

HISTORIQUE DU PVC	1
LES ORIGINES.....	1
<i>Les premiers travaux industriels</i>	1
<i>Les précurseurs</i>	2
LE PVC EN FRANCE.....	4

HISTORIQUE du PVC

Les origines

Durant l'hiver 1834-1835, Liebig accueille dans son laboratoire de Giessen, un jeune français, Henri Victor Regnault, né en 1910 à Aix-la Chapelle, ingénieur de l'Ecole Polytechnique, élève à l'Ecole des Mines de Paris. Il lui confie un sujet délicat sur lequel les opinions de J. Liebig et J.B. Dumas sont divergentes. Il s'agit d'élucider la structure de "la liqueur des Hollandais" résultat de l'action du chlore sur "le gaz oléfiant" (l'éthylène). La "liqueur des Hollandais" tient son nom de ses quatre inventeurs, des chercheurs hollandais. Mais sa structure chimique n'a pas été élucidée: "M.Dumas et plusieurs autres chimistes considèrent la liqueur des hollandais comme une combinaison simple de volumes égaux d'hydrogène bicarbonée et de chlore. M. Liebig croit, au contraire que la combinaison est plus complexe"ⁱⁱ. La composition correspond à la formule CH_2Cl . Elle a été déterminée sans ambiguïté par Dumas. Regnault étudie l'action de la potasse alcoolique sur la liqueur des hollandais: une substance très volatile se dégage et il ne reste au fond du ballon qu'une petite quantité d'une substance solide, en fait du chlorure de potassium. Dans cette réaction "la liqueur des hollandais abandonne à la potasse la moitié de son chlore et une quantité d'hydrogène convenable pour former l'acide hydrochlorique. Cette nouvelle substance a pour formule $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$. Elle est extrêmement volatile, demande une température de -17°C à -18°C pour se condenser. Elle ne se détruit pas par l'étincelle électrique. Son odeur est fortement alliagée. Enfin, la liqueur des hollandais dont la formule est CH_2Cl_2 peut être considérée comme une combinaison de cette nouvelle substance gazeuse et de l'acide hydrochlorique". La liqueur des hollandais est le dichloréthane.

Dans un second mémoireⁱⁱ, Regnault étend le champ de ses recherches aux produits de réaction du gaz oléfiant (éthylène) avec le brome et l'iode, dont les combinaisons sont moins stables. Quelques années plus tard, ces travaux sont complétés par l'étude de la réaction du chlore sur la liqueur des Hollandais et sur le "chlorure d'aldéhyde". Est décrite la série des hydrocarbures chlorés à partir de l'hydrogène bicarboné jusqu'au chlorure de carboneⁱⁱⁱ.

Quarante ans plus tard Baumann^{iv} découvre que cette substance, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ se transforme en une poudre blanche, insensible aux solvants, sous l'effet de la lumière.

Les premiers travaux industriels

Il s'agit là d'études académiques. La recherche industrielle ne se manifeste que quarante ans plus tard, avec les travaux de la société Griesheim Electron, de Francfort sur le Main. Pour Kaufman^v c'est la crise de surproduction de carbure de calcium qui amène les industriels électrothermiciens à rechercher des débouchés dans l'industrie chimique. Le développement des techniques électrothermiques, leur application à la synthèse du carbure de calcium, la facilité de fabrication de l'acétylène par hydratation du carbure, l'espoir du développement d'une industrie de l'éclairage importante basée sur l'acétylène, ont suscité, à partir de 1893, une vague d'investissements industriels pour produire du carbure. Les capacités de production se sont révélées rapidement excessives: l'utilisation de l'acétylène pour l'éclairage public confrontée à la montée en puissance de l'énergie électrique, n'a pas pris l'importance attendue. L'acétylène est contesté comme source d'éclairage: les prix chutent à un niveau excessivement bas.

