

# Polyéthylène haute densité PE-HD

par **Reynald DOSSOGNE**

Ingénieur INSCIR (Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen)  
Responsable technico-commercial – Solvay S.A.

<b>1. Fabrication</b> .....	A 3 315 - 2
1.1 Historique .....	— 2
1.2 Procédés de polymérisation .....	— 2
1.3 Présentations commerciales.....	— 2
<b>2. Contrôle</b> .....	— 2
2.1 Méthodes de contrôle .....	— 2
2.2 Conformité, normes spécifiques .....	— 3
<b>3. Propriétés</b> .....	— 3
3.1 Paramètres structuraux.....	— 3
3.2 Propriétés mécaniques.....	— 4
3.3 Propriétés thermiques.....	— 6
3.4 Propriétés chimiques.....	— 6
3.5 Propriétés électriques.....	— 7
<b>4. Mise en œuvre et applications</b> .....	— 7
4.1 Injection .....	— 7
4.2 Extrusion-soufflage .....	— 8
4.3 Extrusion en continu .....	— 9
4.4 Moulage par rotation.....	— 10
4.5 Enduction .....	— 10
<b>Pour en savoir plus</b> .....	Doc. A 3 315

**L**e polyéthylène haute densité est un polymère thermoplastique de grande diffusion. Il fait partie de la famille des **polyoléfines**, au même titre que les polyéthylènes basse ou moyenne densité, et le propylène, qui font l'objet d'articles séparés dans le présent traité.

Les principales qualités du PE-HD : résilience même à basse température, résistance aux produits chimiques, faible sensibilité à l'eau, imperméabilité à la vapeur d'eau, excellentes propriétés électriques, en font un matériau de choix dans les applications les plus variées comme l'extrusion-soufflage de corps creux, l'injection d'articles les plus divers, l'extrusion de films, tubes et câbles pour ne citer que les plus importantes.

## 1. Fabrication

### 1.1 Historique

Le polyéthylène haute densité est obtenu par des procédés de **polymérisation de l'éthylène à basse pression**, seul ou avec des comonomères. Les premières unités de production datent du milieu des années cinquante. La première fut construite en 1955 par la société Phillips au Texas. Ce fut ensuite Hoechst qui démarra la première unité selon le procédé Ziegler en 1956.

Dans les années soixante, des améliorations furent apportées au procédé Ziegler par l'utilisation de catalyseurs *superactifs* permettant de supprimer la coûteuse opération d'élimination des résidus catalytiques.

Les développements les plus récents proviennent des procédés de **polymérisation en phase gazeuse** : BASF construisit sa première unité en 1964 ; Union Carbide a définitivement amélioré le procédé en phase gazeuse et l'a industrialisé dans les années quatre-vingt et, aujourd'hui, de nombreux licenciés utilisent cette technologie. D'autres procédés en phase gazeuse ont été développés et améliorés par la suite [1].

### 1.2 Procédés de polymérisation

■ Le **procédé Standard Oil** (procédé *Zletz*), basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de molybdène, est maintenant, à notre connaissance, totalement abandonné.

■ Le **procédé Phillips** est basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexavalent ( $\text{CrO}_3$ ) sur un support de silice et/ou d'alumine.

Le premier procédé Phillips consistait en une polymérisation en solution dans le cyclohexane. Il a été largement supplanté par le procédé *particle-form* beaucoup plus économique en énergie, dans lequel la réaction s'effectue en suspension dans un hydrocarbure liquide, généralement l'isobutane. La température du milieu, qui est de l'ordre de 100 °C, règle la masse molaire du polymère, la pression devant être suffisante ( $\approx 3$  MPa) pour que le milieu reste liquide.

■ Le **procédé Ziegler** est fondé sur l'emploi d'un catalyseur à base de tétrachlorure de titane associé à un composé organométallique : un chlorure d'alkylaluminium. Les premières unités de polymérisation *en solution* ont peu à peu laissé la place à d'autres fonctionnant en suspension dans un hydrocarbure du type hexane. Les températures de réaction sont généralement légèrement inférieures à 100 °C et la pression est de quelques mégapascals. Le degré de copolymérisation dépend des proportions relatives d'éthylène et de comonomère dans le milieu réactionnel. La masse molaire est contrôlée par un *agent de transfert* qui est l'hydrogène.

■ Les **récents procédés en phase gazeuse et à lit fluidisé**, basés sur des catalyseurs Phillips ou Ziegler, sont les plus intéressants car, d'une part, ils ne nécessitent plus l'emploi de grandes quantités de solvant et, d'autre part, la capacité des réacteurs est beaucoup plus importante. En outre, ils permettent d'obtenir dans le même réacteur les autres polyéthylènes linéaires moyenne densité et basse densité.

Le procédé *Unipol* d'Union Carbide repose sur un catalyseur au chrome et la capacité des réacteurs atteint 200 kt par an.

La taille des installations de polymérisation en phase gazeuse en lit fluidisé est limitée par l'évacuation de la chaleur de réaction.

L'amélioration des techniques d'échange thermique (procédé « *supercondensé* » d'Exxon Chemicals, procédé « haute productivité » de BP Chemicals) va permettre d'augmenter encore la taille des installations avec des investissements limités.

### 1.3 Présentations commerciales

Le PE-HD est habituellement présenté sous forme de **granulés** cylindriques ou lenticulaires de quelques millimètres. Ces granulés sont incolores et translucides à l'état naturel. Certaines applications nécessitent l'utilisation de compounds colorés dans la masse, qui sont livrés ainsi par certains producteurs. En sortie du réacteur de polymérisation, le PE-HD se présente sous forme de poudre (*fluff*). Il peut être commercialisé sous cette forme pour certaines applications. Certains produits de masse molaire élevée ne sont commercialisés que sous cette forme. D'autres applications telles que le rotomoulage nécessitent l'emploi de poudre issue de granulés broyés finement.

Le PE-HD est généralement conditionné dans des sacs de 25 kg palettisés. Il peut également être livré en vrac (dans des citernes) ou en demi-vcac (dans des caisses en carton ou des conteneurs souples).

## 2. Contrôle

### 2.1 Méthodes de contrôle

Les paramètres structuraux des polyéthylènes haute densité sont mesurés par des techniques de laboratoire plus ou moins sophistiquées.

#### 2.1.1 Cristallinité

Le taux de cristallinité peut être mesuré par analyse thermique différentielle, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge. Les contrôles de routine porteront essentiellement sur la mesure de la **masse volumique standard (MVS)**. L'échantillon est une pastille de polyéthylène moulée dans des conditions rigoureuses de pression (510 N/cm<sup>2</sup>), de température et de programme de refroidissement (14 °C/min). La mesure est faite à l'aide d'une balance hydrostatique selon la norme **ISO 1183**.

#### 2.1.2 Masse molaire

La masse molaire peut être mesurée par **chromatographie d'exclusion stérique** (ancienne GPC) ou par détermination de la **viscosité intrinsèque en solution**. Dans la pratique, la masse molaire moyenne est estimée d'après l'**indice de fluidité** à chaud ou *MFR* (*Mass Flow Rate*) anciennement, en anglais : *Melt-Index* (*MI*). La mesure consiste à déterminer la masse de polyéthylène fondu qui s'écoule pendant 10 min à 190 °C à travers une filière normalisée sous l'action d'un piston lesté d'une masse. L'indice de fluidité selon la norme **ISO 1133** est mesuré sous une charge :

- de 2,16 kg pour les résines de faible masse molaire ;
- de 5 kg pour les résines de masse molaire moyenne ;
- de 21,6 kg pour les résines de masse molaire élevée.

