

LE POLYCHLORURE de VINYLE CHLORE (PVC-C)	1
La situation avant 1960	1
La situation après 1960	2
Propriétés et applications	3
Document : Schéma installation de chloration du PVC selon Brevet de Péchiney-Saint-Gobain	4

LE POLYCHLORURE de VINYLE CHLORE (PVC-C)

La réaction du chlore sur le polychlorure de vinyle est une réaction topochemique. Le chlore se fixe aléatoirement en position 1 ou 2:



Le PVC chloré apparaît donc comme un copolymère de chlorure de vinylidène (dont la température de transition vitreuse de l'homopolymère correspondant est de l'ordre de 10°C) et de dichloréthylène (dont la température de transition vitreuse de l'homopolymère correspondant est de 220°C). Les propriétés du PVC chloré sont fonction du taux de chlore et de la répartition des atomes de chlore.

La situation avant 1960ⁱ

La chloration du PVC est une opération connue. Elle était pratiquée industriellement par l'I.G. Farben déjà avant 1940, selon deux techniques:

-Chloration lente du PVC (Igelit PCU), mis en "solution" dans le tétrachloréthane, et récupéré par précipitation avec le méthanol, PC1.

-Chloration rapide dans le chloroforme et précipitation à l'eau: PC2

Les 2/3 des emplois de l'Igelit PC concernaient la fabrication des fibres synthétiques PeCe. La chloration permet d'améliorer la solubilité de la résine et autorise la fabrication de collodions filables dans des solvants classiques. Autres débouchés: colles, vernis, film (Vinyfol) pour l'isolement de câbles.

La fibre PeCe ne s'est pas révélée un succès. Elle n'a pas trouvé sa place au sein de la famille des autres fibres synthétiques. En 1945, la capacité de production était de 250 tonnes/mois pour l'Igelit PCI. La production de l'Igelit PC2 n'a jamais dépassé 5 tonnes/mois.

A Saint-Gobain, en 1942, au laboratoire de Boulogne, on étudie la chloration de Gobanyle en présence d'agent solvant ou gonflant, mais également sans solvant, en présence de pentachlorure de phosphore. Ces essais, conduits au niveau du ballon de 2 litres, sont repris à Saint-Fons, mais les résultats sont considérés comme "mauvais", la solubilité n'est pas améliorée, pas plus que les propriétés mécaniques.

La question est reprise après la guerre lorsque les documents allemands sont accessibles. En 1946, un projet d'atelier de 1 tonne/jour est étudié, la chloration étant prévue dans le dichloréthane, selon le procédé de l'I.G. Farben. Son installation est différée. On en reparle en 1949, puis de temps à autre: ce n'est pas une étude prioritaire. La chloration par le chlore sec, sans solvant, conduit à des échecs. Le sujet est récurrent; il revient à l'ordre du jour vers 1955 dans l'optique des applications colles, vernis, pellicules. A cette époque la société en consomme 2,3 tonnes/an pour la production de collodions.

Saint-Gobain n'insiste pas dans la poursuite de l'étude de la chloration du PVC.

A la Société Pechineyⁱⁱ, l'intérêt pour le PVC-C est limité à son application pour la préparation de colle destinée à l'Afcodur. Des essais de chloration sont effectués, en 1952, au laboratoire de Salindres, dans un pot de fer plombé de 12 litres. Il ne semble pas qu'il y ait eu de suite.

*La situation après 1960*¹

C'est, pratiquement, à la nouvelle société Pechiney-Saint-Gobain que va revenir le mérite de développer un procédé spécifique, sans continuité avec les quelques travaux antérieurs. Il faut, en effet, attendre le début des années 60 pour que la question soit reconsidérée et des recherches entreprises avec une certaine continuité, à Saint-Fons.

L'intérêt du PVC-C est sa tenue thermique: aux taux de chlore élevés, il ne se déforme pas comme le PVC dans l'eau bouillante: c'est une qualité connue qui trouve son application dans la fabrication de tubes pour la plomberie domestique. Des tenues en température suffisamment élevées sont obtenues pour des taux de chlore voisins de 65% (taux de chlore du PVC: 56,5%)². La référence est le Géon de la B.F.Goodrich. Mais un autre domaine d'emploi est espéré: celui de la fibre textile. Certes le filage du PVC chloré est exclu, mais le filage en mélange avec le PVC peut apporter des qualités de tenue thermique suffisantes aux fibres fabriquées par la Société Rhovyl (société filiale de Pechiney-Saint-Gobain), à Tronville-en-Barois. Dans ce domaine textile, l'utilisation de résine préparée en masse est très importante car l'absence de colloïdes protecteurs, présents dans les qualités suspensions, évite deux défauts: la coloration et la fragilisation des fibres.

