

POLYSTYROLÈNE (POLYSTYRENE) avant 1950.....	1
<b>1- Origines</b> .....	1
<b>2- La S.U.C.R.P. (1931-1947: le précurseur français)</b> .....	2
2.1-Les hésitations.....	2
2.2-La S.U.C.R.P. s'engage.....	5
La situation en 1935.....	5
Premiers essais de polymérisation.....	6
Synthèse du monomère.....	7
Polymérisation.....	11
2.3 Les nouvelles recherches.....	14
Copolymérisation avec des cinnamates.....	19
2.4 Les Produits.....	20
2.5 La Production.....	21
2.6 Pourquoi la SUCRP a-t-elle cessé la production de polystyrène ?.....	22
<b>3- La situation de la concurrence</b> .....	24
3.1 Monomère.....	24
3.2 Polymère.....	24
Notes en annexe à ce chapitre.....	25
1 Brevets déposés par la S.U.C.R.P. sur la fabrication du polystyrène :.....	25
2 Sources documentaires:.....	25
3 Bibliographie: <i>articles de la littérature ouverte 1930-1940</i> .....	25
4 Entretiens personnels avec MM. Fluchaire, Roesch, Sibille.....	25
5 Résumé chronologique.....	26

## POLYSTYROLÈNE (POLYSTYRENE) avant 1950

### 1- Origines

Le styrolène<sup>1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH<sub>2</sub>) est une substance organique naturelle présente dans le tronc d'un arbre le "liquidamber orientalis". Sa découverte est attribuée à Bonnastra<sup>i</sup> et à E. Simon<sup>ii</sup> Ce dernier l'a séparé par entraînement à la vapeur du styrax et prénommé Styrol.

La transformation du styrolène, liquide, en une masse solide est constatée par Simon qui l'attribue à une oxydation. Hoffmann et Blyth<sup>iii</sup> confirment la transformation mais montrent que la formule brute ne change pas. La synthèse directe est réalisée par Berthelot<sup>iv</sup> en 1866 par passage d'éthylène et de benzène dans un tube chauffé au rouge.

La polymérisation du styrolène a été étudiée par Staudinger à des fins académiques dans le cadre de ses travaux sur les macromolécules.

Les premières fabrications de produit industriel (Styrolène et polystyrolène) sont probablement le fait de la société américaine Naugatuck Chemicals vers 1925. Cette tentative fut un échec.

C'est l'I.G.Farben qui, la première, à la fin des années 20, s'est engagée sérieusement et durablement dans la fabrication du styrolène, par cracking de l'éthylbenzène, et dans la production de polymère. A cette époque, la synthèse d'un caoutchouc synthétique est une des grandes

<sup>1</sup> Styrol en allemand, Styrene en anglais, styrolène en français. Le terme français pour le polymère est polystyrolène, mais l'usage a consacré l'emploi du nom anglais, surtout après 1950. Dans les documents de la S.U.C.R.P. datant pour l'essentiel de la période antérieure à 1950, le terme utilisé étant polystyrolène nous l'avons conservé pour ce chapitre.

préoccupations des chimistes. Les allemands ont découvert le polybutadiène et le copolymère de butadiène et de styrène. Le styrène est donc devenu un produit d'intérêt industriel.

L'histoire industrielle du styrène est donc étroitement corrélée, à l'origine, à celle du caoutchouc synthétique. Avant les années 1920, l'étude de la synthèse d'un caoutchouc et de sa production industrielle a été entreprise en Russie (Caoutchouc SK) et en Allemagne (Buna) par polymérisation du butadiène en présence de sodium. La production est restée modeste et la qualité médiocre. Les recherches sont poursuivies activement par les Allemands durant les années 1920. Elles conduisent à la famille des Buna S, copolymères de butadiène et de styrène, préparés en émulsion, une technique plus simple, en milieu aqueux, n'exigeant qu'un agent émulsifiant et un persel (persulfate de potassium principalement). L'I.G.Farben a déposé un brevet en 1933 dont a bénéficié, aux Etats-Unis, la Standard Oil of New-Jersey.<sup>v</sup> La production de caoutchouc synthétique est de grande importance pour l'Allemagne, en appui à sa politique autarcique. Elle le devient aussi pour les Etats-Unis, à partir de 1942, lorsque les approvisionnements en caoutchouc naturel d'Extrême-Orient sont menacés après l'attaque japonaise de Pearl Harbour. Le caoutchouc devient un produit stratégique: le Gouvernement américain décide de lancer un programme national sous la tutelle de l'Etat. La menée à bien de ce programme nécessite un effort considérable (on l'a comparé au projet Manhattan) auquel participent plusieurs importantes sociétés chimiques avec l'appui scientifique des universités. Il aboutit à la construction et à la mise en service en moins de deux ans d'une nouvelle industrie américaine de caoutchouc synthétique, la construction de plus de cinquante usines de monomère et polymère sur la base d'un standard défini par la recherche. Le produit mis au point tire son origine du brevet acquis par la Standard Oil of New Jersey: c'est un copolymère de butadiène et de styrène (à 25% de styrène) connu sous le nom de GR-S (Government Rubber-Styrène) qui sera décliné sous différentes variantes.

Le programme gouvernemental a provoqué une demande considérable de styrène, un produit devenu banal et pléthorique à la fin des hostilités. En 1940, la Dow Chemicals est le principal producteur. Cinq ans plus tard, il faut y ajouter Koppers, Monsanto qui utilisent le procédé par cracking de l'éthylbenzène de Dow, Carbide and Carbon Corp. qui procède par la voie oxydoréduction/déshydratation.<sup>vi</sup>

S'agissant du polystyrène les premiers brevets signalant la polymérisation du styrène en vue de la fabrication de vernis sont de Kronstein, en 1900, suivi par ceux de Matthews entre 1910 et 1912. Le brevet EP 16278 revendique l'emploi des résines de styrène comme succédanés du celluloid, vulcanite, ébonite, verre, bois etc... Il faut attendre une dizaine d'années plus tard pour en trouver toute une série déposée par la Naugatuck Chemicals d'abord puis par Du Pont de Nemours, I.G.Farben (voir la liste en annexe).

## ***2- La S.U.C.R.P. (1931-1947: le précurseur français)***

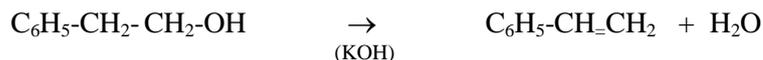
### 2.1-Les hésitations

C'est à la foire de Leipzig, en 1931, que Paumier, de la Société Commerciale du Rhodoïd (S.C.R.) a l'occasion de se procurer, pour la première fois, des échantillons de Trolitul, résine vendue par la Rheinische Westfaelische Sprengstoff A.G. (R.W.S.), de Troisdorf en Allemagne. Les échantillons rapportés à Lyon sont confiés au service des Recherches Techniques de la Fabrication des Produits Cellulosiques (RTFCo), à Saint Fons qui, comme son nom l'indique, est le laboratoire d'application réservé jusqu'à présent à l'étude et à l'évaluation des produits cellulosiques. Il a, en particulier, une bonne expérience de la mise en œuvre de l'acétate de cellulose. On sait déjà, d'après la littérature technique<sup>vii</sup>, que le Trolitul est un polymère du styrène. On le vérifie par dépolymérisation thermique et analyse du pyrolysate (analyse élémentaire, poids moléculaire, indice de brome), tout comme on constate que ce produit se moule d'une façon satisfaisante vers 130°C, sur presse Darragon. Cette expertise une fois faite, les RTFCO ne poursuivent pas leurs investigations mais transmettent le dossier, à la demande de la Direction Technique des Usines, au Laboratoire Central de la Direction Scientifique (D.S.R.C.I.), géographiquement situé à proximité, dans l'enceinte de l'usine de Saint Fons, chargé habituellement des recherches chimiques. Là, l'étude est prise en charge par le

Laboratoire des Recherches Cellulosiques. On reprend l'analyse des échantillons et vérifie à nouveau leur nature chimique. En ce qui concerne les deux échantillons reçus, il s'agit :

"- d'une matière blanche, ayant l'aspect de sucre cristallisé. Cette matière paraît avoir été obtenue par concassage ou broyage. La plus grande dimension des gros grains ne dépasse guère 4 mm, et celle des petits grains est de 0,3mm. De vagues indices permettent de supposer que cette matière noire provient d'une plaque laminée d'environ 2mm, qui aurait été broyée."

On procède à quelques essais de polymérisation avec du styrolène pur, préparé par déshydratation de l'alcool bêta phényléthylique sur la potasse selon la méthode de Sabetay<sup>viii</sup>; l'alcool bêta phényléthylique ne pose pas de problème de disponibilité, car, base de l'essence de rose, sa synthèse fait l'objet d'études constantes depuis de nombreuses années, et encore actuellement, dans ce même laboratoire<sup>2</sup>.



