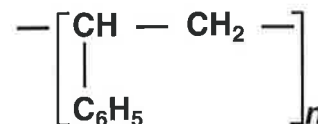


Polystyrène



Historique

Le polystyrène est l'une des premières résines de synthèse, découverte en 1839, mais seulement produite en grande quantité et commercialisée en 1930 aux États-Unis et en Allemagne.

Dès 1940 ont été mis au point des procédés de polymérisation en masse ou en masse modifiée par l'addition d'un peu de solvant, plus économiques du fait qu'il n'y a plus à manipuler de grandes quantités d'eau en suspension et que les opérations peuvent être menées en continu ou en discontinu, en général dans des réacteurs autoclaves agités en série, qui peuvent être suivis de réacteurs en forme de tour.

On assiste alors dans les années 60 à l'augmentation des capacités de production par suite des progrès technologiques permettant l'évacuation de l'enthalpie de polymérisation, et au remplacement progressif des résines de polystyrène produites par le procédé suspension par celles obtenues par les procédés masse.

Principe du procédé

La polymérisation en continu du styrène se fait avec ou sans catalyseur, sous l'action contrôlée de la température (de 80 à 170 °C), en présence ou non d'un diluant (éthylbenzène : 0 à 15 % en masse) qui abaisse la viscosité du milieu réactionnel et facilite le contrôle des températures.

Ce procédé, ancien dans son principe, connaît de nombreuses variantes, surtout sur le plan des équipements, notamment les réacteurs, leur agitation et leur système de contrôle de température.

Lorsque la polymérisation a lieu en présence de styrène, de plastifiant et de lubrifiant seuls, le produit obtenu est un polystyrène cristal (transparent).

Si la polymérisation a lieu à partir de styrène et de polybutadiène (2 à 10 % en masse), on obtient un polystyrène choc.

Cette fiche pédagogique a été rédigée par la rédaction de *L'Actualité Chimique*. Elle reprend de larges extraits de l'article de B. Barran (Elf Atochem) qui est une mise à jour du texte de J.-P. Poisson (Atochem), publié par *Les Techniques de l'Ingénieur*

(1993, J6550), 21, rue Cassette, 75006 Paris.
Tél. : (1) 42.22.35.50.
Fax : (1) 45.49.35.22.

L'Actualité Chimique remercie *Les Techniques de l'Ingénieur* pour leur aimable autorisation.

Polystyrène cristal

Production

A partir du bac A de stockage de styrène (*figure 1*), on alimente le bac B qui reçoit les produits de recyclage du condenseur E4. De là, on alimente le réacteur R où s'effectue la polymérisation jusqu'à un taux molaire de conversion de 70 % environ, sous vide léger. Pour la production des grades fluides, un plastifiant (huile minérale) peut être ajouté lors de la polymérisation. La régulation thermique s'effectue par l'intermédiaire du système de condenseur à reflux E3. La température varie entre 130 et 180 °C.

Le produit sortant du réacteur R passe à travers le préchauffeur E2 puis dans un dévolatilisateur. Dans les unités modernes, il y a souvent deux étapes de dévolatilisation (D1 et D2) afin de fabriquer un produit à faible taux de monomère résiduel.

Le polymère est soutiré par une pompe qui alimente une filière F suivie d'un granulateur G. Le styrène non polymérisé et le diluant sont condensés et recyclés en B.

La mise en série de deux ou trois réacteurs analogues à R permet d'accroître la capacité de la ligne.

Caractéristiques

Le polystyrène cristal est caractérisé par un ensemble de valeurs telles que :

- sa masse moléculaire en nombre M_n , liée à la longueur des chaînes, définie comme le rapport $\sum n_i M_i / \sum n_i$ avec M_i masse moléculaire du polymère d'espèce i , n_i nombre de motifs unitaires correspondant, variant de 80 000 à 160 000 ;
- sa masse moléculaire en poids $M_p = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i$ variant de 200 000 à 400 000 ;
- sa polydispersité $P = M_p / M_n = 2,5$ environ en moyenne ;
- sa température de ramollissement Vicat ;
- son indice de fluidité ou «melt index» à 200 °C sous 5 kg.

