

## POLYSTYRENE 1996

**Matière première :** styrène.

### **FABRICATION INDUSTRIELLE :**

On distingue trois types de polystyrènes : le polystyrène "cristal" (PS, non cristallin mais portant ce nom à cause de son aspect transparent), le polystyrène "choc" et le polystyrène expansé (PSE). Sans aucun ajout, le polystyrène est solide à 20°C et pâteux à 120°C, la fusion s'opérant entre 150°C et 170°C. Le polystyrène est généralement inflammable et combustible, la dégradation commençant dès 350°C et l'autoinflammation vers 490°C. D'une densité réelle de 1,03 à 1,05, le polystyrène est soluble dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques.

### **Historique :**

La découverte du polystyrène remonte à 1839, mais son exploitation à grande échelle en Allemagne et aux États-Unis date des années 30 (première fabrication industrielle : 1933). Le premier procédé utilisé (suspension aqueuse) fonctionnait en "discontinu". Dès les années 40 apparaissent des procédés de polymérisation "en masse", continus ou discontinus. Le procédé "masse continu" triomphe dans les années 60, grâce notamment aux progrès technologiques permettant d'évacuer la chaleur produite par la polymérisation (environ 710 kJ/kg).

Le polystyrène expansé a été inventé en 1944 par Ray Mc Intire (1919-1996) alors qu'il travaillait pour Dow Chemical sur les caoutchoucs flexibles. Cette découverte fût le fruit du hasard : l'idée de départ était de copolymériser du styrène et de l'isobutène sous pression. Le styrène fût le seul à se polymériser et l'isobutène se vaporisa, s'immiscant dans la matrice du polymère. Commercialisé sous le nom de Syrofoam, ce matériau rigide de faible densité a été d'abord utilisé comme isolant thermique pour le bâtiment.

### **Procédés actuels :**

#### Le polystyrène cristal :

Le procédé mettant en œuvre une suspension aqueuse est encore utilisé pour obtenir des masses molaires élevées : en milieu aqueux inerté au diazote, en présence de plastifiant (fluidifiant, par exemple : huile minérale) et de catalyseur peroxydique (péroxyde de benzoyle et hydroperoxyde de tertio-butyle), le monomère, structuré sous forme de gouttelettes dans la suspension grâce à l'action d'un surfactant (polyalcool vinylique + phosphate tricalcique), polymérise sous forme de perles. A la fin, la polymérisation (plusieurs étapes de 95°C à 120°C) atteint 99,95%.

Le procédé masse continu consiste à effectuer la polymérisation - en plus du catalyseur et du plastifiant - en présence d'un diluant, l'éthylbenzène (0 à 15% en masse, recyclé en fin de polymérisation), qui diminue la viscosité du milieu réactionnel et autorise un meilleur contrôle des températures (de 80°C à 170°C).

#### Le polystyrène "choc" :

Il est obtenu en ajoutant au milieu réactionnel de 2% à 10% de polybutadiène. Très bonne résistance aux chocs, mais non transparent.

#### Le polystyrène expansé :

Il existe deux types de PSE : les polystyrènes expansés moulés (PSE-M) et les polystyrènes expansés extrudés (PSE-E).

Le PSE-M est obtenu à partir d'un polystyrène "expansible" qui n'est rien d'autre qu'un polystyrène cristal auquel on a ajouté, en cours de polymérisation, un agent d'expansion (pentane,

T<sub>ébullition</sub>=35°C). Une pré-expansion est opérée à la vapeur d'eau puis une période de stabilisation permet aux perles de PS pré-expansées de perdre leur excédent d'eau. Enfin, dans un moule, on les expande et on les moule à la vapeur.

Le PSE-E est quant à lui obtenu lors de l'extrusion (mise en forme à la chaleur) par injection sous pression d'un gaz (les HCFC ont été remplacés par le pentane) dans le polymère cristallin fondu.

L'utilisation des catalyseurs métallocènes a par ailleurs permis l'élaboration d'un PS syndiotactique permettant des applications techniques. Le SPS, plastique technique, est doté d'une résistance thermique accrue (point de fusion = 270°C) et d'une résistance chimique élevée. Il trouve des applications dans l'électronique, les équipements électriques et l'automobile.

