

# Histoire industrielle des polymères

Jean-Marie Michel

## Résumé

L'histoire des polymères industriels commence à Nancy avec Braconnot et la découverte de la nitrocellulose. Principalement sous la forme de son collodion, celle-ci est à l'origine des découvertes qui vont progressivement mais profondément modifier les habitudes, donc les modes de vie. Le celluloïd de l'Américain Hyatt ouvre la voie des matières plastiques, le fil du Comte de Chardonnet celle des textiles artificiels puis synthétiques, les collodions de Le Gray et les plaques et pellicules d'Edison, Kodak et Lumière, celle des industries photographiques, cinématographiques et bien d'autres encore. C'est sur ce socle que s'est construite l'industrie des polymères. La nitrocellulose a ouvert la voie et d'autres matières suivront, d'origine naturelle d'abord, synthétique ensuite. Parallèlement, mais avec un certain décalage, une nouvelle science émerge : la chimie macromoléculaire. Dans ce que l'on doit considérer comme une grande épopée scientifique et industrielle, la France a joué un rôle et occupé une place importante. L'objet de cet article est de rappeler, à grands traits, cette histoire industrielle et d'en souligner quelques aspects spécifiques français.

## Mots-clés

**Histoire, industrie, nitrocellulose, celluloïd, matières plastiques, polymères.**

## Abstract

### History of industrial polymers

The history of industrial polymers starts in Nancy with Braconnot and the nitro-cellulose discovery. Mainly in collodion form, the nitro-cellulose was the starting point of discoveries which gradually but deeply will change our habits and way of life. The celluloid discovered by the American Hyatt opens the way to the plastic industries, the thread by Chardonnet to artificial and synthetic textiles, the collodions by Le Gray to photographic plates and the films by Edison, Kodak and Lumière to the photographic and films industries, and so on. Polymers industry has been built on these bases, the nitro-cellulose opening the way to different materials, first natural, then synthetical. By the side, a new science arises: the macromolecular chemistry. In this great industrial story, France played an important part, related in this article which underlines some specific aspects.

## Keywords

**History, industry, nitro-cellulose, celluloid, plastics, polymers.**

Depuis le début de l'industrialisation du premier polymère artificiel, la nitrocellulose, jusqu'à la période actuelle, moins de 140 ans se sont écoulés. Durant ce laps de temps, très court à l'échelle humaine, l'industrie des polymères synthétiques a connu un développement très rapide. En 2003, on produisait 149.10<sup>6</sup> tonnes de polymères dans le monde (6,72.10<sup>6</sup> t en France), à comparer aux 832.10<sup>6</sup> t d'acier et aux 24.10<sup>6</sup> t d'aluminium. Pourtant, cette histoire industrielle tend à s'effacer des mémoires. En France, où selon Pompidou l'industrie n'est pas aimée (et les choses ne vont pas en s'améliorant !), les raisons sociales disparaissent tout comme les usines et leurs archives. Faut-il s'en accommoder, en considérant qu'il s'agit là d'une certaine rançon à un progrès galopant ? Mais gommer une histoire, n'est-ce pas également faire disparaître ce qui a fait la vie quotidienne des milliers de personnes qui ont justement contribué à ce progrès ? Ne faut-il pas au contraire essayer de la reconstituer pour tenter de comprendre ce qui s'est passé, et comment cela s'est passé ?

Le déroulement historique permet de distinguer deux périodes. La première, durant laquelle la notion de macromolécule n'étant pas encore reconnue, l'empirisme était de règle, s'étend du dernier quart du XIX<sup>e</sup> siècle à la troisième décennie du XX<sup>e</sup>. La période postérieure à 1925 voit la découverte et le développement de la chimie macromoléculaire, et le début de l'aventure des polymères de synthèse.

L'industrie des polymères comporte plusieurs volets dont la production de la matière chimique et sa transformation. Cette histoire, c'est aussi celle de toutes les techniques de passage de la matière brute à l'objet fini. Si à l'origine, les outils de transformation, empruntés pour l'essentiel à l'industrie alimentaire, étaient rustiques et les techniques en nombre très réduit, l'évolution technologique au cours des cinquante dernières années a été considérable. Ce progrès a été accompagné par un approfondissement des connaissances physico-chimiques de la matière polymère. L'histoire industrielle de la transformation mériterait un développement spécial qui n'est pas traité ici.

## La « préhistoire »

Avant la deuxième partie du XIX<sup>e</sup> siècle, l'Homme disposait seulement de matériaux d'origine naturelle. Pour le textile, c'étaient le coton, la laine, le lin, le chanvre, la ramie, qui sont constitués de fibres courtes d'origine végétale, et la soie, ce fil continu d'origine animale. Pour la fabrication d'objets, si l'on exclut les substances d'origine minérale comme le verre, l'argile, et évidemment tous les produits de la métallurgie, il pouvait travailler le bois, une matière abondante, renouvelable, qui peut être sciée, rabotée, tournée, percée, poncée, polie. Selon les espèces, le bois peut assurer une fonction utilitaire, technique, ou constituer un élément décoratif. La nature fournit aussi d'autres

matériaux, mais beaucoup plus rares, provenant du règne végétal vivant ou fossile : corozo, ambre, corail, et du règne animal : corne, ivoire, os, écaille de tortue, nacre, gomme laque. La corne mise à part, ces derniers, dont les sources sont limitées et localisées, sont plutôt réservés à la décoration ou à la fabrication d'objets de luxe et de vernis. Par rapport au bois, certains de ces matériaux présentent la particularité et l'avantage de se ramollir sous l'influence de la chaleur (corne, écaille de tortue, gomme laque, ambre), ouvrant ainsi la possibilité de leur conférer des formes nouvelles par moulage : ils se comportent comme des *matières plastiques*.

Quelle est la nature de ces substances ? Les moyens analytiques de l'époque ne permettaient pas de pousser les investigations très loin. D'ailleurs, s'agissant de produits naturels, les compositions sont plus ou moins variables selon les origines. Ces substances sont classées dans la famille incertaine des « colloïdes ». Selon Graham (1861), la matière est formée par deux classes de substances : des cristalloïdes, capables de diffuser à travers une membrane semi-perméable, et des colloïdes, qui ne diffusent pas ; ces derniers ont une constitution « polymérique ». Si le terme « polymère » existe, son sens à l'époque est très restreint. Berzélius (1832) définit la notion de substances polymériques : ce sont des corps de mêmes compositions chimiques mais dont les molécules possèdent des masses différentes, donc multiples (comme par exemple  $C_2H_2$  et  $C_4H_4$ ). Pour Wurtz (*Dictionnaire de chimie*, 1868) : « ce sont des cas de compositions équivalentes avec une coïncidence purement fortuite que la molécule de l'un de ces corps est double de celle de l'autre, sans que l'une de ces molécules puisse être transformée dans l'autre. » Après Berzélius, Berthelot utilisera la terminologie « transformation polymérique » : « Le benzène, le styrolène, l'hydrure de naphthalène résultent de l'union successive et directe de plusieurs molécules d'acétylène [...]. Ces carbures sont des polymères » (*Traité élémentaire de chimie organique*, Dunod, 1872).