Une valeur indicative de la **largeur de la distribution des masses molaires** (permettant de comparer différents grades) peut être donnée par le rapport *FRR* (*Flow Rate Ratio*) ou par des mesures rhéologiques :

$$FRR = \frac{MFR_{190/21,6}}{MFR_{190/2,16}}$$

Pour plus de détails, se reporter à l'article [A 3 060] *Masses molaires moyennes*, dans ce traité.

### 2.1.3 Autres contrôles

Les contrôles de fabrication peuvent porter également sur :

- la présentation : propreté, granulométrie, coordonnées colorimétriques, brillance ;
- la teneur en additifs et la dispersion de ceux-ci ;
- les propriétés mécaniques : caractéristiques en traction et en flexion, dureté, point de ramollissement Vicat, température de fléchissement sous charge, etc. (§ 3.2 et § 3.3) ;
- les propriétés rhéologiques : viscosité à l'état fondu, taux de gonflement ;
- la résistance à la fissuration sous contrainte ;
- les tests d'odeur et de goût ;
- etc.

Les méthodes normalisées spécifiques au PE-HD sont rassemblées en [Doc. A 3 315] § Normalisation.

Le lecteur pourra également se reporter aux articles spécialisés *Essais normalisés des plastiques* dans le présent traité.

## 2.2 Conformité, normes spécifiques

Pour certaines applications, il est indispensable que la qualité de polyéthylène haute densité utilisé soit conforme à certaines normes, législations ou recommandations en vigueur dans les domaines d'utilisation concernés [règlements de transport des matières dangereuses, marques de qualité (tubes et réservoirs) (§ 4)]. Le lecteur se reportera au paragraphe Normalisation en [Doc. A 3 315].

Il est important de souligner qu'il n'existe pas d'obligation de reprise des normes de l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) dans la collection des normes françaises gérées par l'AFNOR ; par contre, les normes établies par le Comité Européen de Normalisation (CEN) s'imposent en normalisation nationale aux comités membres qui les ont approuvées.

### 2.2.1 Alimentarité

La conformité aux diverses législations alimentaires en vigueur est exigée pour les applications pour lesquelles le polyéthylène haute densité peut être en contact avec les aliments. Elle est également souvent demandée par les fabricants de jouets.

Les attestations fournies par les producteurs de matière première les engagent sur la conformité de la composition du polyéthylène haute densité. Il est important de signaler qu'il est du ressort du conditionneur d'effectuer :

- les tests de migrations nécessaires pour garantir la compatibilité de l'emballage avec le produit emballé ;
- le contrôle des propriétés organoleptiques.

Le lecteur pourra utilement se reporter à la référence [3] dans le présent traité, où sont indiquées les principales **Directives communautaires** faisant office de réglementation en Europe.

### 2.2.2 Pharmacopée

Les pharmacopées constituent un recueil des monographies établies par la commission nationale (pharmacopée française) ou européenne (pharmacopée européenne) de la pharmacopée. Les monographies sont des textes réglementaires qui s'appliquent aux matières premières ou aux objets réalisés [3]. Elle définissent, entre autres, pour un produit ou un ensemble de produits, une liste d'adjuvants et l'indication des quantités maximales autorisées. Une attestation de conformité de la composition est fournie, à la demande, par le producteur de matière première.

### 2.2.3 Environnement

La préservation de la qualité de l'environnement devient un critère déterminant quant au choix des matériaux et de leurs additifs. En particulier, certains composés polluants, comme les **métaux lourds**, se voient interdire d'emploi et leur quantité totale admissible (cadmium + plomb + mercure + chrome hexavalent, par exemple) a été abaissée de 600 à 100 parties par million (ppm). Citons, pour l'Europe, la **Directive Emballages** 94/62/CE du 14 décembre 1994 et la **Directive Cadmium** 91/308/CEE du 18 juin 1991.

## 3. Propriétés

Les propriétés d'un objet en polyéthylène haute densité dépendent :

- de ses paramètres structuraux : cristallinité, masse volumique et distribution des masses molaires ;
- de la conception de la pièce ;
- des conditions de mise en œuvre ;
- de paramètres d'utilisation comme le type et la durée des contraintes, la température.

Les propriétés caractéristiques de divers PE-HD typiques de certaines applications sont rassemblées dans le tableau 2.

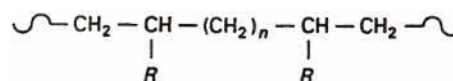
## 3.1 Paramètres structuraux

### 3.1.1 Structure chimique et cristallinité

La polymérisation de l'éthylène seul, selon un procédé à basse pression, conduit au polyéthylène **homopolymère** :



La polymérisation de l'éthylène en présence d'une oléfine **comonomère** (propylène, butène-1, hexène-1, octène-1) produit un **copolymère** :



les **branchements** - R étant - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - CH<sub>3</sub>

avec n = 0, 1, 3, 5 selon que le comonomère utilisé est du propylène, du butène, de l'hexène ou de l'octène.

Le nombre de branchements R dans le copolymère est proportionnel à la teneur en comonomère incorporé. Il faut signaler que, même en l'absence de tout comonomère, le PE-HD homopolymère peut contenir 1 à 2 branchements courts (- CH<sub>3</sub>) pour mille atomes de carbone de la chaîne principale. Ces branchements correspondent à des *accidents de polymérisation*.

Le PE-HD est un **polymère semi-cristallin**. L'introduction de branchements courts dans la chaîne carbonée, favorisant l'encombrement stérique, abaisse la masse volumique du PE-HD et sa cristallinité.

**Le PE-HD est d'autant plus cristallin que :**

- le nombre de branchements courts est plus faible :

en fonction du taux de comonomère incorporé, la masse volumique des polyéthylènes haute densité peut varier de 940 kg/m<sup>3</sup> à plus de 965 kg/m<sup>3</sup>. Lors de la cristallisation du polymère fondu, les chaînes se replient dans des plans pour former des *cristallites*. Entre ces cristallites, le polymère bien moins ordonné constitue la phase amorphe. Les cristallites s'organisent dans une superstructure : les *sphérolites* ;

— la masse molaire est plus basse :

la masse volumique d'un PE-HD homopolymère d'indice de fluidité de 5 g/10 min (à 190 °C sous une charge de 2,16 kg) est d'environ 965 kg/m<sup>3</sup>. Celle d'un homopolymère d'indice de fluidité de 2 g/10 min (à 190 °C sous une charge de 21,6 kg) est inférieure à 954 kg/m<sup>3</sup> ;

— la vitesse de refroidissement est plus lente :

par exemple, en fonction du temps de refroidissement, la masse volumique d'une résine d'indice de fluidité sous 2,16 kg égal à 5 g/10 min peut varier de 955 kg/m<sup>3</sup> (refroidissement rapide) à 967 kg/m<sup>3</sup> (refroidissement lent).

L'influence de la cristallinité sur les propriétés de PE-HD est résumée dans la première colonne du tableau 1.

### 3.1.2 Masse molaire

Lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente, la masse molaire augmente : le polymère est plus visqueux à l'état fondu donc plus difficile à mettre en œuvre, mais ses propriétés mécaniques sont meilleures à l'état solide.

La longueur des chaînes est généralement comprise entre 2 000 et 50 000 unités monomères.

Dans la pratique, la masse molaire du polymère déterminera le compromis entre les propriétés de l'objet fini et la facilité de mise en œuvre.

L'influence de la masse molaire sur les propriétés du PE-HD est résumée dans la deuxième colonne du tableau 1.

### 3.1.3 Distribution des masses molaires

Le polyéthylène haute densité est constitué de macromolécules de longueurs différentes donc de masses molaires différentes. La largeur de la distribution des masses molaires [appelée indice de

polymolécularité ( $I_w$ ) ou de polydispersité] peut être définie comme le rapport de la masse molaire moyenne en poids ( $\overline{M}_w$ ) à la masse molaire moyenne en nombre ( $\overline{M}_n$ ) (cf. article *Masses molaires moyennes* [A 3 060] dans ce traité).

