Zeitschrift: Bulletin technique de la Suisse romande

Band: 95 (1969)

Heft: 10

Artikel: Possibilités et limites d'application des matières plastiques

Autor: Germano, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-70237

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 23.10.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

BULLETIN TECHNIQUE DE LA SUISSE ROMANDE

Paraissant tous les 15 jours

ORGANE OFFICIEL

- de la Société suisse des ingénieurs et des architectes de la Société vaudoise des ingénieurs et des architectes (SVIA) de la Section genevoise de la SIA
- de l'Association des anciens élèves de l'EPFL (Ecole polytechnique

de l'associate de Lausanne) et des Groupes romands des anciens élèves de l'EPFZ (Ecole polytechnique fédérale de Zurich)

COMITÉ DE PATRONAGE

- Président: E. Martin, arch. à Genève Vice-président: E. d'Okolski, arch. à Lausanne Secrétaire: S. Rieben, ing. à Genève
- Membres:
- Fribourg:
- H. Gicot, ing.; M. Waeber, arch.
 G. Bovet, ing.; M. Mozer, arch.; J.-C. Ott, ing.
 J. Béguin, arch.; M. Chevalier, ing.
 G. de Kalbermatten, ing.; D. Burgener, arch.
 A. Chevalley, ing.; A. Gardel, ing.;
 M. Renaud, ing.; J.-P. Vouga, arch. Genève: Neuchâtel:
- Vaud:

CONSEIL D'ADMINISTRATION

- de la Société anonyme du « Bulletin technique »
 Président: D. Bonnard, ing.
 Membres: Ed. Bourquin, ing.; G. Bovet, ing.; M. Bridel; M. Cosandey, ing.; A. Métraux, ing.; A. Rivoire, arch.; J.-P. Stucky,
- - ing. Avenue de la Gare 10, 1000 Lausanne

RÉDACTION

- F. Vermeille, rédacteur en chef; E. Schnitzler, ingénieur, et M. Bevilacqua, architecte, rédacteurs Rédaction et Editions de la S.A. du « Bulletin technique »

- Tirés à part, renseignements Avenue de Cour 27, 1000 Lausanne

ARONNEMENTS

l an	ě				7	Suisse	Fr.	46.—	Etranger	Fr.	50
Sociétaires						>>	>>	38.—	- »	>>	46
Prix du nui	mé	ro	1	150	0	>>	>>	2.30	>>	>>	2.50

Chèques postaux: «Bulletin technique de la Suisse romande» N° 10 - 5775, Lausanne

Adresser toutes communications concernant abonnement, vente au numéro, changement d'adresse, expédition, etc., à: Imprimerie La Concorde, Terreaux 29, 1000 Lausanne

ANNONCES

Tarif des annonces:

1/1	page						Fr.	495.—	
1/2							>>	260.—	
1/4	>>						>>	132.—	
1 10								00	



Adresse: Annonces Suisses S.A. Place Bel-Air 2. Tél. (021) 22 33 26, 1000 Lausanne et succursales

SOMMAIRE

Possibilités et limites d'application des matières plastiques, par A. Germano, ingénieur chimiste, Dr ès sciences. Société suisse des ingénieurs et des architectes. — Communiqués du Secrétariat général. Divers. Documentation générale. — Informations diverses.

POSSIBILITÉS ET LIMITES D'APPLICATION DES MATIÈRES PLASTIQUES

par A. GERMANO, ingénieur chimiste EPUL, docteur ès sciences

1. Introduction

Nous vivons à l'ère des plastiques et, paradoxalement, nous ignorons, pour la plupart, l'origine, la constitution et la diversité de leurs propriétés. Le développement explosif de ce domaine a dépassé la mise au courant de notre génération, étonnée, voire débordée par l'apport journalier de nouvelles découvertes et applications de ces matériaux.

D'où viennent les plastiques, de quoi sont-ils constitués, où et comment les utiliser?

En montrant la complexité de ce domaine, nous essaierons en même temps d'établir un fil conducteur, de poser quelques bornes-repères et, quitte à passer aux yeux des spécialistes pour un « terrible simplificateur », nous tenterons, à l'aide de schémas généraux, de construire un gabarit fondamental de structure que nous relèverons d'exemples d'applications, dont certains encore peu connus.

Enfin, après avoir effleuré quelques aspects économiques, nous aborderons, en conclusion et dans le cadre de la fusion EPUL-ETH, le problème de l'enseignement supérieur en Suisse dans ce domaine, qui mériterait à notre avis d'être renforcé, afin qu'il puisse accéder au niveau international et répondre au moins aux besoins de notre économie et de nos industries.

2. Notes historiques

Il y aura eu cent ans l'année dernière qu'apparaissait le celluloïd, premier plastique fabriqué industriellement et dont l'invention serait due à l'Américain Hyatt, qui cherchait à l'époque un substitut de l'ivoire pour ses boules de billard. Ce matériau, constitué de nitrocellulose plastifiée au camphre, est toujours utilisé aujourd'hui dans sa composition pratiquement originale!

Ouelques étapes de réalisations industrielles importantes: 1908, la bakélite du Belge Baekeland, qui, jusqu'à la dernière guerre, était encore par son volume, en tête de tous les plastiques produits.

L'entre-deux-guerres voit s'industrialiser les grands thermoplastiques: polystyrène, polyéthylène, chlorure de polyvinyle ainsi que le nylon, chef de file des fibres synthétiques.

¹ Conférence donnée à l'occasion de l'assemblée générale annuelle de l'A²E³PL, le 18 mai 1968, à Lausanne.

Mais c'est après la dernière guerre et en partie causé par celle-ci qu'a lieu le grand démarrage des matériaux synthétiques; tour à tour apparaissent les silicones, le Téflon, les polyesters instaurés, les polyoléfines « basse pression », les résines époxy, les polycarbonates, etc.; tandis que les grands thermoplastiques se développent à une allure quasi exponentielle, suivis de près par les caoutchoucs et élastomères synthétiques.

3. Constitution et propriétés générales des matières plastiques

L'existence des matières plastiques — comme celle de la matière vivante — découle de la possibilité que possède l'atome de carbone de se lier à lui-même par liaison covalente pour former des édifices de formes et de tailles pratiquement illimitées (macromolécules). L'atome de carbone étant tétravalent, les valences libres peuvent encore être liées entre elles ou à d'autres atomes, généralement d'hydrogène. La forme la plus simple de macromolécule est constituée par une chaîne linéaire (fig. 1-A); puis, en ordre de complication croissante, par une chaîne ramifiée à la façon d'une branche d'arbre (fig. 1-B) et, enfin, par des chaînes pontées entre elles de façon à former des réseaux bi- et tridimensionnels (fig. 2).

Imaginons maintenant que toutes ces chaînes soient assemblées en paquets compacts, à la façon des fibres dans un bloc de bois ou enchevêtrées au hasard à la manière d'un feutre et nous aurons ainsi une idée de la structure générale des matières plastiques.

En pratique, ces édifices macromoléculaires sont obtenus à partir de molécules chimiques relativement simples, bi- ou triréactionnelles, c'est-à-dire ayant la faculté de s'associer par « accrochage chimique », soit entre elles, soit avec d'autres molécules également bi- ou triréactives. Ces molécules de base sont appelées monomères et la réaction chimique qui conduit à la formation de la macromolécule se nomme polymérisation. Quand les monomères sont de nature différente, on parle de copolymérisation.

On distingue plus exactement trois mécanismes principaux de formation des macromolécules ou polymères: polymérisation proprement dite quand les molécules s'unissent entre elles par ouverture d'une double liaison, polyaddition quand les molécules s'unissent entre elles par addition de deux groupements chimiques réactifs et polycondensation quand cette addition s'accompagne d'élimination de produits de réaction secondaires, par exemple : eau, CO₂, NH₃, etc.

Tous les hauts polymères ne sont pas des matières plastiques; le règne végétal et animal est constitué de macromolécules: nous ne sommes pas des matières plastiques pour cela! Il est nécessaire, pour pouvoir parler de plastique, qu'un haut polymère soit transformable mécaniquement ou physiquement et que les produits finis possèdent les qualités requises pour l'utilisation. C'est ici qu'intervient le chimiste qui, par transformation des constituants de base ou des produits finis, en jouant sur la nature, la grandeur (poids moléculaire) ou la structure (linéaire, ramifiée, amorphe, cristalline, etc.), parvient à modifier à volonté les propriétés existantes, à en créer de nouvelles.

Ainsi par exemple la cellulose, ou pâte de bois raffinée — haut polymère du glucose — infusible et pratiquement insoluble dans tous les solvants, n'est pas un plastique; par réaction chimique cependant (nitration, acétylation, etc.), on en fait une matière moulable, transparente, façonnable à volonté, ex.: celluloïd, acétate de cellulose pour feuilles transparentes et fibres textiles.

Si, avec des monomères biréactifs, on obtient généralement des polymères en forme de chaînes, les monomères triréactifs conduisent à la formation de réseaux tridimensionnels qui, nous le verrons plus loin, caractérisent les plastiques dits réticulés.

La modification des propriétés causée par la réticulation est si importante qu'elle entraîne à subdiviser les plastiques en deux classes principales:

- a) les thermoplastiques ou thermoplastes (non réticulés);
- b) les thermodurcis ou duroplastes (réticulés).