Au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, l'état de la science ne permet pas de faire la synthèse d'édifices chimiques. Mais avec les quelques réactifs courants de l'époque, le chimiste peut expérimenter des actes chimiques simples sur des molécules naturelles, même si la constitution de ces dernières est ignorée, pour en faire une autre matière présentant d'autres propriétés d'usages. Les structures de trois produits naturels se révéleront des bases intéressantes, à des degrés divers ; ce sont, dans l'ordre chronologique de la découverte : la gomme issue du latex d'hévéa, la cellulose (du coton, du bois, etc.), et un peu plus tard, la caséine du lait.

Le latex d'hévéa est le produit naturel brut à partir duquel est extraite la gomme de caoutchouc. C'est ce que découvre l'explorateur français La Condamine en 1736, lors d'une expédition au Pérou. Importé en Europe, son usage s'est limité au XIX<sup>e</sup> siècle à celui de l'imperméabilisation des tissus par enduction de solutions dans l'essence de térébenthine. Les étoffes enduites présentent malheureusement des défauts importants : à froid, elles sont cassantes, et à chaud, elles sont poisseuses. Goodyear, aux États-Unis, apporte le remède en faisant réagir le caoutchouc avec du soufre : c'est la vulcanisation (1843). Le caoutchouc prendra une très grande importance à partir du début du XX<sup>e</sup> siècle, en accompagnant le développement de l'automobile. Les grands conflits mondiaux, la politique autarcique de l'Allemagne rendront insupportable à celle-ci la dépendance

d'un produit industriel stratégique à une matière première d'origine lointaine, étrangère, incontrôlable, et susciteront des recherches pour trouver une solution alternative par synthèse.

Mais, mis à part les applications liées à ses propriétés élastomères, le caoutchouc d'hévéa ne génère pas d'autre développement important. Toutefois, la réaction avec des quantités très importantes de soufre (30 à 50 %) permet de le transformer en une matière rigide qui peut être moulée irréversiblement en une substance dure. Ce « caoutchouc durci », peut-être plus connu sous le nom commercial d'ébonite (car il est dur comme l'ébène), présente des qualités intéressantes pour certaines applications domestiques (fabrication d'objets de tableterie) et techniques (électrotechnique), voire même des prothèses dentaires. Elles sont mises à profit industriellement dans la seconde partie du XIX<sup>e</sup> siècle.

La cellulose n'est ni soluble, ni fusible. Mais il s'avérera que certaines substances en dérivant par un acte chimique simple peuvent être solubilisées et mises en œuvre à partir de leur solution. C'est le cas de la nitrocellulose (terme erroné mais consacré par l'usage pour le nitrate de cellulose), aux multiples applications.

## La nitrocellulose

La nitrocellulose est née des mains de « l'habile chimiste de Nancy », Braconnot. Les nombreux travaux de ce dernier, qui témoignent de la diversité de ses centres d'intérêt, l'ont conduit à faire réagir l'acide nitrique, très simplement, à froid, sur l'amidon, et plus généralement sur les « ligneux » dont l'amidon, le coton etc. font partie à cette époque (1833). Il obtient une substance qui n'a plus les propriétés de la matière de base initiale, même si elle en a conservé les apparences. Elle est soluble dans l'acide acétique. Après évaporation, il reste un résidu incolore comme du verre blanc, insensible à l'eau et s'enflammant avec facilité. En quelques essais, Braconnot apportait aux « arts » un produit dont la vitesse de combustion est au moins aussi rapide que celle d'une poudre de tir, et les idées pour fabriquer un vernis résistant à l'humidité, une pellicule transparente, un cuir artificiel. Il poursuit son expérimentation avec le même succès sur le coton, le « linge », tous produits « participant du ligneux ».

Le résultat de Braconnot retient l'attention de son maître, l'académicien Pelouze, mais ne suscite guère de réaction dans l'immédiat, notamment pas de ce dernier, homme pourtant ouvert aux questions industrielles. Braconnot, qui d'ailleurs ne demande qu'à être oublié, retourne à d'autres études.

Treize ans plus tard (1846), par un cheminement différent de celui de Braconnot, Schönbein, professeur à Bâle, découvre que la réaction du mélange acide nitrique/acide sulfurique sur le coton transforme celui-ci en une matière nouvelle. A partir du papier, il fabrique des feuilles transparentes et imperméables avec lesquelles il peut fabriquer de « jolis récipients ». Cette découverte est totalement occultée par une autre, majeure, dont Schönbein



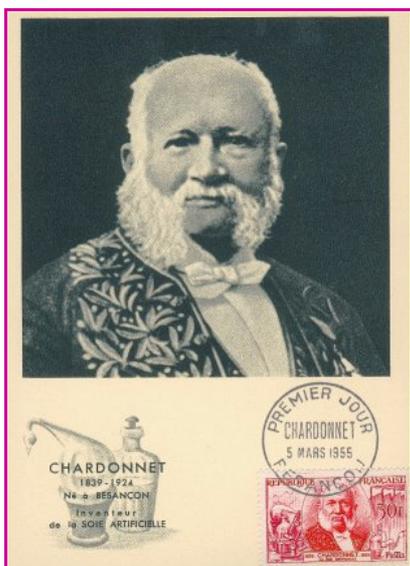
Henri Braconnot (1780-1855),  
le père de la nitrocellulose.

attend beaucoup plus en termes financiers. La rapidité de combustion de la cellulose nitrée doit pouvoir être mise à profit comme explosif et pour la fabrication de poudre de guerre. Mais le bilan des études importantes menées en France et dans l'Europe entière est littéralement désastreux : éclatement des fusils, explosion de la poudrerie du Bouchet en 1847 tuant quatre personnes, explosion inexplicable en Autriche dans la lande de Steinfeld (1865), amenant le pouvoir impérial à décréter l'interdiction de fabriquer du coton-poudre, etc. Il faudra longtemps (1875) avant que Veille, du Service des Poudres et Salpêtres, découvre les lois de combustion de la nitrocellulose et puisse les appliquer pour la fabrication d'une poudre sans fumée utilisable dans les armements, grâce aux propriétés thermoplastiques de la nitrocellulose. L'intérêt pour le « coton poudre » retombe donc et Schönbein retourne à ses études.