Son influence sur les propriétés du PE-HD est donnée dans la 3<sup>e</sup> colonne du tableau 1.

Le rapport des indices de fluidité *FRR* (§ 2.1.2) fournit également une indication sur l'indice  $I_w$ .

Dans la pratique, on utilisera un PE-HD ayant une **distribution étroite de masses molaires** pour :

- le moulage par injection, afin que les pièces aient un minimum de distorsion et de tensions internes, préjudiciables à la résistance au choc et à la résistance à la fissuration sous contrainte ;
- le moulage par rotation ;
- l'enduction.

Au contraire, une **distribution plus large de masses molaires** sera appréciée pour l'extrusion-soufflage de corps creux, l'extrusion de films et de tuyaux, ainsi que pour le gainage des câbles.

En effet, quand la distribution des masses molaires est plus large :

- la mise en œuvre est plus facile ;
- les extrudats ont meilleur aspect ;
- l'étirabilité à l'état fondu est améliorée ;

mais les tensions internes sont plus élevées.

## 3.2 Propriétés mécaniques

### 3.2.1 Rigidité

La rigidité d'une pièce en polyéthylène haute densité est d'autant plus élevée que la cristallinité du polymère est importante ; dans une moindre mesure, elle baisse quand la masse molaire augmente.

**Tableau 1 – Évolution des principales propriétés de PE-HD en fonction des paramètres structuraux**

Propriétés		Effet de l'augmentation de :		
		la cristallinité	la masse molaire	l'indice de polymolécularité
Propriétés physiques	Masse volumique .....	↗	↘	=
	Étirabilité à l'état fondu (1).....	=	↘	↘
	Retrait de moulage .....	↘	↗	↗ un peu
	Brillance.....	↗	↗	↘ un peu
Propriétés mécaniques	Rigidité.....	↗	↗ un peu	↘ un peu
	Dureté .....	↗	↗ un peu	=
	Résistance à l'abrasion.....	↗	↗	=
	Résistance en traction à la limite élastique .....	↗	↗	=
	Allongement à la rupture en traction.....	↘	=	=
	Résistance au choc .....	↘	↗	=
	Résistance au fluage.....	=	↗	=
Propriétés thermiques	Température de fusion.....	↗	=	↗
	Température de ramollissement.....	↗	=	↗
Propriétés chimiques	Résistance aux produits chimiques .....	↗	↘	=
	Perméabilité aux gaz .....	↘	↘ un peu	=
	Résistance à la fissuration sous contrainte .....	↘	↘	complexe
Facilité de mise en œuvre.....		=	↘	↗

↗ augmentation    ↘ diminution    = pas de variation

(1) Par exemple, l'allongement de la paraison en cours d'extrusion-soufflage.

### 3.2.2 Comportement au choc

La résistance au choc varie en sens inverse de la rigidité.

La résistance au choc d'une pièce en polyéthylène haute densité est d'autant meilleure que :

- sa masse molaire est plus élevée (mais sa transformation est plus difficile) ;
- sa cristallinité est plus faible (mais sa rigidité également) ;
- la température est plus élevée (mais la rigidité décroît fortement avec la température) ;
- la distribution des masses molaires est plus étroite (pour les pièces injectées), les tensions internes étant plus faibles.

L'excellent comportement au choc à *froid* du polyéthylène haute densité (tableau 2) est lié à sa **température de transition vitreuse de l'ordre de - 110 °C**.

### 3.2.3 Comportement au fluage

Le fluage caractérise l'évolution au cours du temps (allongement, fléchissement, écrasement) d'une pièce soumise à une charge constante : c'est une manifestation de la viscoélasticité des plastiques.

Il faut tenir compte de cette propriété pour le dimensionnement de pièces soumises à des contraintes de longue durée.

**Tableau 2 – Propriétés caractéristiques de divers types de polyéthylène haute densité pour différents types d'applications**

Caractéristiques	Méthodes (1)	Unités	Injection de casiers	Extrusion-soufflage de bouteilles à lait stérilisé	Extrusion-soufflage standard	Extrusion-soufflage de gros emballages	Extrusion-soufflage de réservoirs à carburants
<b>Distribution des masses molaires</b> .....	.....	.....	Étroite	Moyenne	Large	Large	Large
<b>Propriétés physiques</b>							
Masse volumique standard à 23 °C	ISO 1183	kg/m <sup>3</sup>	964	952	954	955	946
Indice de fluidité sous 2,16 kg.....	} ISO 1133	g/10 min {	5,5	1,8	0,2	.....	< 0,1
sous 5 kg .....			18	6,0	1,0	0,4	0,15
sous 21,6 Kg.....			.....	.....	.....	10	4,5
<b>Propriétés thermiques</b>							
Point de ramollissement Vicat (1 kg)	ISO 306	°C	131	126	128	132	128
Température de fléchissement sous charge (méthode B ; 0,45 MPa).....	ISO 75-2	°C	95	80	77	72	
Température de fragilité.....	ISO 974	°C	- 100		< - 75	< - 75	< - 100
<b>Propriétés en traction à 23 °C</b>	ISO R/527						
Contrainte à la limite élastique :	éprouvette n° 2						
— à 50 mm/min.....	.....	MPa	27	27	28	25	24
— à 100 mm/min.....	.....	MPa	28	28			
Contrainte à la rupture :							
— à 50 mm/min.....	.....	MPa	31	14	17	38	40
— à 100 mm/min.....	.....	MPa	17	15			
Allongement à la rupture :							
— à 50 mm/min.....	.....	%	1 000	> 500	> 500	> 600	> 500
— à 100 mm/min.....	.....	%	400	> 500			
<b>Propriétés de choc</b>							
Résilience Charpy, à 23 °C .....	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	4,0				
Résilience Izod (barreau entaillé) :	ISO 180/A						
— à 23 °C .....	.....	kJ/m	10	8,7	19	54	-
— à - 40 °C (2) .....	.....	kJ/m	.....	.....	.....	.....	32
<b>Divers</b>							
Module d'élasticité en flexion.....	ISO 178	MPa	1 250				
Dureté Shore D, à 23 °C.....	NF ISO 868	.....	67	65	63	63	63
Résistance à la fissuration sous contrainte (ESCR) (3) .....	ASTM D 1693-A	h	4	20	40	200	> 500

(1) Se reporter, dans ce traité, aux chapitres spécialisés de la rubrique *Plastiques. Essais normalisés*.

(2) Plaques moulées par compression de 4 mm d'épaisseur, vitesse de traction 1 mm/min.

(3) **ESCR** (*Environmental Stress-Cracking Resistance*) : temps au bout duquel 50 % des éprouvettes sont rompues.

Le comportement au fluage peut être évalué au cours d'essais mécaniques simples de traction monoaxiale ou de flexion ; il est d'autant meilleur que la masse molaire est importante.

### 3.2.4 Résistance à la fissuration sous contrainte

Les pièces en polyéthylène haute densité soumises à des contraintes internes ou externes dans un milieu liquide polaire peuvent se fissurer. Ce phénomène apparaît au cours du temps d'autant plus vite que la température est plus élevée. Les milieux les plus agressifs sont surtout les **agents tensioactifs** (détergents, émulsifiants, alcools, huiles de silicone, etc.).

La résistance à la fissuration sous contrainte (*Environmental Stress-Cracking Resistance : ESCR*) du polyéthylène haute densité est relativement modérée (cf. tableau 2 à titre indicatif). Elle augmente quand la masse molaire augmente et quand la cristallinité diminue.

### 3.2.5 Dureté

Le polyéthylène haute densité a une dureté relativement faible (il est rayé par l'ongle). Sa dureté varie relativement peu d'une résine à l'autre (tableau 2) et augmente avec la cristallinité.