Les premiers sont ramollissables et façonnables sous l'action de la chaleur et d'une manière presque indéfiniment réversible; les seconds, par contre, durcissent à chaud et d'une manière irréversible.

3.1 LES THERMOPLASTES

3.1.1 L'ÉTAT AMORPHE. LA TRANSITION VITREUSE-CAOUTCHOUTIQUE

Il est bien connu que dans des conditions normales les molécules d'un composé quelconque ne sont pas immobiles mais douées d'une agitation permanente résultant de forces d'attraction-répulsion dont l'amplitude dépend de facteurs internes et externes. Il en va de même pour les polymères, dont les chaînes se trouvent rarement dans un état linéaire déroulé mais sous forme de pelotes enchevêtrées les unes dans les autres (fig. 3 h) et sus-

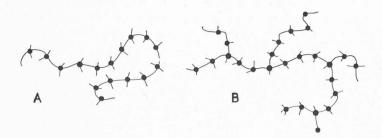


Fig. 1. — A : Macromolécule en chaîne linéaire. B : Macromolécule en chaîne ramifiée.



Fig. 2. — Macromolécule en réseau tridimensionnel. Chaînes pontées ou réticulées.

ceptibles de prendre d'autres configurations sous l'influence de la température ou de forces extérieures. Cette faculté, ce degré de liberté caractérise tous les thermoplastes qui se distinguent en outre par deux types principaux d'arrangement ou de structure : l'état amorphe et l'état cristallin.

L'état amorphe ou désordonné pourrait généralement être représenté par le schéma général de la figure 3 h; l'état cristallin ou arrangé par le schéma de la figure 3 j, (qui est notamment celui des fibres orientées) ou par des arrangements du type de la figure 3 k : cristallites groupés au sein d'une phase amorphe.

Les propriétés physiques et mécaniques des polymères amorphes ont la particularité de présenter une discontinuité en fonction de la température : pour chaque polymère, il existe une température dite de transition vitreuse (ou de second ordre) au-dessous de laquelle le polymère a des propriétés analogues à celles du verre (état vitreux) ; au-dessus de ce point de transition, les propriétés deviennent comparables à celles d'un caoutchouc (état caoutchouteux). On explique ce phénomène par le fait que les extrémités des chaînes peuvent s'agiter librement au-dessus de la température de transition.

Le passage à l'état caoutchouteux peut être obtenu par l'action d'autres agents qui augmentent également la mobilité des chaînes, par exemple par l'incorporation de liquides huileux appelés plastifiants ou par copolymérisation avec des monomères à propriétés plastifiantes qui diminuent les forces d'interaction entre chaînes.

Nous voyons donc que les propriétés physiques et mécaniques d'un polymère amorphe dépendent de la température à laquelle il sera utilisé. Il est donc important que l'utilisateur soit au courant de ces facteurs pour choisir le type de plastique en fonction des conditions de travail. On évitera par exemple l'emploi d'un thermoplaste à l'état « amorphe-vitreux » lorsqu'il y a danger de chocs à basse température ou bien on surveillera les conditions de transport d'un tel polymère en hiver lorsque la température risque de descendre au-dessous de celle de transition vitreuse, etc.

Une autre propriété intéressante, liée à l'état caoutchoutique, est celle d'élasticité différée ou mémoire des plastiques: une masse thermoplastique ramollie à chaud est à la fois visqueuse et élastique; pressée dans un moule froid et solidifiée, elle a tendance à revenir à sa forme originale (déformation des flacons plastiques, par exemple).

Ce phénomène est particulièrement important dans l'industrie du disque de gramophone, où le plastique doit être pratiquement exempt de mémoire, sous peine d'entraîner un lent effacement des sillons au cours du temps.

3.1.2 L'ÉTAT CRISTALLIN

Contrairement à l'état amorphe, l'état cristallin présente un certain degré d'arrangement qui résulte soit d'une symétrie moléculaire propre (axiale, plane, hélicoïdale, etc.), soit d'un traitement mécanique adéquat (étirage, etc.), soit de la combinaison des deux facteurs.

Il existe une certaine analogie entre la structure des polymères cristallins et celle des métaux, de la même manière qu'entre les polymères amorphes et le verre.

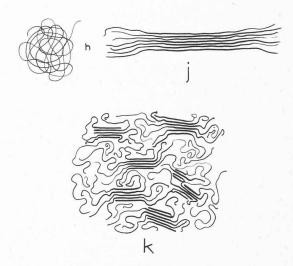


Fig. 3. — Types de structure d'un polymère thermoplastique.

h: chaîne à l'état désordonné (pelote statistique) caractéristique de l'état amorphe; j: chaînes alignées, orientées, ordonnées: état cristallin (p. ex. fibre étirée); k: groupements cristallins ordonnés dans phase amorphe.

Chez les polymères cristallins, cette similitude se traduit par une cohésion plus élevée entre chaînes, par une élévation de la rigidité, de la température de ramollissement ainsi que par un resserrement simultané de l'intervalle de cette dernière, la rapprochant ainsi d'un véritable point de fusion. Lorsqu'on laisse refroidir spontanément un polymère cristallin, les cristallites sont groupés en agglomérats du type sphérulitique, sans ordonnance régulière; par contre, si le plastique est soumis pendant son refroidissement à un traitement d'étirage ou de laminage, on parvient à arranger ces cristallites parallèlement à une direction (filament, fig. 3 j) ou dans un plan, suivant deux directions perpendiculaires (films bi-orientés), ce qui a pour effet d'augmenter considérablement la résistance mécanique. Des filaments du type Nylon, par exemple, sont cassants à l'état non étiré et par contre d'une ténacité remarquable si on leur fait subir un allongement de l'ordre de 400 % après extrusion. Ce procédé a permis la réalisation et le succès du Nylon, du film de Mylar, etc.

3.1.3 Exemples de corrélation structure/

La résistance aux chocs

La plupart des thermoplastes amorphes rigides (p. ex. polystyrol, PVC) sont relativement peu résistants aux chocs, surtout aux basses températures. On a constaté que l'incorporation de produits caoutchoutiques (élastomères) dans des proportions de quelques pour-cent pouvait améliorer considérablement la résistance aux chocs — sans grande perte de rigidité — à condition que le mélange des deux constituants ne soit pas par-jait (dissolution), mais que l'élastomère se trouve à l'état finement dispersé dans la phase polymère. Le degré de résistance aux chocs dépend pour une grande part de la structure de la phase dispersée; on parle d'« incompatibilité contrôlée » et tout se passe comme si les microparticules de caoutchouc agissaient sur l'onde de choc comme autant de coussins amortisseurs.

Les films rétrécissables à chaud

Reprenons le schéma de la figure 3 k: cristallites entourés d'une phase amorphe. Ce système est obtenu en général en copolymérisant un monomère à « caractère amorphe » avec un monomère « à caractère cristallin ».

Les zones cristallines et amorphes se comportent pratiquement comme deux phases distinctes. Phase amorphe : molle à point de ramollissement étalé, à viscosité très variable en fonction de la température ; phase cristalline : rigide, dont l'arrangement et la mobilité dépendent de la viscosité (donc de la température) de la phase amorphe environnante.

Extrudons à chaud un tel plastique sous forme de tube que nous trempons dès la sortie de la filière dans un bain d'eau froide: on obtient une masse molle et collante. Si l'on souffle ce tube à la façon d'une bulle de savon et qu'on l'étire simultanément par des trains de rouleaux dans le sens longitudinal, on obtient un film doué de propriétés intéressantes (voir 4.1.4.1.).

Par chauffage, il se produit un rétrécissement brusque pouvant aller à plus de 100 % dans chaque direction. Cet effet peut s'expliquer par le fait que le traitement d'étirage-soufflage du film provoque une orientation sous tension des cristallites qui ne peuvent revenir à leur position primitive tant que la température de la phase amorphe est basse; à chaud, la viscosité de cette dernière diminue, permettant ainsi le relâchement brusque des tensions et le retour à une forme rétrécie stable. Nous verrons plus loin quelques exemples d'application de cette technique.

3.2 LES THERMODURCISSABLES

Nous avons vu, d'une manière générale, que la réticulation diminue la possibilité d'agitation des chaînes, ce qui entraîne une augmentation de la rigidité, de la résistance au ramollissement, aux solvants et autres agents chimiques. Ces propriétés distinguent les thermodurcissables des thermoplastiques. La réticulation peut s'effectuer sous l'action de la température (d'où le nom), d'un agent chimique ou avoir lieu pendant la polymérisation. Les noms : thermodurcis, duromères ou duroplastes s'appliquent cependant à l'ensemble des plastiques réticulés.

On connaît actuellement des traitements qui permettent de thermodurcir des thermoplastes et de réunir les avantages propres aux deux classes. On incorpore pour cela des agents de réticulation restant inertes aux températures d'extrusion ou d'injection des thermoplastes, puis on porte les objets finis à une température supérieure, provoquant la réticulation. On arrive ainsi par exemple à obtenir des articles en polyéthylène pour tuyauteries qui résistent mieux à la température et aux solvants

D'autres exemples de réticulation sont ceux des peintures « cuites au four », qui deviennent plus résistantes à la rayure et à l'oxydation mais simultanément plus difficiles à décaper par solvants.

Dans le cas des caoutchoucs, la réticulation porte le nom de vulcanisation; elle s'effectue en général sous l'action du soufre et de la température et, suivant les conditions, on peut obtenir tous les degrés de dureté voulus jusqu'à l'ébonite, duromère typique, dur, cassant infusible, à résistance chimique très élevée (bacs d'accumulateur, revêtements de cuves, etc.).