De l'effervescence consécutive à la publicité faite autour de la découverte de Schönbein, des travaux nombreux qui l'ont accompagnée dans les divers laboratoires des services de l'Armée et d'autres administrations de l'État, il en subsista un résultat modeste mais capital : le coton nitré est soluble dans un mélange d'alcool éthylique et d'éther sulfurique (Ménard et Florès Domonte, 1846). Des médecins américains utilisèrent aussitôt (1847) cette solution qui, par évaporation, abandonne une pellicule continue et hydrophobe pour la protection des plaies et diverses applications en médecine et chirurgie. Ils appelèrent cette solution « collodion ». Le collodion va entrer, avec modestie, dans les pharmacopées et par là, dans les pharmacies familiales. Il servira de véhicule à la cellulose nitrée en la mettant à portée de tout le monde.

Après son utilisation médicale, la seconde en date concerne l'art photographique. Il trouve là une place importante, quoique temporaire, pour remplacer l'albumine (Le Gray, 1850). Le collodion, c'est l'intermédiaire, facile à fabriquer par des amateurs, qui de fait va permettre la recherche et la mise au point de nouvelles technologies de transformation et la découverte des nombreuses applications de la nitrocellulose :

- **Le fil textile artificiel** : après avoir expérimenté de nombreuses substances, le Comte de Chardonnet retient le collodion concentré (1884). Par passage du collodion sous



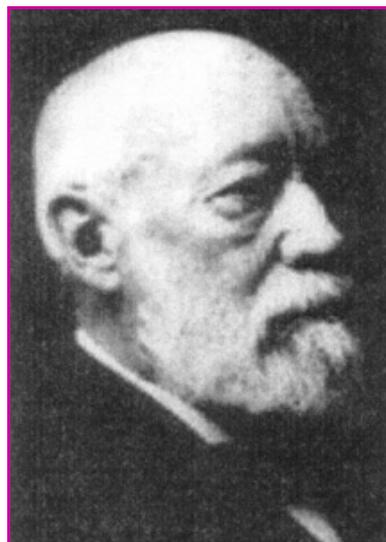
Hilaire comte de Chardonnet (1839-1924), inventeur de la soie artificielle.

pression à travers un « bec », une filière en verre, il extrude un fil possédant des qualités textiles. Il concrétise ainsi les idées émises par Réaumur en 1734.

- **La pellicule transparente** comme du verre, par évaporation du collodion : l'exploitation de cette qualité s'inscrit d'abord dans la recherche du remplacement des lourdes plaques de verre utilisées comme support de la couche photographique par des plaques transparentes, incassables, en matériau léger. Puis c'est la pellicule souple, conditionnée en bobine, passage obligé pour le développement de la photographie de grande diffusion, en petit format (1890). C'est enfin le produit sans lequel l'invention de la cinématographie par les frères Lumière eut été impossible (1895).

- **Le vernis** : le collodion, par évaporation, laisse sous très faible épaisseur une couche brillante, hydrophobe, transparente et protectrice. Sa première application industrielle est effectivement celle des vernis de protection ou de décoration.

- **La matière plastique** : c'est par le chemin du vernis que Parkes arrive progressivement à l'idée d'utiliser la nitrocellulose comme « matière plastique », la Parkesine (1865). C'est celui qu'emprunte également John Wesley Hyatt pour inventer le celluloid, après avoir toutefois expérimenté le pouvoir adhésif du collodion dans ses applications médicales. Il lui faudra quand même découvrir en plus l'additif miraculeux, le camphre, quasi indispensable pour fabriquer une bonne matière plastique (1869).



John Wesley Hyatt (1837-1920), inventeur du celluloid.

La nitrocellulose est donc à la source de grandes découvertes industrielles, et sans que ceci soit bien perçu probablement à l'époque, à l'origine d'une nouvelle ère industrielle. Cette ère, on l'apprendra beaucoup plus tard, est celle des macromolécules.

Mais même si la nitrocellulose s'est révélée une matière bien adaptée, par chance, aux diverses applications qui lui sont trouvées, il ne faut pas sous-estimer l'effort considérable qui fut indispensable pour aboutir à la réussite industrielle finale de toutes ces applications, toujours sans le secours d'aucun support théorique. Toutes ces découvertes n'ont pu aboutir que par une innovation technologique permanente.



Peigne mantille en celluloïd, tableterie (1900-1910). Société Andruetan, Oyonnax. Coll. Musée du peigne et de la plasturgie. ©TLF-MPPO.

Aussi toutes ces industries, toutes ces découvertes en cascade vont-elles susciter un mouvement qui va agiter les milieux industriels français et internationaux. La seconde usine de celluloïd au monde, après celle de ses inventeurs Isaiah Smith Hyatt et John Wisley Hyatt à Newark aux États-Unis, est installée à Stains, dans la banlieue parisienne, par la Compagnie Française du Celluloïd (fondée avec la participation des frères Hyatt), pour exploiter le procédé américain. Deux ingénieurs français, les frères Schmerber, en assurent le montage et le démarrage en 1877. Ils seront ensuite en Allemagne, en Angleterre, en Italie, et probablement dans les pays de l'Est européen, pour monter d'autres installations. Il s'agit là d'un exemple parmi d'autres de la diffusion de connaissances techniques en dehors de l'hexagone.

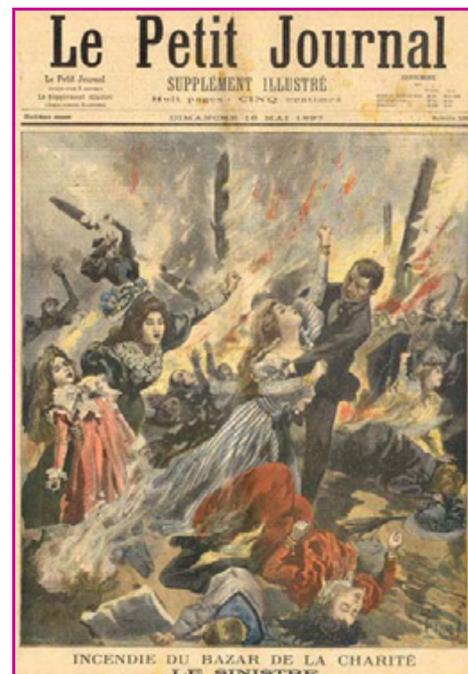
La première usine de filature selon le procédé du Comte du Chardonnet commence à fonctionner en 1892, à Besançon. Plusieurs collaborateurs de l'établissement essaieront par la suite en Europe pour fonder, ou participer à la fondation, d'autres sites de filature de produits artificiels (soie Chardonnet ou viscosse), propageant leur expérience acquise dans l'établissement franc-comtois.