Polystyrène choc

Production

On prépare d'abord dans la cuve C une dissolution de polybutadiène dans le styrène, laquelle est stockée en A (*figure 2*). La dissolution injectée en B rejoint le recyclage du styrène n'ayant pas réagi et de l'éthylbenzène. B alimente, à travers un préchauffeur E1, le prépolymériseur R1 où a lieu l'inversion de phase : la solution est alors composée d'une phase continue

de polystyrène dissous dans le styrène et d'une phase dispersée de polybutadiène également dissous dans le styrène. Le taux molaire de conversion atteint en sortie de R1 est de 30 % environ.

Ensuite, une série de réacteurs agités à effet piston (deux (R2 et R3) ou trois réacteurs suivant la capacité recherchée) augmente le taux de conversion (habituellement, ce dernier est supérieur à 70 %).

Le fluide sortant du dernier réacteur traverse le dévolatilisateur D1 sous vide poussé où le polymère est séparé du styrène n'ayant pas réagi et de l'éthylbenzène, eux-mêmes recyclés en B. Une seconde étape de dévolatilisation permet encore de diminuer le taux de monomère résiduel. Le polymère est alors soutiré de D2 par une pompe qui alimente une filière F suivie d'un granulater G. Les granulés sont ensuite transportés par air pulsé jusqu'au silo de stockage.

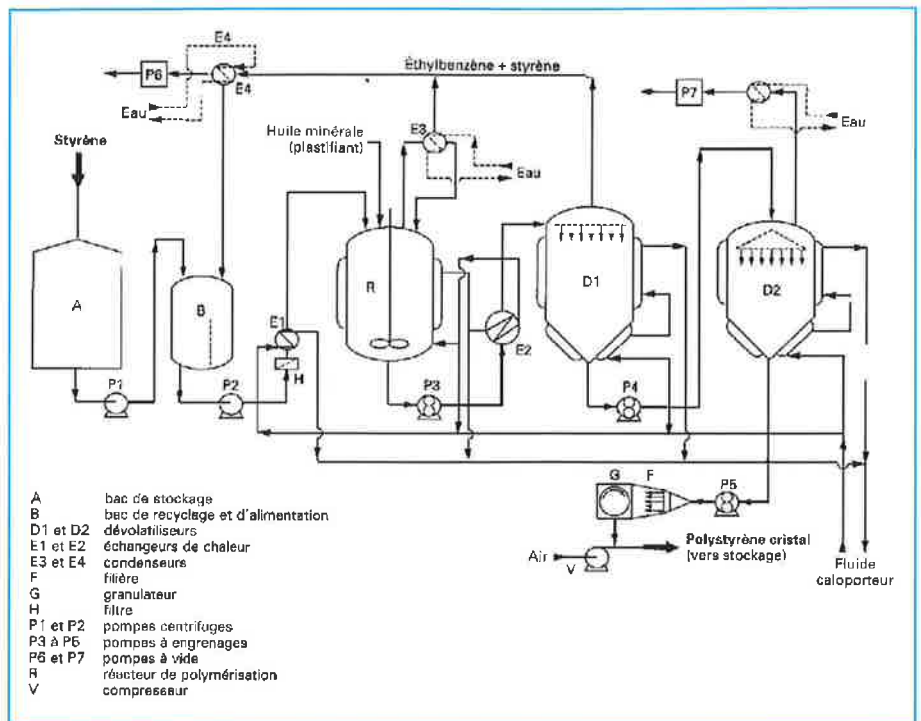


Figure 1 - Polymérisation du polystyrène cristallin.

Caractéristiques

Le polymère choc est essentiellement caractérisé par ses propriétés physiques et mécaniques, telles que :

- sa température de ramolissement Vicat ;
- son indice de fluidité ou melt index à 200 °C sous 5 kg ;
- sa résistance au choc.