### 3.2.6 Résistance à l'abrasion

La surface paraffinique du polyéthylène haute densité lui assure un faible coefficient de friction. Sa résistance à l'abrasion augmente avec la masse molaire et la cristallinité ; elle est remarquable pour les PE-HD de masse molaire très élevée.

## 3.3 Propriétés thermiques

### 3.3.1 Température de fusion

La température de fusion (comprise entre 125 et 135 °C) et l'enthalpie de fusion du polyéthylène haute densité sont mesurées par analyse thermique différentielle : la température de fusion correspond à l'abscisse du sommet du pic de fusion, l'enthalpie est obtenue par intégration de la surface du pic (NF T 51-223).

Ces caractéristiques ainsi que le point de ramollissement Vicat sont d'autant plus élevés que le taux de cristallinité est plus élevé ; de plus, la température de fusion dépend aussi de la structure moléculaire induite par le procédé de polymérisation.

### 3.3.2 Conductivité thermique

La conductivité thermique du polyéthylène haute densité décroît à l'état solide de  $0,47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à 0 °C à  $0,35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à 100 °C. Elle est à peu près constante à l'état fondu, de l'ordre de  $0,25 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Elle est plus élevée pour les homopolymères que pour les copolymères.

### 3.3.3 Coefficient de dilatation linéique

Il se situe entre  $1,2$  et  $1,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  à 23 °C.

## 3.4 Propriétés chimiques

### 3.4.1 Résistance aux produits chimiques

■ Le polyéthylène haute densité, par sa nature paraffinique non polaire, résiste bien aux acides forts non oxydants et aux bases fortes.

Cette bonne résistance chimique est exploitée pour le transport des matières dangereuses dans des fûts extrudés-soufflés en polyéthylène haute densité de masse molaire élevée.

La résistance chimique augmente avec le taux de cristallinité et, dans une moindre mesure, avec la masse molaire ; elle diminue fortement quand la température augmente.

■ En revanche, le PE-HD gonfle légèrement dans les solvants aliphatiques et davantage dans les solvants aromatiques dans lesquels il se dissout partiellement à haute température. Il est attaqué par les substances très oxydantes telles que les halogènes et les acides minéraux oxydants concentrés (acides nitrique et perchlorique, oléums...).

### 3.4.2 Vieillessement à la lumière

Le polyéthylène haute densité est sensible au rayonnement solaire, plus particulièrement dans le domaine ultraviolet (UV). Après une exposition prolongée, le vieillissement se traduit par une baisse de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture ; la teinte peut être altérée. Notons que les effets du vieillissement sur les propriétés mécaniques sont moins sensibles dans le cas d'objets à parois épaisses.

Une stabilisation bien étudiée en fonction de la durée d'exposition des objets et de l'intensité du rayonnement permet, par incorporation d'**agents anti-UV** dans le polymère, d'obtenir une importante amélioration de sa résistance à la lumière. L'addition de **noir de carbone** bien dispersé est encore plus efficace et permet d'allonger la durée de vie du PE-HD.

### 3.4.3 Comportement au feu

Le polyéthylène haute densité s'enflamme vers 340 °C en présence d'une flamme. Sa température d'auto-ignition est d'environ 350 °C. La combustion s'entretient d'elle-même si la concentration en oxygène de l'air ambiant est supérieure à 17 %.

En plus du dioxyde de carbone et de l'eau, le polyéthylène haute densité dégage, dans des conditions de combustion incomplète, de l'oxyde de carbone, des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques et différents produits oxygénés.

Le polyéthylène haute densité est généralement classé **M4** à l'essai selon la norme NF P 92-501.

L'addition d'agents ignifugeants et de charges inertes améliore ce classement.

### 3.4.4 Perméabilité

Le polyéthylène haute densité a une perméabilité relativement importante aux gaz tels que le dioxyde de carbone et l'oxygène, aux arômes et à certains liquides ; par contre, par son caractère hydrophobe, il a peu tendance à fixer l'eau et sa **perméabilité à la vapeur d'eau est faible** (tableau 3).

La grande perméabilité du PE-HD aux vapeurs de certains produits tels que les solvants aliphatiques, aromatiques et chlorés s'explique par la solubilité de ces produits dans le polyéthylène.

Dans le domaine de l'emballage, quand un produit conditionné doit être protégé de l'oxydation, ou pour éviter la diffusion de certains de ses constituants et arômes, les techniques d'enduction ou de co-extrusion du PE-HD avec des matériaux très imperméables peuvent être envisagées.

La perméabilité du polyéthylène haute densité diminue lorsque le taux de cristallinité augmente et quand la température diminue.



**Tableau 3 – Perméabilités du PE-HD à la vapeur d'eau, à l'oxygène et au dioxyde de carbone**

Perméabilité	Norme	Unité	Valeur
à la vapeur d'eau .....	ASTM E 96-93 (1)	$\text{g} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$	145
au dioxyde de carbone .....	ASTM D 1434-82 (2)	$\text{cm}^{-3} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	190 000
à l'oxygène .....			53 000

(1) Procédure E : 38 °C, 90 % HR.  
(2) Procédure M : 20 °C, 0 % HR.

HR : humidité relative  
d : abréviation normalisée de jour

**Tableau 4 – Propriétés électriques du PE-HD**

Propriété	Normes (1)	Valeur
Résistivité transversale.....	CEI 93 NF C 26-215	$> 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité superficielle .....	CEI 93 NF C 26-215	$10^{14} \Omega$
Rigidité diélectrique.....	CEI 243 NF C 26-226	$\approx 150 \text{ kV/mm}$
Permittivité relative.....	CEI 250 NF C 26-230	2,3 - 2,5
Tangente de l'angle de perte à $10^6 \text{ Hz}$ .....	CEI 250 NF C 26-230	$\approx 10^{-4}$
Indice de résistance au courant de cheminement .	CEI 112 NF C 26-220	CTI 600

(1) CEI : Commission Électrotechnique Internationale.  
Se reporter, dans ce traité, à l'article consacré aux essais électriques normalisés des plastiques.

## 3.5 Propriétés électriques

### 3.5.1 Propriétés générales

Le polyéthylène haute densité présente d'excellentes propriétés électriques quelles que soient sa masse molaire et sa cristallinité. Ces propriétés, rassemblées dans le tableau 4, en font un matériau de choix en isolation électrique.

### 3.5.2 Électricité statique

Le polyéthylène haute densité a une excellente résistance électrique et un caractère hydrophobe marqué. Il a, de ce fait, tendance à accumuler des charges électriques en surface, et les pièces ainsi chargées risquent d'attirer les poussières. Une formulation adaptée, à base de composés hygroscopiques qui migrent lentement en surface, permet de diminuer cette attraction. Pour obtenir un caractère conducteur permanent, l'incorporation de 10 à 15 % de noir de carbone (pigment conducteur) est indispensable ; les caractéristiques mécaniques en sont toutefois altérées.

## 4. Mise en œuvre et applications

Le polyéthylène haute densité est un **thermoplastique** et il en adopte les techniques de mise en œuvre, lesquelles sont largement décrites dans le présent traité.

## 4.1 Injection

On peut distinguer :

- l'**injection simple** ;
- l'**injection bimatière** produisant des pièces dont la peau donne l'aspect et les caractéristiques, et le cœur est fait de matière allégée ou recyclée ;
- la **co-injection de gaz** dans le PE-HD, qui présente un certain nombre d'avantages : pièces creuses plus légères, retrait moins important, meilleur aspect de surface, moindre distorsion, tensions internes diminuées, force de fermeture réduite et refroidissement plus court, mais aussi des inconvénients : impossibilité d'utiliser un moule multitempreinte, trou – à boucher – dans la pièce au niveau du point d'injection du gaz.

