

Comparaison des performances des matériaux des bandes polymériques appliquées à froid

PVC - BITUME
VS
PE - CAOUTCHOUC BUTYLE

5 - 30 sec

10 - 60 sec



Agenda

1. Introduction
2. PVC (**P**oly**v**inyl **C**hloride : polychlorure de vinyle)
3. PE (**P**oly**e**thylene : polyéthylène)
4. Bitume - Mélange complexe d'hydrocarbures
Bitume modifié aux polymères (PMB : **P**olymer **M**odified **B**itumen)
5. Caoutchouc butyle
6. Conclusions



1. Introduction

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

Objectif de cette présentation

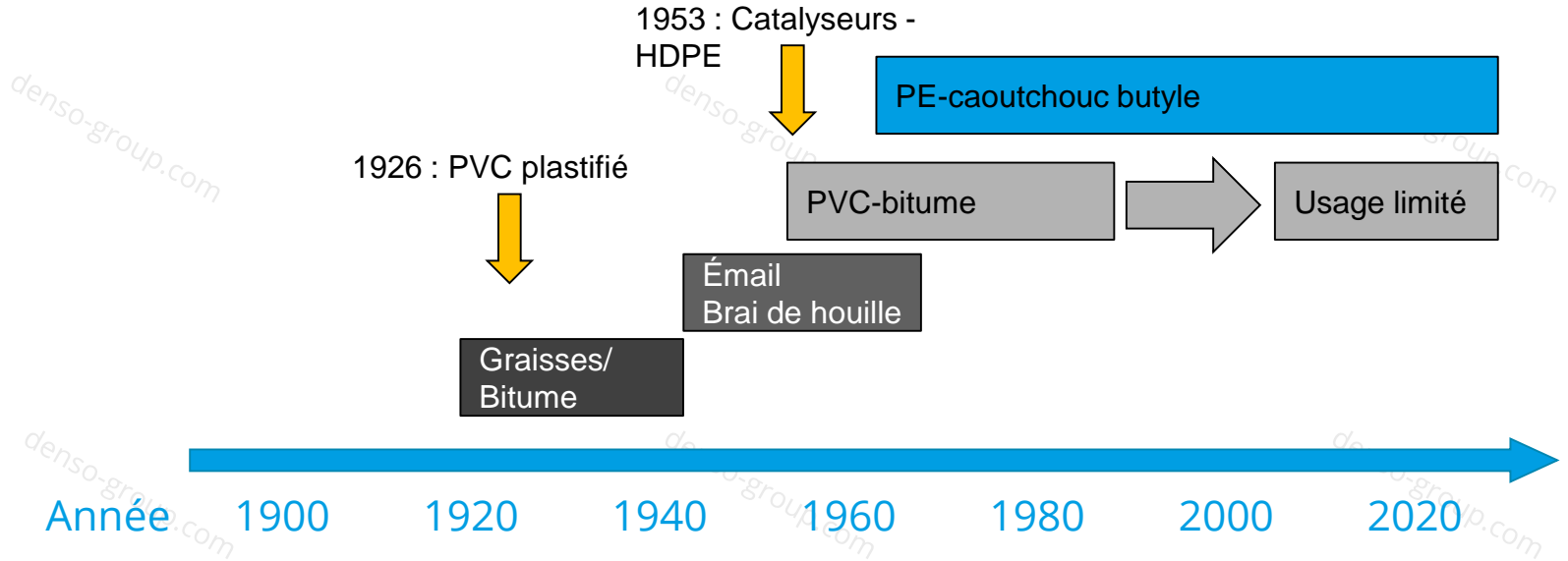
- Comprendre et comparer la **composition chimique et les propriétés de base** de chaque matériau :

- PVC (**P**oly**v**inyl **C**hloride : polychlorure de vinyle)
- PE (**P**oly**e**thylene : polyéthylène)
- Bitume - Mélange complexe d'hydrocarbures
Bitume modifié aux polymères (PMB : **P**olymer **M**odified **B**itumen)
- Caoutchouc butyle

- Attention particulière :

Pertinent pour une utilisation dans le domaine des bandes de protection contre la corrosion

