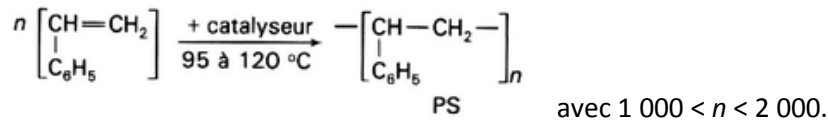


Procédé industriel

<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-tiajb/archive-1/polystyrene-j6551/procede-de-polymerisation-en-suspension-j6551niv10001.html>

1.1 Principe du procédé

Le **styrène monomère est polymérisé en discontinu** sous forme de microgouttelettes (0,5 à 1 mm de diamètre) dispersées dans une phase aqueuse continue, suivant la réaction :



La réaction est initiée par un (ou des) catalyseur(s) de type peroxyde organique. Le polystyrène obtenu sous forme de perles est essoré puis séché en fin d'opération. Si la polymérisation a lieu à partir de styrène et d'un **élastomère renforçant**, on obtient un polystyrène *choc*. Dans le cas contraire, le produit obtenu est un polystyrène *cristal* (transparent).

1.2 Matières premières et produits auxiliaires

- **Styrène monomère** pur à 99,8 % en masse (température d'ébullition : 146 °C, densité : 0,912).
- **Catalyseurs** : peroxyde de benzoyle et hydroperoxyde de tertiobutyle, qui se décomposent en radicaux initiant la polymérisation.
- **Agents de suspension** : ces agents de suspension sont utilisés pour éviter la coalescence des gouttelettes de styrène + polystyrène maintenues en dispersion dans la phase aqueuse par agitation mécanique, pendant la polymérisation. La taille des gouttelettes (et donc celle des perles finales de PS) est contrôlée par la nature et la quantité d'agents de suspension utilisés ainsi que par l'agitation appliquée. Deux types de produit sont employés :
 - l'un soluble dans la phase aqueuse : en général des polymères tels que le polyalcool vinylique, ou PVAL, qui joue un rôle de protecteur colloïdal ;
 - l'autre insoluble dans l'eau : *surfactant* de type phosphate tricalcique, le plus utilisé du fait de son homologation alimentaire.

<http://www.isilf.be/Articles/ISILF08p27isicht.pdf>

J. DUMOULIN, P. SOLEIL. Application d'un plan d'expériences pour l'optimisation de la synthèse industrielle du polystyrène expansible (PSE)

[...] Présentation du procédé de fabrication du polystyrène expansible (PSE)

Le polystyrène expansible est une matière utilisée pour le moulage d'objets en polystyrène expansé. Le PSE se présente sous la forme de perles de polystyrène dont la masse moléculaire moyenne est comprise entre 160.000 et 300.000 et contenant environ 6 % en masse d'agent d'expansion (pentane). Le diamètre des billes de polystyrène expansible peut varier entre 0.2 et 3 mm. Le procédé de fabrication comporte deux phases :

- la polymérisation, qui consiste en la création d'une macromolécule constituée d'une molécule de base (le monomère), le styrène ;
- l'imprégnation du polystyrène à l'aide d'un agent gonflant (d'expansion), le pentane.

La réaction discontinue se déroule dans un réacteur de polymérisation muni d'un agitateur et équipé d'une double enveloppe qui, par chauffage ou refroidissement, permet de réguler la température du bain réactionnel en fonction d'un cycle bien déterminé. La polymérisation du styrène (monomère) est effectuée selon la procédure de polymérisation en suspension dans l'eau. Cette suspension de nature minérale est obtenue par l'utilisation d'une agitation adéquate et l'usage d'additifs qui dispersent les gouttes de styrène dans l'eau (ces deux substances étant non miscibles). Les trois additifs prépondérants garantissant la qualité de la suspension sont : deux agents de suspension ; un agent grossissant qui permet de réduire la largeur de la courbe de distribution des répartitions granulométriques des billes de polystyrène.

Il s'agit d'une réaction radicalaire répondant au mécanisme de la réaction en chaîne, et présentant donc les étapes classiques d'initiation, de propagation et de terminaison. Ce type de polymérisation nécessite donc l'introduction d'un initiateur qui, lors de sa décomposition, fournira les premiers radicaux amorçant le processus réactionnel. Les réactifs de polymérisation (peroxydes organiques) et les additifs ignifugeants (retardateurs de flamme) sont ajoutés au bain réactionnel pour adapter les propriétés des produits en fonction des applications finales. La réaction exothermique suit un profil de température bien défini. Lorsque le taux de conversion en styrène (pourcentage d'avancement de la réaction chimique) atteint environ 90%, l'agent d'expansion est alors introduit sous pression dans le réacteur : c'est la phase d'imprégnation. Au terme de ce cycle réactionnel, le bain est constitué d'un mélange d'eau et de billes en polystyrène imprégnées de pentane. Le mélange est ensuite lavé pour éliminer les additifs (principalement l'agent de suspension) et centrifugé.