Et puis il y a tous les émules des inventeurs, tous ceux qui proposent des procédés améliorés, des produits voisins, plus ou moins différents. Les défauts que manifeste la nitrocellulose sont un aiguillon pour la recherche. Sa facilité d'inflammation, la propagation extrêmement rapide de la flamme représentent une source potentielle de dangers graves illustrée par de nombreux accidents mortels. L'incendie du Bazar de la Charité, à Paris en 1897, où périt la Duchesse d'Alençon, fille de Maximilien de Bavière, à la suite de l'inflammation accidentelle d'un film cinématographique, est l'exemple le plus rapporté. Chardonnet lui-même est obligé de dénitrer son fil de nitrocellulose dans un bain

de monosulfure de calcium et de sulfate d'ammonium, opération pénalisante à laquelle il ne se rallie qu'avec regret, mais qui répond quand même à son objectif de faire un fil continu comme la soie, même si en définitive il n'est pas en nitrocellulose, mais en cellulose. Ce problème de l'inflammabilité n'arrête pas le déroulement de l'histoire : l'intérêt que présente la nitrocellulose est plus fort. Il est cependant certain que la situation actuelle est un pis-aller ; il faudrait trouver autre chose, une matière apte à être transformée en fil et pellicule, moulable comme le celluloïd, mais ininflammable.

Ces défauts n'empêchent pas le monde de découvrir pour la première fois, et d'apprécier une matière originale dont on peut modifier l'aspect (incolore ou colorée) et la forme, que l'on peut calandrer, mouler par pressage à chaud, extruder, filer, d'une façon générale transformer réversiblement, en d'autres termes : une vraie *matière plastique*. L'industrie venait donc d'inventer les macromolécules et d'en découvrir toutes les potentialités pratiques, sans le savoir, et dans une totale ignorance de l'origine de ses propriétés. Cette réussite, elle le doit au pragmatisme, à l'expérience, mais pas à la connaissance, car les ignorances sont nombreuses : quelle est la formule de la cellulose ? Comment agit l'acide nitrique ? Quelle est la constitution chimique du produit nitré ? Pourquoi les solutions de nitrocellulose peuvent-elles être filées, transformées en pellicules ? Quelle est cette matière formée de nitrocellulose (dont la constitution est inconnue) et de camphre (dont la constitution reste ignorée jusqu'en 1896) ? Pourquoi la présence de camphre est-elle pratiquement indispensable pour pouvoir mouler la nitrocellulose ? Ces questions sont sans réponse et le resteront longtemps.

La nitrocellulose est une matière facile à fabriquer, ne nécessitant aucun investissement spécifique. Elle fait appel à des matières premières courantes : chiffons, coton, papier, acide sulfurique, nitrate de potassium. On trouve la formule de préparation dans de nombreuses publications de



L'incendie du Bazar de la Charité, à Paris en 1897, trouve son origine dans la propagation extrêmement rapide du feu (initié par le bris d'une lampe d'éther) par la pellicule nitrocellulosique.

médecine et de photographie dès 1850. Sa fabrication industrielle proprement dite est décrite dans des ouvrages généraux comme le *Dictionnaire encyclopédique et biographique de l'industrie et des arts industriels* de E.O. Lami, édité en 1882. Elle est donc à la portée de tous, ou presque. La conséquence de cette facilité est sa diffusion et la profusion de nombreux petits producteurs/transformateurs.

Sur cette épopée de la nitrocellulose, deux remarques s'imposent :

- Reprenant un commentaire de Georges Champetier, on peut écrire que « *l'invention des matières plastiques comme celle des « soies artificielles » a trouvé ses origines dans la satisfaction de deux défauts : la vanité humaine et la coquetterie.* » L'objectif du Comte de Chardonnet était de faire un fil comme la soie, c'est-à-dire un fil continu fin permettant de tisser les étoffes de luxe, soyeuses et nobles. Quant à la matière plastique de Hyatt, elle s'est développée pour l'essentiel dans les articles de mode, de bijouterie, de tabletterie, en essayant de copier les matières naturelles rares (ivoire, écaille, ambre, jade, etc.).

- Les sociétés industrielles françaises engagées dans la fabrication du celluloïd ont complété ultérieurement leur gamme de fabrication par celle de la caséine durcie. Mais aucune n'a prolongé son activité de producteur de matière plastique avec les nouvelles matières synthétiques thermoplastiques qui sont apparues plus tard, au XX<sup>e</sup> siècle. Une seule en a eu la velléité, mais sans parvenir à la réussite.

## Les premiers concurrents de la nitrocellulose

Comme déjà mentionné, les succès des nouveaux produits issus de la transformation de la nitrocellulose, les techniques enfantées par tous ces filateurs, mouleurs, fabricants de pellicules etc. grâce à la nitrocellulose, les limites imposées par les défauts de cette dernière, ont invité les industriels à rechercher d'autres matières de substitution plus avantageuses, potentiellement moins dangereuses. Là encore, il n'est d'autre voie possible, à l'époque, que de partir d'une structure chimique déjà élaborée, dérivée d'un produit naturel.

Ce sera encore la cellulose, mais sous la forme de xanthogénate de cellulose, et la caséine du lait.

### Le xanthogénate de cellulose

Obtenu par fixation du sulfure de carbone sur l'alcalicellulose, ce produit a été découvert par les Anglais Cross et Bevan (1892) dont les travaux s'inscrivaient aussi dans le contexte de la recherche de filaments pour lampe à incandescence. La solution visqueuse de xanthogénate de cellulose est filée. A la sortie de la filière, le fil extrudé est plongé dans un bain d'acide sulfurique ou de sels d'ammonium où le complexe xanthogénique est détruit et la cellulose régénérée (comme la nitrocellulose de Chardonnet après sa dénitruration). Ce procédé, qui va permettre de fabriquer du fil et de la pellicule artificiels, est à la base de deux grands produits : le fil de viscose et la pellicule de cellophane.

Pour le fil, la première usine de production industrielle au monde de soie viscose est installée par la Société Française de la Viscose ; la production démarre à Arques la Bataille au début de 1904. La solution de xanthogénate est forcée, sous pression, à travers une filière, comme l'a montré Chardonnet, mais les conditions sont très différentes et la mise au point

est difficile. Au niveau commercial, sous le nom de « rayonne », cette fibre connaît un grand succès qui éclipse les vaines tentatives de filage antérieures d'autres complexes cellulodiques (Despeissis, Pauli et les solutions ammoniacales). La fibre artificielle « rayonne » prend petit à petit une place importante et incontestée parmi toutes les fibres textiles. Elle déplace et élimine la soie de Chardonnet.