Historique

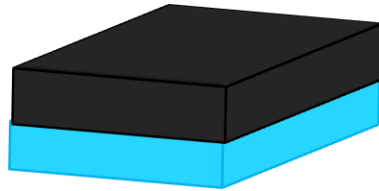


Structure des bandes

Bandes polymériques appliquées à froid : ISO 21809-3 – Type de revêtement 12

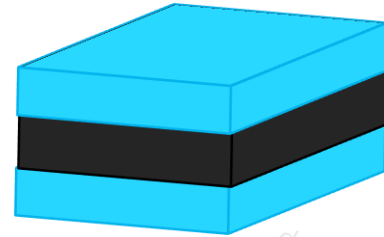
Film support + adhésif

- Film support : PVC *ou* maille *ou* PE
- Adhésif : bitume *ou* caoutchouc butyle



Simple face

- PVC – bitume
- Maille – bitume
- PE – caoutchouc butyle



Double face

- PE – caoutchouc butyle



2. PVC (Polyvinyl Chloride : polychlorure de vinyle)

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

PVC - Historique

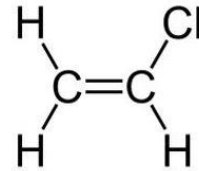
- 1835 (Allemagne) : *Henri Victor Regnault (F)* synthétise par accident le chlorure de vinyle. Exposé aux UV, un solide blanc (poudre) se forme : polychlorure de vinyle. *(Regnault n'est pas conscient de sa découverte).*
- 1912 (Allemagne) : *Fritz Klatté (GER)* synthétise le chlorure de vinyle à partir de l'éthène et du chlorure d'hydrogène et pose les fondations pour la production de PVC. *(Aucun produit n'est mis sur le marché avec succès à l'époque).*
- En raison du manque de matières brutes suite à la première guerre mondiale, la production de PVC commence aux États-Unis et en Allemagne.
- 1926 (États-Unis) : Le PVC est plastifié en y mélangeant différents additifs –
Essentiel pour l'application de bandes !

PVC - Structure chimique

Chlorure de vinyle monomère

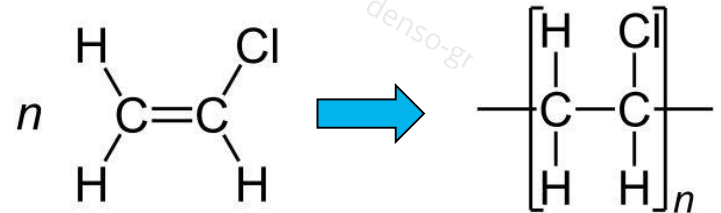
Acétylène + chlorure d'hydrogène (gaz)

Utilisation du chlorure de mercure comme catalyseur (toxique pour l'homme)



Polymérisation du chlorure de vinyle monomère

Réaction chimique des molécules monomères pour former une chaîne polymère (=PVC)



PVC - Additifs

Différents additifs sont nécessaires :

- Modifiants choc - Modificateurs thermiques
- Matières de charge
- Biocides
- Pigments
- **Plastifiants**
- **Stabilisateurs thermiques** - Stabilisateurs UV

PVC - Problème des plastifiants

Les plastifiants (jusqu'à **40%**) rendent le PVC souple mais uniquement à une température égale ou supérieure à -18°C

Exsudation - « Effet de transpiration » :

Les plastifiants ne sont pas stables et migrent vers :

- L'Environnement : **Pollution des nappes phréatiques**
- L'Adhésif (bitume)
 - Fragilisation du film support : **Fissuration**
 - Plastification de l'adhésif : caoutchouc avec une résistance réduite à la traction et au cisaillement



Les plastifiants sont suspectés d'avoir des effets **cancérigènes**

PVC - Problème des stabilisants (instabilité à la chaleur)



PVC + chaleur (à partir de +70°C) → Déshydrochloration

Déshydrochloration : Structure de chlorure allylique + HCl

- Structure de chlorure allylique : Instable thermiquement en polymère et toxique
- HCl + H₂O (vapeur) : Acide hydrochlorique : **Corrosif et toxique**

Stabilisateurs : pour réduire la perte de HCl

Mais : La déshydrochloration est autocatalytique (« auto-dissolution ») :

→ Les produits de réaction sont des catalyseurs pour la même réaction – **Effet boule de neige**





