

FABRICATION et PROPRIETES de la NITROCELLULOSE .....	1
Nitration de la cellulose : généralités.....	1
Nitration en pots.....	2
Procédés de la Compagnie Française du Celluloïd.....	3
Procédé par essorage centrifuge .....	4
Procédé Thompson.....	5
Procédé continu .....	6
Les conditions de nitration .....	7
Diagramme de Farel: courbes de nitration. ....	8
La matière première cellulosique .....	9
Traitement de la nitrocellulose.....	10
Propriétés de la nitrocellulose .....	11
Les monopoles d'Etat.....	11

## FABRICATION et PROPRIETES de la NITROCELLULOSE

### *Nitration de la cellulose : généralités*

Nombreux, depuis Schönbein, sont ceux qui ont fabriqué de la nitrocellulose. Mais comme les applications civiles étaient relativement tolérantes, qu'elles n'exigeaient pas des caractéristiques rigoureuses et que, de plus, peu importantes en volume, elles s'adressaient à un marché restreint (collodions pharmaceutiques et photographiques) et restaient cantonnées à un certain artisanat, la nitration pouvait se contenter, au début, de procédures peu sévères. Les quantités unitaires produites étant relativement faibles, les problèmes de traitement étaient plus faciles à résoudre. Les applications militaires, par contre, sont beaucoup plus exigeantes quant au niveau élevé de qualité, qui implique une grande rigueur tant pour traiter la cellulose brute que pour purifier du coton nitré. Aussi, à l'histoire des procédés de nitration sont attachés les noms de ceux qui, à l'origine, ont cherché à utiliser la nitrocellulose dans les domaines de la balistique et des explosifs en général : Lenk, Abel, Nathan, Schüppaus<sup>1</sup>.

A partir de Hyatt (1869-1870), et même de Parkes (1855) et de Bérard (1868), le secteur civil découvre des applications susceptibles de grands développements industriels, donc porteuses d'espoir de grands tonnages. Aussi s'intéresse-t-il aux conditions de fabrication de la nitrocellulose. A côté du Service des Poudres qui met au point ses propres protocoles, de nombreuses sociétés vont fabriquer de la nitrocellulose pour leurs applications – la première en date étant celle d'une matière plastique, le celluloïd – et choisir, voire développer, leur propre technique dans un contexte économique différent de celui des services de l'Etat. Dans les lignes suivantes, c'est cette évolution du procédé de nitration au sein du tissu industriel français que l'on va s'efforcer de retracer.

La nitration de la cellulose est une opération chimique très simple, rapide – ce qui n'exclut pas qu'elle puisse être délicate. Elle ne nécessite pas, *a priori*, un appareillage complexe et coûteux. La cellulose doit être très propre. S'il s'agit de coton, celui-ci doit être traité à la soude diluée, puis lessivé à la soude concentrée, à l'étuve, avant d'être blanchi au chlore ou par une substance oxydante. Pour la nitrocellulose, les critères analytiques fondamentaux sont le taux d'azote et la viscosité en solution. Les paramètres sont la composition du bain nitrant, la durée de contact et la température. Cette simplicité fait que la technique n'a pas subi de grandes révolutions pendant de nombreuses années. Le procédé, à l'origine, est assez rustique ; les améliorations ont visé à rendre la fabrication plus simple, plus productive et à réduire les interventions manuelles dans un milieu particulièrement agressif et malsain.

## *Nitration en pots*

Le procédé de nitration mis en œuvre pour la première fois en France par une société privée, la Compagnie Française de Celluloïd, suivant les directives de Hyatt en 1877, nous est décrit dans deux documents d'époque (Précisons que le procédé utilisé n'est pas celui mis au point initialement par Hyatt aux Etats-Unis, car trop lourd, peu productif et abandonné par Hyatt lui-même<sup>ii</sup>). Le premier est la description du procédé, suite à une présentation faite devant la Société d'Encouragement, par un représentant de la Compagnie Française du Celluloïd, le 8 avril 1881<sup>iii</sup>. Le second est publié par E. O. Lami dans l'édition de 1882 du *Dictionnaire Encyclopédique et Biographique de l'Industrie et des Arts Industriels*. Une description sommaire du procédé avait paru en 1880 dans le *Moniteur Scientifique*<sup>iv</sup>. Donc, dès 1880-1882, on avait une bonne idée du procédé de fabrication de la nitrocellulose destinée au celluloïd.

Jusqu'à l'apparition du procédé par essorage en appareil type Selwig-Lange, c'est-à-dire au début du 19<sup>e</sup> siècle, le procédé en pots est le seul utilisé couramment en France – et probablement dans le monde – pour tous les types d'applications. C'est un procédé rustique, mais qui perdurera bien au-delà du début du siècle dans les entreprises de nitration modestes. La première méthode mise en œuvre, à l'origine par les frères Schmerber à l'usine de la Compagnie Française du Celluloïd, de Stains, utilise des batteries de pots en grès d'une vingtaine de litres posés dans un bac rempli d'eau servant de bain-marie et chauffé à 50 °C environ. Le mélange acide sulfurique-acide nitrique, de composition ajustée au taux d'azote souhaité est chargé dans les pots. Ensuite la cellulose est immergée dans les acides, poignée par poignée si elle est sous forme de linters (cas des applications textiles et explosifs), puis triturée manuellement à l'aide d'une fourche en aluminium. Pour la fabrication du celluloïd, on utilise surtout du papier mince, du type papier à cigarette, en qualité 17 à 25 grammes/m – un point considéré par Hyatt comme un de ses apports importants<sup>v</sup> – et livré en rouleau de 0,34 m de large, pesant de 15 à 25 kg. Le papier (200 à 300 grammes) est déroulé mécaniquement et immergé dans le mélange acide de 5 parties d'acide sulfurique à 66 °B et 2 parties d'acide nitrique à 42°B, durant 12 à 15 minutes à 35°C. La proportion cellulose/acide doit être de l'ordre de 1/100 pour obtenir une bonne imprégnation. Après réaction, le contenu du pot en grès est vidé manuellement par deux ouvriers dans uneessoreuse, pour lavage.

Le travail est particulièrement malsain : il y a des éclaboussures d'acide, des dégagements de vapeurs nitreuses. Les ouvriers nitreurs vivent dans des conditions de grande insalubrité ; ils se protègent par des gants et s'entortillent le visage avec des chiffons<sup>vi</sup> ; ils sont dans un "*état pitoyable*". Sans compter que les cuves en grès se brisent parfois...

Les progrès vont porter<sup>vii</sup> :

- sur la capacité de la cuve. Elle reste en grès, parfois en fonte, mais son volume augmente : 100 litres, puis 200 litres pour 2 kilogrammes de cellulose.
- sur la manipulation des cuves. Elles sont disposées sur un berceau, muni de tourillons. Après nitration, le contenu est transporté dans des seaux (ultérieurement dans des wagonnets) qui sont emportés à l'essoreuse<sup>viii</sup>.
- sur le transfert des acides par air comprimé.
- sur les conditions sanitaires et l'équipement des ateliers (ventilation, hotte).