En général, les températures d'injection du polyéthylène haute densité varient entre 200 à 280 °C et le retrait, de l'ordre de 1,5 à 3 %, qui s'opère essentiellement pendant la phase de cristallisation du polymère, dépend des conditions de mise en œuvre (températures de la matière et du moule, vitesse d'injection, pression et temps de maintien en pression), des caractéristiques du polymère (fluidité à chaud) et de l'épaisseur de la pièce.

L'injection représentait 22 % de la consommation de polyéthylène haute densité en France en 1994, soit 93 kt. Ce marché est largement dominé par les polymères issus des procédés Ziegler.

### 4.1.1 Articles de manutention

Le choix se portera dans tous les cas sur un polyéthylène haute densité de distribution des masses molaires étroite, pour réduire le plus possible les phénomènes de distorsion et améliorer la résistance au choc. L'indice de fluidité et la densité seront choisis de façon à obtenir le meilleur compromis entre la rigidité et la résistance au choc à froid. La résistance au gerbage sera meilleure avec un polymère de masse molaire élevée.

Les applications principales sont les **bacs à ordures**, les **caisses de manutention** et les **casiers à bouteilles**.

### 4.1.2 Articles ménagers

Le PE-HD est fortement concurrencé dans ce marché par le polypropylène qui présente une meilleure rigidité. En fonction des prix respectifs de ces deux matières concurrentes, le choix se porte naturellement sur le produit le meilleur marché.

### 4.1.3 Bouchons

Le polyéthylène haute densité est utilisé pour la fabrication de **bouchons à vis** monomatières pour les bouteilles en PVC, en PET et en verre, essentiellement pour les eaux plates et, dans une moindre mesure, pour certaines eaux faiblement gazeuses et pour les boissons sucrées (*soft-drinks*).

Dans cette application, les principales qualités du PE-HD sont ses bonnes propriétés organoleptiques (non-altération du goût des produits conditionnés) et le fait qu'il permet d'assurer l'étanchéité de la bouteille sans une autre matière de complément. Sa principale faiblesse est sa perméabilité aux gaz et aux arômes, mais elle reste toutefois inférieure à celle des PE-BD (basse densité) et PE-MD (moyenne densité).

On utilisera pour les bouchons deux grands types de PE-HD qui se distinguent par leur indice de fluidité sous 2,16 kg et leur masse volumique standard :

— pour les eaux gazeuses et les boissons sucrées :  $MFR = 1,6$  à  $2,0$  g/10 min et  $MSV = 950$  à  $955$  kg/m<sup>3</sup> (PE-HD résistant à la fissuration sous contrainte et au fluage) ;

— pour les eaux plates :  $MFR = 8$  à  $12$  g/10 min et  $MSV = 952$  à  $960$  kg/m<sup>3</sup>.

Le principal concurrent du bouchon en PE-HD est celui en polypropylène avec joint d'étanchéité en élastomère pour les eaux gazeuses et les boissons sucrées.

## 4.2 Extrusion-soufflage

Avec 194 kt consommés, l'extrusion-soufflage représentait en 1994, en France, 45,6 % de la consommation de polyéthylène haute densité. Le tableau C en [Doc. A 3 315] présente l'évolution du marché des corps creux en PE-HD de ces dernières années.

Cette technique permet d'obtenir, en grandes séries, à coût intéressant, les corps creux les plus divers dont le volume peut aller de quelques millilitres (flacons pharmaceutiques) à plusieurs mètres cubes (réservoirs à mazout, fosses septiques).

Les critères suivants sont pris en compte pour le choix du polymère : aspect, rigidité, résistance au choc, résistance au fluage, imperméabilité, compatibilité avec le contenu, résistance à la fissuration sous contrainte et au vieillissement. Pour obtenir les propriétés recherchées pour un poids minimal, les résines utilisées doivent avoir une masse molaire et un taux de cristallinité élevés. Un compromis entre la masse molaire et la cadence de production peut être envisagé.

Étant donné la diversité des corps creux qui peuvent être obtenus par extrusion-soufflage, la gamme des PE-HD utilisables est très étendue. Ce marché est largement dominé par les polymères issus d'un procédé Phillips.

### 4.2.1 Récipients de petite contenance

Il s'agit essentiellement de flacons pour le conditionnement des produits d'hygiène et de santé, des produits d'entretien (lessive liquide, assouplisseur, eau de Javel) et de bidons (liquide antigel, huile pour moteur, etc.).

L'objectif est de fabriquer le flacon le plus léger possible et capable de garantir les performances recherchées : tenue suffisante à la fissuration sous contrainte, rigidité, bel aspect de surface, etc.

80 % du marché français est dominé par les PE-HD issus des procédés Phillips (exemple type :  $MFR = 0,2$  g/10 min et  $MSV = 955$  kg/m<sup>3</sup>).

L'emballage de produits pulvérulents requiert une rigidité maximale. En général, un polyéthylène haute densité homopolymère est utilisé.

### 4.2.2 Récipients de contenance intermédiaire

D'un volume de 5 à 30 litres, ils comprennent :

— les bidons pour produits d'entretien, pour lesquels le meilleur compromis entre la résistance à la fissuration sous contrainte et la rigidité instantanée est recherché ;

- les bidons pour produits phytosanitaires ;
- les fûts pour produits chimiques.

Pour ces applications exigeantes, l'utilisation de polyéthylène haute densité de masse molaire élevée est requise. Les fûts pour le transport des matières dangereuses doivent être homologués par un organisme officiel.

### 4.2.3 Fûts de grande contenance

Cette application également très exigeante nécessite aussi l'utilisation de polyéthylène haute densité de masse molaire très élevée, en général produit par procédé Phillips.

Ces fûts doivent être homologués et satisfaire à différentes normes, directives et recommandations aux niveaux national et international concernant le **transport des matières dangereuses** par route, chemin de fer, bateau ou voie aérienne [2]. Les recommandations de l'ONU éditées pour la première fois en 1957 servent de base à de nombreux règlements nationaux et internationaux. En France, les homologations sont délivrées par des laboratoires agréés par les ministères nationaux des transports comme le BVT ou le LNE.

Le marquage des fûts est normalisé et a une valeur internationale.

En général, les tests d'homologation consistent à faire subir aux fûts des épreuves mécaniques (étanchéité à l'air, essais de pression hydraulique, de chute à froid, de gerbage) et de compatibilité chimique.

Pour être homologués, les fûts doivent subir avec succès toutes les épreuves mécaniques après un stockage préalable de 6 mois à température ambiante, remplis de chacun des produits qu'ils sont destinés à contenir.

Les qualités de PE-HD de masse molaire élevée permettent, dans certains cas, de passer par des procédures simplifiées dans lesquelles le contrôle de la compatibilité chimique consiste en des essais de laboratoire sur des éprouvettes découpées dans la paroi des fûts immergées dans des liquides standards. Le gonflement (mesuré par le gain de masse), la dégradation des propriétés mécaniques et la résistance à la fissuration sous contrainte sont mesurés.

Pour chaque liquide standard, il existe une liste de produits dangereux assimilés.

### 4.2.4 Cuves de stockage de grande capacité

Il s'agit de cuves fixes dont le volume peut atteindre plusieurs mètres cubes : réservoirs à mazout, fosses septiques, réservoirs à liquides divers. Les polyéthylènes haute densité utilisés sont des copolymères de masse molaire élevée produits par les procédés Phillips et Ziegler.

En France, la **marque de qualité NF** pour les **réservoirs à mazout en matières plastiques non enterrés** définit les exigences auxquelles doivent satisfaire les cuves [8]. Les matières premières doivent être homologuées. Les transformateurs sont audités selon la norme ISO 9002, leurs installations et leurs produits sont vérifiés périodiquement.