Ces essais d'orientation sont effectués en mettant en œuvre différentes techniques inspirées de la littérature et notamment des brevets :

- en masse, en tubes scellés, à 140°C,
- en émulsion vraie, dans l'eau, en présence d'oléate d'ammonium comme agent dispersant, en tubes scellés (5 grammes de monomère) chauffés 24 heures à 140°C, selon le brevet Naugatuck B.F. 595.087,
- en masse, mais en présence d'adjuvants (anhydride phtalique, camphre, cyclohexanol) selon le brevet de l'I.G. Farben (E.P. 341.420).

Dans tous les cas, la polymérisation s'effectue bien. Et on en profite pour faire quelques remarques, avancer quelques hypothèses. "*Peut-être le Trolitul noir est-il préparé ( ) en émulsion; on peut imaginer, par exemple, le processus suivant: Polymérisation en émulsion, laminage de la poudre obtenue, ce qui en augmenterait la densité, finalement concassage des plaques laminées.*" Intuition remarquable, c'est effectivement sensiblement le procédé (polymérisation en émulsion, récupération du polymère par écaillage) qu'exploitera l'I.G. Farben pour ses qualités E, notamment la qualité EF que les chercheurs de la SUCRP essayeront vainement de contretyper quelques années plus tard, par d'autres moyens, sans y parvenir réellement

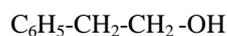
De ces examens préliminaires le laboratoire conclut:

*"Le Trolitul est un styrolène polymérisé, et nous avons reproduit ce produit. Le Trolitul se moule bien par injection et donne de bons résultats. Les objets, pratiquement incassables, sont plus légers que ceux en acétate. Avec le styrolène polymérisé (sans charges), on doit obtenir des objets d'une*

<sup>2</sup> Alcool phénéthylique (alcool phényléthylique, phényléthanol). L'alcool phényléthylique existe sous les formes alpha et bêta. La forme alpha (phényl méthylcarbinol, 1-phényléthanol)



A un point d'ébullition de 98-99°C sous 20mm. La forme bêta (2 phényléthanol)



A un point d'ébullition sensiblement supérieur 115-116°C sous 20mm également. Cette forme bêta est un composant majeur de l'essence de rose, sous réserve impérative d'un degré de pureté élevé (alcool "bonne odeur"). Dans le cadre de ses activités parfums, la Société Chimique des Usines du Rhône s'est intéressée de longue date à ce produit : un brevet de la S.C.U.R (B.F. 505.699), déposé le 22 janvier 1918, revendique un procédé de préparation par la réaction de Grignard (phénylbromure de magnésium et oxyde d'éthylène). Durant la décennie 1920-1930, le sujet est toujours à l'ordre du jour; également en avril-mai 1935 où l'on mentionne la synthèse par la voie cyanure de benzyle suivant la séquence des réactions:

Cyanure de benzyle → phényléthylamine → acétate de bétaphénylamine → acétate de bétaphénétyle → alcool bétaphényléthylique

Le choix de la voie alcool alpha, pour la fabrication du styrolène, apporte, en sous produit, de petites quantités de chlorure de bétaphénétyle qui n'est pas affecté dans les conditions d'hydrolyse de son isomère. Cette différence permet une bonne séparation entre chlorure de bétaphénétyle et alcool alpha. Mais la transformation ultérieure en alcool bêta exige de travailler sous pression.

*transparence parfaite bien plus beaux que ceux en acétate (Utilisations: verroterie, bimbeloterie et peut-être verre renforcé, en utilisant une qualité spéciale). Outre la limpidité, nous voyons comme avantages sur l'acétate: la parfaite résistance à l'eau, une bonne résistance à l'alcool, aux acides et aux alcalis, enfin un pouvoir isolant très élevé. Comme défauts, la déformation des objets par la chaleur (vers 100°C) et la combustibilité. Bref, pour des utilisations spéciales (bimbeloterie, stylos), le Trolitul doit être supérieur à l'acétate mais, pour le reste, des avantages nets n'apparaissent pas."*

A-t-on les moyens, les capacités, l'expertise pour se lancer dans la fabrication du polystyrène ? Le problème, c'est l'accès au monomère dont la SUCRP n'a pas l'expérience.

*"Pour fabriquer le styrolène, on peut envisager principalement:*

*a)-la déshydratation de l'alcool phényléthylique (Sabetay)*

*b)-l'action de la chaleur sur l'acide cinnamique (Naugatuck B.F. 595.088).*

*Ces procédés ne sont pas économiques.*

*c)-la réaction benzène-acétylène. Malheureusement il ne paraît pas se former beaucoup de styrolène*

*d)-le cracking des hydrocarbures (xylène par exemple) et surtout éthylbenzène. En présence de catalyseurs, le cracking de l'éthylbenzène conduit au styrolène avec des rendements qui sont, paraît-il, de 50 à 90% (B.F. 693.876 Naugatuck, B.F. 702.377 I.G.Farben). C'est ce dernier procédé qui paraît le plus intéressant."*

Et le chef du laboratoire de conclure (juillet 1931): *"Pour nous, qui aurions à fabriquer l'éthylbenzène, la fabrication du styrolène polymérisé, ne paraît pas à envisager. En effet on arriverait à une matière à mouler bien plus chère que celle de l'acétate, ceci sans parler de la question brevets."*

La Direction Technique des Usines (DTU) épouse ce point de vue, avec regrets toutefois: *«Nous étions nous-mêmes arrivés à la conclusion qu'étant donné la difficulté d'approvisionnement en styrolène nous ne pouvions pas songer à la fabrication de résines analogues au Trolitul, ce qui serait cependant bien intéressant étant donné les propriétés remarquables du produit de la R.W.S. Il y a lieu de considérer cette étude comme terminée pour le moment."* Mais la Direction Scientifique ne veut pas conclure si rapidement. Par une note adressée à tous les intervenants, elle demande de reconsidérer la question: *"Ayant eu entre les mains des objets moulés en Trolitul nous avons été frappés par les propriétés remarquables de cette matière. Nous avons ainsi été amenés à examiner de nouveau si sa fabrication devait être définitivement considérée comme impossible pour nous, conclusion à laquelle aboutit votre lettre (.). On arriverait, dites vous, à une matière à mouler bien plus chère que celle de l'acétate; or, il est possible que, même à prix plus élevé, le Trolitul supplante au moins partiellement l'acétate, en raison de ses propriétés spéciales, et, en outre, il n'est pas évident que le prix de revient du styrolène synthétique soit incompatible avec le prix de vente du Trolitul. Si l'on prépare l'éthylbenzène par le procédé classique (brevet Naugatuck, en admettant un rendement de 70%) et si l'on passe au styrolène par cracking (rendement admis : 80%), le prix de revient matières auquel on arrive, ne paraît pas absolument prohibitif, étant donné que le Trolitul se vend environ 30 francs le kilo. D'ailleurs, l'hypothèse que vous faites et selon laquelle l'I.G.Farben préparerait peu de styrolène par cracking de l'éthylbenzène paraît peu compatible avec le fait que l'I.G.Farben continue à prendre des brevets sur la question; nous vous signalons en particulier, la D.P.A. I. 618.30 relative à la séparation du styrolène du produit brut de cracking. Pour ces diverses raisons, nous vous prions de procéder à un chiffrage matières, tout au moins pour l'éthylbenzène, afin que nous puissions le comparer avec celui auquel nous sommes arrivés"*.

Le chef du laboratoire fait ses comptes. En partant des rendements précédents, il arrive à un prix de 7,24 F. *"Evidemment ce prix est très bas, mais il est tout à fait arbitraire et il faut lui ajouter les frais. Cette fabrication ne sera pas extrêmement simple, il y aura des produits accessoires et retour de produits à retraiter. Nous ignorons à combien il faut chiffrer les frais, mais s'ils sont seulement de 5F par kilogramme pour chaque opération, cela mettrait l'éthylbenzène à 10,70 F. et le styrolène à 18,40 F., plus la polymérisation."* Bref, le chef de laboratoire n'est vraiment pas très motivé pour suivre sa direction parisienne. La question semble abandonnée.

Pourtant la Direction Scientifique n'est pas seule à défendre le polystyrène. Les commerçants (i.e. la Société Commerciale du Rhodoïd) voient pointer, avec R.W.S. et son Trolitul particulièrement

adapté à la transformation par injection, un ennemi redoutable susceptible de tailler des croupières à l'acétate de cellulose que l'on essaye justement de promouvoir en injection." *Cette évolution et cette concurrence naissante nous inquiètent. Après nous être créé à grand peine et non sans frais une clientèle qui commence à nous acheter, nous craignons que le seul bénéficiaire soit en fin de compte la R.W.S. avec son Trolitul qui s'injecte dans le même appareillage et dans les mêmes moules sans la moindre modification*". Ceci d'autant plus que la R.W.S., dans ses notices signale tous les avantages du Trolitul comparativement à son Trolit (Acétate de cellulose). Et il ne s'agit pas là de réflexions gratuites, car la menace se précise: *"On a revu Hacquenod, un de nos bons clients d'Oyonnax, qui débute dans le moulage par injection, qui a fait des essais avec le Trolitul et qui nous a dit que ce produit l'intéressait énormément"*

## 2.2-La S.U.C.R.P. s'engage

### La situation en 1935

Le silence des documents après 1932 laisse supposer que cette polémique n'est plus d'actualité. Mise en sommeil ou période de réflexion, quoi qu'il en soit, fin 1934, la question est cependant réactualisée sur le plan documentaire dans un volumineux rapport interne qui permet d'illustrer l'évolution rapide de l'activité mondiale dans le domaine du polystyrène depuis les deux dernières années,

-au niveau des publications scientifiques, des connaissances sur les propriétés d'application du polymère, en particulier toujours comparativement à l'acétate de cellulose.