En 1904, à la Compagnie Française du Celluloïd<sup>ix</sup>, les acides sont toujours reçus en touries, à partir desquels ils sont chargés dans un récipient de fonte pour y être mélangés (100 parties d'acide sulfurique à 66°B, 50 parties d'acide nitrique à 40/45°B), puis coulés dans un bassin où ces acides neufs sont eux-mêmes mélangés à la charge des deux acides récupérés des opérations de nitration précédentes ( l'eau nécessaire à l'ajustement du taux de nitration est apportée par ce mélange de récupération). Les transferts d'acide sont réalisés sous pression d'air comprimé. Le papier, une fois séché, décheté, est disposé dans un appareil prismatique en tôle perforée et non plus dans un pot en

grès. Ce panier est posé sur un wagonnet Decauville, puis transféré dans un bassin en fonte faisant office de pot à nitrer. On y fait couler le mélange sulfonitrique. Le papier est brassé avec une longue fourchette en fer dont la poignée est protégée par un pommeau. La nitration dure une heure ; le panier à nitrer est enlevé par un treuil et replacé sur le wagonnet qui l'emmène à l'essoreuse centrifuge dans laquelle le contenu du pot est renversé. La nitrocellulose essorée est versée dans des bacs en bois recouverts de plomb et traversés par un violent courant d'eau.

Aimond a été successivement chimiste à la Société Générale pour la Fabrication des Matières Plastiques jusqu'à 1899, puis chef de fabrication à Société Industrielle du Celluloïd. On est donc fondé à penser que la description du procédé de nitration qu'il en fait en 1905 est fidèle avec la technique exploitée à cette époque<sup>x</sup>. La nitration est réalisée dans des pots en grès ou en tôle épaisse. Elle porte sur 3 à 4 kg de papier et 250 kg du mélange des acides, par opération. Les acides sont stockés en amont dans des cuves en tôles de 10.000 litres. Le papier (15 à 35 grammes/m<sup>2</sup> suivant les fabrications), livré en bobines de 15 à 20 kg, en 40 centimètres de largeur, est déroulé entre deux tubes aspergeurs d'acides. Il est ainsi imprégné d'une façon homogène, sur ses deux faces, avant d'entrer dans le récipient de nitration.

Le papier est remué à l'aide d'une tige en cuivre. Après réaction (40 à 50 minutes à 20°C), le pot est basculé dans le panier mobile de l'essoreuse. Une fois l'essorage terminé, le panier est soulevé, soit à la main, soit par treuillage, et la nitrocellulose est versée dans un bac en pitchpin rempli d'eau où elle séjourne 24 heures avant de subir une série de lavage et de passer à l'opération de blanchiment.

Dubosc<sup>xi</sup> décrit en 1923 un procédé "au pot", *méthode française*, dont on peut penser qu'il était (ou a été) exploité par plusieurs autres sociétés françaises. Les pots ont une capacité de 500 litres. Ils sont disposés par groupe de dix, autour de deux centrifugeuses. Chacun d'eux est installé dans un panier métallique pouvant pivoter sur des tourillons pour vidanger la cellulose nitrée. Après nitration, les acides sont évacués par le fond et la nitrocellulose imprégnée d'acides résiduels est chargée dans l'essoreuse avec des seaux en aluminium. L'essorage une fois terminé, la masse est noyée dans l'eau de grands bacs laveurs (4 bacs successifs), équipés de systèmes de brassage. La nitration est réalisée sur 5 kg de cellulose ; elle dure 30 minutes environ.

Jusque vers 1910, la technique en pot est encore la plus couramment utilisée en France<sup>xii</sup>, non seulement dans les usines civiles, quelle que soit la destination de la nitrocellulose (Chardonnet la mentionne), mais également dans les établissements du Service des Poudres. Là, on utilise un procédé en auges et pots. Le coton – et non pas le papier – est plongé dans une auge pour s'imprégner du mélange des acides, puis transféré, après élimination de l'excès d'acide, dans des pots en grès. Ces pots, chargés à 800 grammes de coton, sont disposés en ligne dans une fosse peu profonde où circule un courant d'eau de refroidissement. Le produit obtenu après nitration est essoré, puis jeté dans l'eau. Le procédé est inspiré de celui de Lenk<sup>xiii</sup>.

Le procédé en pot est aussi utilisé couramment à l'étranger, avec quelques variantes et adaptations, dans les usines de celluloïd. Ainsi, par exemple, on l'utilise en Allemagne à la Deutsche Celluloïd Fabrik de Leipzig, à la Rheinische Gummi und Celluloïd Fabrik de Neckarau, à la Société Kirmmeier de Spire et aux Etats-Unis à l'Arlington Manufacturers de Leominster.

### ***Procédés de la Compagnie Française du Celluloïd***

Les servitudes que représente l'emploi de ces pots, quelles que soient les améliorations apportées au procédé, ont suscité des recherches. La Compagnie Française du Celluloïd, à Stains, a participé beaucoup à cet effort dont le résultat a été deux procédés industriels, dont un seul –le second– a perduré.

- La cuve mobile de nitration est remplacée par un long cylindre en grès, de faible diamètre. À l'amont du tube sont introduits le papier sous forme de petits carrés de 1 cm de côté environ et le

mélange sulfonitrique. La longueur du tuyau est calculée pour un temps de séjour assurant le taux de nitration désiré. En aval, l'acide traverse une plaque perforée qui retient le papier nitré. Ce dernier est extrait à la fourche pour être déposé dans l'essoreuse<sup>xiv</sup>. Le fonctionnement est difficile à régulariser ; le procédé, ébauche d'un système continu, a dû être abandonné.

- Nitration en nitreur. L'appareil de nitration est une cuve en tôle verticale, cylindrique, dont le fond est tronconique. L'orifice du fond est assez large pour laisser évacuer acides et papier nitré. La cuve est munie d'un agitateur type turbine à vitesse variable. Papiers et acides sont chargés dans le nitreur. Après nitration sous agitation mécanique, la vanne de fond est ouverte et le contenu envoyé par gravité dans l'essoreuse. Les nitreurs sont disposés en batterie. La nitrocellulose est extraite de l'essoreuse à l'aide d'une fourche à pince en aluminium et jetée dans un courant d'eau. Selon Bellanger<sup>1</sup>, ce procédé "a été imaginé et appliqué pour la première fois en France, à l'usine de Stains, alors à la Compagnie Française du Celluloïd". "Ce procédé de nitration est le meilleur de tous. Il n'utilise pas plus d'acide que le procédé Selwig ; il donne un produit homogène ne donnant pas de partie non nitrée. La maintenance est réduite et la nitrocellulose obtenue est plus stable que dans les autres procédés"<sup>xv</sup>. La Compagnie Française du Celluloïd ayant disparu en 1913 pour être reprise par la Société Générale pour la Fabrication des Matières Plastiques, le procédé est nécessairement antérieur à 1913. Pourtant, c'est cette Société Générale pour la Fabrication des Matières Plastiques qui a déposé tardivement un brevet français sous le numéro 503.939, le 6 décembre 1917. Ce procédé de Stains est également installé à La Rivière-Saint-Sauveur en 1936, en remplacement des essoreuses Selwig en place. Voisin du procédé appelé "mechanical dipping tank" utilisé par Du Pont de Nemours, les I.C.I et Eastman, il en diffère par le nombre d'agitateurs qui est de deux dans ce dernier procédé<sup>xvi</sup> <sup>2</sup>. L'installation était encore en fonctionnement, en 1980, à l'usine de La Rivière-Saint-Sauveur de la Société Nobel Française –héritière de la Société Générale pour la Fabrication des Matières Plastiques–, au moment de l'arrêt définitif de la fabrication de la nitrocellulose.

