

## POLYTETHYLENE 1995

**Matière première :** éthylène.

### **FABRICATION INDUSTRIELLE :**

Polyéthylène est un nom générique employé pour décrire les polyoléfinés issues de la polymérisation de l'éthylène (voir ce chapitre). Il existe de nombreux types de polyéthylènes et principalement deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique :

- polyéthylènes basse densité ou PEBD (en anglais LDPE) :  $0,92 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$ .
- polyéthylènes haute densité ou PEHD (en anglais HDPE) :  $0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$ .

### **Historique :**

Le PE-BD a été découvert en 1933 dans les laboratoires de I.C.I. par E. Fawcett et R. Gibson. Le procédé employé utilisait des hautes pressions et le dioxygène comme catalyseur.

La découverte du PE-HD sous la forme d'un polyéthylène linéaire, appelé PE-L, date des années 50 et est due à quatre équipes appartenant à trois laboratoires différents. En 1945, Bailey et Reid de la Phillips Petroleum Company utilisent un catalyseur à base d'oxyde de nickel et d'oxyde de chrome pour synthétiser du PE-L. En 1950, Zletz de la Standard Oil of Indiana met au point un catalyseur à base d'oxyde de molybdène. En 1951, Hogan et Banks de la Phillips Petroleum Company améliorent le procédé existant par l'utilisation d'oxyde de chrome et d'oxyde d'aluminium. Enfin en 1953, Karl Ziegler (prix Nobel en 1963 avec Giulio Natta) à l'Institut Max Planck met au point un procédé basse pression utilisant un catalyseur appartenant à la famille de catalyseurs dits de Ziegler-Natta.

### **Procédés actuels, catalyseurs et structure des macromolécules :**

Le PE-BD (ou PE-BDR pour polyéthylène à basse densité radicalaire) est obtenu par polymérisation radicalaire, à haute pression, de l'éthylène. Deux procédés sont utilisés :

- En autoclave (son volume peut dépasser 1000 L), à 100 et 350 MPa et entre 150 et 300°C. Le taux de conversion est de 15 à 20 %.
- Tubulaire : dans un tube de 30 à 60 mm de diamètre et jusqu'à 1,5 m de long, sous 200 à 350 MPa. Le taux de conversion est d'environ 25 %.

La réaction est exothermique (- 3 370 J/g de polymères). Les amorceurs de polymérisation sont des peroxydes et peresters organiques ou le dioxygène. Le milieu réactionnel est constitué d'une solution de polymère et de monomère qui comprend aussi les agents de transfert (hydrocarbures saturés), les amorceurs et leurs solvants et éventuellement les comonomères. Les macromolécules obtenues ne sont pas parfaitement linéaires et elles comprennent des branchements courts et des branchements longs ainsi que des insaturations. Leur masse moléculaire va de 10 000 à 30 000 g/mol (de 300 à 1000 unités monomériques). En 1992 dans le monde, le PE-BD a été produit pour 51 % avec le procédé autoclave et pour 49 % avec le procédé tubulaire. Les capacités des unités de production atteignent 180 000 t/an.

Le PE-HD (ou PE-L) est obtenu par polymérisation cationique catalysée de l'éthylène. On utilise principalement les catalyseurs Ziegler-Natta et les catalyseurs au chrome (Phillips). Les catalyseurs "Ziegler-Natta" sont constitués d'un composé halogéné d'un métal de transition des groupes 4 ou 5 (titane, vanadium...) et d'un composé alkylé d'un métal des groupes 2, 12, 13 (béryllium, magnésium, zinc, aluminium...). Par exemple  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Leur productivité est supérieure à 30 kg de polymère par g de catalyseur. Ils sont généralement déposés sur des supports solides

cristallins (alumine, silice...). Les catalyseurs "Phillips" sont des dépôts supportés d'oxyde de chrome, réduits et activés à haute température (400 à 800°C). En 1992, la production a été réalisée à 53 % en suspension, 37 % en phase gaz et 10 % en solution.

Souvent les catalyseurs du type Ziegler-Natta doivent être séparés après réaction.

Le procédé Unipol (Union Carbide) mis en application pour la première fois au Texas à Seadrift en 1968, résout ce problème et peut être utilisé pour plusieurs types de PE. Le principe en est relativement simple; la réaction a lieu dans un réacteur de plusieurs mètres de diamètre et plusieurs dizaines de mètres de haut. Ce procédé n'utilise pas de solvant (pollution réduite) et la réaction se fait sur un "lit fluidisé" qui est produit par un courant gazeux qui maintient les diverses particules (catalyseur, polyéthylène en formation autour de ces grains de catalyseurs...) en suspension. Ceci peut représenter jusqu'à une masse de 25 tonnes de matière. Le polymère est extrait de la colonne en continu sous forme de poudre et transformé en granulés par extrusion. Le procédé est souple et peut s'appliquer à d'autres catalyseurs ce qui permet d'accéder à différents types de PE. De nombreux groupes ont, à la suite d'Union Carbide, développé des procédés semblables à lit fluidisé en phase gazeuse (BP, Atochem, BASF...).

