2 + (\delta_H^M - \delta_H^S)^2)^{1/2}$$

où les exposants M et S représentent respectivement le matériau polymère et le solvant.



Sphère de solubilité d'une résine définie par son rayon et son centre, à l'intérieur de laquelle se trouvent les bons solvants de la résine.

d'ininflammabilité. Sur ce dernier point, le HFC 365mfc (pentafluorobutane) a été formulé en association avec d'autres solvants afin d'être utilisé sans risque d'inflammabilité.

Que ce soit pour l'élimination de salissures de pièces destinées aux industries de pointe, d'eau ou des flux de soudure, les solvants fluorés restent la meilleure solution industrielle chaque fois qu'une extrême propreté de surface doit être obtenue. C'est le cas en électronique (nettoyage des circuits, défluxage), en nettoyage de précision (mécanique, horlogerie, optique), dans l'industrie aérospatiale ou dans le secteur médical.

Conclusion

Le protocole de Montréal, première réglementation liée à un problème d'environnement planétaire global (la dégradation de la couche d'ozone), a provoqué

Tableau I.

	acétone	CFC 113	HCFC 141b	HFC 365mfc
Tension superficielle γ (mN/m à 25 °C)	3,7	18,7	18,4	13,3
Paramètre de solubilité (cal/cm ³) ^{1/2}	δ_P	0,8	2,8	0
	δ_H	0	1,4	0

une recherche de substitution d'une famille de produits chimiques (CFC, HCFC). Cette approche technologique, dans laquelle Arkema a joué un rôle majeur, a été partagée avec les industries utilisatrices de ces produits. Les substituts ainsi mis au point (HFC ou mélanges à base d'HFC) sont dorénavant promus par Arkema avec une approche d'utilisation responsable vis-à-vis de l'effet de serre au travers de solutions de minimisation d'émission (confinement dans des équipements hermétiques pour les fluides frigorigènes, renforcement de l'efficacité de condensation des vapeurs d'une machine solvant par exemple).

Notes

- (1) AFEAS : Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study 2003 data (www.afeas.org).
- (2) Norme ASHRAE 34 (American Society of Heating Refrigerating Air Conditioning Engineers).



G. Guilpain

Gérard Guilpain¹

est directeur adjoint du Centre de Recherche Rhône-Alpes d'Arkema*. Ingénieur chimiste, il est titulaire d'un doctorat de chimie physique.

Fabrice Domingues Dos Santos²

est responsable du service

Oxygénés fluorés aminés de ce même centre*. Ingénieur physico chimiste, il est titulaire d'un doctorat de physico-chimie des polymères.



F. Domingues Dos Santos

* Arkema, Centre de Recherche Rhône-Alpes, rue Henri Moissan, BP 63, 69493 Pierre-Bénite Cedex.

¹ Tél. : 04 72 39 80 11. Fax : 04 72 39 84 27.

Courriel : gerard.guilpain@arkemagroup.com

² Tél. : 04 72 39 88 18. Fax : 04 72 39 80 28.

Courriel : fabrice.domingues-dos-santos@arkemagroup.com

Le Réseau français du fluor-CNRS

Principaux objectifs du Réseau français du fluor :

- promouvoir les activités liées au fluor et aux produits fluorés dans divers secteurs de la chimie, des nouvelles technologies (maîtrise de l'énergie, électronique et opto-électronique), des sciences du vivant et de l'environnement ;
- développer et fédérer les compétences nationales sur des objectifs ciblés ;
- sélectionner des thèmes valorisant les complémentarités entre les divers groupes et l'innovation aux interfaces des domaines d'activités ;
- favoriser les échanges entre l'industrie et les établissements publics sur le plan de la recherche et du développement, ainsi que des applications ;
- constituer une structure efficace qui permette de répondre aux demandes des industriels et aux divers appels d'offres ;
- assurer une mission d'expertise sur les thèmes choisis.
- maintenir un suivi avec les programmes régionaux, nationaux (GdR, Programme Matériaux, CNRT, Réseaux technologiques MRCT...) et internationaux (6^e PCRDT ; réseaux similaires existant à l'étranger : ACS aux États-Unis, RSC en Grande-Bretagne, JSPS au Japon, GdCh en Allemagne ; séminaires franco-japonais sur le fluor en chimie inorganique et en électrochimie...).

Des tables rondes à thèmes transdisciplinaires sont organisées tous les ans : « Fluor et sciences du vivant » (déc. 2002), « Fluor et énergie » (oct. 2003), « Fluor et traitements de surface » (nov. 2004), « Fluor et santé » en 2006.

Le réseau regroupe **cinq filières thématiques** :

- Filière I : **Méthodologie en synthèse organique intégrant la biocatalyse.**

Coordinateurs : L. Saint-Jalmes (Rhodia), B. Langlois (Lyon), C. Portella (Reims).

- Filière II : **Méthodologie en chimie minérale, science des matériaux.**

Coordinateurs : P. Maestro (Rhodia), B. Morel (Comurhex), A. Tressaud (Bordeaux).

- Filière III : **Polymères et tensioactifs : physico-chimie et modélisation, traitements de surface.**

Coordinateurs : B. Améduri (Montpellier).

- Filière IV : **Fluor et sciences pour le vivant.**

Coordinateurs : D. Bonnet-Delpon (Châtenay-Malabry), C. Baquey (Inserm, Bordeaux).

- Filière V : **Fluor, énergie et nouvelles technologies.**

Coordinateurs : J.L. Adam (Rennes), P. Maestro (Rhodia), B. Améduri (Montpellier).

Le comité de pilotage du réseau, coordonné par Alain Tressaud, est formé de l'ensemble des coordinateurs des cinq filières et des représentants de chaque organisme comme l'exigent les statuts. La liste des laboratoires impliqués dans le réseau est disponible sur le site Internet.

Le réseau s'est entouré de **partenaires industriels** : Comurhex (Pierrelate), Rhodia (Boulogne-Billancourt), Arkema (CRRR, Pierre Bénite), L'Air Liquide (Paris), Inserm, CEA, et de nombreux laboratoires participant au Réseau français du fluor CNRS.

Pour en savoir plus : <http://www.reseau-fluor.fr>