La Compagnie Française du Celluloïd a donc joué un rôle original dans l'histoire française de la nitration, occulté probablement par son échec industriel. Les autres ne semblent pas avoir innové. Toutes évidemment ont commencé par la nitration en pot, sous une forme ou sous une autre, avant d'adopter l'essorage centrifuge.

### ***Procédé par essorage centrifuge***

Le principe en est le suivant<sup>xvii</sup> : nitration et essorage sont effectués dans le même appareil. Celui-ci est constitué par un panier percé de trous, tournant autour de son axe central, vertical, tronconique, percé également de trous. Le panier est immergé dans une cuve fixe en tôle d'acier, équipé d'un dispositif de vidange. Pour la nitration, la cellulose, coton ou papier, est introduite dans le panier et tassée. On fait couler le mélange acide, on ferme le couvercle, puis on enclenche la rotation de l'essoreuse à petite vitesse ; 25 à 30 tours/minute, durant 15 minutes à 1 heure). La température de réaction est laissée à l'appréciation du chef de la fabrication : "La température du bain est variable avec sa composition et l'état de l'atmosphère. Nous conseillons par temps bas, brumeux, lourd ou orageux de ne pas dépasser 25°C. Au contraire par un temps clair, on peut, sans trop risquer de décomposition, monter beaucoup plus haut"<sup>xviii</sup>. Le panier est conçu de façon que le mélange acide, sous l'effet des légères forces centrifuges, traverse la cellulose et circule continuellement de l'axe vers les bords, puis des bords – plus exactement depuis l'espace annulaire compris entre le bord du panier

<sup>1</sup> Bellanger fut chef de la nitration à l'Oyonnithé-Monville, puis chef de laboratoire à l'usine de Stains (devenue propriété de la Société Générale de la Fabrication de Matières Plastiques).

<sup>2</sup> Dans le procédé de Du Pont de Nemours, l'appareil de nitration est constitué par une cuve en acier spécial équipé de deux agitateurs situés sur le même plan diamétral, tournant en sens inverse durant la phase de dispersion, dans le même sens pour la nitration. Du Pont J.R. considère, en 1922, après avoir cité tous les procédés de l'époque que "c'est, là, le procédé du futur" (Du Pont J.R., Du Pont Manufacture of cellulose nitrate, *Chem.Metal.Eng.*, 216, 1922). C'est celui qui est exploité à Leominster dont l'équipement est constitué de 3 unités de 4 pots chacune, chargés à 40 livres de coton (64 livres de nitrocellulose). La durée de la nitration est de 26 minutes ; on effectue deux cycles par 24 heures.

et la paroi de la cuve – vers l'intérieur de l'axe tronconique, par une circulation continue. Lorsque la nitration est terminée, on ouvre la vanne du fonds de la cuve, l'acide s'écoule. On imprime alors à la turbine une vitesse de 1.000 à 1.100 tours pour essorer le produit nitré. Le coton essoré est repris manuellement à la fourche et jeté dans un violent courant d'eau afin de diluer rapidement les acides.

Les turbines Selwig et Lange travaillent, suivant les modèles, avec 8 à 120 kg, voire 200 kg de cellulose (soit du coton, soit du papier que l'on déroule sur la machine en l'alourdissant par un jet d'acide)<sup>xix</sup>. L'appareil est évidemment conçu de façon à être protégé de toute entrée intempestive d'acide dans le système d'entraînement mécanique extérieur, par l'axe central.

Les dispositifs construits par Selwig et Lange<sup>3</sup> sont les plus anciens et les plus connus. Dès 1891, cette société a déposé un brevet allemand concernant uneessoreuse à nitration. Plusieurs brevets ont été déposés en France ultérieurement (BF 213.983, 327.803, 342.502). D'autres constructeurs s'y sont intéressés, tel Morane en France qui a commercialisé un appareil assez peu différent<sup>4</sup>. Le procédé de nitration enessoreuse s'est imposé dans plusieurs sociétés françaises aux environs de 1910. La société l'Oyonnithie (équipée par Robatel), ainsi que les établissements Planchon (fabricants de collodions et de film) ont utilisé cette technique. La Société Générale pour la Fabrication des Matières Plastiques, après des essais réussis avec une petite turbine, vers 1909, s'équipe avec une grande turbine. Les résultats étant toujours favorables, il est proposé, par la Direction d'étendre la turbine à toutes les fabrications (le nom du constructeur n'est pas précisé, mais on sait que la société est en relation avec Lange)<sup>xx</sup>. La dernière installation civile, neuve, que l'on connaisse, celle de Convert à Oyonnax, montée vers 1930, prévue pour une production maximum de 400 kg/jour, est équipée avec des turbines "*d'après la méthode de Selwig et Lange*". Cesessoreuses ont fonctionné jusqu'à l'arrêt de la fabrication, en 1969. Les poudreries de l'Etat s'équipent également à partir de 1910 environ en machines Selwig et Lange, opérant sur huit kg. Mais à la Poudrerie de Bergerac, en 1958, lesessoreuses type Selwig ne sont plus utilisées. La nitration est effectuée dans un réacteur en acier inoxydable où la cellulose est intimement mélangée avec les acides. Après réaction, le mélange des acides est vidangé par gravité dans uneessoreuse pendulaire<sup>xxi</sup>.

Le procédé à la turbine n'a probablement pas supplanté totalement le procédé en pot. Mis à part les sociétés précitées, les informations manquent sur l'équipement de la Société Lyonnaise du Celluloïd et sur celui de l'Oyonnaxienne, sans compter d'autres sociétés, petites ou moyennes, dont seules quelques-unes sont bien connues – par exemple Barbezat à Décines qui vend des collodions, Maréchal, à Solaize, pour sa fabrication de cuirs artificiels, etc. Bellanger<sup>xxii</sup> souligne d'ailleurs, en 1925, que :

- pour une production modeste (200 kg/jour), il vaut mieux acheter le produit.
- pour une production moyenne, la technique de Selwig et Lange convient bien, tout comme la nitration en pots à bascule. Celle-ci, toutefois, est souhaitable s'il est indispensable de disposer d'une nitrocellulose sans fractions mal nitrées.
- pour une production importante, le nitreur est le plus adapté si les taux d'azote sont de l'ordre de 10,5 à 11%. Au-delà, l'essoreuse est préférable pour des raisons de sécurité.