4. Les principaux thermoplastes et leurs applications

4.1 Les « trois Grands » : polyéthylène, PVC, polystyrène

Avec leurs copolymères, ils représentent, en volume, plus des trois quarts de tous les plastiques.

On peut les considérer, sur papier, comme dérivant tous trois de l'éthylène.

Les polymères homologues du polyéthylène, c'est-àdire de la série aliphatique (polypropylène, polybutylène, etc.) sont désignés sous le nom général de polyoléfines.

4.1.1 LE POLYÉTHYLÈNE ET AUTRES POLYOLÉFINES

4.1.1.1 Le polyéthylène « haute pression »

L'éthylène, contenu dans les gaz de pétrole et obtenu maintenant à très grande échelle par cracking, a été considéré très longtemps comme pratiquement impossible à polymériser. Ce n'est qu'en 1935 qu'un chimiste de l'ICI, Fawcett, parvint, en soumettant l'éthylène à une pression de près de 2000 atmosphères, sous une température de 200°C, en présence de traces d'oxygène, à obtenir un solide translucide cireux, ressemblant à de la paraffine mais d'un poids moléculaire de l'ordre de 20 000 (500 à 800 maillons monomères).

Il fallut attendre l'après-guerre pour que l'ICI mette au point un procédé véritablement industriel de fabrication du polyéthylène « haute pression ». Rareté il y a vingt ans encore, c'est aujourd'hui un produit trivial, bon marché. Ses plus gros débouchés : films translucides soufflés jusqu'à des diamètres de 4 m, flaconnerie industrielle et cosmétique, tuyauteries, câbles électriques, articles de ménage, jouets, imperméabilisation du papier et carton (emballage Tetrapak pour lait), etc. Avantages : prix bas, incassable, chimiquement inerte. Inconvénients : aspect cireux, manque de rigidité, point de ramollissement de l'ordre de 100-110°C. Ces deux derniers défauts peuvent être améliorés par réticulation à l'aide de peroxydes à chaud.

Du point de vue structure, le polyéthylène haute pression est du type à *chaînes ramifiées* entraînant la formation d'un réseau peu compact, à cristallinité faible, ce qui explique sa résistance modérée à la température et sa faible dureté.

4.1.1.2 Le polyéthylène « basse pression »

Pendant près de vingt ans après la découverte de Fawcett, les chimistes restèrent persuadés que l'éthylène n'était polymérisable que sous très haute pression. En 1955, le professeur K. Ziegler, de Mühlheim (Ruhr), annonça qu'il était parvenu à produire du polyéthylène à pression pratiquement ambiante à l'aide d'un catalyseur d'un type tout à fait nouveau. Cette découverte, en partie fruit du hasard, fit l'effet d'une véritable bombe et s'avéra la plus importante et la plus riche de conséquences de notre époque en matière de polymérisation industrielle.

Les propriétés du polyéthylène nouvellement obtenu différaient passablement du type haute pression: les poids moléculaires s'élevaient jusqu'au million, le poids spécifique, la rigidité, la cristallinité, le point de ramollissement, la dureté et l'imperméabilité étaient plus élevés. L'examen de la structure faisait conclure à la présence de chaînes linéaires, pratiquement non ramifiées.

Quelques mois après la sortie de ses brevets, le professeur Ziegler avait licencié avec son seul procédé de laboratoire, sans know-how industriel, plus d'une dizaine de sociétés dans le monde entier.

Une firme européenne mit au point très rapidement un produit industriel destiné surtout à la production de tuyaux et canalisations pour l'eau. Il s'avéra malheureusement, au bout d'un certain temps, que ces tuyaux souffraient d'une maladie inconnue : ils se fissuraient, craquaient l'un après l'autre d'une manière catastrophique. On les retira de la circulation, indemnisa les clients et se mit à étudier l'étiologie du mal. L'autopsie révéla que ce phénomène, inconnu avec le type haute pression, était lié à la cristallinité élevée du nouveau polymère; tout se passait comme s'il y avait eu clivage des couches cristallines. Les poids moléculaires faibles, des agents extérieurs tels que détergents et surtout des tensions mécaniques favorisaient le mal. Ce phénomène est connu actuellement sous le nom de fissuration sous tension ou stress-cracking.

Il fallut environ un an pour mettre au point des remèdes: diminution de la cristallinité par copolymérisation, autre répartition des poids moléculaires, etc., etc. Aujourd'hui, ce phénomène est entièrement maîtrisé. Dans le domaine des tuyauteries, citons quelques réalisations remarquables en Hostalen (polyéthylène basse pression de Hoechst): éléments de 2 m de diamètre et 300 m de long, transportés par wagons spéciaux et assemblés par soudure; tuyaux d'un diamètre de 35 cm et d'une longueur de 2,1 km, extrudés directement à la surface de la mer, pour l'alimentation d'une île en eau douce.

En agissant sur le poids moléculaire, la cristallinité, la composition des chaînes (copolymérisation), on est parvenu à obtenir toute une gamme de polyéthylènes basse pression adaptés aux usages désirés: flaconnage, films pour sacs industriels, objets moulés par injection, (articles de ménage, bassins, etc.). La rigidité élevée et la résistance remarquable aux chocs a permis la réalisation de casiers à bouteilles (bière, vin); légers, incassables, esthétiques, ils sont garantis dix ans par le fabricant.

Il existe encore d'autres polyéthylènes basse pression dont les procédés de fabrication sont différents (autres catalyseurs spécialement) de celui de Ziegler. Citons notamment le Marlex de la Phillips Petroleum, apparu à la même époque que l'Hostalen et qui est encore plus cristallin, plus dense et plus rigide que ce dernier. Ces qualités ont permis, en plus des applications décrites précédemment, d'obtenir des fibres par extrusionétirage qui ont trouvé des applications dans le secteur technique (cordes, filets de pêche, etc.).

Avant de continuer la description des polyoléfines, arrêtons-nous un instant à un dérivé des polyéthylènes, illustration intéressante des relations structures/propriétés:

Le polyéthylène chloré (p. ex. Hypalon [Du Pont])

Si l'on traite du polyéthylène haute ou basse pression (à l'état pulvérulent et sous conditions appropriées) par un courant de chlore, on transforme chimiquement le polymère rigide en un caoutchouc!

L'atome de chlore, en s'insérant entre les chaînes, diminue la cohésion interne, rompt la symétrie et l'arrangement cristallin, donc transforme le polymère rigide en un élastomère amorphe qui peut être vulcanisé et qui possède sur le caoutchouc naturel l'avantage d'une plus grande stabilité chimique, due à l'absence de doubles liaisons résiduelles. De ce fait, on l'utilise notamment en chirurgie (prothèses endocardiaques), dans l'appareillage chimique industriel (joints, membranes de vannes, pompes, etc.) et, en gros tonnage, comme agent antichoc du PVC, comme nous le verrons plus loin.

4.1.1.3 Le polypropylène

Licenciée de Ziegler pour le polyéthylène basse pression, la Montecatini s'était assuré dans ce domaine la collaboration du professeur Natta, de l'Ecole polytechnique de Milan.

En développant le catalyseur mis au point par Ziegler, Natta obtint en 1958, et pour la première fois au monde, un haut polymère solide du propylène (ou méthyl-éthylène) CH₂=CH—CH₃. Natta montra en outre que ce nouveau polymère présentait une structure nouvelle: des chaînes arrangées en spirales régulières avec différentes dispositions possibles des groupements méthyle, soit dans le plan constitué par les atomes de carbone (structure isotactique), soit de part et d'autre de ce plan (structure syndiotactique) ou répartis au hasard (structure atactique). Le catalyseur qui provoque cette polymérisation ordonnée dans l'espace est dit «stéréospécifique». Ces découvertes valurent à Natta de partager avec Ziegler le prix Nobel de chimie en 1963.

Le polypropylène est plus rigide et plus résistant à la température que le polyéthylène basse pression, tout en étant plus léger. Malgré ces qualités qui auraient dû lui assurer rapidement un développement considérable, le démarrage industriel fut plus lent que prévu : de nombreuses maladies d'enfance inattendues, dont une fragilité anormale au-dessous de 15°C, une très grande sensibilité à l'oxydation, une difficile mise au point de fabrication, etc., retardèrent considérablement le lancement de ce plastique. Des firmes américaines comme Avisun et Herkules mirent sur le marché un produit industriel plus rapidement que Montecatini, nonobstant le procès intenté par cette dernière... et qui dure toujours.

Le polypropylène a aujourd'hui dix ans. Il semble que les gros débouchés auront lieu dans le domaine des fibres (Meraklon de Montecatini), pour tapis notamment, qui, du point de vue prix, concurrenceraient même le linoléum et dont les qualités permettraient une utilisation en plein air; on parle même de pelouses artificielles, inaltérables, imputrescibles.

Un autre développement très prometteur est représenté par un caoutchouc: copolymère propylène + éthylène + troisième monomère à caractère vulcanisable. Si on parvient à mettre au point des qualités pour pneus, elles pourraient concurrencer, à prix égal ou peutêtre même inférieur, le caoutchouc naturel.