Équipement

Compte tenu des différences importantes de viscosité des divers grades de polystyrène produits sur une ligne, la capacité nominale est difficile à fixer (sauf en se fondant sur un seul grade déterminé). Néanmoins, comme ordre de grandeur, une installation de 15.000 t/an de polystyrène cristallin demande un réacteur R1 d'une trentaine de mètres cubes environ ; une unité choc de 20.000 t/an peut se faire avec un réacteur R1 de 20 m³ et deux réacteurs R2 et R3 de 6 m³.

Les problèmes de corrosion sont peu importants et ne nécessitent pas de recourir à des alliages spéciaux.

Données économiques

L'investissement pour la fabrication de polystyrène est certainement l'un des plus faibles du domaine des matières plastiques.

Le montant de l'investissement était estimé pour 1993 à :

- 200 MF pour une production de 50 kt/an de polystyrène choc,
- 185 MF pour une production de 50 kt/an de polystyrène cristallin.

La faiblesse de l'investissement et celle du coût d'exploitation ont permis au procédé de polymérisation en masse continu de détrôner le procédé en suspension.

L'essentiel de la production mondiale est obtenu par ce type de procédé. Les capacités installées en 1992 étaient :

- en France
 - . Atochem 310 kt
 - . BP Chemicals 110 kt
- en Europe 3200 kt
- aux États-Unis 2600 kt
- au Japon 1300 kt

L'essentiel de la capacité installée utilise un procédé continu, mais il reste encore quelques unités exploitant le procédé en suspension.

Les prix franco hors taxes par lots de 20 t, en 1992, étaient voisins (en F/t) :

- polystyrène cristallin 6600
- polystyrène choc 6900

Polystyrène

Propriétés physico-chimiques

État physique : solide à 20 °C
pâteux à 160 °C.

Température de fusion : 150 à 170 °C.

Température de ramolissement Vicat (normes N F T 51-021 et Iso 306) : de 70 à 105 °C selon les qualités.

Température de début de dégradation thermique : 350 °C.

Solubilité : dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques.

Densité réelle : 1,03 à 1,05.

Densité apparente (des granulés en vrac) : 0,55 à 0,65.

Température d'auto-inflammation (norme ASTM D 1929) : comprise entre 488 et 496 °C.

Pouvoir calorifique supérieur (normes Afnor M 03-005 et Iso 1716) : 39,8 MJ/kg.

Indice d'oxygène (normes NF T 51-071 et ASTM D 2863) : compris entre 17 et 18.

Dans la pratique, chaque producteur présente une grande variété de grades différents répondant chacun à un domaine particulier d'application.

Le tableau I donne quelques valeurs indicatives des propriétés des principaux types de polystyrène commercialisés.

Présentation

Le polystyrène commercial se présente sous la forme de granulés cylindriques de 2,5 à 3,0 mm de diamètre et de 2,5 à 3,0 mm de longueur. Il peut être soit vendu en vrac en citernes de 20 t net, soit logé en sacs papier ou polyéthylène de 25 kg net. Les sacs sont mis en palettes de 1 250 kg recouvertes d'une housse de polyéthylène rétractée.

Hygiène et sécurité

Dans l'état actuel de nos connaissances, le polystyrène est un polymère inerte et non toxique, qui ne nécessite pas de précautions particulières de manipulation.

Les polystyrènes de qualité conforme à la réglementation en vigueur sont autorisés au contact des denrées alimentaires.

Le polystyrène est généralement inflammable et combustible.

En cas d'incendie, les moyens d'extinction recommandés sont l'eau pulvérisée ou le jet d'eau. Les principaux gaz dégagés par la combustion sont CO₂, H₂O et des traces de CO.

Pour des applications particulières nécessitant un produit résistant au feu, des qualités autoextinguibles sont commercialisées (classement VO à l'essai d'inflammabilité UL 94).

Pollution

Le polystyrène est détruit avec les ordures ménagères sans dégagement de fumée toxique.