-au niveau du développement des concurrents. De nouvelles sociétés, à l'étranger, commencent à produire du polystyrène; on cite Nobel Dynamit (R.W.S.Trolitul avec le polymère provenant de I.I.G.Farben), Advances Solvents and Chemical Co (Resoglaz), en Angleterre, Martin Rubber Co (Tepperite, pour application dentiers), Naugatuck (Victron), Watertown Manuf.Co (Waterlite), aux Etats-Unis<sup>ix</sup>.

-au niveau des brevets déposés, On en avait dénombré trente-cinq avant 1930 (dont treize pour la Naugatuck et sept pour I.I.G.Farben) ; depuis, soixante et un brevets supplémentaires ont été publiés dont vingt-six pour I.I.G. Farben.

Il est clair que l'intérêt pour le polystyrène s'amplifie et que I.I.G.Farben, si l'on en juge d'après les brevets nombreux sur la polymérisation (masse, émulsion), la copolymérisation, la transformation y compris la préparation de film et filament pour filature avec étirage, s'implique de plus en plus dans ce domaine.

Pour ce qui concerne la liberté d'exploitation, le documentaliste responsable du rapport conclut: *"Polymérisation du styrol :*

*Parmi les méthodes principales de polymérisation, l'emploi de peroxyde et la polymérisation en émulsion sont couverts par des brevets de Naugatuck, Du Pont et I.G.Farben. La polymérisation par la chaleur, par contre, est libre.*

*Matières plastiques :*

*L'emploi de polystyrène pour matières plastiques et son moulage sont libres. Par contre le moulage par injection est couvert par un brevet de la Legritgesellschaf "(sans valeur selon une note manuscrite portée ultérieurement sur le rapport).La préparation de poudre par émulsion ou évaporation brusque est également couverte par les brevets de Naugatuck et de I.I.G..*

*Parmi les emplois spéciaux, les emplois comme succédanés du verre, verre triplex, disques. etc. sont libres en France. Seul l'emploi pour dentiers et matières isolantes poreuses est couvert en France.*

*Vernis :*

*La préparation et l'emploi de vernis en général sont libres, sauf quelques emplois spéciaux"*

De son côté, le laboratoire d'applications examine ou réexamine le Trolitul comparativement au Rhodoïd O.A (acétate de cellulose de Rhône-Poulenc pour injection) et confirme des différences de propriétés entre les deux produits, mais aussi des similitudes de conditions de mise en œuvre. L'intérêt du polystyrène apparaît donc clairement pour la SUCRP, en complément de gamme pour

disposer d'un produit transparent, insensible à l'eau, possédant de bonnes propriétés électriques, sans compter les développements probables dans les applications peignes pour lesquelles il présente le gros avantage d'avoir "*les dents qui sonnent*"! Pour une société qui entend travailler beaucoup avec Oyonnax, la «cité du peigne», la chose est importante. Les arguments avancés les années précédentes par le service commercial sont confirmés : "*Si nous voulons que le moulage par injection se développe en France, je ne saurais trop redire qu'il est indispensable que nous soyons à même de fabriquer une poudre genre Trolitul*". Et d'ajouter: "*Les nombreux français qui, cette année, ont fait le voyage de Leipzig ont été impressionnés par les progrès de l'injection, mais ils n'osent pas se décider à s'outiller, étant donné, qu'en France, nous ne pouvons leur offrir que l'acétate de cellulose qui est plutôt décrié, en Allemagne, et qui ne convient pas aussi bien aux presses existant sur le marché.*"

Maintenant tout le monde semble d'accord pour que soient engagées des recherches sur la fabrication du polystyrolène.

### Premiers essais de polymérisation

À cette époque (fin 1934), le laboratoire central de la Direction du Service de Recherches de Saint Fons est constitué par quatre services : Laboratoire Cellulosiques (acétate de cellulose, éthers cellulosiques), Laboratoire de Chimie Organique, Laboratoire de Physique, Laboratoire d'électrochimie. L'étude n'est plus confiée au Laboratoire des produits cellulose peut-être à cause des réticences manifestées par son chef, les années précédentes ou bien parce que l'on entrevoit un travail de synthèse relevant davantage de la compétence du laboratoire de chimie organique, toujours est-il que tout en commençant à aborder l'étude compliquée voire incertaine de la synthèse du monomère, qui sera décrite plus loin, on s'engage dans l'étude de la polymérisation. Les premiers essais sont réalisés en solution, à la température d'ébullition de l'éthylbenzène, avec et sans peroxyde de benzoyle. Constatant que le styrolène polymérise très bien quoique lentement simplement par voie thermique, on choisit de travailler dorénavant sans catalyseur, voie libre d'exploitation sur le plan de la propriété industrielle.

Deux séries de préparations sont effectuées:

- en solution dans l'éthylbenzène (le premier essai porte sur 200 grammes de styrolène dans 1800 grammes d'éthylbenzène, à reflux). Après polymérisation, le solvant et le monomère résiduaire sont distillés sous vide. Le taux de conversion atteint 96,3% après 93 heures: le produit est fragile et jaune.

- en masse, en tubes scellés contenant 5 grammes de monomère (ultérieurement 50 grammes pour pouvoir faire des contrôles), entre 80°C et 190°C.

Les caractéristiques du Trolitul (un point de fusion de 147-150°C, viscosité à 15°C de 1,158 (sic) centipoises en solution à 1% dans l'éthylbenzène) sont atteintes en suivant le cycle thermique suivant:

1 heure 20 à 130°C (bain de xylène)

1 heure 30 de 140 à 160°C

21 heures 20 à 160°C (bain de cyclohexanol)

Pour ces premiers essais, le monomère est préparé, par la voie de synthèse la plus immédiatement accessible aux chercheurs c'est à dire en partant de l'alcool betaphényléthylique, comme en 1931.

Dans son rapport mensuel du mois d'octobre le chef de laboratoire fait un bilan très optimiste de ces quelques mois d'essais: «*Les essais préliminaires de polymérisation du styrolène sont terminés puisque nous savons faire au laboratoire un produit identique au Trolitul. Il nous reste à faire le polystyrolène à partir d'un styrolène venant de l'éthylbenzène et non de l'alcool phényléthylique*». "*Le polystyrolène obtenu est pratiquement identique au Trolitul au point de vue de la viscosité des solutions dans l'éthylbenzène, des températures d'injection et de moulage, de la charge de rupture et de l'allongement*".



*riant, qu'il avait employé ce procédé au laboratoire, au début, mais que techniquement il n'entrait pas en ligne de compte. C'est la troisième personne qui confirme mes renseignements à ce sujet."*

Les études de cracking s'appuient sur le brevet BF 702 377 de l'I.G. qui préconise un catalyseur composé d'oxyde de zinc, d'oxyde d'aluminium et d'acide tungstique déposés sur terre d'infusoires, dans un tube en acier V2A, dans lequel on fait passer un mélange d'éthylbenzène et d'eau vers 600-650°C. Au cours de l'étude, de nombreux paramètres sont examinés: nature du four (acier, quartz), pression, température, présence ou non de catalyseur, nature du catalyseur, additifs divers (mercure, iode, quinoléine.). Les meilleurs résultats sont obtenus avec un catalyseur à l'argent déposé sur terre de Floride, mais rendement (81%) et taux de conversion (18,8%) restent médiocres. Par contre, le monomère obtenu se polymérise bien et les propriétés du polymère sont identiques à celles du Trolitul. À partir de la mi-janvier 1937, l'atelier demi-grand est équipé pour étudier le cracking et fabriquer de petites quantités de styrolène.

Malgré les conseils de Staudinger, le laboratoire continue de travailler également sur la voie chloration/ déhydrochloration. La chloration est étudiée sur un nombre limité d'essais, semble-t-il, dans un appareil en plomb, sans agitation, entre 70 à 140°C, puis prise en charge assez vite à une échelle un peu plus élevée. *"On chlore l'éthylbenzène bien sec en présence de 1,5-2 de trichlorure de phosphore à 100-110°C, à 35% de son poids. Tous les métaux sauf le plomb et l'argent sont à prohiber. Ensuite, on ajoute 0,25% d'un mélange pyridine-quinoléine et distille sous pression réduite; l'éthylbenzène non transformé est distillé sous 100-110 mm au moyen d'une pompe à eau et le chlorure de phénéthyle sous 15-20 mm".*

Pour ces premiers essais industriels, on chlore sur des charges de 200 à 300 kg; la distillation est faite dans une chaudière de 1200 l. en plomb dur, munie d'une colonne de 10 plateaux argent. Le rendement par rapport à l'éthylbenzène est de l'ordre de 88%. Dans ces conditions, la chloration se fait presque exclusivement sur la chaîne latérale et principalement en position alpha. La déhydrochloration est réalisée par passage des vapeurs de chloréthylbenzène avec ou sur du chlorhydrate de quinoléine à 180°C. Mais il ne semble pas, selon les rares documents trouvés, que les résultats aient été excellents. Par ailleurs, il faut résoudre des problèmes de corrosion.