Pour la pellicule, Brandenberger (1909) met au point la pellicule cellulodique par coulée de la viscose sur une table, comme cela se pratique avec les collodions nitrocellulosiques pour les Blanchisserie et Teinturerie de Thaon, avec la contribution de la Société Française de la Viscose.

Mais la viscose ne permet pas de couvrir toute la gamme d'applications assurées par la nitrocellulose. Malgré les essais et les espoirs, elle ne peut pas être utilisée pour fabriquer un autre celluloïd de qualité commerciale, ni pour confectionner des vernis, ni pour produire des pellicules cinématographiques.



Fils en rayonne Wonderfil™. DR.

### La caséine

Déjà citée dans un ouvrage du XIV<sup>e</sup> siècle, l'utilisation de la caséine pour ses propriétés adhésives est ancienne. Mouillée, c'est une pâte plastique, moulable, qui ne présente pas des propriétés mécaniques particulièrement intéressantes après séchage. De plus, la matière séchée est sensible à l'eau. Le progrès consiste à traiter l'objet par une substance hydrofugeante, le formol, qui réagit chimiquement avec la caséine et la durcit. La découverte est due aux Allemands Krische et Spitteler (1895) et prend le nom de Galalith. En France, ce sera la « caséine durcie ».

La caséine n'a pu se développer que grâce au procédé de fabrication industrielle du formol mis au point par Trillat (1885). Ce durcissement étant, en fait, la conséquence d'une réaction irréversible, la caséine durcie n'a pas la thermoplasticité permanente du celluloïd ; elle est relativement fragile. Ses applications ne couvrent qu'une partie du territoire occupé jusqu'à présent par le celluloïd : elle répond au problème de l'inflammabilité. On lui trouve aussi une certaine valeur comme fibre textile, exploitée

tardivement. L'intérêt de la caséine, c'est aussi son origine agricole, le lait, et sa facilité d'exploitation qui la rend accessible aux pays dont l'économie est principalement rurale. En France, la caséine durcie se développe bien selon deux circuits industriels : celui des industriels du celluloïd, à qui elle apporte un complément de gamme, et celui des coopératives agricoles pour l'écoulement de leur production laitière.

## Une troisième génération : l'acétate de cellulose et les résines phénoliques

Quel que soit l'intérêt de la viscosse et de la caséine durcie, la recherche d'un nouveau celluloïd reste encore à l'ordre du jour, avec toujours pour objectif un celluloïd ininflammable.

A la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, les sources chimiques s'enrichissent, devenant plus diversifiées et plus accessibles. Parallèlement, la chimie organique a considérablement progressé. La distillation des goudrons de houilles et des pyrolysats du bois offrent un accès à des produits connus, dans des conditions économiques permettant d'en envisager une utilisation industrielle directement ou pour d'éventuelles synthèses organiques. C'est le cas en particulier du benzène et du phénol, à partir des goudrons de houille (on sait d'ailleurs produire du phénol à partir du benzène par sulfonation et fusion alcaline), de l'acétone, du méthanol et de l'acide acétique à partir du jus pyroigneux.

La formation de résines à partir du phénol par réaction avec le formol attire l'attention de nombreux chercheurs dans la perspective de découvrir de nouvelles bases pour vernis. Comme on l'a vu précédemment, la fabrication du formol ne devient industrielle, en partant du méthanol, qu'à partir de 1885. La réaction avec le phénol est complexe : il faudra attendre le belge Baekeland (1909) pour que soit résolu ce problème chimique compliqué et définir les conditions d'obtention de résines de façon reproductible. La réaction du phénol et du formol conduit, dans certaines conditions, à des produits insolubles, infusibles, devant être formés *in situ* dans le moule correspondant à la forme de l'objet souhaité. Il s'agit d'un procédé de moulage spécifique. Ces produits, qui réagissent dans le moule par chauffage, à partir de structures chimiques préformées liquides, sont dits « thermodurcissables ». Ce type de matériau est inapte à la fabrication de fils et de pellicules, et également à la fabrication de pièces décoratives, dans le cas de ces résines phénoliques, car il conserve une couleur permanente. Il est destiné essentiellement au moulage de pièces techniques. Sa fabrication débute en France vers 1916-1919 (Société Anonyme Française du Ferodo).

Le principal produit de la distillation du pyroigneux est l'acide acétique. A la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, on sait synthétiser l'anhydride acétique à partir de l'acétate de soude par réaction de ce dernier avec le chlorure d'acétyle. Le Français Schutzenberger a montré en 1865 que l'anhydride acétique réagit sur la cellulose pour donner un composé solide qu'il admet être un triester. Ses travaux sont d'ordre académique. Cross et Bevan, les inventeurs de la viscosse, essayent de faire de ce triester un substitut de la nitrocellulose. Mais à la différence de la nitrocellulose, le triacétate de cellulose n'est pas soluble dans les solvants courants et n'est pas directement transformable. Il a fallu les travaux de Eichengrün en Allemagne (Bayer), et surtout de Miles aux États-Unis (1904), pour que soient définies les conditions

de synthèse conduisant à un produit satisfaisant (moins acétylé). La Société Chimique des Usines du Rhône (qui deviendra plus tard la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc) est l'une des premières sociétés chimiques au monde (après Bayer en Allemagne) à s'engager dans la production industrielle de l'acétate de cellulose, à partir de 1907, d'abord pour la fabrication de vernis pour l'aviation (1914), ensuite pour celle de fil textile (1922), de pellicule (1928) et de matière plastique (1922-1926).

L'acétate de cellulose répond au remplacement de la nitrocellulose dans toutes ses applications, excepté évidemment celles concernant la balistique, puisque c'est « le » celluloïd ininflammable. Ce nouveau celluloïd était souhaité et recherché ; pourquoi a-t-il fallu attendre si longtemps avant qu'il prenne une place sur le marché ? Plusieurs raisons peuvent être avancées. Il y a la pesanteur des habitudes qui s'efforcent de minimiser les défauts du celluloïd, mais aussi des arguments techniques et économiques. L'acétylation fournit directement un ester peu ou pas soluble dans les solvants courants et économiques de l'époque. Cette question de solubilité sera résolue seulement en 1904. Il y a aussi un problème de coût : en 1900, l'anhydride acétique coûte trois fois plus cher que l'acide nitrique. La production d'acide nitrique, par action de l'acide sulfurique sur le nitrate du Chili, ne nécessite pas un investissement, ni un environnement technique importants. Ce n'est pas le cas de l'anhydride acétique dont la production ne peut être envisagée que par une société ayant les moyens techniques, la compétence chimique et d'autres productions exigeant l'utilisation d'anhydride acétique pour en amortir le coût, donc une certaine assise financière et industrielle. D'ailleurs, alors que l'industrie du celluloïd était, à l'origine, une industrie très éclatée entre les mains de plusieurs producteurs et nombreux transformateurs, la production de l'acétate de cellulose et une grande partie de sa transformation resteront presque uniquement en France (si l'on néglige la petite société Tubize) dans les mains du groupe Rhône-Poulenc.