### ***Procédé Thompson***

En Angleterre, à la poudrerie de Waltham Abbey, a été étudié et développé un procédé original connu sous le nom de procédé par déplacement, mis au point par les frères Thompson (BF 364.981, 14 juin 1906). L'unité de nitration est un pot en grès de 1,05 mètre de diamètre et de 0,25 mètre de

<sup>3</sup> BF 166 260, BF 213 983 (8 juin 1896).

<sup>4</sup> Dans le procédé Morane, le panier de l'essoreuse est formé de deux parois concentriques. La paroi interne est perforée. Entre cette paroi et la paroi externe non perforée sont disposées des lames hélicoïdales. La cellulose est introduite dans le panier à nitrer avec les acides. L'ensemble est soumis à une agitation lente. Après nitration, la vitesse de la turbine est fortement augmentée ; le mélange des acides traverse la paroi perforée, entre dans l'espace annulaire où les lames hélicoïdales font remonter et circuler le liquide acide.

profondeur. C'est donc un appareil plat. Le fond, légèrement conique, est équipé d'un dispositif de vidange. Sur ce fond repose une plaque perforée, en céramique ou poterie, sur laquelle est déposé le coton. Ce dernier étant chargé, on pose par-dessus une plaque d'aluminium perforée qui sert de couvercle. Le mélange des acides est coulé sur le coton recouvert par le couvercle en aluminium. Une petite quantité d'eau est versée sur le couvercle ; elle ne se mélange pas aux acides, mais forme une sorte de joint hydraulique qui, entre autres choses, piège les vapeurs nitreuses<sup>5</sup>. La nitration dure environ une heure trente. Ensuite, le bain nitrant est évacué lentement par le bas, tandis que le dessus du couvercle perforé est alimenté en eau. Lentement, l'eau pénètre dans la zone du coton nitré et "déplace" progressivement les acides. Il n'y a donc aucune agitation<sup>xxiii</sup>. Les acides sortant du fond de la cuve sont refoulés dans une cuve voisine, jumelle, où après "remontée" des acides, ils sont prêts à servir pour une seconde nitration ; les deux bacs fonctionnent donc en alternance.

Le principe du déplacement et son application à la fabrication de la nitrocellulose avaient été revendiqués dix ans plus tôt par le Français Georges Coutagne dans son brevet français 260.678 (28 octobre 1896). Le procédé de Coutagne n'a pas été utilisé<sup>xxiv</sup>. Le procédé Thompson n'est jamais cité en France parmi les procédés exploités industriellement : il a été pratiqué à l'étranger et semble acceptable pour la fabrication de coton nitré pour explosifs, une application qui peut tolérer une certaine hétérogénéité de nitration. Ce qui n'est pas le cas pour les applications civiles où la technique Thompson "n'a donné que des mécomptes à propos du celluloïd".

Quel que soit le procédé employé, le fabricant est confronté au problème de la récupération des acides, tout au moins de la fraction qui ne reste pas absorbée par les fibres cellulosiques. C'est une opération économiquement importante qui nécessite un suivi analytique régulier. Le bain acide est analysé après nitration, puis "remonté" au titre avec des acides neufs. En effet, au cours de la nitration, la composition du mélange réactionnel évolue, la concentration en acide sulfurique et en eau augmente, d'où la nécessité d'ajouter des quantités contrôlées d'acide nitrique

### ***Procédé continu***

Les sociétés françaises fabriquant la nitrocellulose pour celluloïd (et également collodion, film, etc.) n'ont pas développé d'autres procédés de nitration que les précédents. Il en va différemment des Poudreries de l'Etat qui ont mis au point, dans le courant des années 1960, un procédé de nitration en continu, exploité industriellement à l'usine de Bergerac de la Société Nationale des Poudres et Explosifs<sup>xxv</sup>. Le procédé de base est l'utilisation d'un réacteur constitué par un cylindre tournant autour de son axe horizontal, équipé intérieurement d'un hélicoïde soudé à la paroi qui assure le déplacement de la matière de bout en bout du cylindre horizontal, par « compartiment » (voir<sup>6</sup> schéma du réacteur du brevet français 1.394.779)<sup>7</sup>

Quel que soit le procédé mis en œuvre, la nitration n'est pas sans danger. Le risque permanent est celui de la prise de feu dite "fusage", c'est-à-dire de la décomposition de la cellulose nitrée encore imprégnée d'acide, avec formation d'oxydes d'azote. Les risques sont moindres avec les nitrocelluloses pour celluloïd qu'avec le coton-poudre dont le taux d'azote est plus élevé, donc l'aptitude à la décomposition et à l'inflammation plus grande. Ces fusages sont redoutés : ils abîment le produit et

<sup>5</sup> Selon le texte du brevet, qui décrit probablement le procédé d'origine, on verse d'abord les acides puis la cellulose. Ensuite, on coule lentement "un liquide approprié", de préférence l'acide sulfurique, et laisse reposer l'ensemble pendant la durée de la nitration. A la fin, l'eau est introduite, soigneusement, par dessus les acides, tandis que dans le même temps est ouverte la vanne de fond pour le transfert.

<sup>6</sup> Au chapitre *Service des Poudres*.

<sup>7</sup> La nitration du coton en continu a fait l'objet de nombreux brevets dans le monde. En France, la Société Centrale de Dynamite a mis en place en 1951 dans son usine d'Ablon le procédé Biaggi, réservé à la fabrication de qualités pour explosifs. Le procédé n'a pas été exploité par l'usine de la société sœur de La Rivière-Saint-Sauveur.

représentent une nuisance importante qui se cumule avec celles apportées par les vapeurs de décomposition de l'acide nitrique.

### ***Les conditions de nitration***

L'action de l'acide nitrique sur la cellulose est en principe un acte chimique simple : l'éthérification d'une fonction alcool par un acide minéral – une réaction relativement rapide à température ordinaire. Un trempage de quinze à trente minutes du coton dans le mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique est suffisant pour accéder à un taux de conversion de l'ordre de 80%. La nitration de la cellulose n'est cependant pas aussi simple que le suggère son équation chimique en raison de la nature hétérogène du milieu, de la structure de la cellulose, de la présence de l'acide sulfurique dont l'action est complexe, de l'existence de réactions secondaires, de la formation d'entités chimiques intermédiaires, etc. La réaction de nitration de la cellulose a fait l'objet de travaux nombreux en vue d'établir des lois de corrélation entre la composition du bain (acide sulfurique, acide nitrique, eau) et le taux de nitration. Ces études, effectuées tant en France qu'à l'étranger, prouvent la complexité du système. Ainsi, des taux de nitration identiques peuvent être obtenus avec des compositions de bain différentes<sup>xxvi</sup> (voir courbes de nitration ci-dessous).