En Allemagne, à la Mainthalwerke de la Chemischefabrik Griesheim Electron, Klatte cherche à partir de 1904 à valoriser l'acétylène comme nouvelle base chimique. Sont découvertes ainsi les synthèses de l'acétaldéhyde, de l'acide acétique, des esters vinyliques inconnus jusqu'à présent¹, du chlorure de vinyle. La synthèse du chlorure de vinyle ex-acétylène, est décrite pour la première fois dans le brevet allemand 278.249 de 1912: le mélange gazeux d'acide chlorhydrique et d'éthylène réagit vers 200°C en présence de sels de mercure déposés sur un matériau poreux. Klatte étudie également la transformation du chlorure de vinyle en polymère. La polymérisation est initiée par irradiation mais l'équipe allemande découvre également, fait d'importance majeure, que le processus est initié par la décomposition de substances peroxydiques. Si, de prime abord, les polymères du chlorure de vinyle (et du bromure de vinyle) ne présentent pas les mêmes intérêts que la famille des esters vinyliques dont on entrevoit des avantages dans l'industrie des vernis, films, masses plastiques grâce à une mise en œuvre voisine de celle du cellulose, le polychlorure de vinyle est une poudre apparemment infusible, dont la transformation semble problématique, le jugement se tempère par la suite: il n'est pas combustible; il gonfle, voire se dissout à chaud dans certains solvants organiques lourds.

À la même époque (1912), en Russie, une équipe de chercheurs s'intéresse aux moyens de fabriquer un caoutchouc artificiel aussi proche que possible du caoutchouc naturel. La déhydrochloruration du polychlorure de vinyle conduit à une structure polyénique approximativement comparable à celle du polybutadiène (Travaux d'Ostromislenski).

Les travaux russes sont sans lendemain, tout comme ceux de Klatte. Dans ce dernier cas, toutefois, si la recherche sur le chlorure de vinyle, son polymère et ses applications ont tourné court, les études parallèles sur les esters vinyliques ont permis une modeste et temporaire production de polytrichloroacétate de vinyle qui, sous le nom de Mowilith, a été commercialisée durant la guerre de 1914-1918 pour la fabrication de vernis.

Les précurseurs

En 1926, Griesheim Electron (intégré maintenant dans l'I.G.Farben) abandonne ses brevets dont elle ne voit pas l'intérêt pratique, mais laisse dans le domaine public un socle de connaissance que d'autres ne tarderont pas à exploiter. Il faut en effet attendre la fin des années 1920 pour que la question soit reprise aux Etats Unis et en Allemagne.

Aux Etats-Unis, deux sociétés se sont engagées dans la production du polychlorure de vinyle: B.F.Goodrich, Carbide and Carbon Chemicals Cy².

B.F.Goodrich commence à étudier le sujet vers 1926. Le problème qui motive son intérêt est simple. On recherche les moyens pour faire adhérer le caoutchouc sur la paroi de réservoirs métalliques. Au départ les idées de recherches s'appuient sur le caoutchouc et ses produits dérivés ou analogues. Mais, de fil en aiguille, l'idée d'Ostromislensky d'utiliser un polychlorure de vinyle déhydrochloré est reprise, puis abandonnée au profit du polychlorure de vinyle lui-même, mais plastifié avec des dérivés organiques lourds. L'étude du polychlorure de vinyle infléchit le cours des choses. Certes, ce polymère est dur, infusible, peu stable aux températures élevées, difficile à mettre en œuvre, mais il est ininflammable et présente une grande inertie chimique. De plus on découvre que l'incorporation de certaines substances organiques, à chaud, apporte des qualités de souplesse et d'élasticité. La matière plastifiée à chaud se met en œuvre avec les outils de transformation utilisés dans l'industrie caoutchoutière. Vers 1933, B.F.Goodrich commence à commercialiser le Koroseal, mélange de polychlorure de vinyle et de plastifiants pour la fabrication de joints. Le polymère est acheté à la Carbide and Carbon Chemicals qui le fabrique par polymérisation en masse^{vi}. Par la suite B.F.Goodrich devient productrice elle-même de polymère avec un procédé personnel, en émulsion (Géon). Le monomère est fabriqué par le procédé Regnault puis à partir d'acétylène.

¹ Voir chapitre acétate de vinyle

² Malgré quelques brevets, Du Pont est resté étranger au polychlorure de vinyle. On note dans un rapport de visite de la SUCRP chez Du Pont, en 1937, que cette dernière société "ne semble s'intéresser qu'aux dérivés de l'acétate de vinyle et non au chlorure de vinyle"

