

POLYETHYLENE 2004

Matière première : [éthylène](#).

FABRICATION INDUSTRIELLE :

Polyéthylène est un nom générique employé pour décrire les polyoléfines 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) : $0,92 \text{ g/cm}^3 < r < 0,94 \text{ g/cm}^3$.
- polyéthylènes haute densité ou PEHD (en anglais HDPE) : $0,95 \text{ g/cm}^3 < r < 0,97 \text{ g/cm}^3$.

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).

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 $TiCl_4$ et $Al(C_2H_5)_3$. 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 2002, la production a été réalisée à 52 % en suspension, 38 % 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, [Total](#), 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.

PRODUCTION :

- Par type de polyéthylène, en milliers de tonnes, en 2003 :

Pays	Total	PE-BD	PE-BDL	PE-HD
Monde	44 000			
Europe	11 942	4 604	2 493	4 845
États-Unis	17 396	3 770	5 650	7 976
Japon	2965		1 795	1 170
France	1 736	767	464	505

PRODUCTEURS :

Les cinq principaux producteurs mondiaux en 2004 sont Basell, Borealis, BP, Polimeri et Dow Chemical, ils produisent 25 % du polyéthylène mondial. Les 15 plus gros producteurs mondiaux fournissent plus de la moitié du polyéthylène mondial.

Capacités européennes annuelles, en 2004, en milliers de tonnes

-Basell (BASF – Shell) : 2 600

-BP Chemicals (Royaume Uni) : 2 200

-Borealis (Danemark) : environ 2 000

-Polimeri (Italie) : 1 800

- Dow Chemical (Etats-Unis) : 1400

- Sabic (Arabie Saoudite) : 1300

BP et Solvay ont réalisé en 2000 une fusion destinée à renforcer leurs activités dans le domaine des polymères en Europe et aux Etats-Unis. En Europe, Solvay a transféré ses activités polypropylène à BP. Les deux sociétés ont aussi mis en commun leurs activités européennes de PEHD dans une société à 50-50. Aux Etats-Unis, l'accord a conduit à la création d'une Joint-venture à 51-49 entre Solvay et BP concernant le PEHD de Solvay, au transfert des activités polypropylène de Solvay à BP et au transfert des activités polymères techniques de BP à Solvay.

Principaux producteurs européens et sites de production : capacités annuelles, en 2004, en milliers de tonnes.

Producteurs	Sites	PEHD	PEBD	PEBDL
Total Petrochemicals	Gonfreville (76)	230	160	
	Carling (57)		210	
	Anvers (Belgique)	510		
	Feluy (Belgique)	180		
	Bayport (Etats-Unis)	400		
Basell Polyolefins	Notre Dame de Gravenchon (76)			420
	Plock (Pologne via Bassel Orlen Polyolefins))	320		
BP Chemicals (via Innovene)	Lavéra (13)			270
	Lillo (Belgique)	500		
	Cologne (Allemagne)		500	
Borealis	Schwechat (Autriche)		490	
	Burghausen (Allemagne)		175	
	Kallo (Belgique)		330	
	Porvoo (Finlande)		330	
	Ronningen (Norvège)		225	
	Stenungsund (Suède)		590	
	Abu Dhabi (Emirats Arabes Unis, via la société Borouge association de Borealis avec l'ADNOC)			480
Polimeri Europa	Brindisi (Italie)	500		500
	Dunkerque (59)			340
	Oberhausen (Allemagne)		140	
Repsol	Puertollano (Espagne)	90	60	
	Tarragona (Espagne)	145		195

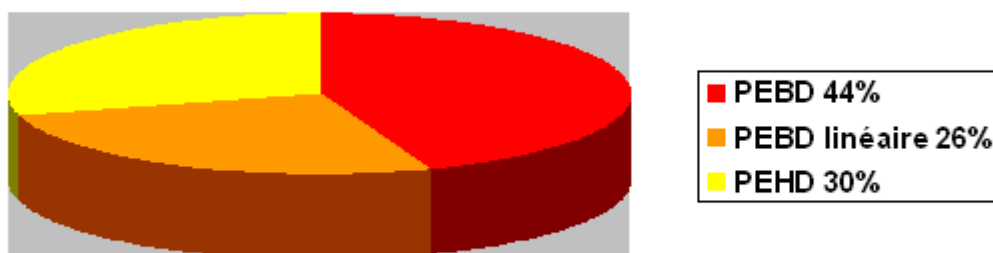
SITUATION FRANÇAISE :

Productions, commerce extérieur et consommation, en 2003, en milliers de tonnes.