Parmi les conclusions, les plus simples sont les suivantes :

- C'est une réaction d'équilibre



- la vitesse de nitration est fonction de la composition du bain ; elle croît avec le taux d'acide sulfurique. Rapide au début, elle tend vers une valeur asymptotique. Le taux de nitration théorique maximum (14,14%) n'est jamais atteint.

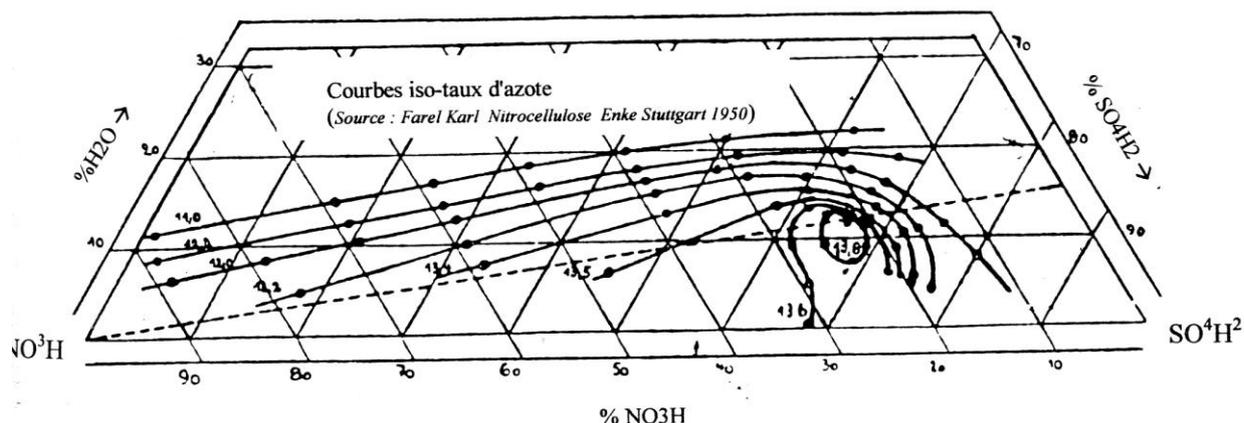
- la viscosité des solutions de nitrocellulose décroît avec les taux de conversion croissants.

- une élévation de la température n'a pratiquement pas d'effet sur la cinétique, mais elle abaisse la viscosité des solutions.

Clément et Rivière, appliquant les lois de l'équilibre chimique, ont obtenu une relation approximative qu'ils jugent suffisamment proche de la réalité<sup>xxvii</sup>.

Mais, dans la pratique industrielle, c'est l'empirisme qui prévaut.

*"L'éthérification nitrique de la cellulose est une réaction très complexe. Ne connaissant pas grand-chose sur la constitution de la cellulose elle-même, il est bien évident que la préparation de ses dérivés reste assez obscure quant à sa nature intime, et que, pour obtenir un nitrate propre à un tel usage, on ne peut avoir recours, tout d'abord, à aucune considération théorique. Par des tâtonnements successifs, on arrive à définir, à peu près, les conditions dans lesquelles il faut se placer pratiquement pour avoir les plus grandes chances possibles pour l'obtenir, et c'est tout. Ces conditions de travail sont très serrées : la variation faible de l'une d'elles entraîne des changements considérables dans les propriétés du produit obtenu."<sup>xxviii</sup>*



**Diagramme de Farel: courbes de nitration.**

Ainsi, le choix des conditions industrielles de nitration relève de l'expérience pratique et la conduite de la nitration de l'art du chef d'atelier. Le choix de la composition est dicté par les arguments économiques (le prix des acides, surtout de l'acide nitrique) et la qualité des produits finis. Ainsi, "à teneur égale en eau, il vaut mieux un bain nitrant riche en acide nitrique, car la nitrocellulose obtenue est plus apte à la fabrication du celluloïd, elle est plus stable, plus facilement gélatinisée par l'alcool camphré, donne une matière plus longue, de meilleure tenue et ayant moins de tendance de rougir à la lumière". Il est déconseillé de descendre en dessous de 16% "sous peine d'avoir un celluloïd final sans nerf, sans stabilité, sans transparence. Le taux optimum est de 18 à 19%. Au-dessus, le bain devient trop coûteux"<sup>xxxix</sup>. Les proportions résultent d'un compromis : les taux d'acide sulfurique élevés ralentissent la pénétration des réactifs dans la cellulose par effet de mercerisation, mais permettent d'économiser l'acide nitrique, un réactif cher<sup>xxx</sup>. Dans la pratique la composition des bains se situe autour des valeurs suivantes : acide nitrique (48°B, soit 91% de NO<sub>3</sub>H), 17 à 20%, acide sulfurique (65 à 66°B) 60 à 65%, eau 18 à 20%<sup>xxxi</sup> et les chiffres généralement rapportés pour la fabrication des nitrocelluloses pour celluloïd tournent autour de la composition suivante, en poids<sup>8</sup> :

Acide sulfurique	65
Acide nitrique	17
Eau	18.

Pendant, L'Oyonnaxienne<sup>xxxii</sup>, en 1912, opère dans des pots en fonte contenant 500 litres d'acides, sur du papier perforé, à 28°C, avec un bain (économique) dont la composition s'écarte significativement de ces chiffres moyens :

Acide sulfurique 56°B	68,6
Acide nitrique	11,8
Eau	19,6.

Pour les nitrocelluloses destinées à d'autres applications pour lesquelles le taux de nitration est plus élevé (collodions pour vernis, pour films, etc.) les conditions de fabrication doivent être sensiblement modifiées (taux d'acide nitrique plus important, temps et température différents), pour optimiser les caractéristiques du produit final recherché<sup>xxxiii</sup>. Pour son coton-poudre, la poudrerie du Moulin-Blanc a produit, dès le début de son fonctionnement et pendant longtemps, une nitrocellulose au taux maximum de nitration à partir du "mélange bien connu de trois parties en poids d'acide sulfurique à 65,5°Baumé et d'une partie d'acide nitrique à 48°Baumé"(1895)<sup>xxxiv</sup>.

<sup>8</sup> Les proportions moyennes citée par J. Schmerber, également pour la fabrication du celluloïd, sont sensiblement les mêmes :

SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	64
NO <sub>3</sub> H	17
H <sub>2</sub> O	19

Ce sont aussi celles pratiquées en Allemagne rapportées Barthélémy (Caoutchouc et Gutta Percha 8604 1915)

Pratiquement, il existe quantité de formules de nitration.

### ***La matière première cellulosique***

La cellulose utilisée est soit du coton sous forme de linters nettoyés, blanchis, cardés (pour éviter les nœuds) et séchés, soit du papier, soit la pâte de bois.

En France, pendant de nombreuses années, le coton linters est exclusivement utilisé dans les poudreries.