Signalons encore une qualité spécifique intéressante du polypropylène : résistance exceptionnelle à la flexion, qui en fait trouver des applications comme « charnière intégrée » pour boîtes, valises et également comme pédale de voiture. Tous ces débouchés supposent cependant un produit bon marché.

Le propylène a pris en dix ans le caractère d'un « plastique de masse » pour lequel seules des productions de grandes capacités et disposant d'un monomère bon marché seront viables ; récemment, l'Avisun, pourtant pionnier dans ce domaine, vient d'être cédée par sa maison mère, la Sun Oil, à Amoco. Dans quelques années, il est possible que le nombre de producteurs mondiaux se réduise encore.

4.1.2 LE PVC (POLYVINYLCHLORURE OU CHLORURE DE POLYVINYLE)

C'est aujourd'hui, avec ses dérivés, le plus important de tous les plastiques, tant par son volume que par la grande variété de ses applications. Une centaine d'usines produisent dans le monde environ 3,5 millions de to/an de PVC et il n'est pas un instant de notre vie quotidienne qui ne nous mette en contact avec un dérivé de ce plastique: revêtement de sol, main courante d'escalier, câble électrique, cuir artificiel des sièges de voiture, manteaux de pluie transparents, tuyaux d'arrosage, disques de gramophone, poupées et autres jouets d'enfants, flacons pour huile comestible, etc., etc., objets de tous aspects, de toutes consistances, pour les usages les plus divers.

Le monomère est le chloro-éthylène, mieux connu sous sa dénomination ancienne de chlorure de vinyle; il s'obtient très aisément par addition de gaz chlorhydrique sur l'acétylène, procédé encore utilisé aujourd'hui mais de plus en plus remplacé par un autre, plus rentable, basé sur la chloration de l'éthylène de pétrole.

Le chlorure de vinyle polymérise très facilement et la découverte du PVC en laboratoire remonte à plus de cent ans ; il a fallu cependant attendre les années trente pour assister au démarrage industriel de ce plastique qui dut surmonter notamment le handicap de son instabilité thermique, ce qui nécessita la mise au point de stabilisants spécifiques et de techniques de transformations adéquates.

Il existe actuellement plusieurs procédés de polymérisation: en masse (au sein du monomère liquéfié, procédé Saint-Gobain); en perles ou suspension (monomère dispersé sous forme de fines gouttelettes en phase aqueuse); en émulsion (monomère émulsionné en particules très fines (micelles) en présence d'un agent émulsionnant, également en phase aqueuse).

Dans les trois cas, le polymère est obtenu finalement sous une forme pulvérulente à granulométrie variée. La place prépondérante prise par le PVC sur le marché s'explique par un ensemble unique de propriétés:

- aptitude à la plastification, c'est-à-dire à la faculté de pouvoir être mélangé, pratiquement en toutes proportions, avec des adjuvants huileux pour donner des produits souples, facilement moulables;
- rigidité, transparence, imperméabilité et résistance chimique élevées;
- faible prix;
- amélioration aisée de certaines propriétés par copolymérisation.

A son passif, il faut cependant retenir une température de ramollissement inférieure à 100°C et un poids spécifique élevé (1,4).

4.1.2.1 Applications du PVC

- a) PVC rigide (non plastifié)
- Construction

Conduites d'eau potable. Succès considérable en Hollande: absence de corrosion, meilleur marché que le plomb. Inconvénients: mauvaise résistance à l'eau chaude, tendance à l'affaissement sous leur propre poids. On a développé récemment (Goodrich) un PVC chloré à point de ramollissement supérieur à 100°C (« High Temp Geon ») dont les applications en tuyauterie commencent à se faire jour.

Plaques ondulées. Avantages : légèreté, transparence, inaltérabilité, coloris variés ; inconvénients : résistance aux chocs limitée (grêle).

Comme nous l'avons vu précédemment, on peut améliorer la résistance aux chocs en incorporant au PVC une petite proportion d'un élastomère. Ce procédé a cependant ses inconvénients : diminution de la transparence et vieillissement avec baisse des qualités antichocs. Lorsque cette dernière qualité est impérative, on prendra alors de préférence des ondulés en polyesters renforcés de fibre de verre, par ailleurs moins transparents et moins résistants au ternissement.

Volets à rouleaux. Composés d'éléments extrudés, tronçonnés et emboîtés les uns dans les autres. Légers, inaltérables, ne nécessitant aucun vernissage ou entretien, incombustibles et silencieux.

Autres applications: Tubes électriques, portes, mains courantes, revêtements de sol, joints, plinthes, etc.

Un mélange (ou compound) intéressant est celui constitué par du PVC et du polyéthylène chloré (qui, nous l'avons vu, est un caoutchouc) qui, sous le nom d'Hostalit Z, a été mis au point par la Hoechst. Il est principalement livré en plaques opaques, facilement moulables par thermoformage et dont l'incombustibilité et la résistance aux chocs élevées ont permis une utilisation étendue en construction (plaques de façades, toitures, etc.).

— Industrie

Bacs galvaniques, ventilateurs et tuyauteries de ventilation pour atmosphère corrosive; pompes centrifuges pour acides, etc.

Les travaux d'assemblage se font en général par soudure au chalumeau à air chaud ou par collage.

— Emballage, le flaconnage transparent

Une application récente du PVC rigide est celle du flaconnage transparent. On ignore généralement que la première réalisation industrielle d'un flacon en PVC transparent est une mise au point suisse. Vers 1958-1960, la Société Cheddite-Plastic, à Liestal près de Bâle, réussissait à produire à cadence industrielle, sur des chaînes d'extrusion-soufflage Colombo S.A. (Turin) le flacon en PVC brun transparent bien connu pour Maggi (Kemptthal). Il fallut surmonter de nombreuses difficultés: instabilité thermique de la matière (recherche de stabilisants appropriés), finition précise du col (afin d'assurer l'étanchéité), cadence de production élevée, jointe à un minimum de déchets, etc.

Une autre mise au point remarquable fut celle du flacon à huile comestible de Lesieur (France) sur une machine originale, adoptée par la suite entre autres par l'Union suisse des coopératives de consommation. Cette firme réalisait pour la première fois un flacon d'un litre d'un poids de 35 à 40 g, d'une bonne résistance aux chocs et qui, par incorporation d'agents absorbeurs de rayons ultraviolets, assurait une protection de l'huile contre le rancissement. La légèreté de cet emballage permit l'usage de cartons au lieu de harasses et supprima le retour et le lavage des flacons vides. L'industrie verrière contre-attaqua rapidement en introduisant des flacons perdus allégés et plus résistants aux chocs.

Alors que l'emballage de l'huile et du vinaigre en flacons de PVC fut un succès, les tentatives faites pour le vin se soldèrent jusqu'à présent par des échecs. En plus de l'effet psychologique, la raison réside dans le prix relativement élevé de cet emballage pour du vin courant et à la bonne organisation de récupération des bouteilles de verre vides.

Malgré le battage publicitaire des fabricants de PVC, l'extension de l'emballage plastique dans le secteur alimentaire fut beaucoup moins rapide qu'espéré. Les raisons peuvent être attribuées au prix, à des motifs d'ordre psychologique, à des installations de production nécessitant encore des perfectionnements, à des prescriptions d'hygiène alimentaire interdisant l'emploi de certains stabilisants ainsi qu'à l'imperméabilité insuffisante du PVC aux gaz, qui freine ou interdit son application dans certains secteurs tels que la bière, les boissons gazeuses, les denrées sensibles à l'air (café soluble, etc.).

Il ne faut pas sous-estimer, d'autre part, les progrès réalisés dans l'industrie du verre, qui possède d'ailleurs elle-même (en France notamment) des intérêts prépondérants dans certaines sources d'eau minérale. Aujourd'hui encore le verre demeure, grâce à son imperméabilité, sa transparence, ses qualités hygiéniques et... son prix, un des matériaux les plus remarquables de l'emballage pour denrées alimentaires. Certains essais de combinaison verre-plastique sont restés jusqu'à présent sans succès dans ce domaine.

b) Le PVC plastifié

Comme nous l'avons dit précédemment, une caractéristique du PVC est de pouvoir être mélangé en toutes proportions à des liquides de caractère huileux, peu volatils, généralement de la classe des esters aliphatiques ou aromatiques (phtalate de dioctyle, tricrésylphosphate, etc.), appelés plastifiants, qui abaissent le point de transition vitreuse et transforment le PVC rigide en une masse caoutchoutique (plastification « externe »).

Les plastifiants peuvent être incorporés au PVC en poudre avec d'autres adjuvants, colorants, etc. Le mélange ainsi obtenu sera extrudé par exemple en tuyaux d'arrosage souples, en gaines pour câbles électriques, en joints profilés pour le bâtiment, etc. Malaxé ou calandré à chaud, seul ou supporté sur toile, il conduit aux cuirs artificiels ou aux tissus plastifiés pour nappes, tapisseries, bâches, etc.

Une autre technique, dite des « plastisols », consiste à disperser la poudre de PVC dans le plastifiant jusqu'à obtenir une pâte lisse et fluide de la consistance d'un miel. Chauffée, cette pâte « gélifie » pour donner une masse caoutchoutique. On peut ainsi effectuer des moulages « par coulage » dans des moules chauffés ; pour la confection des poupées, le moule est soumis de plus à une rotation sur lui-même destinée à former un dépôt uniforme contre la paroi.