## Les polymères de synthèse : naissance et développement du concept de macromolécule

### Une période clé : 1920-1935

On a souligné que jusqu'à présent et dans leur majorité, mis à part les résines formophénoliques, ces nouvelles industries faisaient appel à des structures chimiques mal définies, d'origine naturelle. L'évolution de l'industrie de la chimie organique permet maintenant d'envisager la construction d'édifices organiques par synthèse. C'est, comme indiqué précédemment, le développement de la chimie dérivée des produits de distillation des goudrons de houille, stimulé par l'industrie des colorants, source de nombreux produits hydrocarbonés. C'est aussi la découverte du carbure de calcium, grâce à la naissance de l'électrochimie (1892), de sa réaction avec l'eau pour former l'acétylène, et de l'industrialisation rapide de ces productions. De l'acétylène découleront le butadiène, les esters acryliques et méthacryliques, le chlorure de vinyle, les esters vinyliques.

Le formol est à l'origine d'une famille de polymères thermodurcissables dont le premier membre est représenté par les résines formophénoliques (phénoplastes). D'autres suivront, par réaction avec l'urée (aminoplastes).

L'acétylène, produit nouveau mais dont la production est rapidement devenue excédentaire, est étudié par la société allemande Chemische Fabrik Griesheim Elektron en tant que nouvelle base chimique. Cette société découvre la synthèse directe de l'acétaldéhyde, dont dérive celle de l'acide acétique, des esters vinyliques, et du chlorure de vinyle. Elle constate que certains de ces produits peuvent donner des substances gommeuses sous l'action de la lumière ou des peroxydes. C'est le cas du trichloroacétate de vinyle qui donne des masses solides, solubles dans les solvants oxygénés. Le produit est commercialisé sous le nom de Mowilith pour la préparation de vernis, mais cette petite fabrication cesse en 1918. Les travaux de la société allemande tombent temporairement dans l'oubli ; les brevets sont abandonnés. Il faudra attendre quelques années supplémentaires pour que ces idées soient reprises par la société Wacker.

A la même époque, vers 1920, en Allemagne, le professeur Staudinger développe sa théorie macromoléculaire. Jusque-là, toutes ces matières visqueuses à chaud ou à froid, qui ne cristallisent pas, étaient considérées comme des substances colloïdales, formées de micelles (agglomérat de molécules). Ce concept était peut-être satisfaisant sur un plan spéculatif, mais il n'apportait rien quant à leur structure moléculaire, ni aucune justification des propriétés originales de ces substances. En 1879, Bouchardat avait entrepris des études sur le caoutchouc naturel et montré que, par chauffage, ce dernier dégage un produit volatil de même composition centésimale, l'isoprène ( $C_5H_8$ ). Sous l'influence de la chaleur, cet isoprène se transforme lui-même en une substance également caoutchouteuse, de même composition, c'est donc un polymère. Pour les tenants de la théorie micellaire, cette substance solide est une association de petites molécules d'isoprène sans liens covalents. Par une expérience cruciale, Staudinger montre qu'il n'en est rien (1922). La matière caoutchoutique n'est pas constituée par l'agrégat de petites molécules, mais par un enchaînement de molécules d'isoprène liées par des liaisons covalentes. C'est là une explication théorique novatrice, à contre-courant des idées de ses pairs. La différence de propriétés tient dans la taille des molécules, pas dans la nature de la liaison. Lorsque, partant de la molécule d'isoprène, le nombre de motifs récurrents croît, les propriétés évoluent progressivement. Pour Staudinger, « les substances dont le poids moléculaire est plus grand que 10 000, c'est-à-dire dont les molécules contiennent un millier ou plus d'atomes, peuvent être classées comme macromolécules » ; on entre dans le domaine de la chimie macromoléculaire. Le fait est général : c'est la taille des macromolécules qui confère à la matière des propriétés nouvelles, physiques, chimiques, mécaniques, et l'aptitude à la formation de fil, pellicule, vernis...

La formule de la cellulose est plus complexe que celle du polyisoprène (elle sera d'ailleurs définitivement élucidée plus tardivement) : c'est un polyanhydroglucose dont le motif élémentaire est le cellobiose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ). Mais rétroactivement, la théorie de Staudinger explique l'origine des propriétés des dérivés cellulosiques. Elle prouve que par leur organisation, les macromolécules déterminent certains comportements des matériaux. Et cette organisation peut être orientée ou simplement favorisée par des actions mécaniques. Par exemple, l'étirage parallélise les macromolécules, facilite leur interaction et la création de domaines cristallins ; cette caractéristique est en particulier mise à profit dans l'industrie des fibres artificielles et synthétiques. Si, par un moyen quelconque, les macromolécules sont liées

entre elles par des liens covalents, la matière perd ses qualités de thermoplasticité et devient alors insoluble et infusible : c'est le cas des matières thermodurcissables (résines phénoliques par exemple) et des élastomères vulcanisés.

Les travaux de Staudinger sont à l'origine d'un nouveau domaine de la chimie : la chimie macromoléculaire. La consécration de cette nouvelle science, avec son arsenal de techniques de caractérisation, est aussi celle de nouvelles matières macromoléculaires. A partir de 1930 approximativement, les industriels s'engouffrent dans cette chimie qui est aussi celle d'une nouvelle industrie. Les conditions sont favorables :