Pour les nitrocelluloses destinées à la fabrication de celluloid, le papier est recommandé. Il s'agit de papier mince, bien homogène, genre papier à cigarette (15 à 35 g/m<sup>2</sup>), préparé à partir de chiffons de coton additionné d'une petite quantité de chiffons de lin (Papeterie Lacroix, Papeterie de Navarre...). Il présente sur le linters, à cette époque, l'avantage d'une grande propreté et d'une grande constance de qualité. Plus tard, les matières premières sont plus diversifiées : on trouve le linters à Monville en 1937<sup>xxxv</sup>, à La Rivière-Saint-Sauveur et chez Convert<sup>xxxvi</sup>.

L'usage de la pâte de bois, moins chère que la cellulose du coton, est toujours mentionné dans les brevets<sup>xxxvii</sup>. Mais il s'est implanté difficilement en France, contrairement à l'Allemagne qui, pendant la guerre de 1914-1918, fut amenée à rechercher des sources de cellulose nationales. On considérait ces pâtes de bois intraitables par les procédés connus : les produits s'hydrolysent et se dissolvent partiellement au cours de la nitration. La composition du bois varie selon les essences : il est composé pour environ 50% de cellulose, 25% de lignine, 25% d'hémicelluloses et substances diverses. Les substances étrangères à la cellulose doivent être éliminées par un traitement chimique sévère au bisulfite de calcium additionné d'anhydride sulfureux ou au mélange sulfure de sodium-soude, en milieu aqueux à température élevée (140-160°C) pour obtenir une pâte de bois utilisable<sup>xxxviii</sup>. Les premiers essais de nitration ont été faits en France, à titre expérimental, de 1899 à 1902, à la Poudrerie d'Angoulême, dans le cadre de travaux sur la recherche des meilleures sources de cellulose. Ils ont été repris plus tard, pendant et après la guerre<sup>xxxix</sup>. Le départ, pour les applications dans l'industrie du celluloid, a probablement été donné, en France, par Victor Planchon qui utilise la pâte de bois en feuilles. Planchon est connu pour ses travaux sur les supports de pellicules photographiques (pellicules auto-tendues) : il s'en est probablement inspiré. Les feuilles de pâte de bois (qui se présentent comme du buvard) sont déposées dans les rainures d'un support en métal inattaquable aux acides. Elles sont disposées verticalement, parallèlement, espacées de quelques millimètres. L'ensemble est plongé dans le bain nitrant. Après nitration, l'acide est évacué et les feuilles, qui ont gardé leur intégrité, sont lavées. Les feuilles une fois nitrées, en effet, présentent une grande cohésion. Elles sont aisément manipulables. Toujours fixées à leur support, elles sont retirées, stabilisées, séchées, sous vide ou non<sup>xl</sup>. Une condition *sine qua non* est que la nitration ait lieu à basse température, qui ne doit pas dépasser 15°C ; un bain de réfrigération est indispensable. Corrélativement, la durée de réaction est plus longue. Pour obtenir un taux d'azote de 10 à 10,5% avec un bain de composition :

SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	62 %
NO <sub>3</sub> H	20 %
H <sub>2</sub> O	18 %

il faut douze heures si l'on opère à 15°C, vingt heures à 10-11°C.

Ce procédé, breveté, était utilisé à l'usine de l'Oyonnithé de Monville avant 1940 sous une forme légèrement différente : les feuilles de pâte de bois, de 1 x 0,5 mètre, sont perforées par des trous et déchirures régulièrement espacées, par passage entre deux cylindres munis de protubérances. Puis elles sont pliées en deux et déposées sur des baguettes en acier inoxydable, séchées, immergées dans le mélange sulfonitrique à basse température, 24 heures en été et jusqu'à 48 heures en hiver. Après vidange des acides et plusieurs lavages successifs, les feuilles sont déchiquetées dans un raffineur<sup>xli</sup>.

La pâte de bois donne des nitrocelluloses de viscosités plus faibles que le papier ou le linters, ce qui, dans le cas du celluloïd, constitue un avantage.

Seule l'usine de Monville utilisait, avant 1940, la pâte de bois concurremment avec les linters<sup>xlii</sup>.

### ***Traitement de la nitrocellulose***

La cellulose, une fois nitrée, doit subir une série d'opérations indispensables pour obtenir une matière stable et incolore. Elle est d'abord noyée rapidement en la plongeant dans de grands volumes d'eau, pour éviter tout échauffement préjudiciable à la coloration et à la stabilité du produit final (poudres, matière plastique, etc.). Elle est ensuite soumise à une série de lavages et de traitements indispensables pour éliminer les traces de produits susceptibles de catalyser une décomposition chimique ultérieure<sup>xliii</sup>. La séquence des opérations est la suivante :

- Elimination des molécules d'acides retenues par les fibres de cellulose. On procède à une succession de lavages et égouttages dans des bacs en bois de pitchpin ou en bois ordinaire, mais revêtus de plomb, de pierre de Volvic, de céramique, voire de celluloïd, dont le fond est perforé de nombreux trous. Le nombre de lavage peut atteindre dix à quinze. Le produit est envoyé ensuite au "pilage" ou pulpage dans une pile dite hollandaise (du nom de son inventeur, Hollander), identique à celle utilisée dans l'industrie papetière. Les fibres cellulosiques sont déstructurées et transformées en une pulpe fine parfaitement lavée et débarrassée des traces d'acides adsorbés. Cet état de dispersion facilite les phases ultérieures de la fabrication. De nouveaux lavages, qui ne doivent pas durer moins de quarante huit heures, succèdent au pilage.

- Blanchiment. Il est rendu nécessaire en raison de la présence de matières organiques non cellulosiques et de sels de fer provenant de l'attaque acide des appareils de nitration. Il s'agit de traitements oxydants. Les réactifs chimiques sont variés : permanganate de potassium, eau oxygénée, chlore et surtout hypochlorite de soude.

- Séparation de corps minéraux. La pulpe, à nouveau lavée, est ensuite conduite dans un sablier, sorte de rigole en bois munie de chicanes qui arrête les corps lourds, graviers par exemple.

- Stabilisation. Elle a pour but de détruire les groupes nitreux et sulfuriques fixés chimiquement sur le squelette cellulósique. Il s'agit en général d'un traitement à l'ébullition par une solution de carbonate de soude.

Ces traitements sont longs, coûteux en eau qui doit être très pure (il faut compter 2 à 3 m<sup>3</sup> par kilogramme de cellulose) et en temps<sup>xliiv</sup>, de sorte que les fabricants les moins regardants sur la qualité de leur fabrication ont tendance à les réduire, voire à en supprimer certaines (lavages moins nombreux, pas de stabilisation) dans la mesure où leur diminution ne nuit pas trop à la coloration. C'est le cas de certains producteurs de celluloïd. Par contre les fabrications militaires sont beaucoup plus exigeantes et rigoureuses en termes de stabilité thermique, mais l'altération de la couleur n'est pas un problème. Aussi, les poudreries procèdent-elles à des traitements complémentaires de stabilisation. Pour l'essentiel, les opérations de purification sont directement la conséquence des travaux sur la préparation des celluloses nitrées à haut taux d'azote pour les applications explosifs. Ce sont, en particulier, les travaux d'Abel à Waltham Abbey en Angleterre, au cours des années 1860<sup>9</sup>. Abel a d'ailleurs laissé la trace de ses expérimentations avec un test de stabilité dit "test d'Abel", que l'on retrouve encore 60 ans plus tard dans les fabriques de nitrocellulose.