Il ne faut pas perdre de vue que tous les PVC plastifiés sont des mélanges et que le plastifiant peut exsuder ou « migrer » vers la surface, ce qui rend notamment le collage difficile; à la longue, et suivant les conditions d'utilisation, il peut y avoir volatilisation d'une partie du plastifiant, ce qui rend le produit peu à peu cassant.

Dans le cas des cuirs artificiels, on remédie en partie à ces inconvénients en vernissant la surface par des polymères imperméables aux plastifiants et qui améliorent en même temps le brillant et le toucher (top coating).

Là où les problèmes de migration sont critiques (tube souple à usage médical, tuyaux pour transport d'essence, etc.), on remplacera le PVC plastifié par un copolymère possédant les mêmes caractéristiques et dit à plastification « interne » (voir ci-après).

Notons que le PVC plastifié possède un point de ramollissement inférieur à celui du PVC rigide, ce qui le rend facilement soudable à chaud; on utilise également la soudure par haute fréquence.

Un développement intéressant de la technique des plastisols est celle du revêtement d'objets métalliques par une couche de PVC souple, ainsi que la fabrication des joints « coulés » des couvercles métalliques pour bocaux et récipients divers : on coule un filet circulaire de pâte de plastisol à l'intérieur du couvercle et on soumet ce dernier à un chauffage qui gélifie le joint in situ.

4.1.2.2 Les copolymères chlorure-acétate de vinyle

Le chlorure de vinyle copolymérise facilement avec un de ses homologues: l'acétate de vinyle, qui agit comme un véritable plastifiant du PVC; on parle ici de plastification «interne», car l'agent plastifiant fait partie intégrante de la chaîne du polymère. Ces copolymères ont trouvé leur application la plus remarquable dans les disques de gramophone, qui remplacèrent complètement et en quelques années les mélanges de gomme laque et d'ardoise pilée, etc. Comme nous l'avons mentionné précédemment, il est important que ces copolymères ne possèdent pratiquement pas de « mémoire », tensions résiduelles qui finiraient par provoquer l'effacement des sillons au cours du temps.

Une autre application de gros tonnage est celle des revêtements de sol sous forme de feuilles ou de plaques, caractérisés par une résistance élevée à l'abrasion, un bon pouvoir isolant, une grande facilité d'entretien, etc. Parmi les inconvénients, il faut mentionner une faible résistance à la température et aux solvants organiques.

4.1.3 Plastiques en émulsion — Les latex

L'acétate de vinyle nous amène à une forme d'application des plastiques à laquelle il vaut la peine de s'arrêter quelques instants : les *latex* ou *polymères en* dispersion (ou émulsion) aqueuse.

Un exemple connu depuis longtemps est celui du caoutchouc naturel qui s'écoule sous cette forme à partir d'incisions pratiquées dans le tronc de l'hévéa. Au grossissement du microscope électronique, un latex se présente sous forme de sphérules de diamètres de l'ordre du micron flottant dans un milieu aqueux.

On peut obtenir synthétiquement la plupart des polymères sous cette forme en polymérisant un monomère insoluble dans l'eau, finement dispersé au sein de celle-ci à l'aide d'un composé du type savon, dit émulsionnant. A la fin de la polymérisation, le polymère se présente sous forme d'un lait, constitué par des particules de polymère entourées d'une couche d'émulsionnant, véritable coque qui assure le maintien en suspension de la particule et sa protection contre la précipitation ou l'agglomération (prise en masse). Par évaporation de l'eau, ou sous l'action d'un agent chimique dit coagulant, il y a rupture de cette coque et séparation du polymère de son véhicule aqueux. Suivant la nature du polymère, les particules peuvent rester indépendantes, (on obtient alors une poudre fine) ou bien s'agglomérer, fusionner ensemble, pour donner une masse compacte ou un film si l'opération a lieu en couche mince ; dans ce dernier cas, le plastique est dit filmogène.

Avec des polymères du type caoutchoutique comme le polyacétate de vinyle, on obtient, par évaporation en couche mince, un film transparent et souple. Ces polymères sont à la base des peintures dites à dispersion, qui connaissent depuis la fin de la guerre un développement considérable comme enduits de façades ou pour intérieurs.

Une autre application importante des latex filmogènes est celle des colles « à froid » ou colles blanches, contenant, en plus du polymère, des agents épaississants, plastifiants, etc. En quelques années, elles ont complètement remplacé les anciennes colles « à chaud » à base de gélatine.

Tant pour les enduits que pour les colles, l'obtention du film par évaporation d'eau est un phénomène *irré*versible, le plastique formé étant insoluble dans l'eau, d'où la résistance au lavage et à l'humidité de ces peintures et colles.

Il existe de nombreux autres polymères filmogènes susceptibles des mêmes applications; citons par exemple les résines polyacryliques, caractérisées par une exceptionnelle résistance aux facteurs climatériques (ex.: Lucite, Du Pont).

4.1.4 Un parent peu connu : le polychlorure de vinylidène

Ce polymère est chimiquement proche du PVC ; le chlorure de vinylidène ($\mathrm{CH_2}{=}\mathrm{CCl_2}$) possède un atome de chlore de plus, fixé sur le même carbone. Il poly-

mérise très facilement en donnant un produit cassant, très cristallin, d'un point de fusion supérieur à 200°C qui coïncide avec sa décomposition. Le polymère est de ce fait pratiquement inutilisable. Par contre, les copolymères, plus amorphes, ont des propriétés très intéressantes qui leur font trouver de nombreux débouchés, spécialement dans le secteur de l'emballage alimentaire.

Ces produits ont en effet la caractéristique de posséder à la fois une très haute imperméabilité à la vapeur d'eau, à l'air et aux arômes, ce qui en fait des matériaux « barrière » idéaux pour la conservation prolongée d'aliments sensibles à la dessiccation, à l'humidité, au rancissement, à la perte d'arôme, etc. Cette propriété due au chlorure de vinylidène est d'autant plus marquée que le copolymère est riche en ce constituant; aussi réduit-on la proportion du comonomère au minimum exigé pour permettre sa mise en œuvre (fusibilité, solubilité, etc.).

Il est étonnant de constater que ces copolymères, bien que largement diffusés aujourd'hui, comme nous allons le voir, sont très peu connus, ne sont fabriqués que par un nombre très limité de producteurs et restent même ignorés par les traités spécialisés sur les matières plastiques. Aussi, nous attarderons-nous un plus peu longuement sur ce chapitre, ayant eu d'autre part l'occasion de mettre au point personnellement la plupart des composés de cette famille.

Tous ces copolymères sont caractérisés par une instabilité thermique élevée et leur décomposition est fortement accélérée au contact du fer, du cuivre et de leurs alliages, ce qui nécessite, pour leur travail à l'état fondu, l'utilisation d'alliages spéciaux de nickel.

La production même des copolymères est difficile, car après coagulation de l'émulsion, on les obtient généralement sous une forme pulvérulente amorphe qui cristallise lors du séchage en donnant un bloc inutilisable. Il est nécessaire, pour pallier cet inconvénient, de soumettre le copolymère à un traitement thermique en milieu aqueux, au cours duquel les granules cristallisent individuellement en donnant une poudre thermodynamiquement stable.

Ces raisons, entre autres, ont fait que pendant plus de dix ans après la dernière guerre la Dow Chemical posséda le monopole mondial de ces produits, commercialisés sous le nom de Saran. Tant en fabrication que dans la mise en œuvre, la Dow effectua un remarquable travail de pionnier et réalisa en même temps un des premiers exemples d'intégration verticale complète, depuis la production du monomère jusqu'à la vente directe du produit fini (p. ex.: film d'emballage Saran Wrap).

Actuellement, à part la Dow, trois ou quatre firmes, dont Solvay (Ixan), BASF (Diofan), ICI, se partagent le marché mondial.

4.1.4.1 Les principaux copolymères du chlorure de vinylidène

On distingue trois groupes principaux:

- copolymères pour enduisage en solution organique (copolymères « solubles »);
- copolymères en dispersion aqueuse (latex), pour enduisage humide;
- copolymères pour extrusion.

Pour obtenir dans chaque classe les qualités recherchées, on copolymérise le chlorure de vinylidène avec un monomère approprié : dans le premier cas avec le nitrile acrylique (8 à 20 % du total) ; dans le second cas, avec l'acrylate de méthyle (7-12 %) et, dans le troisième cas, avec le chlorure de vinyle (10-25 %).

Copolymères solubles

On les utilise spécialement pour l'enduisage à chaud de la cellophane dans une solution de méthyléthylcétone-toluène. Traitée de cette manière, la cellophane devient soudable et acquiert une imperméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène près de mille fois supérieure (emballage des biscuits, chips, charcuterie, etc., etc.). Aux USA, la cellophane n'est plus utilisée qu'à l'état imperméabilisé (dont une partie avec l'ancien procédé à la nitrocellulose).

Latex

Principalement utilisés pour l'imperméabilisation du papier. L'enduisage se fait en deux couches successives, avec séchage intermédiaire. Les papiers ainsi enduits possèdent une imperméabilité comparable à celle d'une feuille d'aluminium, avec la faculté supplémentaire de pouvoir se souder facilement à chaud. Gros débouchés dans l'industrie alimentaire (biscuiterie, potages), en savonnerie de luxe, etc. Ex: Diofan, BASF.