3. PE (Polyethylene : polyéthylène)

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

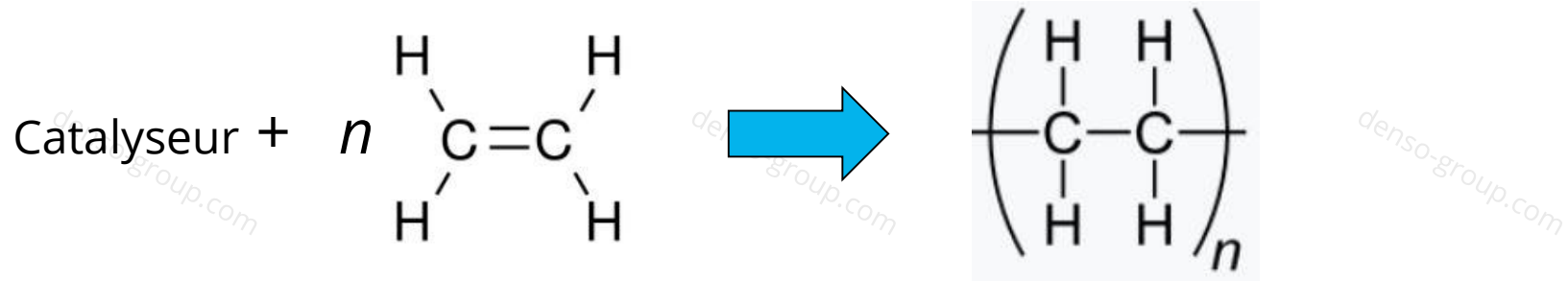
denso-group.com

denso-group.com

PE - Historique

- 1898 (Allemagne) : Une substance cireuse blanche est synthétisée par accident par *Hans von Pechmann (GER)*. (aucune utilisation pratique à l'époque)
- 1933 (Royaume-Uni) : *Eric Fawcett (RU)* et *Reginald Gibson (RU)* synthétisent « par accident » une matière blanche et cireuse de manière industrielle. Plus tard, *Michael Wilcox Perrin (RU)* produit du polyéthylène par synthèse sous haute pression. ➡ LDPE
- 1944 (États-Unis) : Bakelite Corp. & DuPont commencent sa production commerciale.
- 1951 (États-Unis) et 1953 (Allemagne) :
Succès important : catalyseurs + température et pression modérées + éthylène
 - LDPE (**L**ow **D**ensity **PE** : PE à basse densité) et
 - HDPE (**H**igh **D**ensity **PE** : PE à haute densité).

PE - Polymérisation de l'éthylène monomère



Réaction chimique : Catalyseur + molécules monomères pour former des chaînes polyéthylène

Molécules monomères : Éthylène (le plus simple des alcènes)

Composition chimique similaire aux **bougies ou au chewing-gum**

PE – Propriétés mécaniques de base

Rigidité/Souplesse



Souple à **partir de -40°C**
sans plastifiants

Ductilité élevée



Déformations plastiques
avant la rupture

Forte résistance aux
impacts



Absorbe l'énergie et
se déforme sans fracture

PE – Propriétés mécaniques de base

Pas de déshydrochloration → Pas de stabilisants chaleur

→ Bonne stabilité thermique

Point de fusion (HDPE) → 120°C – 180°C

Point de fusion (PVC) → 77°C – 88°C

PE - Résistance électrique et absorption de l'eau



Résistance électrique (EN 12068)

PE	→	$10^{16} \Omega \text{ cm}$
PVC	→	$10^{11} \Omega \text{ cm}$

Absorption de l'eau (ASTM D570)

PE	→	0,02% - 0,06%
PVC plastifié	→	0,20% - 1,00%



PE - Propriétés de base (NACE CIP Niveau II)

- Résistant à des températures proches de +100°C.
- Bonne souplesse à basse température.
- Excellente résistance aux produits chimiques.
- Résistant au fluage.
- Forte résistance aux impacts.
- Excellente résistance à la traction.

PE - Propriétés de base (NACE CIP Niveau II)



- Résistivité électrique élevée.
- Insoluble dans les solvants organiques.
- Ne se fissure pas lorsque soumis à des contraintes.

➔ Parfait pour les bandes de protection contre la corrosion

*Remarque : Aucune propriété du PVC n'est mentionnée par la NACE**

*NACE (National Association of Corrosion Engineers : Association nationale des ingénieurs spécialisée en génie de la corrosion) : association leader dans le monde pour la protection anticorrosion avec 37 000 membres dans 140 états.