Toujours est-il qu'en mai 1937, une note de l'Administration Centrale (Nicolas Grillet), tirant les leçons des difficultés rencontrées, réoriente les études: *«à la suite de nos diverses conversations, il a été décidé d'abandonner le procédé de déshydrogénation catalytique et de nous reporter sur le procédé primitivement étudié, par le chloréthylbenzène. Comme le traitement du chloroéthylbenzène par la quinoléine nous conduit à des appareils devant résister à l'acide chlorhydrique, plus longs à se procurer, je serais d'avis ( ) de marcher par le procédé de l'alcool phényléthylique et à la déshydratation de ce dernier. Le procédé total a déjà été étudié au laboratoire puisqu'on a fait la déshydratation de l'alcool phényléthylique bêta. Comme la question est extrêmement urgente, si nous ne voulons pas nous voir couper l'herbe sous le pied par K. (ndlr il s'agit probablement de la société Kuhlmann suspectée de vouloir se lancer dans la fabrication du polystyrolène), il faudrait monter très rapidement une installation pouvant produire 25 kg par jour. Lorsque cette installation marchera, nous verrons alors à remplacer, si nécessaire, le procédé phényléthylique par le procédé à la quinoléine, mais à ce moment-là seulement. D'autre part, il faudrait, je crois, monter à Roussillon une petite installation pour fabriquer, par exemple, 100 kg d'éthylbenzène par opération, de façon à nous faire la main. »*

En post-scriptum le Directeur des Recherches ajoute: *«Le procédé à l'alcool phényléthylique aurait l'avantage de nous permettre de fabriquer, dans de bonnes conditions, tout l'alcool phényléthylique bêta dont nous pouvons avoir besoin pour la 2ème division.»* (La 2ème division commercialise les bases de parfum).

Cette décision prise, on ne reviendra jamais, en fait, sur ces deux voies abandonnées, scellant ainsi le sort, à terme, du polystyrène à Rhône-Poulenc. Le choix de la voie alcool, pour cette première étape de fabrication ne sera pas remis en cause; mieux, il sera confirmé deux ans plus tard lorsqu'une seconde étape de fabrication sera envisagée. Il est clair que Rhône-Poulenc ne souhaite pas, pour l'heure, s'éloigner trop de son métier actuel qui est celui de la chimie fine.

La saponification du chlorure de bêta-phénylène s'effectue facilement avec le carbonate de soude à 10%. On obtient un mélange d'alcool alpha et de chlorure bêta dont les points d'ébullitions sont voisins, ce qui requiert une rectification soignée. L'étude est assez vite prise en charge par l'atelier demi-grand qui cumule les fonctions de pilote d'étude et d'atelier de petites fabrications. En octobre 1937, la procédure suivante est exploitée pour des essais de production:

- Réacteur acier de 300l avec agitateur, serpentin chauffant, cohobateur dans lequel on charge 200kg d'eau, 20,5 kg de "Solvay"
- chauffage sous agitation à 90°C
- Addition de chlorure de phénylène (54 kg à 89% environ de chlorure alpha) en 3 heures et maintien à l'ébullition (2 heures)
- Après décantation et entraînement à la vapeur, le mélange est rectifié à pression inférieure à 10mm pour éviter la formation d'éther-oxyde de l'alcool alpha.

A partir de l'alcool, le styrène est obtenu par déshydratation catalytique. La déshydratation de l'alcool alpha phényléthylique (ex-acétophénone) est effectuée en phase gazeuse, dans un four constitué par un serpentin préchauffeur et une colonne verticale remplie de catalyseur (alumine utilisée pour la fabrication de l'éthylène.

Les résultats sont assez encourageants, dans l'ensemble, pour que, au demi-grand, on puisse proposer un avant-projet pour 500 kg/jour comportant les quatre étapes de synthèse (PS RP 4) (cf. schéma ci-dessous)

- . Éthylbenzène,
- . Chlorure de phénylène,
- . Alcool alpha phényléthylique
- . Styrène.

Cet avant-projet est accepté. L'atelier entre en production (monomère et polymère) dans le courant de l'année 1938. En 1939, au vu du développement du polystyrène, on pense augmenter la production: Un avant-projet de 2000 kg/jour est rédigé qui reprend la même filière chimique. Ce projet (cf. schéma ci-dessous) ne sera jamais mis à exécution mais son intérêt est de présenter l'état technique de la question, du moins pour la partie du procédé en aval de la chloruration, c'est à dire le procédé tel qu'il était exploité (PS RP5).

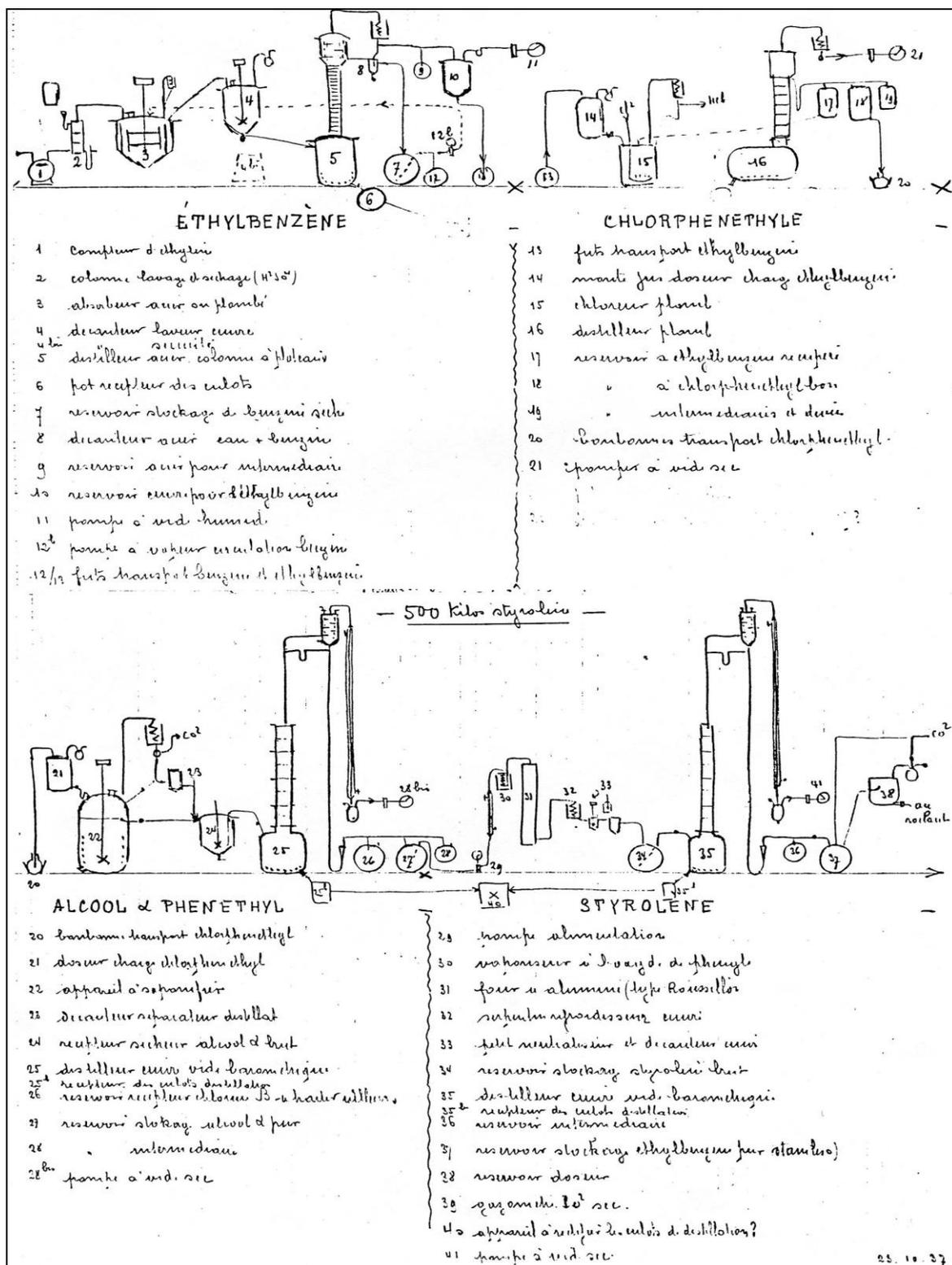
La saponification du chlorure de phénylène (environ 86-87% d'alpha, 10-11% de beta, 3-4% d'impuretés diverses) est effectuée dans les mêmes conditions que précédemment. L'alcool est rectifié en 18 heures, chargement et vidange compris, en 4 fractions:

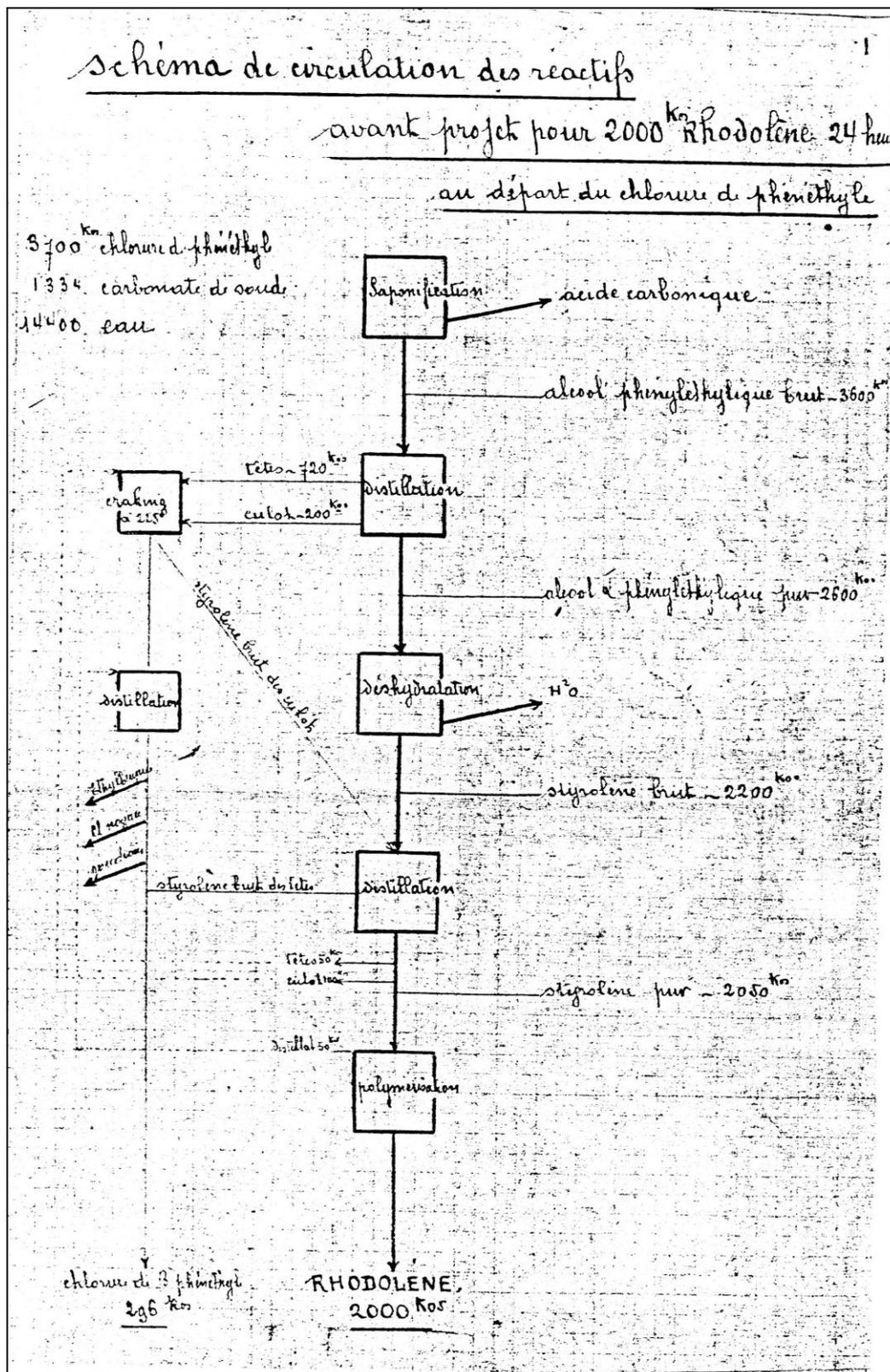
- la fraction 1 qui contient de l'alcool alpha inséparable du chlorure bêta (qui n'est pas saponifié dans ces conditions) est craquée en présence d'acide benzène sulfonique 0,5% à 220°C. On obtient un mélange de styrène et de chlorure bêta,
- la fraction 2 (environ 66%) est l'alcool alpha pur.
- la fraction 3 (éther oxyde de l'alcool alpha) est craqué comme précédemment pour donner du styrène brut.
- le culot de distillation peut encore être traité par cracking pour en retirer du styrène comme le montrent en évidence des études complémentaires.

La déshydratation se fait dans un four à 250-270°C, sur alumine. La transformation est complète.

Ainsi, la S.C.U.R. s'est-elle fixée sur le procédé à l'alcool. Elle y est incitée probablement par le poids de sa culture et de ses connaissances. Pourtant, c'est un procédé bien lourd, multiétapes, au rendement global probablement modeste (il est de l'ordre de 80% entre le chlorure de phénylène et le polymère marchand), qui ne pourra jamais rivaliser avec la voie allemande du cracking de l'éthylbenzène. Certains en sont conscients; en octobre 1937, une autre tentative de synthèse directe par "chauffage au rouge" d'un mélange d'éthylène et de benzène est effectuée. C'est la réaction décrite par Berthelot, en 1867, qui a identifié du styrène à côté de quantités bien plus importantes de nombreux d'hydrocarbures. Depuis cette époque, rien n'a été publié exactement sur cette réaction.

Pense-t-on découvrir une procédure originale et faire mieux que Berthelot? Essais de cracking de la dernière chance, les espoirs sont rapidement déçus: taux de transformation faible (2,26%), rendement de 37% par rapport au benzène disparu. Six mois plus tard l'étude est arrêtée.





### Polymérisation

Les travaux de polymérisation sont conduits parallèlement à ceux de la synthèse du styrolène avec un triple objectif: obtenir un polymère de caractéristiques désirées, disposer d'un moyen de contrôler la qualité des monomères synthétisés, définir un procédé industriel. Concernant les caractéristiques du polymère, on cherche à copier celles du Trolitul qui constitue la référence par

excellence, la seule d'ailleurs. Mais on a tout à apprendre. Alwegg rapporte de ses voyages quelques informations). *"Je trouve sur mon bureau un petit morceau de Trolitul que j'ai rapporté de Fribourg et que je vous envoie. D'après cet échantillon on dirait que le Trolitul est coulé en lingots et coupé en morceaux. Je vous rappelle que l'I.G. vend ses produits sous forme de ces petits morceaux en sacs en papier pour de faibles quantités et en espèces d'étouffoirs en carton pour de plus grandes quantités. Le produit se vend sans difficulté dans plusieurs qualités selon le point de fusion et la viscosité des solutions"*.

Le problème est de se procurer des échantillons en quantités suffisantes. Discrètement, on essaye de passer par le truchement de clients mouleurs: Betts et Blanchard, Compagnie des Compteurs, Thermoplastiques.

Les premiers essais sont effectués en solution dans l'éthylbenzène. Ils sont rapidement abandonnés au profit d'essais en tubes scellés de 5 g et 50 g. On étudie l'influence de la température et confirme que les produits obtenus à 138°C (bain de vaseline chauffé par le xylène à l'ébullition) ont des caractéristiques *"tout à fait semblables au premier Trolitul que nous avons reçu au point de vue viscosité en solution, point d'injection et propriétés mécaniques"*

Fin 1936, les choses s'accélèrent. Dans une note du 9 novembre 1936, Alwegg, faisant état d'une conversation avec le Directeur Général, écrit: *"Monsieur Clouzeau me confirme que la vente de ce produit en France, est pour le moment, d'environ 30 tonnes par mois; la totalité est introduite de l'étranger. Il importerait d'avoir aussitôt que possible une dizaine, ou encore mieux une vingtaine de kilogrammes de produit pour le faire essayer par un spécialiste en comparaison avec le produit de la concurrence"*. On a donc conscience de l'importance commerciale du polystyrène. Alwegg ajoute, illustrant l'attention portée par le Directeur Général à ce nouveau produit: *"Monsieur Clouzeau me rend attentif sur le fait que, outre les propriétés que l'on peut observer immédiatement, comme la clarté, la résistance, le point de fusion etc..., il y a un gros point qui est la conservation. Il paraît que les premiers produits allemands ont donné, lieu à des déboires parce que des bacs d'accumulateurs, parfaits au début, se sont fendillés à la longue."*

Préparer 20 kilogrammes de polystyrène en tubes scellés de 50 grammes, c'est très ouvrageux, mais, surtout c'est incompatible avec un délai court. Aussi, à défaut, Alwegg demande " 2 kg d'un succédané du Trolitul allemand" pour Mr.Clouzeau qui "préférerait obtenir le produit en petits morceaux ".