Les exigences concernant les matières premières portent sur les caractéristiques de celles-ci avant et après transformation (masse volumique, indice de fluidité à chaud, caractéristiques en traction, tenue au fuel, résistance aux UV). Les cuves doivent satisfaire à certaines caractéristiques (aspect, poids, divers contrôles métrologiques) et subir avec succès différents essais (étanchéité à l'eau et à l'air, résistances à la chute et à la chaleur). Toutes les méthodes d'essais sont consignées dans des normes spécifiques, par exemple NF M 88-560 (cf. tableau D en [Doc. A 3 315]).



#### 4.2.5 Réservoirs à carburants

Après les premières tentatives de développement de réservoirs à essence, dans les années soixante, sur des véhicules de faible diffusion et, dans les années soixante-dix, sur des véhicules de grandes séries, la majorité des constructeurs automobiles a maintenant adopté ce type de réservoir. Parmi les avantages du polyéthylène haute densité par rapport à la tôle, qui ont été déterminants pour cette mutation, citons :

- la sécurité (pas d'explosion en cas d'incendie) ;
- un gain de masse de 30 à 50 % ;
- une meilleure utilisation du volume disponible grâce à une grande liberté de forme ;
- une meilleure résistance au choc, même aux basses températures ;
- l'absence de corrosion.

Son principal inconvénient est sa perméabilité aux carburants. Les normes de perméabilité existantes ont nécessité l'utilisation de diverses techniques d'imperméabilisation comme :

- la *fluoration de la surface interne* des réservoirs : la technique la plus utilisée actuellement consiste à souffler les réservoirs avec un mélange d'azote et de fluor ;
- la *sulfonation* : cet autre traitement chimique consiste à traiter la surface intérieure du réservoir une fois soufflé par du trioxyde de soufre ; c'est un procédé lent qui nécessite de nombreuses opérations (rinçage, neutralisation, séchage) ;
- la *coextrusion* du PE-HD avec un polyamide ou de l'EVOH (copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique) : c'est une technique difficile et coûteuse mais efficace ;
- l'utilisation d'un *mélange PE-HD et polyamide* : ce procédé est simple, mais cher et d'efficacité moyenne.

Les réservoirs à carburants doivent satisfaire à certaines normes (CEE, US) et aux cahiers des charges des constructeurs. Le règlement CEE-R-34 [9] consiste à contrôler, sur un réservoir, la perméabilité aux carburants, les résistances à l'impact, à la pression et au feu. Les normes US, plus exigeantes, concernent des essais sur véhicules : *crash tests* frontal et latéral, *SHED test* (mesure du dégagement total d'hydrocarbures par l'ensemble du véhicule). En plus des essais normalisés, de nombreux constructeurs reprennent, dans leur cahier des charges, des contrôles complémentaires dont les plus fréquents sont des essais de fissuration sous contrainte, de chute, de vibrations et d'étanchéité.

Pour garantir ces propriétés, le choix se porte sur un polyéthylène haute densité de masse molaire élevée ( $MFR\ 190/21,6 = 4$  à  $8\ g/10\ min$  et  $MSV = 945$  à  $952\ kg/m^3$ ).

Le marché français du réservoir à carburant en PE-HD était de 16 kt par an en 1994.

#### 4.2.6 Emballage alimentaire

En France, le marché de l'**emballage du lait en bouteilles** fabriquées en PE-HD, en progression constante depuis plusieurs années grâce au développement du lait UHT, représentait 24 kt en 1994. Les marchés européens sont très disparates et les développements sont très variables d'un pays à l'autre. Ainsi, pour le lait pasteurisé, il est fulgurant en Grande-Bretagne alors qu'il décroît régulièrement d'année en année en France.

Par ses caractéristiques, le polyéthylène haute densité possède les qualités requises pour l'emballage du lait et des produits lactés : non toxicité, bonnes propriétés organoleptiques, facilité de mise en œuvre à cadence élevée, propriétés mécaniques suffisantes. Le choix du PE-HD à utiliser est fait essentiellement en fonction du matériel de transformation utilisé et du traitement pendant le conditionnement du lait.

##### ■ Bouteilles de lait pasteurisé

La durée de vie du lait pasteurisé limitée dans le temps, sa conservation à 4 °C et les contraintes quasi inexistantes pendant le

conditionnement permettent un choix très large de PE-HD, qui sera essentiellement fonction des critères économiques et de mise en œuvre.

##### ■ Bouteilles de lait stérilisé

Le matériau d'emballage du lait stérilisé doit résister aux températures des tours de stérilisation (jusqu'à 125 °C), sans déformation, ni risque de fissuration lors du stockage (6 mois de durée de vie), tout en permettant des cadences de production élevées sans altération des propriétés mécaniques et organoleptiques. L'éventail des PE-HD utilisables est beaucoup plus restreint : on choisit généralement des copolymères obtenus par un procédé Ziegler, de fluidité élevée ( $MFR\ 190/2,16 = 1,5$  à  $2\ g/10\ min$ ).

Depuis quelques années, les bouteilles blanches en polyéthylène haute densité coextrudées avec une couche centrale pigmentée en noir remplacent les bouteilles en matière naturelle. Cette technique permet la préservation du goût du lait qui n'est plus altéré par la lumière et dispense de l'emploi d'un suremballage opaque.

##### ■ Bouteilles de lait UHT (*Ultra Haute Température*)

Cette application du PE-HD s'est développée au milieu des années quatre-vingt, grâce à l'apparition conjointe des techniques de coextrusion et de conditionnement aseptiques. Les bouteilles sont coextrudées, opaques à la lumière (blanches avec couche médiane pigmentée en noir). Le choix du PE-HD dépend du matériel d'extrusion-soufflage utilisé. Contrairement au cas précédent, ces bouteilles ne subissent pas le traitement thermique du lait et l'emploi d'homopolymères rigides est alors possible.

#### 4.2.7 Autres articles

On peut citer :

- jouets porteurs, contenants divers, balises routières, bornes, planches à voile, flotteurs, bouées ;
- divers accessoires soufflés pour l'automobile (tubulures, bacs de lave-vitres, réservoirs de liquide de frein, etc.).

### 4.3 Extrusion en continu

#### 4.3.1 Extrusion de tubes

Il s'agit d'une des applications les plus techniques du polyéthylène haute densité.

On distingue les applications « pression » pour la distribution du gaz, l'adduction d'eau potable, l'irrigation, les applications industrielles et les applications sans pression pour le gainage de câbles, l'évacuation, etc.

En 1994, le marché du tube représentait en France 47 kt de polyéthylène haute densité soit 11 % de la consommation totale. Ses concurrents principaux sont les matériaux traditionnels (fonte et béton), ainsi que le PVC qui garde une position prédominante pour les tuyaux d'évacuation, d'assainissement et d'adduction d'eau, de grands diamètres.

Des normes nationales et internationales régissent les tubes sous pression. En France, la **marque de qualité NF-Tubes PE [7]** concerne quatre applications distinctes : distribution de gaz combustible, adduction d'eau potable, irrigation, applications industrielles. Chaque groupe possède ses spécificités et ses normes de référence ; les normes sont les plus exigeantes pour la distribution de gaz et l'adduction d'eau.

Les tubes doivent être fabriqués avec des compositions de PE-HD admises pour les groupes concernés. Les transformateurs admis sont audités, leurs usines et leurs fabrications sont contrôlées régulièrement.

Les polyéthylènes sont classés, selon des désignations normalisées, en fonction de leurs performances.

En France, les tubes sont noirs et repérés par des lignages colorés constitués de bandes coextrudées de PE coloré de même composition de base que le tube (jaune pour le gaz, bleu pour l'adduction d'eau).