4. Bitume

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

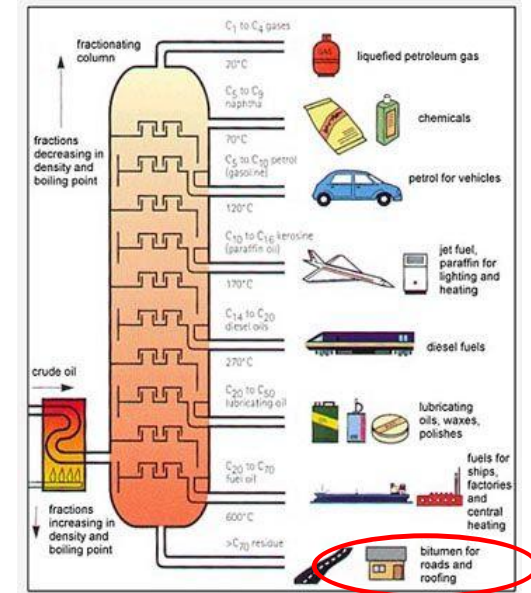
Bitume - Asphalte

- Mélange d'hydrocarbures complexes (C_nH_m)
- Naturels :



Natural bitumen from the Dead Sea

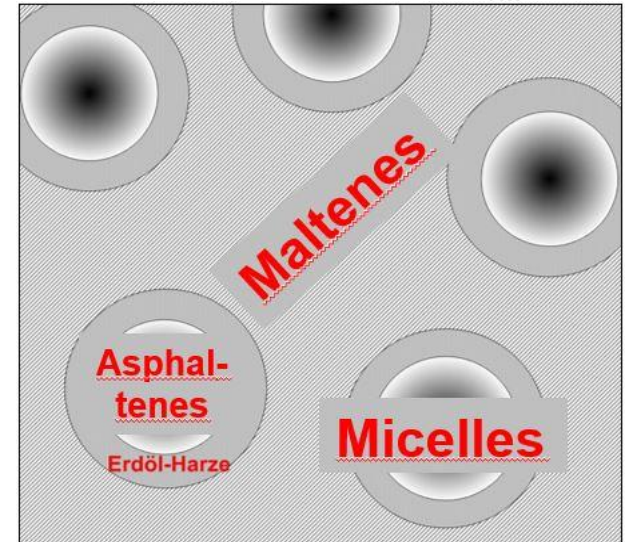
- Raffinés : Distillation de pétrole brut
 - 1500 types de pétrole brut, mais :
 - seuls 7% sont appropriés pour des bitumes de qualité
 - Problème de qualité – Aucune composition définie



Bitume - Modèle colloïdal

Ce modèle explique le comportement de vieillissement du bitume

- Rayon des **asphaltènes** solides non solubles en nm (10^{-9} m)
- Les asphaltènes sont revêtus de résines solubles
- Asphaltènes + résines = **micelles** solides
- Matrice liquide huileuse : **Maltènes** Thermosensibles
- **Bitume de type sol**
Les micelles asphaltènes sont complètement dispersées et non interactives

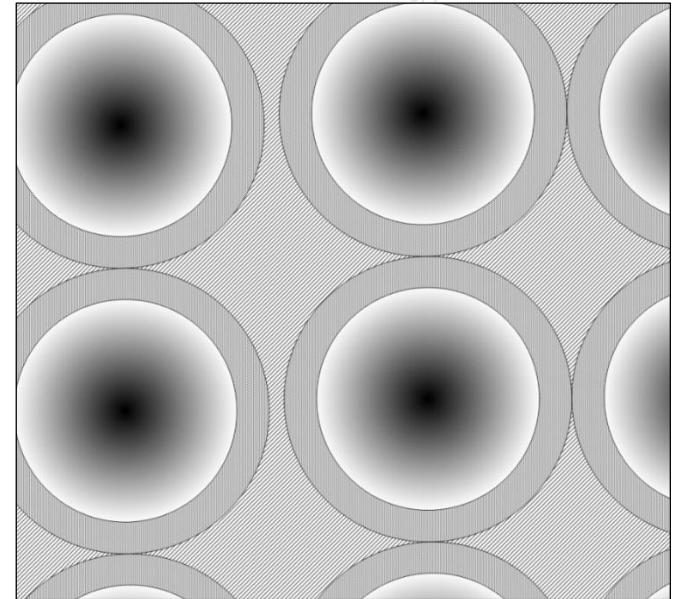


Bitume - Modèle colloïdal (vieillesse structurel)