L'approche de la Carbide and Carbon Chemical Corp. est différente. Pour rendre le polychlorure de vinyle transformable la société choisit la voie copolymère, une façon de plastifier mais par voie interne. Elle développe une gamme de copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle commercialisée sous le nom de Vinylites. Une petite production débute, fin 1927, à Charlestown (Virginie du Sud). Les vinylites sont préconisées pour la fabrication d'équipements d'intérieur, revêtements de mur, de sol, articles d'éclairage etc. Les copolymères sont fabriqués en solution. Dans un long article publié dans la revue *Industrial and Engineering Chemistry*, les gens de la C.C.C font état des connaissances dans le domaine des vinyliques, signalent le rôle de la lumière, la chaleur, les peroxydes organiques et minéraux, l'existence de théories sur la polymérisation (qui est "*imparfaitement comprise*"), mais surtout décrivent les propriétés et les applications des résines vinyliques de C.C.C. Certains qualités de ces Vinylites se moulent, permettant ainsi la fabrication de nombreux objets domestiques, de disques phonographiques "*long play*" (à la place de la gomme laque), des pièces pour dentiers (pour remplacer le celluloid ou le caoutchouc durci). Cet article est remarquable tant par sa présentation très publicitaire (il est imprimé en polychromie, ce qui est exceptionnel pour l'époque et pour un périodique technique) que par son contenu. Il ne peut laisser indifférent le lecteur. Car, outre les applications précitées, il rend compte d'un projet conçu avec la Pierce Foundation sur l'application de nouveaux matériaux dans l'habitat, projet futuriste, essentiellement démonstratif, ne tenant pas compte de l'aspect économique. Dans cette installation, appliquée à un appartement (séjour, cuisine, salle de bain) "*presque tout l'appartement, à l'exception de la plomberie, des meubles, de la cuisinière, du bac à douche, est fabriqué en Vinylites*", c'est à dire les cloisons, le revêtement de sol, les sanitaires, les portes etc... Autre application des vinylites, l'emploi comme vernis "*qui font une véritable révolution dans l'industrie de la bière: on remplacerait les bouteilles de bière par de petits emballages métalliques qui sont perdus et qui ne peuvent être employés que parce qu'on les a vernis intérieurement avec un produit à base de chlorure et d'acétate de vinyle*". C'était en juin 1933^{vii}

Globalement, aux Etats-Unis, 450 tonnes de chlorure de vinyle sont polymérisées en 1935, 900 tonnes en 1936

Alors que l'attitude des sociétés américaines comme Goodrich est très pragmatique et opportuniste (résoudre un problème de revêtement de cuve avec un matériau adhérent et chimiquement inerte), celle des sociétés allemandes, l'I.G. Farben essentiellement, est de défricher un nouveau terrain scientifique pour en découvrir et exploiter toutes les potentialités pratiques. A partir de 1929-1930, l'I.G. Farben entreprend des recherches sur la polymérisation en émulsion du chlorure de vinyle dans la foulée des travaux menés sur la synthèse du polybutadiène pour caoutchouc synthétique; en tirant parti de l'expérience acquise. On opère dans des autoclaves horizontaux tournants avec un initiateur redox. Le procédé est breveté en Allemagne en 1931^{viii} et exploité à l'usine de Bitterfeld. Quelques années plus tard, la production est complétée par une fabrication en continu.

La situation particulière de l'Allemagne à cette époque, sa politique autarcique, conduit l'I.G. Farben, tout comme les autres industriels, à faire un effort considérable de recherches et de développement dans l'industrie chimique en général, dans le domaine des matériaux synthétiques en particulier. Aussi, pour ce qui concerne la famille des vinyliques, l'I.G. a-t-elle développé des copolymères: Mipolan (copolymère chlorure de vinyle-ester acrylique), Astralon, matériau pour revêtement de surface, des homopolymères (Igelit)^{ix}, des produits plastifiés comme des produits rigides (Vinydur). Elle inventorie les applications possibles. Dès 1932, est étudiée également la chloration du polychlorure de vinyle (un autre moyen d'améliorer sa solubilité et sa mise en œuvre) et sa filature. Au congrès des chimistes allemands de Bayreuth, en 1938, l'I.G. déclare une production de 400 tonnes/mois de polychlorure de vinyle et copolymères^x.

Herr Doctor Alexander Wacker Gesellshaf für Electrochemie Industrie GMBH³ est la seconde société allemande impliquée dans la recherche industrielle sur le polychlorure de vinyle et ses

³ Voir chapitre acétate de vinyle

applications. Son capital est détenu à hauteur de 50% par l'I.G.Farben mais elle dispose d'une certaine autonomie technique. Si Wacker s'est fortement et précocement investie dans les esters vinyliques et leurs dérivés, son intérêt pour le polychlorure de vinyle est plus tardif. Elle a cependant déposé un brevet sur le monomère en 1929 (BF 684.836). Mais la société (Dr Berg) a choisi une voie originale: la polymérisation en suspension, celle qui s'imposera progressivement, mais sans contestation, au cours des décennies suivantes. En 2000, plus de 80% de la production mondiale de PVC est réalisée en suspension. Mais en novembre 1937, seule fonctionne, à Burghausen, une petite installation de 25 à 30 kg/semaine de polymérisation en suspension. On est intéressé surtout par l'homopolymère^{xi}.

