

## CAOUTCHOUCS 1995

**Matières premières** : isobutylène, isoprène, styrène, butadiène, acrylonitrile...

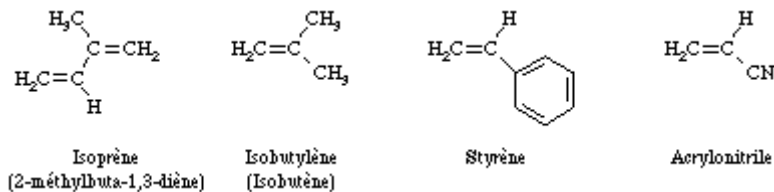
Les diverses familles d'élastomères :

**Elastomères non styréniques** : le **caoutchouc butyl**, qui est un copolymère d'isobutylène et d'isoprène.

**Elastomères styréniques** : le SBR (Styrene Butadiene Rubber), les SBC (blocs copolymères styréniques) famille à laquelle appartiennent le SBS (Styrène-Butadiène-Styrène), le SIS (Styrène-Isoprène-Styrène), les SEBS (blocs éthylènes-butylène) et les SEP (blocs éthylène-propylène).

**Résines styréniques** : l'ABS (Acrylonitrile-Butadiène-Styrène) et le SAN (Styrène-Acrilonitrile).

Quelques formules:



### FABRICATION INDUSTRIELLE :

**Caoutchouc butyl** : procédé exploité en France à N.D de Gravenchon (76) par Socabu sous licence Exxon. L'isoprène est importé de Bâton-Rouge (Louisiane, Etats-Unis) et l'isobutylène provient, par une conduite de 35 km, de la coupe C4 d'un vapocraqueur d'Exxon Chemical France et de la compagnie Française de Raffinage. Le caoutchouc butyl peut aussi être obtenu par décomposition du MTBE (méthyl tert-butyl éther). Le solvant de copolymérisation est le CH3Cl et la réaction est catalysée par une solution de AlCl3 dans ce même solvant. La réaction est très exothermique et se fait à -100°C. Après refroidissement, par détente de propylène et d'éthylène, le solvant et les réactifs non consommés sont extraits par vaporisation et recyclés. Aux fines particules de caoutchouc qui ont précipité on rajoute de l'eau et des additifs nécessaires à la stabilisation de la suspension qui est ensuite purifiée, séchée et comprimée sous forme de balles de caoutchoucs.

**SBR** : la copolymérisation du butadiène et du styrène peut s'effectuer soit en solution, soit en émulsion. Même si les procédés en solution présentent quelques avantages (meilleur contrôle des conditions opératoires, consommation d'énergie plus faible et plus grande pureté du caoutchouc), c'est le procédé en émulsion qui est le plus répandu. L'émulsifiant, un savon d'acide gras ou d'acide résinique, stabilise et

homogénéise le milieu réactionnel. La copolymérisation à froid (5°C) est radicalaire et dure une dizaine d'heures. La teneur en styrène est de l'ordre de 24%.

**SBC** : les SBC sont des copolymères dans lesquels les "blocs" sphéroïdes de polystyrènes d'environ 30 nm de diamètre sont reliés entre eux par des tronçons élastomères constitués par les polydiènes choisis pour la copolymérisation, ce qui constitue deux phases distinctes dans le matériau. Modifiable à chaud, cette constitution lui procure ses propriétés élastiques. Pour la copolymérisation, on peut utiliser deux techniques : soit une polymérisation anionique de "diblocs" styrène-diène suivie d'un couplage par un agent bromé en "triblocs" styrène-diène-styrène, soit une polymérisation par un initiateur anionique difonctionnel qui mène directement aux triblocs désirés.