Lorsque le bitume vieillit :

- Les asphaltènes croissent (oxydation) - Les micelles croissent
- Les maltènes s'évaporent
- Les micelles s'agglutinent et forment des structures en chaînes
- **Bitume de type gel**
Le ratio : asphaltènes/maltènes augmente
Le bitume devient **dur, friable et poreux !**



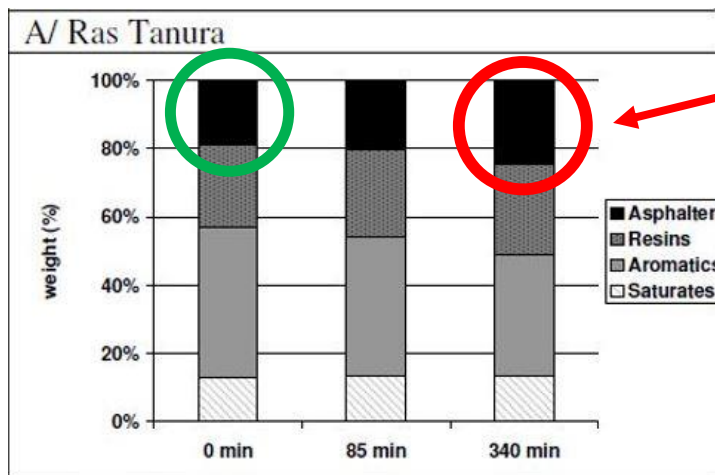
Bitume - Comment mesurer le vieillissement ?



Rolling Thin Film Oven Test (essai RTFOT) – ASTM-D1754 et EN 12607

Rythme de croissance des asphaltènes :

- Dépend de l'origine du pétrole brut et de la température
- Est linéaire dans le temps



La proportion d'asphaltènes croît considérablement après seulement 340 min.

Bitume - Modèle colloïdal (vieillessement structurel)



Le vieillissement structurel est le point faible du bitume !

- L'oxydation est le facteur le plus décisif.
- Le vieillissement est un processus qui ne peut pas être interrompu.

La vitesse de vieillissement dépend de :

- L'origine du pétrole brut et la température
- Le mélange de bitume (les **polymères** peuvent uniquement diminuer la vitesse de vieillissement).

Résultat du vieillissement :

Le bitume devient **dur, friable et poreux !**



Bitume - Revêtements des pipelines (problème de vieillissement)



Le bitume devient
dur, friable et poreux



Bitume - Revêtements des pipelines

Bitume modifié aux polymères (PMB)

Des polymères (ex : SBS, SBE, EVA, EBA) sont ajoutés :

- ...pour rendre le mélange collant (adhésion).
- ...pour augmenter la plage de température de plasticité (rupture-ramollissement).

MAIS :

- Des polymères à bas prix ne diminuent pas la vitesse de vieillissement.
- Mélange non homogène
(les chaînes polymères ne sont pas cassées pendant le mélange).
- Ex : Problèmes avec les **conditions de stockage !**

Bitume - Revêtements des pipelines (problème de stockage)



Stockage à **température ambiante** (+23°C) pendant 5 mois :

PVC-bitume :



Ne peut plus être utilisé

PE-caoutchouc butyle
(coextrudé triple couche) :



Toujours en parfait état

Bitume - Revêtements des pipelines (test de vieillissement)



Tests de vieillissement de 100 jours ($T_{\max} + 20^{\circ}\text{C}$) – EN 12068 et ISO 21809-3 :

Exigence de résistance à l'arrachement sur une surface en acier : $A_{100}/A_o \geq 0,75$

- Bande maille-bitume (laminée simple face) : $A_{100}/A_o \pm 0,60$
- Bande PE-caoutchouc butyle (co-extrudée double face) : $A_{100}/A_o \geq 0,90$

Bitume - Revêtements des pipelines (test de vieillissement)



Tests d'immersion en eau chaude (HWI : Hot Water Immersion) – ISO 21809-3 :

$\geq 1 \text{ N/mm}$

Exigence de résistance à l'arrachement sur une surface en acier :

$\geq 0,4 \text{ N/mm}$

Exigence de résistance à l'arrachement sur une surface en acier après HWI de 28 jours :