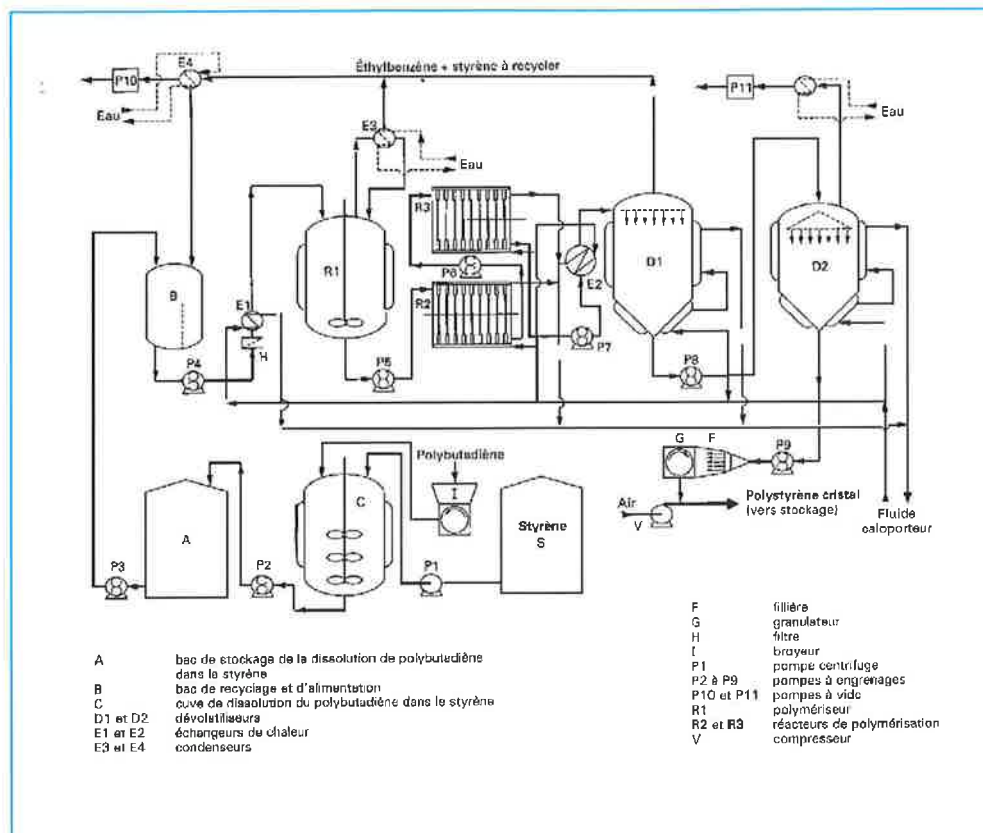
Tableau I - Propriétés des principaux types de polystyrène commercialisés.

Propriétés	Polystyrène				
	cristal chaleur	cristal fluide	choc chaleur	choc fluide	super choc
IF ¹ (g/10 min)	2,4	12	4,5	12	4,5
Q ² (°C)	104	88	102	91	96
Choc ³ (kJ/m ²)		10	9	12

1 Indice de fluidité à 200 °C sous 5 kg (méthode Iso 1133).

2 Température Vicat sous 1 kg (méthode Iso 306).

3 Résistance au choc Izod sur éprouvettes entaillées (méthode Iso 180).



Principales utilisations

Le polystyrène se transforme facilement par injection ou par extrusion et thermoformage. Il se colore facilement dans la masse et permet des moulages de précision.

Son principal débouché concerne le marché du conditionnement et celui des biens d'équipement.

Le polystyrène cristallin standard est destiné aux applications dans lesquelles on recherche un produit rigide transparent : gobelets, luminaires, boîtes de rangement, boîtes pour cassettes audio ou vidéo, etc.

Le polystyrène choc s'adresse aux applications dans lesquelles on recherche une résistance au choc élevée : pièces de réfrigérateurs, appareils radio, téléviseurs, sanitaires, bouchages, chaussures, jouets, mobilier, emballages laitiers, etc.