A partir de cette mi-novembre les faits décisifs vont se succéder rapidement. La chronologie est intéressante, surtout si l'on considère l'état d'avancement de l'étude:

- 15 décembre 1936: La D.S.R.C.I. adresse 2 kg de produit à la Direction Scientifique.
- 16 décembre 1936: Suite à la demande de la Direction Scientifique, le Directeur du Laboratoire Central de Saint Fons propose Rhodolène comme nom commercial pour le polystyrène Rhône-Poulenc.
- 22 décembre 1936 : Le Service Commercial Rhodoïd rend compte des résultats positifs des essais d'injection de tubes Dénicotinéa sur presse Eckert chez le client Thermoplastiques.
- 8 janvier 1937: Note du Secrétariat Technique: *«Le client à qui nous avons fait essayer l'échantillon de 2 kg de styrolène (sic) que vous nous avez adressés manifeste un vif intérêt pour notre produit et voudrait en recevoir rapidement 5 à 10 kg pour l'essayer à nouveau. Nous en avons parlé à Mr Alwegg parce nous craignons qu'avec votre procédé de polymérisation en petits tubes, la fabrication d'une quantité aussi importante soit difficile. Mr Alwegg nous dit que vous devez pouvoir fournir un échantillon aussi copieux. »*.
- 13 janvier 1937: Note du Secrétariat technique: Vu les résultats chez Thermoplastiques, *"nous vous confirmons ce que vous à dit Mr.Grillet (le Directeur Général): qu'il serait nécessaire de faire passer cette fabrication au demi-grand "*. Alwegg insiste auprès des chercheurs: *"Le Secrétariat Technique réclame du produit. Je ne vois qu'un seul moyen de satisfaire à cette demande c'est de pousser l'installation en donnant (au responsable) du demi-grand tous les moyens aussi bien en appareils que main d'œuvre dont il a besoin"*.
- 1-15 janvier 1937. On entreprend le montage, au laboratoire, d'un petit réacteur en acier inoxydable pour polymériser en continu.

Le projet polystyrène est sur les rails: il faut, maintenant, passer au niveau industriel.

En ces jours, Altwegg fait encore un tour en Allemagne; il en rapporte des renseignements intéressants sur le procédé exploité par I.I.G.Farben: "*Il est absolument certain que l'I.G. polymérise en continu, qu'elle travaille dans un appareil de faible section (...), le produit s'écoule par une fente sur un ruban sans fin où il refroidit*". En conséquence, on oriente les essais en vue de mettre au point un procédé continu inspiré des réalisations allemandes. Les premières expériences sont effectuées dans un petit appareil de faible section, en acier inoxydable: "*C'est un tube vertical de 200 cm<sup>3</sup> de capacité, terminé en bas par un petit orifice fermé par un pointeau, et en haut par un réservoir de 1 litre contenant le styrolène à traiter. La partie du tube où doit s'effectuer la majeure partie de la polymérisation est chauffée à 160°C. La partie inférieure est chauffée à 190°C pour fluidifier le polystyrol final et lui permettre de passer dans la filière sous une pression de 2 à 3 kg. Cet appareil a fonctionné 60 heures sans incidents. Le meilleur polystyrol obtenu titre encore 2,2% (de styrolène) et se trouve un peu plus fragile que le produit commercial, mais l'essai montre qu'on peut polymériser en continu. Nous déterminons ainsi la vitesse de polymérisation du styrolène à diverses températures: 140, 160, 190°C, etc..., ainsi que la chaleur dégagée*". Il est remplacé par un second appareil, plus important (700 cm<sup>3</sup>) constitué par un tube en acier inoxydable ICN de 13/16mm de diamètre, 6 mètres de long, plongé dans un bain fonction de la température désirée (cyclohexanol ou guéthol à l'ébullition), puis, dans une autre version, par un tube plus fin de 4/6 mm de diamètre et 54 m de longueur, afin d'accroître la vitesse de passage et réduire l'encroûtement aux parois.

L'idée était de prépolymériser dans un tube, puis, après, d'y associer, en aval, un finisseur. Mais les difficultés rencontrées (bouchages, mauvaise maîtrise de la conversion) étant importantes, aussi délaisse-t-on cette polymérisation en tube pour reprendre des essais discontinus, mais dans un réacteur "raclant". En août 1937, on procède aux premiers essais en réacteur agité "raclant" de 3 litres (1,2 à 2kg de monomère) en acier inoxydable, en batch, puis avec introduction séquentielle de monomère pour éviter les emballements thermiques, suivi d'un cycle thermique par chauffages successifs dans des bains de solvants bouillants du type xylène (138°C), cyclohexanol (160°C), guéthol (215°C). Pour pouvoir extraire le polymère, le réacteur est muni d'un orifice inférieur de vidange, cette dernière étant effectuée sous pression d'azote.

En adaptant les conditions opératoires: cycle de température, durée des étapes et en travaillant sous gaz inerte, le polystyrolène obtenu est clair, transparent, de propriétés équivalentes (juge-t-on) à celles du Trolitul. Et, en septembre 1937, on procède aux premiers essais dans un réacteur de 50 litres, à l'atelier demi-grand, avec succès quant aux caractéristiques recherchées.

Après septembre 1937, l'étude de la polymérisation est prise en main complètement par l'atelier Demi-grand dans le cadre de sa fabrication.

Fin octobre 1937, la Direction accepte le devis pour une installation d'une production de 500kg/jour, soit celle de deux polymériseurs "raclants" de 500 litres. Le 1er décembre, la marque Rhodolène est déposée. Quatre mois plus tard, une note de l'Administration Centrale à la Direction Commerciale et à la Société Commerciale Rhodoïd informe que l'on met à la disposition des services commerciaux les 3 qualités suivantes:

- Polystyrol F, destiné à l'industrie des vernis,
- Rhodolène M, pour "*les mêmes usages que la poudre à mouler Rhodialite*" (sic),
- Rhodolène E, polystyrolène chargé, destiné à l'industrie électrique,

C'est en avril 1938 que l'Atelier Rhodolène entre en fonctionnement avec une production certes modeste (2700 kg), mais, quand même, très significativement plus élevée qu'auparavant. Elle était alors de l'ordre de 400 kg.

Dans ce procédé, le styrolène est polymérisé dans un réacteur de 500 litres équipé d'une double enveloppe et chauffé par un liquide caloporteur. La polymérisation est réalisée "en masse", selon un programme thermique défini de façon à obtenir la viscosité en solution voulue et à minimiser le taux de monomère résiduaire (Le dispositif ne comporte pas de dévolatiliseur). En fin de polymérisation le polymère est vidangé par la base du réacteur en étirant la masse pâteuse sous eau froide, sous forme de jonc de quelques millimètres de diamètre que l'on brise puis broie. La durée d'une opération varie de 24 à 48 heures selon les caractéristiques moléculaires souhaitées. C'est ce procédé très rustique,

exploité au coup par coup, qui assurera jusqu'en 1947 la totalité du polystyrolène fabriqué par la S.U.C.R.P. Comme on l'a vu précédemment, dès la mi-année 1937, l'activité de développement est centrée maintenant sur l'atelier Demi-grand à côté de la fabrication.

Pendant plusieurs mois encore cette unité va assurer une certaine activité de recherche. En particulier on propose un schéma de fabrication beaucoup plus souple et vraiment industriel, dans le cadre d'un avant projet de deux tonnes/jour. C'est un procédé semi-continu comportant les deux étapes suivantes:

- étape de prépolymérisation en continu dans un appareil en acier inoxydable (2500 l), durant 24 heures à 100/105°C.

- étape de polymérisation: toutes les 4 heures une charge de collodion (50% styrolène, 50% polymère) est soutirée et coulée dans un des polymériseurs agités (Le projet en comporte 6 de 750 litres). Elle y subit un cycle thermique, par exemple :

- . 10 heures de montée 105/115°C
- . 6 heures de montée de 115 à 200°C
- . 4 heures de montée de 200 à 235°C

pour obtenir un polymère de viscosité 1,75 (en solution à 1% dans l'éthylbenzène à 15°C).

Pour obtenir des viscosités plus basses (1,3 pour la qualité ordinaire), on joue sur la charge du prépolymériseur et le programme thermique.

Ce projet ne sera jamais mis à exécution. Mais il reste le témoin de la volonté, à cette époque (1939), de monter une installation capable d'assurer une production industrielle. Le choix de ce procédé en deux étapes a certainement été influencé par le souci de ne pas tomber sous le coup du brevet de l'I.G. BF 723.440 (polymérisation dans un seul réacteur), supposé décrire le procédé exploité par l'I.G. Pour s'en affranchir, il avait été donc suggéré de procéder en deux étapes, dans deux réacteurs différents.

### 2.3 Les nouvelles recherches

A partir de 1938, la S.U.C.R.P. commercialise du polystyrolène fabriqué selon son propre procédé. C'est la première et la seule société de production française, une des rares au monde. Cependant, depuis que l'étude a été engagée, sa concurrente de référence, l'I.G.Farben a élargi sa carte commerciale et mis à la disposition de ses clients des qualités nouvelles, et, prétend-elle, améliorées. Les Rhodolènes avaient été mis au point en référence aux produits de la concurrence (viscosité de 1.3 cPs). Mais cette concurrence évoluant, la Dynamit A.G. (donc l'I.G.) propose des polystyrolènes présentant de meilleures propriétés mécaniques et thermiques, en particulier le Trolitul EF (température de déformation de 12°C) (avril 1938), Trolitul III (température de déformation de 100°C) (fin 1937), dont la caractéristique la plus apparente est une viscosité en solution élevée. On a également connaissance d'un polystyrol EH à tenue thermique très élevée (1940). L'I.G.Farben commercialise directement des résines pour vernis sous le nom de Ronilla (L et B) (Le Ronilla L est un polystyrolène classique et le Ronilla B probablement un copolymère car, par analyse, on décèle 6% d'oxygène). Le Trolitul EF est signalé en mai 1938 et analysé. C'est un homopolymère de très haute viscosité : de 2,5 à 4,8 selon l'origine des échantillons. Le Polystyrol EH, lui, est un copolymère: il contient de l'azote (8,2%), mais sa composition n'est pas élucidée (On suppose qu'il s'agit de copolymère d'acrylonitrile). Face à ces nouveaux produits, la SUCRP va nécessairement devoir tenter d'apporter une réponse personnelle d'autant plus que des défauts préjudiciables au développement commercial du Rhodolène apparaissent en clientèle.