	<u>Avant</u>	<u>Après HWI</u>
■ Bande maille-bitume (laminée simple face) :	$> 1,0 \text{ N/mm}$	- 0,2 - $0,4 \text{ N/mm}$
■ Bande PE-caoutchouc butyle (coextrudée double face) :	$> 3,0 \text{ N/mm}$	- $> 3,0 \text{ N/mm}$

Bitume - Revêtements des pipelines (problème de porosité)



Porosité élevée = demande élevée en courant de protection cathodique (PC)

ISO 15589-1:2015 – Protection cathodique des pipelines terrestres.
§ 8.4. besoin en courant de protection cathodique

§ 8.4.2 - Facteurs de dégradation du revêtement (f_f)

$$I_{\text{tot}} = \pi D \times L \times k \times j \times f_f$$

I_{tot} : demande actuelle totale

k : marge de sécurité - distribution non uniforme ($\geq 1,25$)

j : densité de courant à la conception (100mA/m² - 1A/m²)

f_f : Facteur élevé de dégradation du revêtement = Demande élevée en courant de protection cathodique

Bitume - Revêtements des pipelines (problème de porosité)



$$f_f = f_i + (\Delta f \times t_{dl})$$

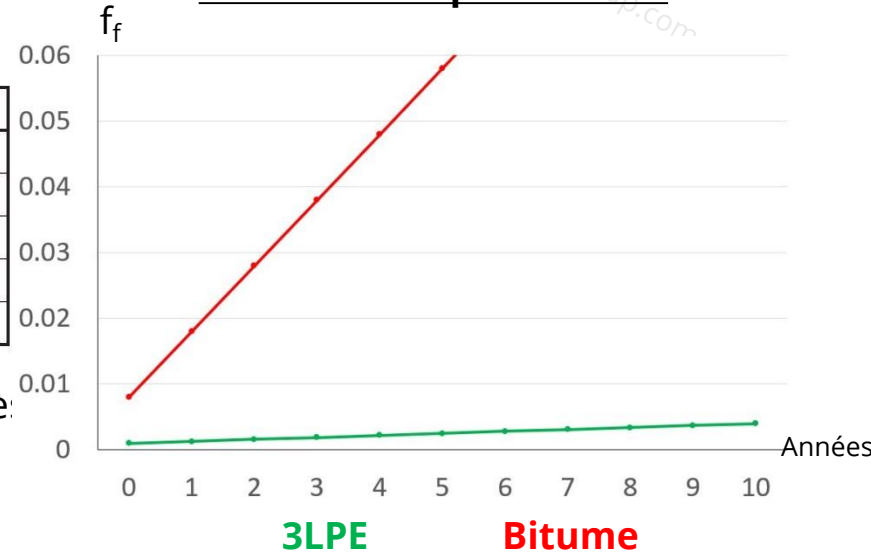
f_i : f_f initial
 Δf : Augmentation annuelle moyenne de f_f
 t_{dl} : durée de vie (ans)

Table 2 — Typical design coating breakdown factors

Pipeline coating	f_i	Δf
FBE	0,005	0,002
3LPE	0,001	0,000 3
3LPP	0,001	0,000 3
Liquid epoxy	0,008	0,01
Coal tar urethane	0,008	0,01

Le goudron et le bitume sont des matériaux très similaires :
avec des propriétés comparables

Facteurs de dégradation du revêtement après 10 ans



Bitume - Revêtements des pipelines (problème de porosité)



§ 8.4.3 - Densité de courant

$$I_{\text{tot}} = \pi D \times L \times k \times j_c \times J_c$$

k : marge de sécurité - distribution non uniforme ($\geq 1,25$)

j_c : densité de courant à la conception (Tableau 3)

Table 3 — Typical design current density values for coated pipeline

Type of coating	Current density for optimized design mA/m ²	Current density for conservative design mA/m ²
3LPE or 3LPP	0,001 to 0,02	0,05 to 0,2
FBE	0,02 to 0,2	0,4 to 0,7
Coal tar or bituminous coating	0,2 to 0,3	0,3 to 0,8

NOTE These values are given for pipelines built with respect to standards mentioned in [7.5.2](#) and [7.5.3](#).