#### **Autres types de polyéthylènes :**

- Polyéthylène de Bas Poids Moléculaire ou PE-BPM (en anglais LMWPE) : la polymérisation est effectuée en présence d'agents de transfert de chaîne qui limitent la taille des molécules du polymère à une centaine d'unités monomériques.
- Polyéthylène à Ultra Haut Poids Moléculaire ou PE-UHPM (en anglais UHMWPE) : les molécules du polymère sont constituées d'environ 200 000 unités monomériques ce qui confère au matériau une grande résistance aux impacts.
- Fibres de polyéthylène : elles sont obtenues par procédé sol-gel à faible concentration.
- Polyéthylène Linéaire à Basse Densité ou PE-BDL (en anglais LLDPE) : découvert au début des années 70, le PE-BDL est un copolymère éthylène/but-1-ène de faible masse volumique qui présente une très bonne résistance aux impacts.

L'introduction depuis 1991 des catalyseurs métallocènes, couplés à la technique de synthèse en phase gazeuse, permet d'accéder à une nouvelle génération de polyéthylènes techniques.

#### **PRODUCTIONS :**

- Par type de polyéthylène, en 1994 :

Type	PE-BD	PE-BDL	PE-HD
Monde production	< 40%	20%	> 40%

- Par type de polyéthylène, en milliers de tonnes, en 1993 :

Pays	PE-BD	PE-BDL	PE-HD
Europe	4 584	1 042	3 168
États-Unis	3 270	2 190	4 498

Japon	1 574		1 024
France	706	253	343

En 1994, 70% du PEBDL a été produit par L'Amérique du Nord, l'Europe de l'Ouest, le Japon, le Canada et l'Arabie Saoudite.

- Productions annuelles, en milliers de tonnes :

En 1994, Monde : 37 000 et en 1995, Union Européenne : 9 350.

En 1994, 70% du PE a été produits en Amérique du nord, en Europe de l'ouest et au Japon.

Par pays, en milliers de tonnes, en 1995 :

Etats-Unis	10 953	Canada	2 073	Italie	1 052
Japon	3 193	France	1 417	Allemagne	1 009 (PEHD)

### **PRODUCTEURS :**

les cinq plus gros producteurs mondiaux en 1994 :

Dow, Exxon, Quantum, Union Carbide et Borealis produisent 25% du polyéthylène mondial.

En tout, les 15 plus gros producteurs mondiaux produisent 50% du polyéthylène mondial.

Capacités annuelles, en 1990, en milliers de tonnes.

- Exxon Chemical (États-Unis, Belgique, Canada, Australie) : 2 160

- Dow Chemical (Europe, Amérique du Nord) : 2 120

- Quantum (États-Unis) : 2 085

- Enimont (France, Italie, Allemagne) : 1 565

- Union Carbide (Amérique du Nord, Brésil) : 1 348

- B.P. Chemical (Belgique, France, Royaume Uni) : 1 080

Producteurs de l'Union Européenne : capacités annuelles, en 1996, en milliers de tonnes.

Capacité	1 600 - 1 400	1 400 - 1 200	1 000 - 800
sociétés	Polimeri (Enichem/Union Carbide)	Marlène (BASF/Montell)	DSM
	Borealis	Dow	

		BP	
capacité	800 - 600	600 - 400	200 - 0
sociétés	Exxon	Elf Atochem	Vestolen
		Hoechst	
		Repsol	
		P.C. Danubia	
		Petrofina	
		Solvay	

BASF et Shell fusionnent leur activité polyéthylène en Europe par l'intermédiaire d'une société commune détenue à parité et dénommée "Marlène". Deux compagnies voit ainsi le jour, dont l'une sera basée à Strasbourg et l'autre à Kehl, en Allemagne sur les rives du Rhin. Marlène intègre les activités PE de Rheinische Olefinwerke (ROW), société conjointe née de la fusion des activités allemandes des deux sociétés. D'autre part Shell et BASF récupèrent l'ensemble des activités européennes de Montell ( société commune Shell-Montedison) dans le domaine du PE, en particulier les sites français de Berre, Fos et Notre Dame de Gravenchon.

#### SITUATION FRANÇAISE :

**Producteurs et sites de production** : capacités annuelles, en 1996, en milliers de tonnes.

Producteurs	Site	PE-BDR	PE-HD	PE-BDL
Elf Atochem (1993)	Balan (01)	90		35
	Gonfreville (76)	160	60	120
	Carling (57)	210		210
	Mont (64)	80		
Enichem (1993)	Dunkerque (59)	300		
Cipen Exxon Chemical/Montell	N.D. de Gravenchon (76)			320
B.P. Chemicals (1992)	Lavéra (13)			175

Solvay	Sarralbe (57)		160	
Montell	Berre (13)	110		
	Fos (13)	100		

La Cipep (Compagnie industrielle des polyéthylènes de Normandie) a adopté la technologie métallocènes pour produire à Notre Dame de Gravenchon (76) du PEbdl butène, PE métallocène à comonomère hexène d'une densité de 0,915 et au delà. Le centre de BP Chemicals de Lavéra (13) accueille un centre international de recherche pour le développement du polyéthylène-phase gaz. Son procédé de polyéthylène en phase gaz à lit fluidisé à été concédé à une vingtaine de pétrochimistes dans le monde, aux États-Unis et en Extrême-Orient.

