

POLYSTYRENE 2004

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 fut le seul à se polymériser et l'isobutène se vaporisa, s'immisçant 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 (peroxyde 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, $T_{\text{ébullition}} = 35^{\circ}\text{C}$). 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.

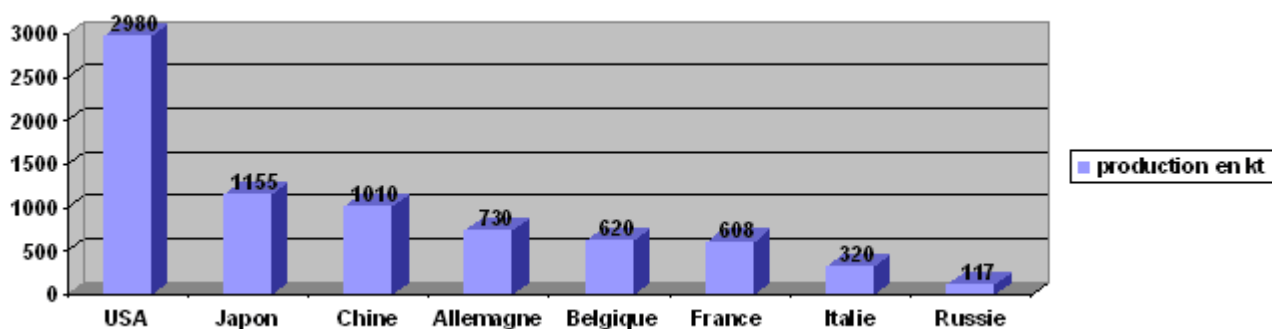
Le PSE-E est quant à lui obtenu lors de l'extrusion (mise en forme à la chaleur) par injection sous pression d'un gaz (les HCFC ont été remplacés par le pentane) dans le polymère cristal fondu.

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.

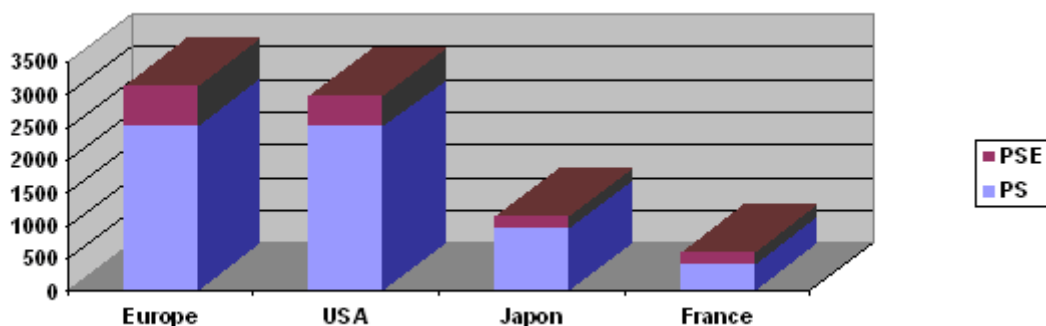
PRODUCTIONS :

En 2002, capacités annuelles, en milliers de tonnes : monde : 17 190, Union européenne : 3 118.

Par pays : capacités annuelles de production, en 2003, en milliers de tonnes :



Par type de polystyrène en 2003 en milliers de t :



PRODUCTEURS ET SITUATION FRANÇAISE : capacités annuelles, en 2004, en milliers de tonnes.

Principaux producteurs :

Dow Chemical

Production mondiale : 2,3 millions de tonnes.

Principaux sites (en kt de capacités de production) :

<u>Sites de production</u>	<u>PS/PSE</u>
<u>Schkopau (Allemagne)</u>	<u>130</u>
<u>Zhangjiagang (Chine)</u>	<u>160</u>
<u>Barry (Royaume-Uni)</u>	<u>200</u>

<u>Hanging Rock (Etats-Unis)</u>	<u>200</u>
<u>Midland (Etats-Unis)</u>	<u>140</u>

Innovene (joint venture de BP et Nova Chemicals)