5. Caoutchouc butyle

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

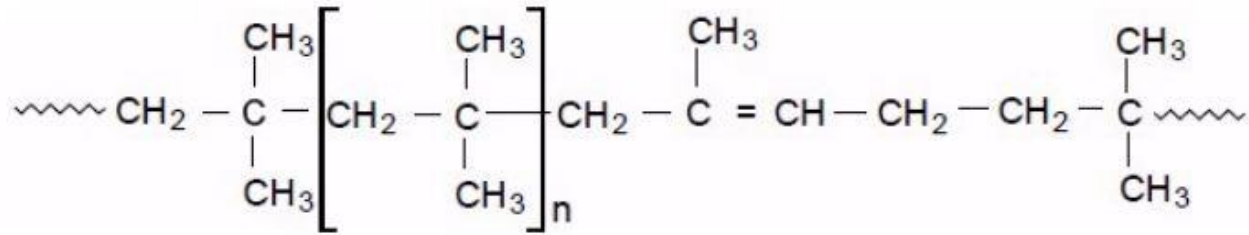
Caoutchouc butyle - Historique

- 1825 (Royaume-Uni) : *Michael Faraday* (plus connu pour sa découverte de l'induction électromagnétique, du diamagnétisme et de l'électrolyse) découvre l'isobutylène.
- 1931 (Allemagne) : BASF développe le polyisobutylène (PIB), vendu sous le nom commercial de *Oppanol B*.
- 1937 (États-Unis) : Développement du caoutchouc butyle par le laboratoire Standard Oil.
- De nos jours, la majorité de l'approvisionnement mondial en caoutchouc butyle est produit par :
 - **ExxonMobil** (États-Unis), un des descendants de Standard Oil (États-Unis).
 - **LANXESS AG** (Allemagne), Bayer AG a acheté Polysar Rubber (Canada) en 1990.

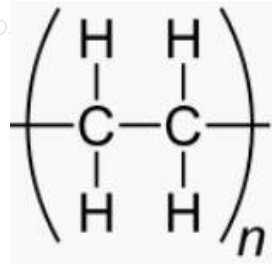
Caoutchouc butyle

Le caoutchouc isobutylène-isoprène (IIR : **I**sobutylene **I**soprene **R**ubber) est la polymérisation de :

- 98% de **Poly-Isobutylène** (PIB)
- 2% d'Isoprène



Composition chimique proche du PE



Caoutchouc isobutylène-isoprène (IIR)

Propriétés de base

- Faible perméabilité à l'air, aux gaz et à l'humidité (profil et chambres à air de pneu).
- Température de transition vitreuse : -67°C .
- Température maximale : $+100^{\circ}\text{C}$ ($+150^{\circ}\text{C}$ si vulcanisé au soufre).
- Résistant au vieillissement et aux intempéries (stable).
- Propriétés de dureté et de résistance à la traction.
- Faible contenu en matières de charge.
- Sûr (effet chewing-gum).



Parfait pour les bandes de protection contre la corrosion

Caoutchouc butyle (NACE CIP Niveau II)

- Résistant à des températures proches de +100°C.
- Matériau souple et malléable.
- Utilisations courantes : mastics, adhésifs, produits d'étanchéité.
- Excellente résistance aux acides.



**Parfait pour les bandes de protection
contre la corrosion**

*Remarque : Aucune propriété du bitume n'est mentionnée par la NACE**

*NACE (National Association of Corrosion Engineers : Association nationale des ingénieurs spécialisée en génie de la corrosion) : association leader dans le monde pour la protection anticorrosion avec 37 000 membres dans 140 états.

Caoutchouc butyle : les propriétés sont stables dans le temps



La bande PE-caoutchouc butyle **après 40 ans de service** dépasse les exigences actuelles





6. Conclusions

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

PVC-bitume vs. PE-caoutchouc butyle

Propriétés	PVC	Bitume	PE	Caoutchouc butyle
Température basse	-18°C	-50°C	-40°C	-67°C
Temp. point de fusion	+77°C	+80°C	+120°C	+100°C
Résistance électrique	10 ¹¹ Ω cm		10 ¹⁶ Ω cm	
Absorption d'eau	0,2% - 1,0%		0,02% - 0,06%	
Vieillessement	Mauvais(e)	Mauvais(e)	Stable	Stable
	Fissures	Poreux	Tests HWI et de vieillissement	



PVC-bitume vs. PE-caoutchouc butyle

PVC-bitume

Leurs propriétés matérielles intrinsèques rendent le PVC et le bitume **inappropriés** en tant que matériaux de base pour les bandes polymériques.

- Le PVC **nécessite des plastifiants et des stabilisants** qui s'évaporent au fur et à mesure du vieillissement.
- Le bitume présente un **vieillissement structurel** : il devient **dur, friable et poreux**.