Les exigences de qualification des matières premières portent sur leurs caractéristiques (masse volumique, indice de fluidité, teneur et dispersion du noir de carbone, conformité à la législation alimentaire) et sur des contrôles sur tubes [(tenue à la pression à long terme, propriétés organoleptiques (tubes pour adduction d'eau), tenue à la fissuration rapide et aux composants du gaz (tubes pour distribution du gaz)].

La qualification des tubes reprend certaines propriétés des compositions de base (teneur et dispersion du noir de carbone) et des mesures spécifiques effectuées sur les tubes (aspects extérieur et intérieur, résistance à la pression hydraulique, caractéristiques en traction, stabilité à l'oxydation, résistance à la fissuration sous contrainte en milieu tensioactif, propriétés organoleptiques).

Au fil des années, l'amélioration constante des propriétés des résines PE-HD a permis :

- pour des exigences données, de diminuer l'épaisseur des tubes ;
- pour des dimensions données, d'augmenter les performances de ceux-ci ;
- de réaliser des tubes PE de grand diamètre (jusqu'à 1 200 mm) jusqu'alors fabriqués exclusivement en matériaux traditionnels.

#### 4.3.2 Films

Le marché du film PE-HD était de 68 kt en 1994 en France, soit 16 % de la consommation totale.

Pour la fabrication de films, le polyéthylène haute densité, utilisé seul ou en mélange avec d'autres polyéthylènes, est mis en œuvre sur les machines d'extrusion-gonflage selon la technique utilisée avec le polyéthylène basse densité (article [A 3 310] dans ce traité).

Grâce à sa bonne résistance à la perforation et au déchirement, le polyéthylène haute densité de masse molaire élevée permet de fabriquer des films très minces (10 à 12  $\mu\text{m}$ ). Des mutations en faveur du polyéthylène haute densité se sont opérées notamment dans les films de routage ou les sacs de sortie de caisse traditionnellement fabriqués en polyéthylène basse densité. En raison des variations de prix des différents types de polyéthylènes, on assiste également à une substitution des uns par les autres. Il faut également signaler que le renchérissement des matières premières vierges favorise l'utilisation de plus en plus importante des **polyéthylènes recyclés**.

#### 4.3.3 Câblerie

Par ses bonnes propriétés d'isolation et sa bonne résistance à la fissuration sous contrainte, le polyéthylène haute densité est utilisé pour le gainage des câbles, principalement téléphoniques.

Le marché français, estimé à 7 kt en 1994, soit 1,6 % de la consommation totale de PE-HD, a très peu évolué depuis plusieurs années.

#### 4.3.4 Textiles

On distingue les bandelettes pour tissage de toiles industrielles ou agricoles, les bandelettes pour tricot (emballage des agrumes et des légumes) et celles pour ficelles. Les bandelettes en PE-HD sont plus souples et plus résistantes aux UV et à l'abrasion que celles en polypropylène.

Les monofilaments en PE-HD servent à fabriquer les cordages et les filets de pêche, agricoles ou de protection.

#### 4.3.5 Divers

On peut citer les cartouches de chasse, les joncs et plaques extrudés pour patinoires et semelles de ski, ainsi que les feuilles d'étanchéité.

### 4.4 Moulage par rotation

Son principe est simple : il consiste à faire tourner, dans deux plans perpendiculaires, un moule chaud rempli de **poudre** de polyéthylène. Après fusion, le moule est refroidi pour permettre le démoulage de l'objet.

Les poudres utilisées sont issues du broyage mécanique de granulés. Une répartition granulométrique étroite est nécessaire pour assurer aux objets transformés le niveau de qualité optimal.

Le rotomoulage est particulièrement bien adapté à la production de pièces creuses, ouvertes ou fermées, de grand volume, ou bien de pièces plus petites mais dont les séries ne peuvent justifier l'investissement d'un moule d'extrusion-soufflage. Les applications sont assez nombreuses dans les domaines les plus variés : fosses septiques, cuves à engrais, conteneurs à produits chimiques, poubelles, bateaux, articles de signalisation routière (par exemple délinéateurs), réservoirs à carburants, etc.

### 4.5 Enduction

Pour l'enduction de tissus divers, cols de chemise par exemple, on utilise des poudres issues du broyage de *fluff* (§ 1.3) de polyéthylène haute densité. Les produits utilisés ont en général une fluidité élevée.

# Polyéthylène haute densité PE-HD

par **Reynald DOSSOGNE**

Ingénieur INSCIR (Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen)  
Responsable technico-commercial – Solvay S.A.

## Références bibliographiques

### Dans la Collection Techniques de l'Ingénieur

- [1] QUET (J.-P.). – *Polyéthylènes linéaires*. J6540, 8 p., volume J4, traité Génie des Procédés, déc. 1992.
- [2] GONNEAU (D.). – *Emballage des matières dangereuses*. A9880, 18 p., volume A511, traité Génie industriel, août 1993.
- [3] COOLS (F.). – *Réglementation concernant les conditionnements alimentaire et phar-*

*maceutique et le domaine de la santé*. A3840, Doc. A3840, 14 p., volume AM4, traité Matériaux non métalliques, août 1993.

### Dans la littérature

- [4] DIDIER (C.). – *Le polyéthylène haute densité*. Informations Chimie, déc. 1984.
- [5] SOLVAY S.A. – *Le polyéthylène haute densité Eltex*. Notice technique.

- [6] TOPUZ (B.). – *Étude statistique 1994*. Plastiques Modernes et Élastomères, vol. 47, n° 2, mars 1995.
- [7] *Règlement particulier. Marque NF-Tubes en polyéthylène*. AFNOR.
- [8] *Règlement particulier. Marque NF-Réservoirs non enterrés en matières plastiques*. AFNOR.
- [9] *Essais relatifs aux réservoirs à carburants en matière plastique*. Règlement CEE-R-34, Annexe 5.

## Aspects économiques

### Marché européen

La capacité de production de PE-HD en Europe de l'Ouest était estimée à plus de 4 millions de tonnes en 1994 (tableau A). Après une année 1993 et un début 1994 difficiles, la reprise à partir de mai 1994 a permis à la consommation d'augmenter de 10 % en un an. Une croissance soutenue en Europe peut être envisagée dans les cinq prochaines années (4,5 % par an) et même si, actuellement, seuls certains « dégoulotages » (\*) sont effectués et aucune extension officiellement connue, gageons que de nouvelles capacités verront le jour à partir de 1996.

(\*) Ce terme désigne une augmentation de la capacité d'un des éléments faibles de la ligne de fabrication, permettant d'augmenter la capacité de l'ensemble de la ligne.

En 1994, les trois producteurs BP Chemicals, Atochem et Solvay ont produit 380 kt de polyéthylène haute densité sur leurs sites français.

### Marché mondial

Il était en 1994 d'environ 14 000 kt dont 5 400 kt (soit 38,6 %) pour l'Amérique du Nord (États-Unis et Canada) et 4 000 kt (soit 28,6 %) pour l'Europe de l'Ouest.

### Consommation française

La répartition de la consommation totale de PE-HD par types d'applications et son évolution aux cours des cinq dernières années en France sont présentées dans le tableau B.

Les statistiques concernant les **corps creux** sont indiquées dans le tableau C.

### Prix de vente

Comme pour les autres plastiques, le prix du PE-HD dépend essentiellement de l'équilibre entre l'offre et la demande, qui est fonction de la disponibilité mondiale en produit et en matières premières.

Les nouvelles unités de production, mises en service suite à une période de forte demande et de prix élevés, provoquent inévitablement un déséquilibre du marché (offre surabondante) et un tassement des prix, réduisant les marges des producteurs. Cette période de bas prix, voire très bas, perdure jusqu'à ce que la demande croissante dépasse à nouveau l'offre. Cette inversion de tendance se fait généralement de façon brutale, les surstockages de sécurité, le repliement des producteurs sur leurs marchés d'origine en étant les causes principales. Des tensions sur l'approvisionnement en matières premières (éthylène, naphta ou pétrole brut) peuvent encore ponctuellement augmenter l'effet des sous-capacités sur l'offre. On assiste alors à une nouvelle hausse de prix, à une reconstitution des marges et à la décision de nouveaux investissements productifs. Un nouveau cycle peut débuter.