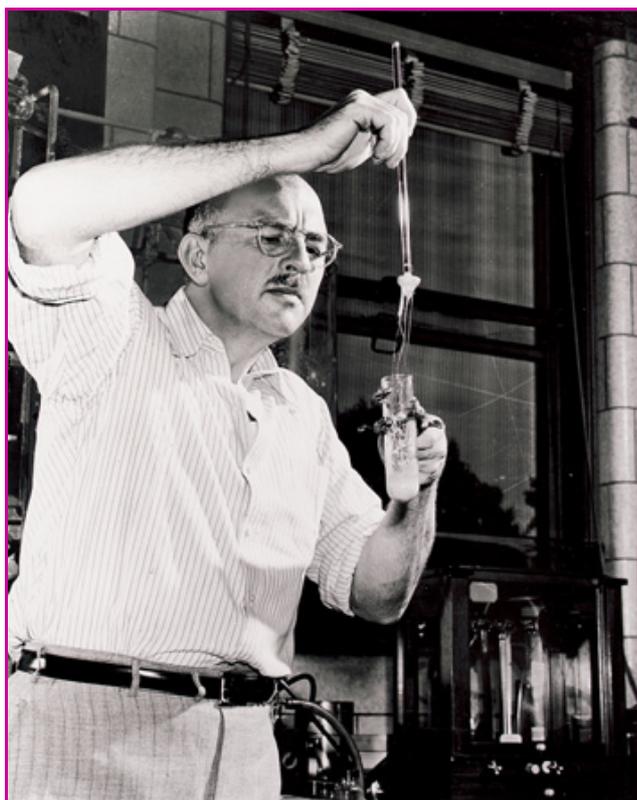
- En Allemagne, où l'industrie chimique occupe une place prépondérante, un certain nombre d'industriels de la chimie se sont regroupés dans une société unique, l'I.G. Farben. La puissance industrielle de cette nouvelle société est rapidement mise au service de l'intérêt national et de la politique autarcique menée par l'État allemand. La production interne est favorisée. Dès 1929, on sait fabriquer industriellement un caoutchouc synthétique pour pneumatique, par copolymérisation en émulsion de butadiène et de styrène ou d'acrylonitrile et par homopolymérisation du butadiène initiée par le sodium (des élastomères de diméthylbutadiène de qualité médiocre avaient déjà été produits en petites quantités durant la période 1914-1918).

- En 1938, alors qu'en France et dans la majorité des autres pays, l'industrie des matières plastiques n'est pas encore née, l'industrie chimique allemande est fière de proposer une riche collection de matières plastiques nouvelles : polystyrène, polychlorure de vinyle et copolymères avec les esters acryliques et vinyliques, polyacétate de vinyle et copolymères, polyméthacrylate de méthyle, sans compter de nouveaux composés à base de formol. Elle a découvert, mais sans l'exploiter encore, le polycaprolactame.

- Aux États-Unis, la société DuPont de Nemours, qui s'est considérablement enrichie pendant la guerre en fournissant les alliés en explosifs (quatre obus alliés sur dix étaient chargés avec sa poudre de guerre à base de nitrocellulose), songe maintenant à de « nouvelles frontières » industrielles. C'est d'abord la reconversion de ses fabrications de guerre à des fins civiles. La découverte de compositions de vernis cellulosiques (vernis Ducos) particulièrement adaptées à l'industrie automobile en pleine expansion (DuPont est aussi actionnaire de General Motors) lui apporte une certaine notoriété, mais cette découverte est accidentelle et ne s'appuie pas sur une culture de la société. Ce que veut DuPont, c'est pouvoir rivaliser avec l'industrie allemande et disposer du même potentiel de création.

Dans un premier temps, la société américaine se dote d'un outil industriel en achetant au Comptoir des Textiles Artificiels (dont fait partie la Société Française de Viscose) les procédés de filature de la viscose et ceux de la fabrication de la pellicule Cellophane, et à la Société Chimique des Usines Rhône-Poulenc avec sa société filiale Rhodiaceta, les procédés couvrant les activités de l'acétate de cellulose (matière plastique et textile).

Parallèlement, elle décide de créer une structure de recherche fondamentale. Elle embauche un brillant chercheur, Wallace Carothers, et lui laisse toute liberté pour choisir son domaine de recherches (1926) : ce sera le domaine des polymères de synthèse. De cette recherche bâtie ex nihilo, il en sortira des résultats remarquables sur le plan industriel : un élastomère, le polychloroprène (début industriel 1931), une famille de macromolécules, les polycondensats avec notamment les polyamides (nylon 66 : début



Wallace Carothers cherchait à synthétiser une fibre textile pour remplacer la laine et la soie. Il parvient à en fabriquer une, mais elle est trop fragile et l'invention est mise de côté. Un jour, en son absence, un de ses assistants, Julian Hill (photo), joue avec une boule de cette substance au bout d'une baguette de verre et découvre que si l'on trempe le fil qui se déroule, le problème est résolu. Le **nylon** est né. ©Courtesy of DuPont.

industriel 1939), et sur le plan théorique, la consécration des théories de Staudinger.

## Le démarrage et le développement des polymères de synthèse en France

### Avant 1940

Au niveau mondial, l'industrie contemporaine des polymères synthétiques débute donc au cours des années 1925-1930 avec les premiers travaux allemands et américains. Mais l'Allemagne est le pays le plus en pointe. Il suffit pour s'en convaincre de rappeler la liste impressionnante des polymères produits industriellement et commercialisés en 1938, citée précédemment.

En France, la prise de conscience apparaît beaucoup plus tard, sur le constat des initiatives des sociétés chimiques étrangères, allemandes et américaines. Plusieurs sociétés commencent à s'y intéresser dans les années 1936-1938, et certaines engagent des recherches : Saint-Gobain, A.F.C.-Pechiney, Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Kuhlmann, RVA (Résines et Vernis Artificiels), HGD (Huile, Goudrons et Dérivés). Les premières productions industrielles démarrent successivement (voir *tableau I*) ; elles complètent celles du celluloid (en forte décroissance), de la caséine durcie, des phénoplastes et aminoplastes, et de diverses résines solubles pour vernis.

Tableau I - Les premières productions industrielles de polymères synthétiques en France.

Date	Polymère	Société
1936	Polyméthacrylate de méthyle	Alsthom (licence Röhm et Haas)
1937	Polystyrène	Rhône-Poulenc (formule, propriétaire)
1938	Polyacétate de vinyle et dérivés	Rhône-Poulenc (accord avec Wacker)
1941	Polychlorure de vinyle	Saint-Gobain (procédé, propriétaire) Rhône-Poulenc (accord avec Wacker)
1941	Polyamide 66	Rhône-Poulenc (accord avec DuPont de Nemours)

### Après 1945

En 1939, le décalage industriel de la France n'est pas très grand, mais la période de guerre l'accroît considérablement, entraînant une rupture dans la dynamique des années 1935-1940. Un fossé s'est creusé entre la France et les pays alliés. Entre 1940 et 1945, les activités de production sont fortement ralenties, et en partie arrêtées dans certains cas ; les sociétés sont maintenues dans l'ignorance de l'évolution technique et scientifique en dehors des frontières. Aux États-Unis au contraire, l'engagement militaire entraîne une énorme mobilisation industrielle et un effort de recherche et de développement sans précédent, en particulier dans le domaine des polymères en général, des élastomères et polymères spéciaux en particulier. Après 1945, les Français qui recommencent à visiter les États-Unis découvrent l'importance prise par l'industrie des polymères.

Le grand déploiement d'après-guerre débute à partir de 1952-1953 : les industriels français commencent à investir dans l'industrie des matières plastiques, parfois d'ailleurs dans le plus grand désordre. Toutes les sociétés chimiques, même si les activités chimiques proprement dites ne font pas l'essentiel de leur métier, participent à l'aventure : Rhône-Poulenc, Kuhlmann, RVA, HGD, mais aussi les verriers tels Saint-Gobain et Boussois, les métallurgistes comme Pechiney et Ugine.