**ABS** : leur production industrielle et leur première commercialisation par la société Uniroyal, remontent à 1948. Les ABS sont des matériaux amorphes qui comportent deux phases; une phase continue constitue la matrice (copolymère de styrène/acrilonitrile SAN) et une phase discontinue constituée de nodules de polybutadiènes greffés de copolymères SAN. Cette structure biphasique et la taille des zones de caoutchouc (0,1 à 1 µm) contribue aux propriétés des ABS : résistance aux chocs, aspect de surface (brillance...) et résistance à la chaleur. Il existe trois procédés de fabrication de l'ABS : la polymérisation en masse (Dow Chemical), la polymérisation masse-suspension (Monsanto) et le procédé le plus utilisé, la polymérisation par émulsion aqueuse. Celle-ci débute par la synthèse entre 40°C et 90°C d'un "latex d'élastomère" (polybutadiène ou copolymère butadiène-styrène ou copolymère butadiène-acrilonitrile). Celui-ci est ensuite greffé entre 50°C et 80°C en présence de styrène (ou d'alpha-méthylstyrène dans le cas de l'ABS dit "chaleur"), d'acrylonitrile et d'eau. Les tensio-actifs utilisés sont des sels sodiques ou potassiques d'acides gras, des sulfonates ou des sulfates d'alcool polyoxyéthylénés, ou des tensioactifs non ioniques tels que des copolymères de l'oxyde de propylène et l'oxyde d'éthylène. Les catalyseurs utilisés sont des persulfates de sodium ou de potassium, des association de type redox (par exemple un mélange d'hydroperoxyde organique et de glucose en présence de sels métalliques Fe<sup>2+</sup> ou Cu<sup>2+</sup>). Parallèlement on synthétise un latex de résine SAN en présence de styrène, d'acrylonitrile, d'eau, de tensio-actif entre 50°C et 80°C. Le greffage du latex d'élastomère a pour but de le rendre "compatible" avec ce latex de résine. Lors de ces synthèses, les monomères qui n'ont pas réagi sont recyclés. Les deux latex sont ensuite mélangés dans des proportions définies par les propriétés recherchées. Le latex d'ABS ainsi formé est alors mis à flocculer à l'aide de CaCl<sub>2</sub>, d'Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, de MgSO<sub>4</sub>, d'acide acétique, sulfurique ou chlorhydrique vers 100°C, puis est séché. Il est alors prêt à recevoir les charges adéquates à son utilisation. L'introduction de méthacrylate de méthyle

conduit à des ABS transparents.

On peut ensuite réaliser des alliages d'ABS et d'autres polymères (PVC, polycarbonate, polyamide, ...) pour atteindre certaines propriétés (résistance aux chocs, tenue à la chaleur, résistance à l'abrasion, fluidification pour la réalisation de films...).

**Histoire du caoutchouc en Europe** : c'est en 1745 que Charles Marie de la Condamine rapporta d'un périple en Amazonie une masse brunâtre, collante, obtenue en incisant l'écorce d'un arbre que les indiens Tupi appelaient "cao-o-tchu" - le bois qui pleure - et que d'autres indiens appelaient "Hheve". Le caoutchouc naturel (le cis-polyisoprène) offre à l'homme des propriétés qu'il apprend à maîtriser et à améliorer :

- Nair et les propriétés de gommage (en anglais, caoutchouc = "rubber" de to rub, frotter).

- Macintosh et l'imperméabilisation.

- Goodyear et la vulcanisation.

- Dunlop et l'invention du pneu gonflable.

Devant la montée des prix du caoutchouc naturel, en 1906 Fritz Hofmann remporte le concours Bayer en synthétisant du polyisoprène, à partir du p-crésol extrait du goudron de houille; en 1910 il améliore la synthèse en utilisant à la place de celui-ci le 2-3 diméthylbutadiène, bon marché et abondant ; en 1911 une production pilote commence à Elberfeld en Allemagne ; on fabrique les premiers pneus en caoutchouc méthyle en 1912. En 1910, deux anglais, Strange et Matthews, déposent un brevet pour la polymérisation du butadiène en présence de sodium métal, mais ce caoutchouc est de piètre qualité. En 1916, est découvert à Elberfeld le procédé "4 étapes" (acétylène, aldol, alcool benzylique, butadiène) pour la fabrication du butadiène. Les recherches sur les adjuvants anti-vieillessement avancent de même durant ces années (pipéridine, amines aromatiques...). Le 31 décembre 1924, Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. est dissoute et le 1er janvier 1925 est créée l'IG Farben (BASF, Bayer, Hoechst, AGFA, Weiler Ter Meer, C.F., Griesheim Elektron). En 1926 les études sur le caoutchouc reprennent après la cessation due à la chute des prix de 1919, et en 1927 à Ludwigshaven et Leverkusen la méthode de polymérisation de Strange et Matthews est améliorée (emploi d'émulsifiants et de savons). En 1928, la production de caoutchouc synthétique en émulsion aqueuse et l'utilisation du butadiène comme monomère font l'objet de brevets, de même qu'en 1929 la copolymérisation par Bock et Tschunkur du butadiène et du styrène qui livre ainsi le premier caoutchouc synthétique comparable au naturel. La marque BUNA® est déposée (BUtadiène NAtrium). En 1930, le styrène est remplacé par l'acrylonitrile (premier caoutchouc nitrile ®BUNA N). En 1937, la copolymérisation isobutène-isoprène est mise au point : le caoutchouc butyle voit le jour. Jusqu'au début des années 40, des progrès sont effectués dans la mise au point des antioxygènes, des