Productions, commerce extérieur et consommation : en 1996, en milliers de tonnes.

	PE-BD	PE-BDL	PE-HD
Production	710	348	369
Exportations	475	200	279
Importations	313	91	364
Consommation réelle	564	213	479

## UTILISATIONS :

Le PE est le premier polymère produit au monde devant le PVC. On le retrouve dans la vie de tous les jours aussi bien dans les couches culottes que dans les sacs poubelle, les emballages ou les plastiques de protection destinés à l'agriculture. Le PE représente à lui seul 50 % des emballages plastiques. En 1990, 60 000 tonnes de PE ont été utilisées dans l'industrie automobile (voir chapitre polypropylène).

C'est à la seconde guerre mondiale et à l'invention du radar par Sir Robert Watson-Watt dans les années 30 que le PE doit son essor. On avait en effet besoin d'un isolant électrique performant pour protéger les câbles coaxiaux présents dans ces appareillages qui constituèrent une pièce maîtresse du système de défense des îles britanniques.

- Les principales applications du PE-BD (PE-BDR et PE-BDL) sont les produits "souples" : films adhésifs, films agricoles, sachets, les sacs poubelle, les jouets, les tuyaux, les bouteilles souples (ketchup, moutarde...)...

- Les principales applications du PE-HD sont les produits rigides : corps creux (flacons et bouteilles, réservoirs à essence, boîtes type Tupperware), emballages et films industriels, feuilles, canalisations...

Le procédé "Gel-spin" mis au point par DSM en 1979 permet de fabriquer des fibres de polyéthylène en orientant parallèlement les chaînes de polymères désenchevêtrées par dissolution dans un solvant et passage dans une filière. Cette organisation donne à la fibre des performances remarquables : 15 fois plus résistante que l'acier, la fibre est utilisée pour la protection (casques et gilets pare-balles : le casque des forces françaises en Bosnie a été fabriqué dans l'ain à Châtillon sur Chalaronne par l'entreprise Gallet) pour les cordages, les filets, les articles de sports, les gants et pantalons de protection. Concurrencée par les fibres aramides (Kevlar) et les fibres de polyamide et de polyester, la fibre de polyéthylène est plus légère pour des performances supérieures.

### Consommation :

Il s'est consommé en 1994, 35 millions de tonnes de PE dans le monde, répartis en environ 40% de PEBD, 40% de PEHD et 20 % de PEBDL.

90% du PE sont consommés par six applications principales, dont 50% pour les films et feuilles, et environ 25% pour les produits moulés.

L'amérique du Nord, l'Europe de L'Ouest et l'Asie consomment 80% du PE produit dans le monde; ces zones consomment 75% du PEBD, 85% du PEBDL et 80% du PEHD.

La consommation moyenne mondiale est de 6 kg/an, alors que celle-ci s'élève à 25 kg/an en Europe de l'ouest et à 40 kg/an aux Etats-Unis.

- En 1994, sur 9000 kt de PE consommées en Europe, la consommation européenne de PE s'est répartie entre trois familles :

- polyéthylène courant : 7 200 kt

- polyéthylènes de spécialité et copolymères de spécialités : 1 800 kt

Principales applications en Europe, en % de chaque famille :

Polyéthylène courant	Films d'emballage	71%
	Pièces moulées soufflées (seaux, bacs, corps creux...)	29%
Polyéthylènes de spécialités	Canalisations	31%
	Films haut de gamme	27%
	Câbles	16%
	Grands corps creux	16%
	Laiterie - bouchons	10%

Copolymères de spécialités	Films complexes	49%
	Adhésifs	17%
	Pièces moulées, expansées	12%
	Divers	22%

- Consommations de polyéthylène : en 1994, en pourcentage pour chaque type, en France.

Technique de transformation et applications	PE-BD	PE-BDL	PE-HD
Soufflage de gaine : sacs et films	77%	79%	16%
Extrusion : câbles, tubes, profilés, plaques et feuilles	11%	6%	13%
Soufflage de corps creux : bouteilles, flacons,...	1%	-	46%
Injection : jouets, électricité, automobile...	9%	15%	22%

### **Recyclage :**

Vue l'ampleur de sa diffusion, le polyéthylène pose de sérieux problèmes d'environnement et le problème de sa dégradation ou de son recyclage est posé. Il existe dans la nature des bactéries qui sont capables de dégrader les macromolécules de PE mais elles ne peuvent le faire qu'en s'y prenant par une extrémité de la macromolécule et on comprend alors que cela prenne du temps de dégrader des entités qui comprennent jusqu'à 100 000 unités monomériques. Pour les sacs plastiques une des solutions possibles est d'inclure, par copolymérisation dans les chaînes de polymères, des motifs facilement attaquables par les bactéries (des morceaux de chaîne d'amidon par exemple). Ceci leur permet de tronçonner le polymère en de plus petites sous-unités qui sont plus rapidement éliminées.