***Les bandes PVC-bitume
présentent de mauvaises
performances sur le long terme***

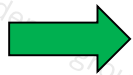


PVC-bitume vs. PE-caoutchouc butyle

PE-caoutchouc butyle

Du fait des propriétés des matériaux, le polyéthylène (PE) et le caoutchouc butyle sont **très appropriés** pour les bandes polymériques

- Le polyéthylène ne nécessite pas de plastifiants ni de stabilisants : **excellente stabilité thermique.**
- Caoutchouc butyle : adhésif d'étanchéité **stable et résistant.**



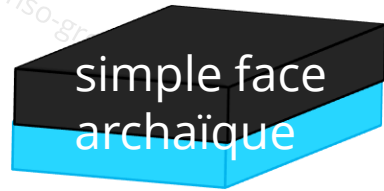
***Les bandes PE-caoutchouc butyle
présentent d'excellentes performances
sur le long terme***



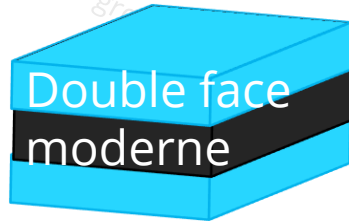
Idéales pour des bandes co-extrudées double face

PVC-bitume vs. PE-caoutchouc butyle

PVC-bitume : technologie archaïque avec des problèmes de stockage et de considérables **risques à long terme**



PE-caoutchouc butyle : technologie moderne permettant une conception de produit moderne (double face) avec d'excellentes performances éprouvées et un excellent bilan global.





Merci de votre attention!

Si vous avez des questions
n'hésitez pas à nous contacter!

Contact:

René Perle

General Manager DENSO France S.A.R.L.

Phone: +33 (0) 1-41-40-00-88

Mobile: +33 (0) 6-08-63-72-14

Mail: rene.perle@denso-group.com



ANNEXE

denso-group.com

denso-group.com

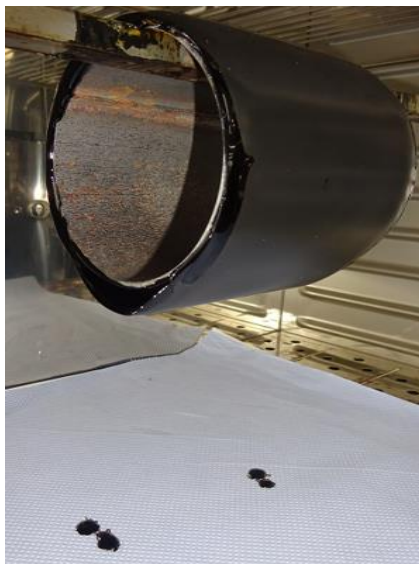
denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

denso-group.com

PVC-bitume vs. PE-caoutchouc butyle (vieillesissement)

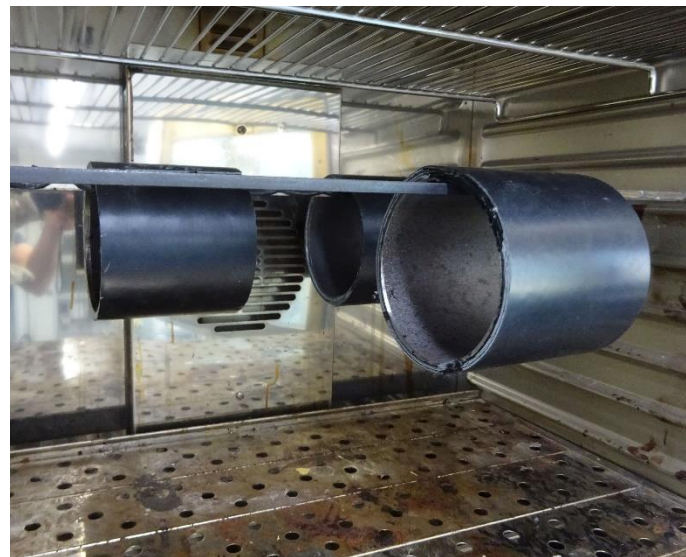


24 heures à 75°C



36 heures à 75°C

Bande PVC-bitume



100 jours à 70°C

Bandes PE-caoutchouc butyle



Résistance l'arrachement $\geq 2,75\text{N/mm}$