	PE-BD	PE-BDL	PE-HD
Production	767	464	505
Exportations	385	189	350

Importations	342	142	424
Consommation réelle	538	277	600

Répartition de la production française par type de polyéthylène, en 2003 :



La CIPEN (Compagnie industrielle des polyéthylènes de Normandie, groupe Total) 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 a été concédé à une vingtaine de pétrochimistes dans le monde, aux États-Unis et en Extrême-Orient.

UTILISATIONS :

Consommation :

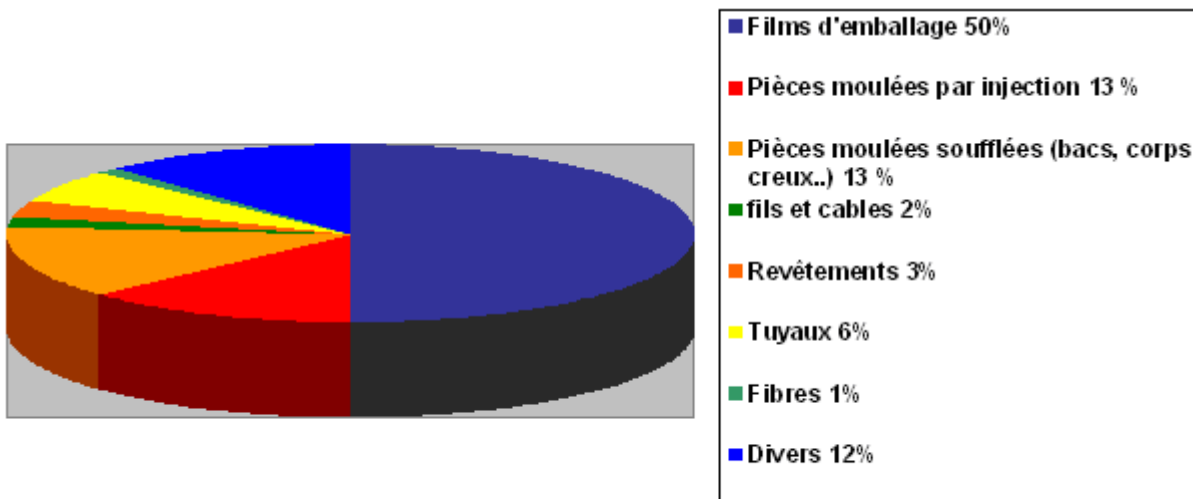
Il s'est consommé en 2003, environ 40 millions de tonnes de PE dans le monde, réparties en 40 % de PEBD, 40 % de PEHD et 20 % de PEBDL.

90 % du PE est consommé 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.

Consommation réelle française, en 2003 : 1 415 kt.

Secteurs d'utilisation :



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

Technique de transformation et applications	PE-BD	PE-BDL	PE-HD
Soufflage de gaine : sacs et films	~80 %	~80 %	10-20 %
Extrusion : câbles, tubes, profilés, plaques et feuilles	10-15 %	5-10 %	10-15 %
Soufflage de corps creux : bouteilles, flacons,...	~1 %	-	~50 %
Injection : jouets, électricité, automobile...	~10 %	10-20 %	20-30 %

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 plus de la moitié des emballages plastiques. En 2003, environ 70 000 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 appareils 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, sacs poubelle, jouets, tuyaux, 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.

RECYCLAGE :

Le polyéthylène est le polymère le plus consommé dans le marché de l'emballage plastique. En France il représente 70 % de la part de la consommation globale. Vu 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 l'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.