Copolymères pour extrusion

a) Films rétrécissables, le Cry-o-vac

Avec une proportion de chlorure de vinyle de l'ordre de 25 % du total, on obtient des copolymères pouvant convenir parfaitement pour l'obtention de films rétrécissables à chaud selon la technique vue précédemment sous 3.1.3. Par extrusion-trempage d'un « boyau » suivi d'un étirage longitudinal combiné à un soufflage (étirage axial), on obtient un film qui possède à la fois les hautes qualités d'imperméabilité des copolymères du chlorure de vinylidène et la faculté d'être rétrécissable d'environ 100 % dans chaque direction par simple immersion dans un bain d'eau chaude à 80°C environ.

Ces propriétés en ont fait l'emballage idéal pour la conservation de la viande surgelée et permirent notamment aux éleveurs américains d'inonder littéralement le marché européen avec leur volaille. Il n'est pas exagéré de dire que ces exportations ont profondément modifié les méthodes européennes d'aviculture et même, dans une certaine mesure, nos habitudes alimentaires, par suite de la baisse spectaculaire du prix du poulet.

La mise au point de cet emballage, le Cry-o-vac, est due à la Dewey & Almy, filiale de Grace à partir du copolymère fourni par la Dow. La technique d'emballage consiste d'abord à évacuer l'air du sac contenant le poulet puis à fermer l'ouverture à l'aide d'un clips métallique. On obtient ainsi un emballage fripé que l'on plonge dans un bain d'eau chaude ou passe dans un tunnel à air chaud. Il y a alors rétrécissement du sac, ce qui fait disparaître ses faux plis et l'applique sur l'objet emballé en épousant fidèlement ses moindres contours à la façon d'un épiderme supplémentaire (second skin), lui assurant ainsi une protection optimum.

Actuellement, Dow fabrique également elle-même ses pellicules rétrécissables sous le nom de Saran Wrap S. Depuis 1962, Solvay S.A. produit également un copolymère pour film rétrécissable analogue à celui de la Dow (Ixan WV.73).

b) Films non rétrécissables

Si l'on diminue la proportion de chlorure de vinyle de 25 à 12 % environ, le copolymère obtenu est plus imperméable que le précédent mais n'est plus rétrécissable à chaud, la proportion de phase amorphe n'étant plus suffisante pour permettre la mobilité des cristallites.

Ce copolymère est fabriqué et vendu exclusivement par la Dow, sous le nom de Saran Wrap, en rouleaux de film mince et transparent. En Suisse, ils sont distribués par la Migros et, à ce propos, il faut regretter que les qualités d'imperméabilité exceptionnelles de ce film soient pratiquement ignorées du public. C'est l'emballage idéal pour les produits surgelés ou pour la conservation temporaire des aliments en frigorifique: pas de desséchement, de rancissement, de contamination d'odeur, etc.

Un exemple, entre autres, qui montre qu'il reste tout à faire pour l'éducation du public sur les propriétés et possibilités d'emploi des plastiques.

4.1.5 LE POLYSTYRÈNE (OU POLYSTYROL)

C'est le plus familier de tous les plastiques, parce que représenté par une multitude d'objets de notre vie quotidienne: porte-plumes bon marché, appareils ménagers, gobelets à yogourt, boîtes transparentes, couvercles à vis de bocaux, pots de cosmétiques, etc., etc. Il est dur, cassant, transparent ou opaque, incolore ou bariolé; il rend un son caractéristique lorsqu'il tombe sur une surface dure, se fendille en vieillissant et fond facilement. C'est à lui qu'on pense généralement quand on pense « plastique », c'est devenu le plastique par excellence... malheureusement. Ses deux grandes qualités sont sa facilité de transformation et son prix.

Il a pourtant gagné des lettres de noblesse ces dernières années et on est parvenu à en faire un matériau de qualité, soit par incorporation d'agents antichocs, soit par copolymérisation avec le nitrile acrylique (copolymères SAN) (p. ex. Luran, BASF) ou avec le nitrile acrylique et le butadiène (copolymères ABS), ou encore par « greffage » de caoutchoucs butadiène-styrène pendant la polymérisation (Terluran, BASF).

Ces produits présentent de bonnes qualités mécaniques, jointes à une rigidité et résistance élevées aux chocs tout en conservant pratiquement la facilité de transformation du polystyrol, surtout en injection. Ils trouvent de bons débouchés dans le secteur des appareils ménagers, où ils entrent cependant en compétition avec le polypropylène, par suite de leur prix plus élevé que celui du polystyrol pur. Signalons une propriété intéressante de quelques-uns de ces copolymères, à savoir de se prêter directement à des revêtements galvanoplastiques (chromage, nickelage, etc.).

Un débouché de grande masse du polystyrène est représenté par les mousses rigides (Styropor, Styrofoam, etc.) utilisées comme matériaux isolants en construction et dans l'industrie frigorifique. On en fait également des bacs à fleurs, des bouées de sauvetage, des écrins antichoc pour emballages d'objets fragiles, etc., etc. Le principe d'obtention de ces mousses est très simple : un solvant volatil à la température de ramollissement

du polymère est incorporé à ce dernier. Par chauffage dans un moule, le plastique ramollit et gonfle simultanément sous l'influence des vapeurs du solvant qui se dégagent au sein de la masse, provoquant la formation de microbulles. Ce soufflage peut avoir lieu en une ou deux étapes ; les objets moulés sont généralement obtenus à partir de grains « prémoussés » que l'on place dans une forme perforée soumise ensuite, par exemple, à l'action de la vapeur.

Lors de l'utilisation, il ne faut pas perdre de vue que ces mousses conservent les propriétés du polymère de base, c'est-à-dire qu'elles fondent, brûlent facilement et sont attaquées par de nombreux solvants.

4.2 AUTRES THERMOPLASTES

Nous nous bornerons à citer les plus marquants :

Le polyméthacrylate de méthyle (plexiglas)

Un des thermoplastes les plus anciens et des mieux connus. Sa transparence, son brillant, sa stabilité à la lumière l'ont fait appeler verre organique et lui ont ouvert les applications à hautes exigences de sécurité, légèreté, transparence. Ses inconvénients principaux sont sa faible résistance à la rayure et son prix élevé.

Le monomère est, à la température ambiante, un liquide qui polymérise facilement s'il ne contient pas de stabilisateurs. La polymérisation est des plus simples, il suffit de dissoudre un catalyseur dans le monomère et de porter la température à environ 50°C pendant quelques heures. Cette technique est notamment utilisée pour fabriquer des prothèses dentaires, pour enrober de petits objets, etc. Les plaques planes peuvent être fabriquées de la même manière, en utilisant comme moule deux plaques de verre formant une cuve d'épaisseur désirée.

Le plexiglas possède la propriété absolument exceptionnelle de pouvoir être dépolymérisé par simple distillation sèche en redonnant le méthacrylate de méthyle. Vu le prix élevé du monomère, on utilise cette possibilité pour récupérer de vieilles enseignes lumineuses et autres déchets de fabrication.

Le polytétrafluoroéthylène (Téflon)

Découvert et mis au point par Du Pont pendant la dernière guerre, ce polymère, composé uniquement de carbone et de fluor, possède de ce fait des propriétés qui le situent à la limite des domaines organique et minéral: infusibilité, résistance thermique de longue durée à 250°C, résistance chimique à tous les réactifs, impossibilité de le coller (c'est-à-dire n'adhérant à rien), insoudable, etc.

Ces qualités exceptionnelles l'ont fait utiliser en technologie chimique pour les cas de corrosions les plus difficiles; comme revêtement antiadhésif, notamment pour ustensiles ménagers (poêles, casseroles), en confiserie, en électrotechnique et également pour la confection de paliers autolubrifiants. Son infusibilité rend sa mise en œuvre très difficile. Pour les revêtements minces, on utilise des latex. On obtient également des blocs par frittage de poudre; ces blocs sont ensuite usinés dans la masse sans possibilité de récupération des chutes. Il est possible d'améliorer ces caractéristiques par copolymérisation (p. ex. avec de l'hexafluoropropylène) et d'en faire même un véritable

thermoplastique, mais c'est alors au détriment des autres qualités.

Thermoplastes obtenus par polyaddition ou polycondensation

Les polyamides (Nylon, Rilsan, etc.) ont surtout été développés comme filaments et trouvent des emplois (limités par leur prix!) en construction mécanique par suite de leurs propriétés physiques exceptionnelles (résistance à la traction, flexion, compression, choc, friction, etc.).

Des propriétés semblables se rencontrent également chez les polymères du type acétal (polyformaldéhyde et copolymères) (Delrin, Hostaform, etc.), dont on a cité récemment une application comme palier de montre autolubrifiant, d'un diamètre de 0,5 mm (tolérance : 1 micron)!

Il en va de même des *polyesters saturés* (à ne pas confondre avec les polyesters insaturés, qui sont des duroplastes!), surtout utilisés sous forme de fibres (Térylène, etc.) et de feuilles orientées (Mylar).

Enfin, mentionnons encore les polycarbonates (Makrolon, Lexan, etc.), possédant une résistance aux chocs exceptionnelle, une résistance thermique de l'ordre de 150°C, une transparence et des propriétés mécaniques élevées.

Tous ces plastiques « nobles » sont essentiellement utilisés en technique pour des applications à hautes exigences, mais il est certain qu'une baisse de prix leur ouvrirait des débouchés nouveaux.