catalyseurs... L'Allemagne nazie développe sa production de SBR et édifie en 1944 le terrible complexe de Buna-Monowitz qui dépend du camp de concentration d'Auschwitz - ce complexe ne produira d'ailleurs jamais une once de caoutchouc. Dans les années 50, après le démantèlement de l'IG Farben en 12 firmes, la reprise de la production se fait lentement et en 1960 on met en évidence des propriétés du caoutchouc de polybutadiène à haute teneur en cis 1,4. Depuis les recherches n'ont pas cessé de découvrir de nouveaux types de caoutchouc, d'adjuvants, d'agents gonflants, d'agents d'adhérence...

## PRODUCTIONS :

### CAOUTCHOUC NATUREL :

Production par zones géographiques, en 1994 en milliers de tonnes. Monde : 5 426, Union Européenne : 900.

Asie et Océanie	2 070	Amérique Latine	254
Amérique du nord	1 106	Afrique	188
Union Européenne	900	Europe centrale	65
Chine	803	Commonwealth	40

### CAOUTCHOUCS SYNTHÉTIQUES :

Capacités annuelles en 1994, et ( ) productions annuelles en 95 en milliers de tonnes. Monde : 9 023, Union Européenne : 2 164.

Amérique du nord	2 935 (2 527)	Chine	485 (493)
Union Européenne	2 164 (1 580)	Taïwan	(250)
Japon	(1 498)	Europe centrale	250
Amérique Latine	561	Afrique	128

#### - Caoutchouc butyl :

Principaux producteurs, capacités annuelles en 1991, en milliers de tonnes :

Exxon (France, Grande-Bretagne, États-Unis, Japon) : 410

Bayer/Polysar (Belgique, Canada) : 215

#### - SBR :

Capacité annuelle mondiale en 1991, en milliers de tonnes : 6 900

Principaux producteurs, capacités annuelles en 1992, en milliers de tonnes :

Capacités > 300	250 > Capacités > 200	Capacités = 100
-----------------	-----------------------	-----------------

Michelin (France)	Petroflex (Brésil)	Bayer (Allemagne)
Enichem (Italie, Grande-Bretagne)	Nippon Zeon (Japon)	Kuhmo
Goodyear (Etats-Unis)	Japan Synthétic Rubber (Japon)	DSM

**- Latex styrène-butadiène carboxylés :**

Capacité annuelle mondiale en 1992, en milliers de tonnes : 1 500

Principaux producteurs :

Dow, BASF, Rhône-Poulenc (plus de la moitié de la capacité mondiale).

**- SBC :**

Capacité mondiale annuelle en 1992, en milliers de tonnes : 300 dont

Amérique du nord : 135, Europe : 115, Extrême-Orient : 30

Principaux producteurs :

Shell (leader mondial), Firestone (EU), Pétrofina, Repsol, Enichem (Europe), Dexco (conglomérat Dow-Exxon)

**- ABS, SAN :**

Capacités de production en 1996, en milliers de tonnes.

Monde : 5 860, Union Européenne : 902.

Taïwan	1 582	Corée du Sud	530
Amérique du Nord	1 066	Pays-Bas	225
Japon	912	Allemagne	220

Principaux producteurs d'ABS en 1995, capacités annuelles mondiale de production en milliers de tonnes :

Société	Pays d'origine	Capacité
Chi Mei	Taïwan	750
GE Plastics	États-Unis	550
Monsanto	États-Unis	360
Dow Chemical	États-Unis	202
Bayer	Allemagne	140
JSR	Corée du Sud	100
BASF	Allemagne	80
Mitsubishi	Japon	60

En Europe à la fin 1995, Bayer a conforté sa place de premier producteur avec 260 000 t/an de capacité réparties sur les sites d'Anvers (Belgique, 100 000 t/an), Dormagen (Allemagne) et Tarragone (Espagne, 160 000 t/an).