Mais comment aborder le problème ? Où se situe l'originalité de ces nouveaux-venus ? Une certaine perplexité est manifeste chez les chercheurs. Car les contrôles et mesures faits à Lyon ne permettent pas d'assigner à ces Trolituls des propriétés nouvelles et intéressantes comparativement aux échantillons anciens. Ainsi "*pour le Trolitul III, l'I.G., le présente comme un produit plus moderne (que le Trolitul standard) qui présente les avantages suivants: résistance mécanique plus élevée, température de déformation plus élevée, suppression de la tendance au vieillissement*". Or, ces avantages, comme ceux du Trolitul EF, les laboratoires de Saint-Fons ne les voient pas; on trouve même que le Trolitul III est inférieur au Rhodolène! Pourtant on applique les normes allemandes, ou presque, pour ces contrôles. Le seul critère de distinction objectif est l'indice de viscosité. Constatant,

sans en bien comprendre l'intérêt, que l'I.G. fait évoluer sa carte vers les viscosités élevées, les chercheurs s'orientent vers la synthèse de produits plus visqueux tout en recherchant d'autres voies pour résoudre les problèmes que leur pose la clientèle. Pour des raisons que nous ignorons mais qui proviennent peut-être de la mobilisation et du manque de techniciens, l'organisation de la recherche à Saint Fons est significativement modifiée et la conduite de cette recherche n'apparaît pas limpide. En simplifiant on peut considérer que l'idée centrale est de préparer des produits de haute viscosité.

Deux voies sont empruntées: 1) la polymérisation en suspension 2) l'introduction d'additifs.

#### 1- Polymérisation en suspension.

L'étude du polystyrène de haute viscosité est prise en charge par l'atelier Demi-grand, directement. Avec le procédé masse, il faut 24 heures pour obtenir du polystyrène de viscosité 1,3cPs, 48 heures pour une viscosité de 1,75, et 72 heures pour une viscosité de 2cPs. Mais, en raison du *"calage de l'appareil et des difficultés de vidange ( ), dans l'état actuel de nos connaissances, on ne peut songer à obtenir avec le polymérisateur atelier, des viscosités supérieures à 2 cPs"*. Or, certains Trolitul visqueux ont des viscosités de l'ordre de 4 à 5, ce qui impose de polymériser à basse température. Aux problèmes de viscosité, de durée de polymérisation, s'ajoute celui de l'évacuation correcte des calories. Après avoir étudié la polymérisation en réacteur non agité, en tubes cylindriques, selon des programmes thermiques plus ou moins compliqués, et après avoir buté sur les problèmes de vidange, on conclut *"qu'il n'y a qu'un seul moyen qui permette l'obtention de polystyrènes de viscosité supérieure à 2 cPs: il faut diviser la masse en petites fractions de faible épaisseur." ( )* *"On devra travailler en masse d'autant plus mince que l'on voudra obtenir un polystyrène plus visqueux dans un temps plus court. On tend donc à la polymérisation en couche mince ou à la polymérisation de petits morceaux (ou granules) dans un liquide tel que l'eau."*

Avec l'idée d'une polymérisation en présence d'eau, on imagine différentes techniques: tubes coniques, "plateau inversé"(?), polymérisation en deux étapes (Préparation préliminaire d'un collodion à 55% de polymère que l'on étire sous forme de *"fils suffisamment solides pour être découpés au ciseau en petits bâtonnets de 4 à 6 mm de diamètre et de 10 mm de longueur. On jette les bâtonnets dans un ballon avec un agitateur dans de l'eau, avec 0,8% d'alcool polyvinylique, à 85°C. Ils gardent leur forme, ne se recollent pas. Après 18 heures, on peut supprimer l'agitation sans que les bâtonnets se recollent."*). En définitive on s'arrête au protocole suivant:

- Dispersion dans l'eau (appelée "granulation") du styrolène ou d'un collodion de styrolène en présence d'alcool polyvinylique "en se calquant sur le procédé de l'acétate de vinyle"

- Polymérisation,

- Séchage sous vide (5mm), 90°C, 20 à 30 heures (pour réduire le taux de monomère qui, en fin de polymérisation peut atteindre des valeurs élevées, parfois 10%)

Pour obtenir une cinétique correcte il faut des "catalyseurs": on essaye l'anhydride sulfureux, les peroxydes de benzoyl et de tétraline, l'anhydride acétique (?) et surtout l'air et l'oxygène qui réagissent avec le styrolène, mieux encore en présence de lumière, pour donner un styrolène qualifié d' "activé" qui n'abaisse pas la viscosité comme les peroxydes. Cette formule de styrolène "activé" va retenir l'attention exclusive des chercheurs. Pourtant la complexité de sa préparation est peu séduisante; elle comporte, en effet, plusieurs étapes que les chercheurs jugent utile de définir par souci de clarté:

*" Aération: barbotage d'air filtré*

*Attente: conservation du styrolène aéré, dans des flacons de verre blanc fermés au moyen de bouchons de liège.*

*Chauffage: chauffage à 60°C nécessaire à l'obtention de produits visqueux. Cette opération doit être considérée comme un amorçage et non comme une polymérisation: elle est effectuée sous agitation.*

*Mûrissement: repos du styrolène préparé en contact de l'air.*

*Réactivation : agitation du styrolène froid avec accès d'air. "*

Egalement le rôle de la lumière et l'activation par des lampes UV Solara, qui permet de réduire considérablement la durée de préparation, sont confirmés.

En définitive, le procédé auquel on aboutit comprend 3 phases :

a - Activation du styrolène : bac de 30 litres agité, éclairé par une lampe à vapeur de mercure, chargé de 15 litres de monomère. Durée 10 heures à 30°C.

b - "Epaississement" en ballon de 10 litres en verre: *"on charge 8 kg de styrolène activé, purge à l'azote et chauffe à 80-85°C jusqu'à ce que le produit ait la viscosité du miel, soit 4 à 6 heures. On chauffe au préalable 40 heures à 60°C, quand on veut obtenir une forte viscosité".*

c - "Granulation" dans un "granuleur" de 50 litres en acier inoxydable, avec agitateur tournant à 300 t/m, chargé avec 20 litres d'eau et 5 grammes de Rhodoviol dans lesquels est coulé le styrolène « épaissi », en 15 minutes, maintenu ensuite à une température fonction de la viscosité recherchée.

*"La fin de la polymérisation est terminée quand:*

*- les granules sont durs et, sur la langue, ne provoquent plus la piquûre des produits organiques sur les muqueuses.*

*- l'intérieur de l'appareil ne sent plus le styrolène, mais sent les dérivés benzoïques."*

La durée de polymérisation proprement dite est de 24 heures pour obtenir une viscosité de 2,5cPs, 40 heures pour 4,5cPs. La qualité des produits, selon l'avis du Laboratoire de Physique, est satisfaisante, voire *"supérieure au Trolitul de viscosité 4,8 quant aux flexibilités"*.

Si le procédé permet de fabriquer du polystyrolène de viscosité élevée dans des délais raisonnables, il est *"encore imparfait: l'irradiation n'est pas extrapolable, on perd du produit sous forme de croûtes (de l'ordre de 10%)"*. On en reste là. Après juillet 1939, on ne trouve plus aucune trace d'activité de recherches sur le polystyrolène à l'atelier Demi-grand. L'idée de polymériser en suspension sera reprise, probablement indépendamment, par le laboratoire de Physique.

## 2 - Introduction d'additifs; copolymérisation

Quels sont les problèmes à résoudre maintenant ?