Les principaux thermodurcissables (duroplastes) et leurs applications ¹

Comme nous l'avons vu en début d'exposé, les duroplastes se différencient des thermoplastes par leur structure réticulée bi- et tridimensionnelle qui leur confère une infusibilité, une dureté et une résistance aux agents chimiques plus élevée que celle des thermoplastes.

Leur préparation a lieu généralement en deux étapes : Phase A : On synthétise un polycondensat à courtes chaînes, contenant des maillons réactifs (double liaison, groupe époxy, amino, hydroxy, etc.) destinés à réagir avec des composés de la phase B.

Phase B: Agent durcissant ou réticulant, comportant des groupes réactifs pouvant réagir avec ceux de la phase A.

Le durcissement peut s'effectuer simplement par le mélange en proportions adéquates des phases A et B à la température ambiante ou plus élevée; dans d'autres cas, les phases A et B peuvent être prémélangées ou précombinées à température peu élevée pour donner un prépolymère qu'il suffit de presser dans un moule à plus haute température pour obtenir l'objet moulé et thermodurci. La polycondensation peut être accélérée par un catalyseur et des accélérateurs divers.

Comme agent réticulant, on peut par exemple ajouter du styrène à un prépolymère à doubles liaisons libres (polyester insaturé, par exemple); il se produit ainsi une sorte de copolymérisation tridimensionnelle.

¹ On utilise encore très souvent dans ce domaine, comme pour les thermoplastes d'ailleurs, le terme historique de « résines » plutôt que de plastique, par analogie de propriétés avec certaines résines naturelles.

On se rend compte du nombre de possibilités, de constituants variables en nature, composition et en nombre, que présente cette classe de plastiques dont les lois relèvent plus d'une « cuisine » savamment élaborée que de règles scientifiques, mais dont on est parvenu à maîtriser les paramètres et les qualités d'une manière satisfaisante.

Parmi les principaux duroplastes, citons la Bakelite, polycondensat de phénols et de formol, généralement coloré en brun, contenant une forte proportion de matières de charge (poudre de bois, par exemple). La technique de mise en œuvre la plus couramment utilisée consiste à presser le prépolymère en poudre dans un moule chauffé aux environs de 150°C.

Résines urée-formol: masses incolores ou teintées, pour moulages d'objets divers, boîtes, vaisselle de camping, etc. Résines mélamine-formol: utilisées comme base de panneaux stratifiés (type « Formica »). Tous ces produits sont obtenus par réticulation à chaud.

Les polyesters insaturés, réticulés généralement à froid ont, en combinaison avec un agent renforçant, tel que la fibre de verre, trouvé de nombreux débouchés en construction de cuves, de carrosseries, de tôles ondulées, de meubles, etc. La technique de fabrication est relativement simple: sur une forme, ébauche ou gabarit en plâtre par exemple, on applique successivement des couches de tissu ou de « mat » (fibres entrecroisées) de verre puis de polyester (sous forme liquide) contenant le catalyseur et au besoin un accélérateur. La masse passe d'abord par un stade de gélification rapide puis durcit en quelques heures. Pour de grandes séries, on utilise des moules métalliques avec forme et contre-forme, ce qui permet, entre autres, l'obtention d'un beau poli de surface.

On a réalisé, il y a quelques années, des machines effectuant l'application simultanée du polyester et des fibres de verre suivant le principe du pistolage; on a également mis au point des résines et des catalyseurs dont le durcissement a lieu en dix à vingt minutes et qu'on utilise couramment pour le mastiquage des carrosseries endommagées. Cette technique permet d'effectuer des réparations, même à de fortes épaisseurs : l'enduit adhérant fortement au métal et ne se fendillant pas, comme dans le cas des mastics cellulosiques.

Malgré les progrès récents, la tôlerie polyester reste, aujourd'hui encore, une technique relativement lente, à caractère artisanal, convenant pour de petites séries mais présentant l'avantage d'investissements peu élevés et de possibilités de réalisations très étendues.

Un débouché important des polyesters, soit à l'état pur, soit en combinaison avec des huiles siccatives (type huile de lin) est représenté par le domaine des laques et peintures. On peut modifier l'huile siccative par combinaison avec des polyesters saturés (c'est-à-dire ne pouvant plus durcir par réticulation) ou par des polyesters insaturés, ou encore contenant des groupements réactifs libres que l'on peut réticuler par chauffage après application (peintures «cuites au four»). Comme nous le disions plus avant, cette réticulation augmente la dureté, la résistance aux intempéries et au lavage sans nécessiter de polissage après pistolage (peintures à brillant direct), ce qui permit, entre autres, de réaliser une diminution des prix de revient en industrie automobile. Cette dernière dispose actuellement d'une gamme étendue de

laques synthétiques, parmi lesquelles on peut encore citer les récents développements à base de résines acryliques (polymères du genre « plexiglas »), d'un brillant et d'une inaltérabilité remarquables.

Les résines « Epoxy », l'Araldite

C'est une des rares contributions suisses dans le domaine des plastiques industriels. Vers 1938, P. Castan, de la firme zurichoise de Trey, mit au point, pour la première fois, une résine « Epoxy » ou « éthoxyline » applicable industriellement, dans le cas particulier, dans le domaine dentaire.

Ces résines résultent, d'une manière générale, de la condensation de composés contenant le groupement réactif « époxy » (principalement l'épichlorhydrine) avec un bisphénol (principalement le « bisphénol A »). Ce produit de condensation constitue la résine proprement dite; elle est généralement sous forme liquide, plus ou moins visqueuse selon les applications envisagées. Avant l'utilisation, on mélange soigneusement ce composé avec un durcisseur pouvant être une amine, une amide, un anhydride d'acide ou encore un deuxième composé époxydé. Le durcissement est généralement plus lent que celui des polyesters; les produits obtenus ont, dans la plupart des cas, des propriétés supérieures à ces derniers.

Les brevets de Trey furent repris par la Ciba, qui commercialisa ces produits sous le nom d'Araldites et en développa considérablement le nombre de variétés et d'applications. En 1946, notamment, Ciba démontra le pouvoir adhésif extraordinaire de ces résines, spécialement avec les métaux : deux plaques d'aluminium collées à l'Araldite sont plus résistantes à la flexion que les mêmes plaques rivetées, d'où les nombreuses applications en construction aéronautique.

Quelques années plus tard, ces résines furent développées aux USA par les firmes Devoe & Raynolds et par Shell, spécialement dans le domaine des laques.

Aujourd'hui, et malgré leur prix relativement élevé, les résines « Epoxy » trouvent de nombreuses applications comme laques, colles, matériaux isolants dans le secteur électrique, etc. En construction, on a collé des éléments de pont à l'Araldite, les crochets pour le transport des statues d'Abou Simbel furent scellés dans la pierre avec cette résine.

Renforcées avec des fibres de verre, les résines « Epoxy » acquièrent une résistance mécanique encore supérieure aux polyesters. Mentionnons notamment la réalisation d'une roue de wagon de chemin de fer (Deutsche Bundesbahn) dont le corps est en époxy+fibres de verre, l'axe en acier et la jante en alliage léger ; son poids est inférieur de moitié à celui de la roue en acier correspondante.

Les polyuréthanes

Comme les polyesters, ces polymères existent en variétés thermoplastiques et thermodurcissables. La classe d'application la plus importante est celle des mousses souples et rigides. On les obtient, d'une façon générale, en faisant réagir un di-isocyanate avec des composés à groupements diacools libres, notamment des polyesters ou des polyéthers à courte chaîne. On réalise la réticulation simultanément avec le moussage, soit par adjonction d'un agent moussant, soit par décom-

position du di-isocyanate avec dégagement de gaz carbonique qui produit le moussage de la masse. On connaît le développement spectaculaire des mousses souples en ameublement et en construction mécanique.

Moins connues sont les mousses rigides utilisées essentiellement comme produits isolants. Elles ont, sur les mousses de polystyrène, l'avantage de pouvoir être produites in situ à l'aide d'appareils qui réalisent simultanément le mélange et l'injection des constituants dans la cavité voulue. On peut ainsi «couler la mousse» entre deux parois de forme quelconque, colmater des anfractuosités de rochers, etc., etc.

Une technique relativement récente utilise ce principe pour la construction d'éléments sandwich dont l'âme est en mousse de polyuréthane rigide et les parois en panneaux de matériaux divers, tôle, carton, gypse; on réaliserait ainsi des maisons à des qualités et prix compétitifs avec les matériaux traditionnels! La firme Bayer a exposé récemment une voiture dont le châssis et divers éléments de carrosserie étaient construits suivant ce système.

Les nouvelles pistes de sport Tartan (Minnesota Mining, 3 M), dont on a beaucoup parlé ces derniers temps, seraient à base de polyuréthanes souples dont les constituants sont appliqués à l'état liquide et réticulent en une heure environ.

6. Plastiques « hors série »

Les silicones

Contrairement à tous les autres plastiques, l'élément de base n'est plus le carbone seul, mais alternativement le carbone et son proche parent, le silicium, également tétravalent et principal représentant du règne minéral (constituant de base des roches cristallines, de l'argile et du verre). On peut se représenter ainsi, d'une manière imagée, que les silicones sont situées à mi-chemin entre le monde minéral et organique et que leurs propriétés sont intermédiaires entre celles des silicates et des plastiques.