Ainsi le prix du polyéthylène standard a-t-il atteint 7 000 F/t en janvier 1989 pour redescendre à 4 500 F/t en juillet 1989, remonter à 7 000 F/t en avril 1991, et baisser à nouveau jusqu'à 3 500 F/t en juillet 1994. Après avoir atteint 6 500 F/t au premier semestre 1995, le prix est redescendu à 3 500 F/t en décembre 1995.

## Normalisation

■ Les deux principales **normes de contrôle** permettant de distinguer les différents grades de PE-HD d'après leur masse volumique standard (MVS) et leur indice de fluidité à 190 °C (MFR) sont :

**ISO 1183** 1987 *Plastiques. Méthodes pour déterminer la masse volumique et la densité relative des plastiques non alvéolaires.*

**ISO 1133** 1991 *Plastiques. Détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques, en masse (MFR) et en volume (MVR).*

■ Le tableau D rassemble quelques normes françaises relatives à **certaines applications** du PE-HD (fûts, jerricans, récipients, réservoirs de stockage, tubes et raccords, feuilles et films).

■ En ce qui concerne les essais d'**impermeabilité aux gaz**, les normes américaines utilisées sont :

**ASTM D 1434-82** 1992 *Test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting.*

**ASTM E 96-93.** *Test methods for water vapor transmission of materials.*

■ Les contrôles relatifs au **noir de carbone** sont décrits dans les normes suivantes :

**NF T 51-142** 2-1992 *Plastiques. Compositions à base de polyéthylènes et de leurs copolymères. Détermination du degré de dispersion du noir de carbone. Méthode d'essai.*

**ASTM D 4218-91.** *Test method for carbon black content in polyethylene compounds by the muffle-furnace technique.*

■ Les **propriétés rhéologiques à l'état fondu** sont mesurées d'après :

**POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ PE-HD**

**NF T 51-061** 3-1971 *Détermination de l'indice de viscosité et de l'indice limite de viscosité des polyéthylènes et polypropylènes en solution diluée.*

Cette norme est équivalente à **ISO 1191** (1975).

■ La **résistance à la fissuration sous contrainte** est évaluée d'après :

**NF T 51-170** 10-1982 *Plastiques. Détermination de la fissuration sous contrainte dans un environnement donné (ESC). Méthode sous contrainte de traction constante.*

Cette norme est identique à **ISO 6252** (1992).

**NF T 51-171** 12-1982 *Plastiques. Détermination de la fissuration sous contrainte dans un environnement donné (ESC). Méthode par enfoncement de billes ou de goupilles.*

Cette norme est équivalente à **ISO 4600** (1992).

**NF ISO 4599** 10-1987 *Plastiques. Détermination de la fissuration sous contrainte dans un environnement donné (ESC). Méthode de l'éprouvette courbée (indice de classement : T 51-172).*

**ASTM D 1693-70** 1988 *Test method for environmental stress-cracking of ethylene plastics.*

■ En ce qui concerne tous les **autres essais** (physico-chimiques, thermiques, mécaniques, électriques, rhéologiques...), **non spécifiques** aux PE-HD, les normes sont données dans les chapitres spécialisés *Essais normalisés des plastiques*, dans le présent traité.

**Tableau A – Production européenne de PE-HD**

Producteur	Marque commerciale	Pays de production	Sites de production
Aspen (1)	Lacqtène	France	Gonfreville
BASF	Lupolen	Allemagne	Wesseling
Borealis	Borealis	Suède Belgique Norvège Portugal	Stenungsund Beringen Bamble Sines
BP Chemicals	Rigidex	France Grande-Bretagne	Lavéra Grangemouth
Buna	Scolefim	Allemagne	Schopau
Dow Chemical	Dow HDPE	Belgique Espagne Pays-Bas	Tessengerlo Tarragone Terheuzen
DSM	Stamylan HD	Pays-Bas	Geelen Beek
Enichem	Eraclene	Italie	Brindisi Porto Torres Priolo
Fina Chemicals	Finathene	Belgique	Anvers Feluy
Hoechst	Hostalen	Allemagne  Espagne	Munshmunster Oberhausen Francfort Tarragone
Hüls	Vestolen A	Allemagne	Gelsenkirchen
PCD Polymere (ÖMV Gruppe)	Daplen	Allemagne Autriche	Burghausen Schwechat
Repsol	Alcudia	Espagne	Tarragone Puertllano
Solvay	Eltex	Belgique France Italie	Lillo Sarralbe Rosignano

(1) Joint-venture entre Elf Atochem et Union Carbide.

**Tableau B – Évolution de la consommation française de PE-HD (en kt) par domaine d'application entre 1990 et 1994** (d'après [6])

	1990	1991	1992	1993	1994
Corps creux.....	165	173	180	177	194
Pièces injectées .....	81	81	82	84	93
Films .....	54	54	55	58	68
Tubes.....	29	31	42	43	47
Câbles.....	6	6	6	7	7
Divers .....	15	17	17	18	17
<b>Total .....</b>	<b>350</b>	<b>362</b>	<b>382</b>	<b>387</b>	<b>426</b>

**Tableau C – Évolution et répartition de la consommation française de PE-HD (en kt) pour corps creux entre 1990 et 1994** (d'après [6])

	1990	1991	1992	1993	1994
Bouteilles de lait .....	18	20	20	21	24
Réservoirs à carburants .....	16	16	16	14	16
Réservoirs de petite contenance.....	96	99	104	98	104
Réservoirs de grande contenance.....	29	31	35	38	41
Jouets .....	6	5	5	6	7
<b>Total .....</b>	<b>165</b>	<b>171</b>	<b>180</b>	<b>177</b>	<b>192</b>

**Tableau D – Normes spécifiques à quelques applications du PE-HD**

Titre de la norme	Numéro	Date
Emballages de transport de liquides. Fûts et jerricans en métal ou matières plastiques, emballages composites, récipients intérieurs d'emballages combinés destinés au transport des matières dangereuses. Essai d'étanchéité à l'air. Mode opératoire.	NF H 00-070	Nov. 1983
Emballages de transport de liquides. Emballages métalliques légers. Emballages en métal ou en matières plastiques. Emballages composites. Essai de pression hydraulique, mode opératoire.	NF H 00-071	Sept. 1986
Récipients en matières plastiques non suremballés destinés aux matières dangereuses. Caractéristiques mécaniques et physiques. Essais.	NF H 34-002	Nov. 1980
Réservoirs de stockage. Réservoirs en matières plastiques pour stockage non enterré de fuel domestique en local exclusivement et leurs accessoires. Conception. Contrôle.	NF M 88-560	Déc. 1986
Tubes en polyéthylène pour réseaux de distribution de combustibles gazeux. Spécifications et méthodes d'essais.	NF T 54-065	Nov. 1987
Tubes en polyéthylène pour réseau de distribution d'eau potable. Spécifications et méthodes d'essais.	NF T 54-063	Juill. 1989
Tubes en polyéthylène « 5 ». Spécifications.	NF T 54-072	Juin 1981
Tubes et raccords en polyéthylène. Désignation du polyéthylène basée sur la masse volumique nominale et sur l'indice de fluidité à chaud.	NF T 54-044	Sept. 1978
Film et feuille. Détermination de la résistance au déchirement. Partie 1 : méthode au déchirement pantalon	NF T 54-140	Oct. 1984
Film et feuille. Détermination de la résistance au déchirement. Partie 2 : méthode Elmendorf.	NF T 54-141	Oct. 1984