La nitrocellulose traitée se présente donc sous la forme d'une masse agglomérée contenant de 40 à 50% d'eau. C'est sous cette forme stable, transportable sans risque, qu'elle sort de l'atelier de nitration pour être transformée ou commercialisée (cas du Service des Poudres et Salpêtres).

<sup>9</sup> A cette époque où la stabilité de la nitrocellulose était mal maîtrisée, les traitements préconisés par Waltham Abbey étaient très sévères : 10 lavages à l'eau bouillante, 2 de 2 heures, 5 de 4 heures, 3 de 2 heures, plus quelques lavages à l'eau froide...

## ***Propriétés de la nitrocellulose***

Une nitrocellulose est caractérisée par son taux d'azote, sa solubilité, son degré de polymérisation exprimé par sa viscosité en solution. La solubilité, qui est une propriété essentielle dans de nombreuses applications, est fonction du taux de nitration et du degré de polymérisation. Le tableau ci-joint, datant de 1929<sup>xlv</sup>, établit une correspondance entre le taux de nitration et la solubilité dans plusieurs solvants.

La nitrocellulose, pure, sans additifs, ne se moule pratiquement pas. Par évaporation de ses solutions organiques, elle forme un film continu dont les propriétés sont médiocres (il est cassant) et sans intérêt pratique. La température de transition vitreuse (Tg) et la température de fusion n'ont été déterminées que très tard. La Tg a été estimée à 40°C pour un taux d'azote de 13% et à environ 65°C pour 9,6% (1941)<sup>xlvi</sup>. La température de fusion est supérieure à la température de décomposition. Elle n'est donc que théorique et ne peut être déterminée que par extrapolation. Newman trouve 617°C pour 12,6% d'azote, et plus de 700°C pour 13,96% (1954)<sup>xlvii</sup>.

La nitrocellulose est instable thermiquement. Sa vitesse de décomposition est une fonction exponentielle de la température : elle double tous les 5 degrés<sup>xlviii</sup>.

## ***Les monopoles d'Etat***

Enfin, on ne peut quitter ce chapitre sans rappeler une caractéristique, une contrainte fondamentale, pesant sur toutes les industries françaises basées sur la nitrocellulose et en particulier sur celle du celluloïd. Cette industrie est frappée par deux monopoles régaliens, l'un sur l'alcool éthylique, l'autre sur la nitrocellulose.

La fabrication, la vente, la transformation et la récupération de l'alcool éthylique (obtenu, à cette époque, par fermentation) sont contrôlées par une Régie qui impose des droits et en vérifie l'usage. L'alcool "bon goût" doit acquitter des droits importants, sauf s'il est rendu impropre à la consommation par dénaturation. L'administration admet que l'adjonction de camphre à l'alcool le dénature. Encore faut-il que l'opération, comme également celles visant la récupération de l'alcool, soit exécutée sous contrôle. Il exige donc, dans l'usine, "*un poste d'employé de la Régie : présence des représentants consciencieux d'une administration tracassière, surannée, anti-industrielle. Au moindre accroc, on plombera les robinets d'alcool et le travail sera arrêté.*"<sup>xlix</sup> Cette tutelle n'est pas sans conséquence, en particulier sur le choix du procédé de séchage, donc sur l'économie du procédé.

Le monopole sur la nitrocellulose est d'une tout autre importance. Dès que les armes à feu se sont révélées être les instruments déterminants et incontournables des conflits guerriers, voire des répressions civiles, le pouvoir a imposé ses droits régaliens pour contrôler la fabrication des poudres de guerre et de chasse. La Première République n'y a pas dérogé : elle a supprimé le roi, mais pas les droits. Au contraire, elle a institué un monopole d'Etat par la loi du 13 fructidor an V (30 août 1797). Cette loi concerne l'exploitation, la fabrication et la vente des poudres et salpêtres. Dans son article 24, elle précise que "*la fabrication et la vente des poudres continueront à être interdites à tous les citoyens autres que ceux qui y seront autorisés par une commission spéciale de l'Administration des Poudres*". Le 27 fructidor suivant est créé un Corps des Poudres et Salpêtres. Les textes législatifs ultérieurs et la jurisprudence confirment ce privilège d'Etat et son extension à des produits encore inconnus : "*Attendu qu'il importe peu que cette composition n'existât pas encore lorsque l'on a fait les lois de l'an V et de 1834, la formule employée par le législateur comprend dans sa généralité juridique la substance nouvelle qui n'a été découverte que plus tard*" (Arrêt de la Cour de Cassation Criminelle du 1er mai 1874)<sup>1</sup>.

Le développement rapide de la dynamite et, en général, des explosifs nitrés à partir de 1867 à l'étranger (quatorze usines de dynamite y ont été construites, entre 1867 et 1875, par Nobel),

l'ouverture de grands chantiers civils gourmands en explosifs puissants et peut-être aussi la nécessité de mettre de l'ordre dans un domaine en forte expansion où est en train de s'installer une contrebande dangereuse : autant de considérations qui amènent le législateur à accepter, par la loi du 8 mars 1875, de concéder que, "*par dérogation à la loi du 13 fructidor an V, la dynamite et les explosifs à base de nitroglycérine pourront être fabriqués dans les établissements privés moyennant un impôt*". Cette décision confirme le monopole, mais apporte deux dérogations : les amorces et matières fulminantes, et la dynamite<sup>i</sup>.

À cette date, la nitrocellulose n'était pas encore fabriquée en France, contrairement à d'autres pays, l'Angleterre notamment. Il en va différemment à partir des années suivantes tant pour les applications militaires (avec la Poudrerie du Moulin Blanc, qui entre en fonctionnement en 1877) que civiles (début de la fabrication du celluloïd en 1877, de la soie Chardonnet et des vernis celluloseux dans les années 80). Après les travaux de Vieille, sa découverte de l'intérêt considérable présenté par la nitrocellulose dans les applications balistiques et, consécutivement, la mise au point de la poudre B, dite sans fumée, la nitrocellulose prend une autre importance. Mais, là encore, le Conseil d'Etat confirme clairement (29 juin 1905) : "*Le coton azotique, alors même qu'il est destiné à des emplois pour lesquelles ses propriétés explosives ne sont pas utilisées, constitue une poudre dans le sens des lois du 13 fructidor an V, 24 mai 1834 et 11 juin 1871 et reste soumis aux prohibitions édictées par la loi.*"<sup>ii</sup>