Les silicones peuvent être obtenues sous forme de graisses, de caoutchoucs ou d'huiles, tous remarquables par leur résistance très élevée à la température (fonctionnement prolongé au-dessus de 200°C). Un développement récent dans ce domaine est une silicone en pâte, livrée en tubes métalliques et vulcanisant au contact de l'air en donnant un caoutchouc très adhérent au verre et aux métaux, joint idéal pour aquarium, piscines, etc.

Polymères à résistance très élevée à la température

Ces plastiques, d'une résistance thermique encore supérieure à celle du Téflon ou des silicones, résultent, pour la plupart, du programme américain de recherches spatiales. Citons par exemple le Pluton (de la 3M), obtenu par pyrolyse ménagée du 1,2-polybutadiène et plus résistant à la chaleur que l'amiante: on peut verser du fer fondu dans une toile de Pluton sans que celle-ci cède. Des produits à propriétés semblables peuvent être obtenus de la même manière à partir de polyacrylamides (Orlon); ils sont caractérisés par une structure « en échelle »: les atomes de carbone sont arrangés en anneaux hexagonaux ayant chaque fois un côté commun.

Mentionnons encore le Kapton (Du Pont), obtenu en deux étapes comme les duroplastes : produit soluble et applicable en laque (fils et films coulés, etc.) que l'on soumet, dans une deuxième étape, à un traitement thermique ménagé à haute température. Les polymères ainsi obtenus appartiennent à la nouvelle classe des polyimides; ils résistent de manière prolongée à des températures de l'ordre de 400°C.

D'une manière générale, on explique la résistance thermique élevée de ces plastiques par une structure graphitoïde résultant de la pyrolyse ménagée, phénomène qui expliquerait aussi la résistance des pointes de fusées spatiales (résine époxy+fibre de verre) à l'échauffement dû au frottement de l'air.

Polymères conducteurs de courant

Nous terminerons cette partie descriptive en mentionnant la mise au point récente d'un polymère conducteur du courant électrique (sans charges métalliques). Ce serait un duroplaste, applicable au pinceau, durcissant en quelques heures et ne coûtant que 20 % du prix d'un conducteur métallique!

7. Quelques considérations d'ordre économique

Ce très bref tour d'horizon n'a permis de donner qu'un aperçu qualitatif de l'univers des matériaux plastiques. Cet univers est, depuis quelques décades, en pleine expansion, tant en volume qu'en nombre de produits.

Cependant, malgré le dynamisme et la vigueur de cette jeune industrie, il ne faut point en ignorer ou sousestimer les points faibles, tant dans le domaine de la production que celui de la transformation.

La nouveauté et les promesses d'avenir ont séduit les « Grands » de la chimie et du pétrole d'une façon unanime et simultanée, ce qui a entraîné une course de vitesse, le gonflage des capacités, des investissements décidés dans un « trend » optimiste ignorant bien souvent les limitations, les possibilités réelles, réalistes de ces matériaux. Il en est résulté, entre autres, une chute spectaculaire des prix des trois grands thermoplastes (PVC, polystyrène, polyéthylène): plus de la moitié en dix ans.

Actuellement, les unités de production des plastiques « de masse » ne sont rentables qu'à partir de plusieurs dizaines de milliers de tonnes par an. La possibilité d'obtention d'un « support carbone » très bon marché place les sociétés pétrolières en position favorable ; la pétrochimie a pratiquement évincé toutes les autres chimies à base de charbon ou de carbures, contraignant les industries chimiques « classiques » à s'associer avec les firmes pétrolières ou à monter elles-mêmes des unités de craking.

La chute des prix a cependant comme corollaire un élargissement des applications; des secteurs comme l'automobile, l'agriculture et la construction commencent à s'ouvrir très largement.

L'automobile en particulier va constituer, selon un porte-parole américain, dans un proche avenir, l'un des plus grands débouchés; il est parfaitement concevable, dès à présent, de réaliser les intérieurs de voiture essentiellement en matériaux synthétiques. Des applications inattendues, comme les fils plastiques conduc-

teurs de lumière (jonc de polymère acrylique entouré d'un autre plastique à plus faible indice de réfraction) permettent de remplacer la câblerie électrique de l'éclairage par une source lumineuse centrale et des fils porteurs de lumière. La première voiture européenne équipée de ce dispositif vient d'être exposée au dernier Salon de Turin (Maserati, « Simun »).

L'industrie de transformation est encore plus labile et évolutive que celle de production. Elle est encore en grande partie de caractère artisanal. Sous la pression de «l'aide technique à la clientèle » des producteurs de matières premières, de nombreux ateliers mécaniques ont ajouté une section « plastique » à leur production classique. Des industries, spécialisées dans des domaines très différents, n'ont pas hésité à procéder, dans ce sens, à une intégration verticale (emballages pour l'industrie alimentaire, ateliers d'injection pour l'industrie électromécanique, etc.).

Dans un cas comme dans l'autre, les difficultés, voire les échecs, ont été nombreux, dus principalement à une faible rentabilité qui exige la production de grandes séries, à des installations onéreuses et vite dépassées, à la nécessité d'une main-d'œuvre spécialisée et, surtout, à l'inexpérience, à la méconnaissance des exigences spécifiques de ces nouveaux matériaux.

Une « sélection naturelle » s'est produite ces dernières années ainsi que des regroupements et des spécialisations qui favorisent finalement la qualité et le prix. On a vu apparaître également une intégration verticale « vers le bas » chez les producteurs de matières premières fabriquant et vendant des produits finis et faisant ainsi concurrence à leurs propres clients, signe de l'âpreté de la lutte dans ce secteur.

Un autre facteur caractéristique de ce domaine est l'utilisation inadéquate des plastiques, due primairement à une ignorance de leurs propriétés et de leur comportement, que l'on compare involontairement à ceux des matériaux traditionnels, ce qui est fondamentalement faux.

De ce fait, beaucoup d'empirisme préside au choix et à l'utilisation des plastiques et la seule façon d'y remédier vraiment serait d'améliorer l'enseignement, au niveau des écoles professionnelles, techniques et universitaires, ce qui m'amène au dernier point de mon exposé, qui servira en même temps de conclusion.

8. Matières plastiques et enseignement supérieur en Suisse

Si l'on compare dans ce domaine la formation de nos ingénieurs ou architectes avec celle de la plupart de leurs collègues européens et américains, on relèvera des lacunes manifestes en technologie théorique et pratique chez nos diplômés supérieurs.

La section Chimie de l'EPF a cependant une chaire des hauts polymères, les autres ingénieurs suivent une introduction générale dans ce domaine; l'EPUL organisa récemment dans son cycle de « formation continue » un cours général de quelques heures sur les matières plastiques.

Aux USA, il existe plus de vingt universités et instituts travaillant sur la chimie et la physique des hauts polymères; on en compte cinq en Allemagne, aucun en Suisse. Certes nous sommes un petit pays et notre industrie n'est pas axée sur cette production. Il n'en reste pas moins, chose étonnante, que pour l'utilisation, la Suisse viendrait en cinquième rang dans l'échelle mondiale, avec une consommation de 23 kg par tête d'habitant.

Il y a donc disproportion entre le niveau de consommation et celui de l'information ou de l'éducation, situation qui ne va pas sans rappeler celle qui existe dans le traitement électronique de l'information, où nous laissons aux firmes productrices le soin de former nos spécialistes, à moins qu'on ne les importe de l'étranger quand le contingentement le permet.

Il paraît donc utile d'attirer l'attention des responsables de notre enseignement supérieur sur ce problème touchant principalement les architectes, les ingénieurs mécaniciens, civils et chimistes.

Ceux-ci devraient recevoir des notions pratiques de technologie et application des matériaux plastiques, avec quelques heures de travaux de laboratoire par semaine, pendant un semestre ou deux.

L'acquisition des éléments de base devrait permettre à l'ingénieur ou à l'architecte de s'y retrouver parmi les quelque 40 catégories et 2000 composés existant aujourd'hui sur le marché et de pouvoir faire un choix, sans être uniquement tributaire des arguments des producteurs, certes justes et de bonne foi, mais qui ne font pas assez ressortir les limites d'application de leurs matériaux (souvent d'ailleurs par manque d'information sur les conditions exactes d'application de ceux-ci).

Comme dans tous les domaines nouveaux, la plupart des échecs sont dus principalement au fait que les parties traitantes connaissent mal leurs exigences mutuelles. Dans le cas particulier, c'est avant tout, pour l'utilisateur, la difficulté de se représenter et de comprendre ce que valent ou apportent réellement les matériaux nouveaux qu'on lui offre.

Aussi, avant de prendre une décision portant parfois sur des montants importants ou qui engage sa responsabilité, l'ingénieur ou l'architecte devrait pouvoir estimer lui-même les possibilités et les limites d'utilisation des plastiques envisagés, en tenant compte du plus grand nombre de paramètres possibles : résistance aux chocs, à la température, aux intempéries, à la corrosion, aux solvants et autres agents chimiques, à la fatigue et au vieillissement; point de transition vitreuse, élasticité différée, mémoire, viscoélasticité, etc., etc., ainsi qu'en définitive au rapport : performances/prix qui décidera du choix final.

On parle de *pathologie de l'objet construit*, il semblerait tout de même préférable, ici comme ailleurs, d'essayer de prévenir plutôt que de guérir.

Il est encore temps de commencer le traitement prophylactique!

Adresse de l'auteur:

A. Germano, Dr ès sc., Sandoz S.A., Bâle.