Entre 1950 et 1960, débutent donc les productions industrielles des « grands » polymères de synthèse : polychlorure de vinyle, polystyrène et polyéthylène, sans négliger les polymères plus techniques dont les polyamides et les silicones constituent des exemples :

- le polychlorure de vinyle et ses dérivés : aux activités de Saint-Gobain et Rhône-Poulenc s'ajoutent celles de Pechiney, Kuhlmann, Solvay/Solvic ;
- le polystyrène et ses dérivés : ce sont successivement Pechiney, RVA, Boussois avec Monsanto, HGD, Kuhlmann. Aucune d'ailleurs parmi ces sociétés n'est productrice de monomère. Rhône-Poulenc a abandonné en 1947 ;
- le polyéthylène avec Pechiney-HGD-Houillères du Nord, Rhône-Poulenc-Kuhlmann, Pechiney-British Petroleum (Naphtachimie) ;
- les silicones : Rhône-Poulenc, Saint-Gobain ;
- les polymères fluorés : Rhône-Poulenc, Pechiney, Saint-Gobain, Ugine ;
- l'activité polyesters insaturés est répartie entre un très grand nombre de producteurs.

Cette parcellisation se résorbera lentement par un processus de fusions et d'absorptions qui s'amorce à partir de 1960. En simplifiant, la situation d'après-guerre peut s'analyser en deux périodes successives :

- celle des chimistes, qui sont les premiers producteurs de

polymères en date ; mais ils ne possèdent pas nécessairement l'amont chimique et la maîtrise du monomère et n'ont pas les moyens financiers de l'acquérir ;

- celle des pétrochimistes (temporairement des carbochimistes), qui disposent des nouvelles sources des produits organiques de base nécessaires à la synthèse du polymère ou de ses intermédiaires : éthylène, propylène, benzène, iso-butène. Ils s'investissent et investissent progressivement et massivement dans la production des polymères de grande diffusion.

Il faut ajouter une troisième période, où il ne s'agit plus maintenant de découverte ni d'innovation chimique, mais de développement, où la chimie laisse la place au génie chimique et à l'instrumentation : c'est celle du gigantisme et de la recherche de la productivité. En 1940, Saint-Gobain a commencé la production du polychlorure de vinyle par polymérisation en masse dans des réacteurs de 600 et 800 litres. Quarante ans plus tard, dans la même usine de Saint-Fons, la production est assurée par des réacteurs de 50 m<sup>3</sup>. En 1945, Pechiney débute sa fabrication de polychlorure de vinyle en émulsion dans des réacteurs de 1 m<sup>3</sup>. Quarante ans plus tard, dans la même usine de Saint-Auban, la taille des réacteurs est de l'ordre de 100 m<sup>3</sup>. A Tavaux, chez Solvic, elle est de 120 m<sup>3</sup>. Il en va de même pour les autres polymères. Les maîtres mots sont : productivité, automatisation, informatisation et sécurité.

Parallèlement, c'est également la période des grandes concentrations industrielles. En cette fin du XX<sup>e</sup> siècle, par le jeu des fusions/absorptions, le nombre des acteurs industriels décroît. Les raisons sociales de toutes les sociétés françaises précitées disparaissent (à l'exception de Saint-Gobain, mais cette société s'est recentrée sur son métier d'origine et n'exerce plus aucune activité dans le secteur de la production de polymères). A partir des années 60, on assiste à une lente concentration des moyens et à une



A Gonfreville (Normandie), Total Petrochemicals produit à partir de naphta de grands intermédiaires de la pétrochimie (éthylène, propylène, butadiène, butène, benzène, styrène, xylène...). Une part importante de ces intermédiaires est ensuite transformée sur place en polymères sur quatre unités de production (polyéthylène haute et basse densité, polypropylène, polystyrène). Ces matières sont commercialisées sous forme de granulés qui seront utilisés par des transformateurs pour devenir une multitude d'objets de la vie quotidienne. ©Total/Christian Zaber.

inexorable convergence vers le seul pétrolier français. Comme le souligne Jean-Étienne Léger, la fin du XX<sup>e</sup> siècle, c'est aussi « *la fin des techniciens et l'avènement des gestionnaires* »...

L'industrie des polymères est née sous le signe de la futilité, voire de l'inutilité. Cent ans plus tard, elle occupe une place primordiale dont l'importance n'est pas discutée en terme d'utilité : elle est devenue l'un des piliers de l'économie contemporaine. En 2003, la production de 6,72 millions de tonnes a généré un chiffre d'affaires de 7,5 milliards d'euros et un excédent commercial de 1,1 milliards d'euros (voir *tableau II*).

Tableau II - Consommation par domaines en 2003.

Emballage	40 %
BTP	22 %
Transports	14 %
Électricité/électronique	7 %
Sports et loisirs	5 %
Mobilier	4 %
Médical	1 %
Divers	7 %

Un exemple montre l'importance future des polymères dans un monde soucieux de développement durable : c'est celui du bâtiment « Génération E » de BASF pour lequel l'utilisation massive de polymères permet de diviser par six l'énergie nécessaire à la construction et également de ne consommer que cinq litres de gazole/m<sup>2</sup>/an (<http://www.basf.fr/index.php?page=64>).

*Cet article a été rédigé à partir d'éléments extraits d'un ouvrage à paraître sur l'histoire industrielle française des polymères.*

### Pour en savoir plus

- Clément L., Rivière C., *La cellulose et les éthers celluloseux*, C. Béranger (ed), Librairie polytechnique, Liège, 1920.
- Clément L., Rivière C., *Matières plastiques, soies artificielles*, J.-B. Baillière et fils, 1924.
- Gabillion R., *Soies artificielles et matières plastiques*, Armand Colin, 1931.
- Delorme J., *Le présent et l'avenir des matières plastiques*, Éd. Arthaud, 1944.
- Fauquet L.G., *Histoire de la rayonne et des textiles synthétiques*, Armand Colin, 1960.
- Kaufman M., *The first century of plastics: celluloid and its sequels*, Plastics Institute, London 1963.
- Champetier G., *Histoires de macromolécules*, Édition ESPCI, Paris, 1983.
- Aftalion F., *Histoire de la chimie*, Masson, 1988.



### Jean-Marie Michel\*

est ingénieur ENSCP et a préparé sa thèse dans le laboratoire du professeur Champetier. Sa carrière professionnelle s'est déroulée dans le groupe Rhône-Poulenc.

\* Courriel : [ja2m.michel@wanadoo.fr](mailto:ja2m.michel@wanadoo.fr)