### PRODUCTIONS :

En 1993, capacités annuelles, en milliers de tonnes :

Monde : 12 050, Union Européenne : 3 081.

- Par pays : capacités annuelles, en milliers de tonnes, fin 1995.

États-Unis	2 630	Allemagne (1993)	819	Taiwan	664
Japon	2 149	Belgique (1993)	690	France	509
Corée du Sud	905	CEI (1993)	610	Italie	271

Par type de polystyrène : fin 1993 en milliers de t :

Pays	PS	PSE
Union Européenne (UE)	2 459	621
États-Unis (EU)	2 510	469
Japon	1 360	136
France	420	190

**PRODUCTEURS** : capacités annuelles, fin 1993, en milliers de tonnes.

Dow (UE, Canada, Amérique du sud, Australie) : 1 250

BASF (UE, EU, Argentine, Australie, Inde, Malaisie) : 1 240

BP/Enichem (UE, Hongrie) : 800

Novacor (EU, Canada) : 690

Huntsman (EU, Canada, Taiwan, Thaïlande) : 620

Elf Atochem (UE, Mexique, Singapour) : 520

Producteurs de l'Union Européenne : capacités annuelles, fin 1993, en milliers de tonnes.

BASF	805	Elf Atochem	450	Shell	295
BP/	725	Dow	427	Hüls	210

Enichem					
---------	--	--	--	--	--

Le groupe japonais Idemitsu Petrochemical Co. a construit avec l'aide de Dow Chemical à Chiba au Japon une unité de PS syndiotactique (SPS) de 5000 t/an basée sur la technologie des catalyseurs métallocènes. C'est la première unité industrielle qui concrétise l'application d'une synthèse élaborée au laboratoire par Idemitsu en 1985.

### SITUATION FRANÇAISE :

En 1996, la France a produit 341 kt de PS et 186 kt de PSE.

**Producteurs et sites de production** : capacités annuelles, fin 1993, en milliers de tonnes.

Producteur	Sites	PS	PSE
Elf Atochem	Gonfreville (76)	160	
	Carling-St Avold (57)	150	
BP et Enichem	Wingles (62)	120	60
Shell Chimie	Berre (13)		55

### Utilisations :

En 1995, En France, tous polystyréniques confondus, répartition des produits sur les principaux marchés :

Emballages : 58%, Bâtiment : 19%, Electricité/Electronique : 12%

PSE : En France, en 1994, 58 kt consommées pour l'isolation (Nouvelle Réglementation Acoustique) et 35 kt pour les emballages et les pièces moulées.

PS : En France, en 1994, consommation par secteur en milliers de tonnes.

Emballages	151	Gobelets	10	Ménagers	7	Meubles	5	Froid	2,5
Radio-TV	35	Jetables	8	Médical	6	Jouets	3	Luminaire	2

En France en 1994 :

Technique de transformation et applications	PS
Extrusion : câbles, tubes, profilés, plaques et feuilles	58%
Injection : jouets, électricité, automobile...	42%

## Consommation

En 1993, la consommation mondiale de polystyrène (tous types confondus) était de plus de 9 millions de tonnes répartis de la manière suivante : 30% en Amérique du nord, 25% en Europe de l'ouest et 35% en Asie.

Marché mondial du PSE, en 1993, en milliers de tonnes.

Monde : 1 840, Europe de l'Ouest : 545, Amérique du nord : 348, Japon : 218.

Consommation annuelle de PSE en Europe, en kg par habitant, en 1993.

(consommation moyenne : 1,45 kg/habitant/an).

Danemark	2,9	Allemagne	2,0	Grèce	0,8
Pays-Bas	2,9	France	1,5	Espagne	0,7
Finlande	2,8	Italie	1,4	Royaume Uni	0,6
Norvège	2,6	Suède	1,3	Portugal	0,4
Suisse	2,5	Belgique	1,2	-	-
Autriche	2,3	Irlande	0,9	-	-

Consommation française, en 1996, en milliers de tonnes : PS : 270, PSE : 95

## Recyclage :

Peu recyclé - le PS non expansé n'est pas toujours identifiable et triable - le PS est un excellent auxiliaire de la valorisation thermique des déchets.