Saint-Fons reprend donc l'étude de la chloration sur de nouvelles bases : chloration sans solvant, en lit fluide, sous rayonnement ultraviolet. Après les essais préliminaires en tube de quartz avec un mélange chlore-azote, la décision est prise en 1961 de monter une installation de 1 tonne/mois, puis, en 1964, un atelier pilote de 2 tonnes/jour.

Le réacteur est constitué par un parallélépipède de 0,5 m x 1m x 1,4m en acier plaqué nickel. La sole est formée par une plaque nickelée, percée de trous calibrés, prise entre les brides du réacteur et de la boîte d'entrée du chlore. Le réacteur est traversé de part en part par des tubes en pyrex (diamètre extérieur de 25 mm) avec joints d'étanchéité, pour recevoir les tubes ultra violet du commerce. Les tubes sont équidistants de 15 cm environ, en hauteur et en largeur, ce qui permet de fixer une soixantaine de tubes. Le PVC est chargé dans une trémie, puis introduit par un sas dans le réacteur. Le PVC chloré est extrait par le haut puis reçu alternativement dans deux trémies en PVC fretté. La poudre est soutirée dans des sacs après mise sous vide et purge à l'air.

Le procédé a fait l'objet d'un dépôt de brevet français 1.439.877 (15 janvier 1965) (Voir document en fin de texte).

De nombreux problèmes de fonctionnement ont dû être résolus. La chloration est exothermique. Elle est susceptible de s'emballer d'une façon incontrôlable, avec un risque important de carbonisation du polymère, si le processus normal est perturbé: lit fluide instable, engorgement au niveau des vannes de sortie du réacteur, etc. La qualité du chlore s'avère un paramètre fondamental: des traces d'oxygène sont suffisantes pour rendre le produit instable et apporter une coloration inacceptable lors de l'extrusion ou du filage.

Après 1965, l'atelier pilote fonctionne à sa capacité nominale. Il reste opérationnel jusqu'en 1976. La production est constituée pour l'essentiel, à cette époque, par deux qualités : le Lucalor 8065 à 65% de chlore, pour extrusion, le Lucalor 1569, à 69% de chlore, pour filature en mélange avec le polychlorure de vinyle.

En 1974, un second atelier est démarré. Sa capacité nominale est de 8 tonnes/jour. Le réacteur est constitué par une tour de 9 étages. Chaque étage est traversé par 64 lampes UV. Le PVC, préalablement dégazé, est introduit par le haut du réacteur. Le PVC chloré est recueilli par le bas, tamisé, dégazé, puis envoyé dans un silo de dégazage. En 1976, un second réacteur est installé

¹ Ces paragraphes ont pu être rédigés grâce aux contributions de MM Bonneau et Gaillard.

² Différentes techniques permettent de comparer la tenue thermique de plusieurs échantillons de polymère, en particulier la mesure du point Vicat (température à laquelle un poinçon de 1mm² pénètre de 1mm sous l'influence d'une charge). Le point Vicat du PVC est, au maximum, de 85°C. Il varie sensiblement linéairement avec le taux de chlore, soit, en moyenne, 102°C pour 63%, 107°C pour 65%, 123°C pour 68%.

A cette échelle, de nouveaux problèmes de fonctionnement ont du être résolus progressivement. Leur conséquence essentielle est l'allongement de la durée de chloration. Les origines sont multiples: les lampes (leur vieillissement, leur perte de rendement dus aux dépôts sur leur surface), les caractéristiques de la poudre de polymère, la présence de charges statiques etc.). Pendant de nombreuses années, la production, fortement affectée par ces problèmes, est restée à un niveau parfois très bas (inférieur à 1000 tonnes/an) avant de pouvoir atteindre la capacité nominale³. La maîtrise des difficultés techniques permet de produire 3.000 t/an en 1987 et d'accéder ultérieurement à la capacité nominale de 5.000 tonnes/an.

L'atelier de Saint-Fons est le seul au monde à exploiter le procédé par fluidisation à sec.

Propriétés et applications

La propriété essentielle du PVC chloré, comme souligné précédemment, est sa tenue thermique. Celle-ci est fonction de la teneur en chlore. Le taux de 65,5% est celui retenu pour les tubes d'alimentation en eau chaude. Le Lucalor peut être extrudé, injecté, calandré (film, feuilles, plaques). Il peut également être utilisé en mélange avec le PVC dont il améliore la résistance thermique et diminue la propagation de la flamme. Le Lucalor à 69% de taux de chlore est réservé au mélange avec le PVC homopolymère pour la qualité ZC de la famille Rhovyl (Clévy).

³ La société Solvay a abandonné la production de PVC chloré au cours des années 70. La clientèle a été cédée à Rhône-Poulenc. A titre de réciprocité, Rhône-Poulenc a arrêté sa fabrication de latex de copolymères de chlorure de vinyldène de Ribécourt.