En octobre 1997 l'unité de production la plus grande du monde (BASF / Tongyang Nylon) qui basée en Corée pourra produire 190 000 t/an ; cette capacité sera atteinte aussi avec l'unité BASF de Ludwigshafen en Allemagne.

BASF prévoit aussi l'ouverture d'une unité de 130 000 t/an en 1998 aux Etats-Unis.

### **SITUATION FRANCAISE :**

Production en 1995 et ( ) consommation en 1994, en milliers de tonnes :

Caoutchoucs synthétiques (1996) : 587 (55), ABS et SAN : 75 (70)

Le SBR est produit par Michelin.

L'ABS est produit par GE Plastics ABS à Villers St Sépulcre (50 kt/an)

30% de la production française de caoutchoucs (150 000 t/an) sont produits par l'usine Bayer de La Wantzenau (67) qui emploie 500 personnes. Ces caoutchoucs sont destinés à l'industrie du pneumatique et aux transformateurs.

### **UTILISATIONS :**

Sur les 12 800 kt de caoutchouc consommées en 94 dans le monde, 35% étaient du SBR et 35% du caoutchouc naturel.

**ABS** : 35% de la production est consommée par l'industrie automobile (concurrencé par le PP), 17% par l'électroménager, 8% par les télécommunications et 6% par l'électronique grand public.

Il y a en moyenne 9 à 10 kg d'ABS par automobile produite actuellement en Europe. On le trouve dans les tableaux de bord (aspect mat, résistance à la chaleur), dans les grilles de radiateur (résistance à la chaleur et aux chocs), éléments du système de chauffage, poignées de portes, les grilles de calandre éventuellement chromées, les rétroviseurs, les boîtiers de phares arrières...

On trouve de l'ABS dans les réfrigérateurs (pièces frontales), les machines à coudre, aspirateurs, robots de cuisine... On le trouve aussi dans des appareils tels que les tondeuses, les perceuses, ponceuses, meuleuses (rigidité, tenue à la chaleur, couleur). Les boîtiers d'ordinateur, les claviers, les souris, les machines à calculer sont en ABS, en particulier pour les propriétés de résistance à la rayure et pour l'aspect. Les disquettes d'ordinateur sont aussi en ABS, ce matériaux étant concurrencé par le polystyrène dans le bas de gamme.

Ses propriétés d'incassabilité et d'inaltérabilité en font un matériau de choix pour l'industrie du jouet de qualité. On le retrouve aussi dans l'industrie des accessoires de sport (skis, bateaux, casques de sport, feuilles extrudées pour planches à voiles...) Il tend enfin à remplacer le PVC pour la fabrication des cartes à puces (moulage de la

cavité facilité) et s'impose dans les domaines où l'aspect et l'esthétique sont importants (emballages des cosmétiques...).

**Caoutchouc butyl** : 80% de la production va à la confection de chambres à air et de vessies de vulcanisation des pneumatiques. Le reste va à l'étanchéité, l'amortissement (automobile), la santé (bouchons pharmaceutiques) et l'alimentaire (Chewing-gum). Chloré ou bromé, il est utilisé pour l'étanchéité des pneus "sans chambres".  
Consommation 1990 : 470 kt.

**SBR** : 70% du SBR va aux pneumatiques et le reste aux semelles, talons, matelas, articles de sport, tuyaux, tapis, courroies, joints, colles...

**Latex styrène-butadiène carboxylés** : 70% vont au couchage du papier et 30% aux liants pour envers de tapis.

**SBC** : Ils sont souvent utilisés pour modifier les propriétés d'autres polymères et pourraient participer au recyclage des matières plastiques.

## Consommations

### ABS

Répartition de la consommation d'ABS en Europe en 1992 par type d'application en milliers de tonnes :

Automobile	130	Jouets	23	Réfrigération	9
Electroménager blanc	48	Téléphones	18	Tuyaux	8
Feuilles thermoformables	27	Jardinage/outils électriques	10	Sport et détente	7
Appareillage électrique	26	Machines de bureau	10	Disquettes	4
Aspirateurs	24	Emballages	9	Appareillage médical	2