Le PVC en France

Vers 1936 plusieurs sociétés françaises, parmi les plus importantes, prennent conscience de l'émergence de nouvelles matières synthétiques et s'intéressent en particulier au chlorure de vinyle et au chlorure de polyvinyle.

Si l'on néglige la société RVA/Progil dont la production, minime, ne survivra pas aux destructions consécutives aux bombardements de son usine lyonnaise en 1944, les acteurs industriels qui entrent successivement en scène sont Rhône-Poulenc, Saint-Gobain, AFC-Pechiney et Kuhlmann. Mis à part Rhône-Poulenc qui apparaît comme un cas particulier puisque la société ne dispose pas de source personnelle d'acétylène ni d'acide chlorhydrique résiduaire bon marché, les trois autres sociétés légitiment parfaitement leur engagement dans la filière CVM/PVC par leur fond industriel : chlore, acide chlorhydrique voire carbure de calcium. Le procédé de synthèse du monomère qui s'impose à tous est, en effet, le procédé direct, par fixation d'acide chlorhydrique sur l'acétylène.

D'autres sociétés contemporaines, françaises (Progil, à Pont de Claix, Ugine (SECEMAEU) à Jarrie) et étrangères (Solvay à Tavaux) disposant de facilités identiques, peuvent, aussi, prétendre à la fabrication de chlorure de vinyle. Il y a, en plus, les Houillères de Lorraine. Certes, celles-ci n'ont pas de chlore mais elles disposent de sources d'hydrocarbures et peuvent fabriquer leur acétylène. Toutes y réfléchissent, prêtes à saisir l'occasion opportune.

Solvay, après avoir été mêlée à l'affaire Polyplastique-Goodrich, commencera à produire à Jemeppe, en Belgique, avant d'installer une fabrication dans son usine française de Tavaux, dans le cadre de la Société Solvic (Solvay-ICI) exploitant un procédé ICI.

Progil essayera de profiter du projet Polyplastique-Goodrich (1949) mais sans succès. Les documents d'archives témoignent qu'en 1952 la direction des Houillères de Lorraine est "*très désireuse*" de produire du chlorure de vinyle, dans un premier temps, du PVC dans un second temps. Deux ans plus tard, rien n'est engagé mais on prévoit cependant une production de 5.000 tonnes de PVC dont l'installation serait montée d'après les éléments techniques apportés par la société S.B.A qui exploite une petite usine à San Sebastian^{xii}.

Parallèlement, Ugine est soupçonnée par les gens de Pechiney d'y songer et d'avoir signé des accords sur le sujet avec les Houillères^{xiii}. Mais rien ne se fera.

Si certains envisagent d'accroître la dispersion de l'industrie française du chlorure de vinyle et du polychlorure de vinyle, d'autres, au contraire, souhaitent une concentration. En 1950, à Saint-Gobain et à Pechiney, on réfléchit, à l'initiative de Saint-Gobain, à une entente qui se ferait "*d'abord à deux*". Mais là aussi, rien ne se fera, du moins dans l'immédiat.

Et dans la pratique le nombre de producteurs continuera à croître.....

i	Regnault, Annales 59 301 1835
ii	Regnault, Annales 59 359 1835
iii	Regnault, Annales 69 243 1838
iv	Baumann, Ann.Chem, 163 317 1872
v	Kaufman, Trans.J. Plastics Inst. 365 1967
vi	S.L.Brous, W.L.Semon I.E.C. 27 667 1935
vii	J.G.Davidson, H.B.McClure, I.E.C.45 6 25 1933
viii	Morris Kaufmann, The History of PVC. Mac Laren and son 1969
ix	Rev.Mat.Plast. 298 1938
x	Compte rendu du Congrès des Chimistes allemands Bayreuth 7-11 juin 1938
xi	Archives Rhône Poulenc ; note de visite à la société Wacker. Octobre 1937
xii	Archives Pechiney. Courrier Jouven 19 février 1954
xiii	Archives Pechiney. Courrier Jouven 29 novembre 1952, 2 décembre 1952