On a donc clairement compris que la loi s'applique même aux qualités de nitrocellulose inaptées à la fabrication de poudres, ce qui est le cas des nitrocelluloses pour celluloïd. Dans la pratique, l'administration est plus souple et ne l'applique pas strictement. "*Dans la plupart des cas où les produits explosifs ne sont pas employés pour leurs propriétés explosives, l'Etat, non seulement n'a aucun intérêt à revendiquer les droits que lui confère ce monopole, mais encore ne pourrait qu'au prix de complications très grandes, satisfaire aux exigences multiples des consommateurs. Il a donc été amené, en pratique, à admettre certaines tolérances (artifices, coton-poudre pour celluloïd, acide picrique, etc...). En accordant ces tolérances, il ne pouvait se désintéresser des dangers que présente la fabrication de ces substances explosives. Aussi les usines qui les fabriquent ont-elles été classées comme établissements dangereux ou insalubres. Jusqu'ici (...) il semble que toutes les tolérances en question n'ont été accordées que lorsque le produit explosif est, immédiatement après sa préparation et sur le lieu même, transformé en un autre produit non explosif. C'est ce qui explique que, dans la nomenclature des établissements classés figurent les fabriques de collodion, de celluloïd, etc., mais non les fabriques de celluloses nitrées.*"<sup>iii</sup> Ainsi l'industrie privée est-elle autorisée, de fait, à fabriquer la nitrocellulose pour ses besoins captifs. Mais il lui est interdit, sauf dérogation, d'en faire le commerce sur tout le territoire français. Par contre, elle peut commercialiser les solutions de nitrocelluloses (collodions) ou les mélanges de nitrocellulose avec des plastifiants et, d'une façon générale, les nitrocelluloses transformées. À partir du moment où la nitrocellulose est intégrée dans une composition, aussi rustique soit-elle, sous forme de produits semi-finis, comme le collodion, la tolérance s'applique. Cette libéralité facilitera le développement de présentations particulières comme les chips et les paillettes, pour fournir, en particulier, les industries des vernis et peinture.

Le monopole ne cessera qu'en 1970 pour respecter les règles du traité de Rome, au moment même où la dernière usine civile française (Etablissements Convert) vient en 1969 de cesser sa fabrication de celluloïd<sup>iv</sup>.

<sup>i</sup> Pascal, Explosifs, poudres et gaz de combat Paris 1930; Dubosc, La nitrocellulose et le celluloïd Cillard Paris 1923 ; Boekmann, Le celluloïd Dunod et Pinat, Paris 1906, Gabillon, Matières plastiques et soies artificielles Armand Collin 1931.

<sup>ii</sup> Dubosc op.cit.

<sup>iii</sup> Vincent, Mon.Scient. 781 1881

<sup>iv</sup> Anonyme Mon.Scient. 696 1880

<sup>v</sup> Thompson G.W. Ind.Eng.Chem. 155 1914

- vi Bellanger Rev.Mat.Plast.223 1925
- vii Aimond, Rev.Chim.Ind.16 213 1905
- viii Dubosc op.cit.
- ix Seguin, Bull.Insp.Travail 284 1904
- x Aimond op.cit.
- xi Dubosc op.cit.
- xii Masselon Le celluloïd Cillard Paris 1910
- xiii Guinot Mem.Poudres 23 1891; Courtois-Suffit, Mem.Poudres 87 1911; Dubosc op.cit.
- xiv Clément, Rivière, Matières Plastiques, Soies Artificielles Baillères 1924 ; Dubosc op.cit.
- xv Bellanger op.cit.
- xvi Du Pont J.R.Chem.Metal.Eng.11 1922
- xvii Pascal op.cit. ; Bellanger,op.cit. ; Dubosc op.cit.
- xviii Bellanger,op.cit.
- xix Bellanger,op.cit. ; Dubosc op.cit.
- xx Comptes-rendus du Conseil, Société Générale pour la Fabrication des Matières Plastiques
- xxi Courtois-Suffit, op.cit. ; Poudrerie Nationale de Bergerac Fiche de renseignements 15 mars 1968
- xxii Bellanger,op.cit.
- xxiii Nathan F.L.J.Soc.Chem.Ind. 177 1909 ; Pascal op.cit.; Bellanger,op.cit. ; Dubosc op.cit...
- xxiv Schmerber J. Caoutchouc et Gutta Percha 4783 et suite, 1911-1913.
- xxv BF 1 394 779 (3 janvier 1964) 1566 612 (25 mars 1965), 1566 688 (27 mars 1968)
- xxvi Clément, Rivière op.cit.; Quinchon J., Tranchant J...Les poudres, propergols et explosifs, Technique et Documentation Paris 1984, Farel Nitrocellulose Enke Stuttgart 1950
- xxvii Clément, Rivière op.cit.
- xxviii Bellanger,op.cit.
- xxix Bellanger Rev.Mat.Plast.475 1925
- xxx Schmerber op.cit.; Anonyme Rev.Mat.Plast. 220 1929.
- xxxi Aimond op.cit.; Convert, Demande d'établissement d'un atelier de fabrication, rapport 30 octobre 1929 ; Bellanger Rev.Mat.Plast.475 1925.
- xxxii Communiqué par M Roybier (Oyonnax)
- xxxiii Clément, Rivière op.cit.
- xxxiv Brulet Mem.Poudres 8 111 1895
- xxxv Notes communiquées par Monsieur.Motte (ancien chef de fabrication successivement à La Rivière Saint Sauveur puis à Monville).
- xxxvi Archives Nationales 56 AS1 Groupement des Producteurs de Matières Plastiques et résines synthétiques 18 mars 1941
- xxxvii Reclus Rev.Mat.Plast 377 1926
- xxxviii Quinchon J., Tranchant J. op.cit.
- xxxix Morin G. Mem.Poudres 22 1926 ; Demougin M. Mem.Poudres 23 1928
- xl Payras Rev.Mat.Plast.515 1928 ; V.Planchon BF 590 992 (29 février 1924), BF 628 546 (8 avril 1926), BF 643 454 (8 décembre 1927) et addition (16500 –16 janvier 1929),
- xli Entretien avec M.Motte (La Rivière Saint Sauveur)
- xliv Archives Nationales 56 AS1 Groupement des Producteurs de Matières Plastiques et de Résines synthétiques, 18 mars 1941
- xliv Rev.Mat.Plast 391 1928 ; Quinchon J., Tranchant J. op.cit.
- xliv Anonyme Rev.Mat.Plast 384 1933
- xliv Revue des Matières Plastiques 135 1929; Clément et Rivière 1924
- xlvi Ueberreiter Zeit.fur Phys.Chem 197 B48 1941
- xlvi Neuman J.Pol.Science 13 179 (1954)
- xlvi Gaudry J.Ronssin S., Mem.Poudres 283 1962
- xlvi Anonyme Rev.Mat.Plast. 384 1933
- l Anonyme Rev.Mat.Plast 64 1930
- li Rev.Mat.Plast 141 1935
- lii Anonyme Rev.Mat.Plast 64 1930
- liii Rev.Mat.Plast 141 1935
- liv Amiable, Quinchon La sécurité et l'hygiène du travail dans l'industrie des substances explosives Techniques et Documentation