Production européenne : 730 kt de PS et 415 kt de PSE

<u>Sites de production</u>	<u>PS</u>	<u>PSE</u>
<u>Wingles (France)</u>	<u>180</u>	<u>90</u>
<u>Trelleborg (Suède)</u>	<u>80</u>	
<u>Marl (Allemagne)</u>	<u>350</u>	

Total Petrochemicals:

Production mondiale : 1 480 kt (3^{ème} producteur mondial)

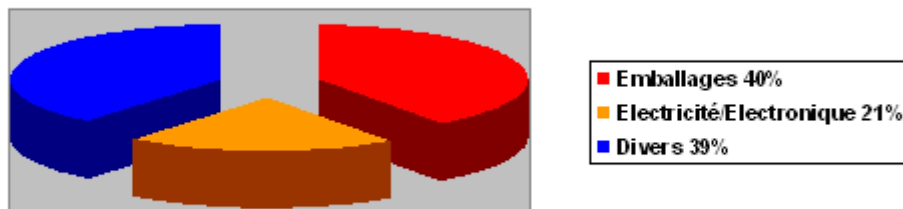
<u>Sites de production</u>	<u>PS/PSE</u>
<u>Carling (France)</u>	<u>190</u>
<u>Gonfreville (France)</u>	<u>160</u>
<u>Prat (Espagne)</u>	<u>100</u>
<u>Stalybridge (Royaume-Uni)</u>	<u>70</u>
<u>Carville (Etats-Unis)</u>	<u>750</u>

Nova Chemicals

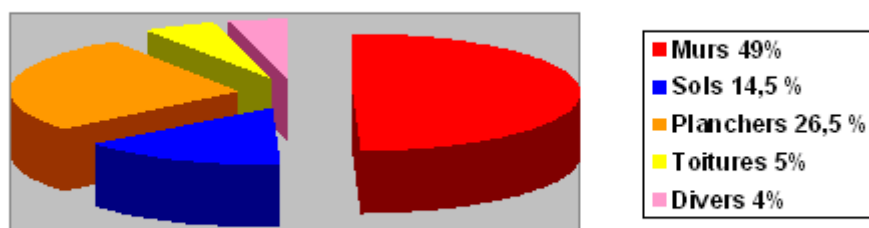
<u>Sites de production</u>	<u>PS</u>	<u>PSE</u>
<u>Berre l'Etang (France)</u>		<u>65</u>
<u>Ribécourt (France)</u>	<u>90</u>	
<u>Breda (Pays-Bas)</u>	<u>95</u>	<u>90</u>
<u>Carrington (Royaume-Uni)</u>	<u>180</u>	<u>80</u>
<u>Belpre (Etats-Unis)</u>	<u>230</u>	

UTILISATIONS :

Répartition mondiale des utilisations par secteur, en 2004 :



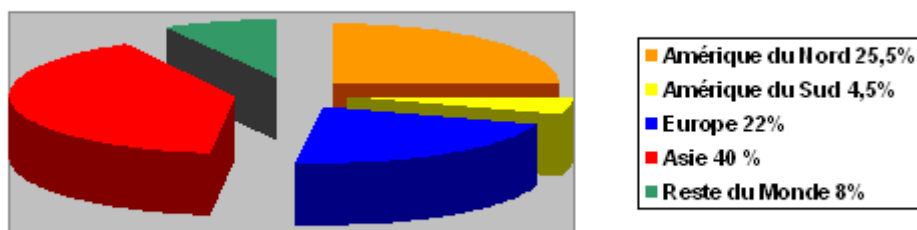
Répartition du marché du PSE en France en 2004, par application :



Consommation :

En 2004, la consommation mondiale de polystyrène (tous types confondus) était d'environ 15 millions de tonnes.

Consommation mondiale du PS par zone géographique, en 2004



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.

Le PSE peut être efficacement recyclé. Au Japon, par exemple, on recycle le polystyrène expansé depuis le début des années 1980. Ce recyclage qui en est à un stade avancé en ce qui concerne les déchets industriels est soumis à deux réglementations: "Waste Management Law", "Recycling Law". Sony et Mitsui Shipbuilding and Co ont notamment développé dans ce pays des techniques de recyclage par dissolution, utilisant le limonène.