Le Laboratoire de Physique qui assure normalement le contrôle des propriétés mécaniques fait la découverte que les éprouvettes injectées sont anisotropes, en particulier qu'elles sont plus fragiles dans la direction perpendiculaire à l'axe d'écoulement:

*"Le Rhodolène (de viscosité 1,3) acquiert au cours du moulage et du fait de l'orientation moléculaire résultant de l'écoulement de la matière, une anisotropie très nette. Il ne possède une élasticité suffisante pour permettre l'emploi pratique que dans la direction même de l'écoulement de la matière. Perpendiculairement à cette direction, il est extrêmement cassant et il ne paraît pas possible d'obtenir une amélioration par recuit, au contraire semble t-il, car ce traitement, même prolongé jusqu'à ce qu'il se produise des déformations permanentes, laisse la matière cassante dans toutes les directions." Le problème est particulièrement aigu dans le cas des verres de montres injectés qui ne résistent pas à l'effort de contrainte nécessaire pour les mettre en place". (Pour mieux comprendre le phénomène on n'hésite pas à recourir aux compétences du frère du chef de service, horloger de son métier et monteur de verres, 27 rue Centrale à Lyon....)*

Il faut tenter d'expliquer le comportement mécanique des éprouvettes de polystyrolène mais également le givrage. On met en évidence des effets de peau ou plus exactement de couches successives type oignon; on évoque des microstructures gélifiées, *"d'autant plus petites que la viscosité est plus grande puisque les forces tendant à les détacher des parois sont plus intenses et leur laissent moins de temps de grossir sur place(...)* La teneur des couches superficielles en éléments gélifiés est évidemment d'autant plus forte que ces éléments sont moins mélangés au reste du flux, donc que la viscosité est la plus élevée. Elle paraît très faible pour les polystyrols de viscosité 1,3. Si la viscosité est assez grande, les couches superficielles sont des feuilletts quasi indépendants, ce qui est visible à la cassure. L'existence de ces feuilletts est toujours corrélative à une forte amélioration des propriétés mécaniques"

Bref, sur la base d'une représentation un peu personnelle de la matière macromoléculaire en situation de transformation, on préconise pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques isotropes:

1°) une meilleure maîtrise de l'injection. *"Dans une injection:*

*a) on doit autant que possible éviter l'écoulement en filets parallèles,*

*b) la matière doit être injectée assez lentement pour que puisse se former une gélification suffisante au contact des parois froides, et dès le début de l'entrée dans le moule. Ces éléments gélifiés rompus au cours de la propagation du flux, constituent les couches superficielles et créent un désordre favorable à l'action suivante".*

Au-delà de ces considérations, la constatation la plus intéressante est que les conditions d'injection doivent être adaptées aux caractéristiques du polymère.

2°) la plastification du polymère. A l'usage, certaines propriétés du polystyrolène que l'on avait trouvées bonnes, à l'origine, se révélaient moins satisfaisantes à l'expérience. Ainsi de la résistance au choc à laquelle on essaye de remédier par la plastification: *"Nous sommes d'avis, nous aussi, qu'il y aurait intérêt à trouver des plastifiants du Rhodolène, permettant d'obtenir des objets moins cassants".* On pense aussi que l'on pourrait, en même temps résoudre le problème du givrage *"qui se traduit par l'apparition de nombreuses et fines fentes lorsqu'on soumet (les feuilles) à un allongement même très faible, soit par flexion, soit par traction(...). Il s'agit d'éviter cet inconvénient, par plastification, de façon à pouvoir utiliser le Rhodolène dans les vernis".*

Des essais de plastification sont effectués en utilisant diverses techniques : immersion dans un bain de solvant, dans du styrolène ou dans un bain contenant un mélange plastifiant- non-solvant, par étalement superficiel, mais sans succès. Puis on s'engage sur une autre voie, celle de l'addition à la polymérisation, de substances plastifiantes contenant une ou deux doubles liaisons dont on fait l'hypothèse qu'elles vont participer à la polymérisation. Les essais sont effectués en ampoules de verre scellées de 20 grammes à la température d'ébullition du styrolène. Le bloc obtenu est scié en 2 parties dont chacune donne une plaquette moulée pour examen. Au styrolène sont associées des substances organiques dont les critères de choix n'apparaissent pas évident mais aussi variées que le stilbène, l'o-méthoxycoumarine, le diphénylméthane, le benzylnaphtalène, le cinnamaldéhyde, les esters saturés de l'alcool cinnamique. Malheureusement, *"elles ne conduisent pas à des résines de propriétés supérieures à celles du Rhodolène (.). Dans ces conditions, il était donc intéressant de faire les essais avec un corps présentant deux doubles liaisons qui se polymérisent sous l'action de la chaleur comme le cinnamate de cinnamyle".* (A noter que la plupart de ces produits étaient synthétisés au Laboratoire Central, à la demande, en particulier le cinnamate de cinnamyle).

*"Nous avons essayé alors la polymérisation avec l'addition d'un corps à doubles liaisons capable de souder, de ce fait, les lignes de molécules". "A condition de ne pas dépasser une température de 125°C, tant que le taux de copolymérisation n'atteint pas 80%, l'addition au styrolène et à faible teneur, de cinnamates de cinnamyle ou d'allyle, ou encore de divinylbenzène, conduit à des résines qui peuvent se mouler à 185°C-190°C, en donnant des objets dans lesquels la direction de fragilité est sensiblement supprimée. Contrairement aux polystyrols simples, ces produits ne sont pas adhésifs sur verre ou métaux chauds. Aux températures supérieures à la température de rackage (lire la température de transition vitreuse), ils constituent des masses d'allure se rapprochant plus du caoutchouc que les polystyrols. Ces Rhodolènes désignés par CA (cinnamate d'allyle) ou CC (cinnamate de cinnamyle), peuvent être plastifiés en ajoutant le plastifiant avant polymérisation. La résistance mécanique n'est diminuée que dans le sens perpendiculaire".*

Ainsi l'incorporation de cinnamate d'allyle ou de cinnamyle améliore le problème de l'anisotropie sans pour autant apporter les propriétés plastifiantes attendues et jugées indispensables (On constatera d'ailleurs, plus tard, que la plastification proprement dite exerce bien un rôle sur les propriétés *"mais l'effet porte malheureusement dans le sens où il est inutile".* Ces résultats sont considérés comme très positifs. Un plan d'étude est établi et diffusé. Il porte sur:

- les voies de synthèse qui ont été décrites plus haut,
- la recherche de corps autres que les cinnamates,
- l'approfondissement de la connaissance des caractéristiques de ce type de copolymères (propriétés mécaniques, propriétés optiques, propriétés spécifiques de la zone caoutchouteuse. Il faut

souligner que le chef du laboratoire n'ignorait pas les travaux de Staudinger sur la copolymérisation entre le styrolène et le divinylbenzène. La connaissance de ces travaux (qui ont donné lieu à un dépôt de brevet), les relations entre Staudinger et I.G.Farben (qui, elle aussi avait déposé des brevets sur le divinylbenzène), la constatation que l'addition de monomère possédant deux doubles liaisons améliore certaines propriétés comparativement à celles du polystyrolène de basse viscosité et que ces améliorations se retrouvent justement dans le Trolitul EF, l'autorise à penser que ce dernier est un copolymère contenant du divinylbenzène:

*"Enfin nous considérons que trois indices nous incitent à penser que le Trolitul EF de viscosité 4.8 pourrait bien être obtenu par présence d'une petite quantité d'un composé à deux doubles liaisons, le divinylbenzène probablement. Les voici:*

*a)- la température d'injection agit beaucoup moins que dans le cas des Rhodolènes sur la texture visible en lumière polarisée*

*b)- la surface des objets moulés présente la même apparence un peu terne que dans le cas de nos Rhodolènes au cinnamate.*

*c)- la polymérisation pour obtenir une viscosité voisine de 5 devrait être faite à une température voisine de 50°C seulement et nécessiterait un temps prohibitif, correspondant à une polymérisation de 50% en 900 heures.*

*Il ne s'agirait donc dans le cas du Trolitul EF que d'une fausse viscosité obtenue par présence d'éléments mal solubilisés".*

En février 1940, on peut écrire: *"Nous arrivons au terme de l'étude de notre Rhodolène modifié, en tant que matière, et nous allons passer à l'étude d'un procédé de fabrication sur lequel nous avons déjà des idées assez nettes".*

Mais en fait, c'est encore pendant près de deux années que le Laboratoire de Physique travaille sur ce programme. On cherche à associer au styrolène d'autres corps *"susceptibles de se polymériser eux-mêmes. Divers aldéhydes sont essayés à la dose de 0,5 à 4%, soit des aldéhydes de faible poids moléculaire comme l'acétaldéhyde soit des aldéhydes à chaîne longue comportant des doubles liaisons comme le citral ou le citronellol. Les premiers gênent la polymérisation, les seconds donnent de bons Rhodolènes aux propriétés mécaniques normales mais non améliorées."* Après les aldéhydes, on essaye les cétones éthyléniques: benzalacténone, dibenzalacténone, anisalacténone, dianisalacténone, crotonalacténone, benzaléthylmethylactone, difurfurilidéneacénone, furfurylacénone. La lecture d'une telle liste, rapportée ici intentionnellement, n'étonnerait pas trop si tous ces produits étaient des corps chimiques courants. Mais ce n'était pas le cas et la plupart, sinon la totalité, semble avoir été synthétisée à façon, au laboratoire, tous ces produits ayant en commun des systèmes à doubles liaisons conjuguées ou non, éthyléniques ou carboxyliques. On peut évidemment s'interroger sur les raisonnements qui ont conduit les gens du laboratoire à privilégier des groupements carbonyles qui ne se polymérisent pas par voie radicalaire et à persévérer avec obstination, dans cette voie coûteuse ? Les documents dont on dispose témoignent d'une pensée assez confuse, normale peut-être compte tenu du niveau de connaissances de l'époque, aggravé par l'isolement scientifique de cette période de la guerre. En définitive, les cinnamate d'allyle et de cinnamyle restent les plus intéressants. Et on envisage de produire plusieurs types de copolymères:

*" - un type dit CP ", contretyrant au mieux, nous avons lieu de l'espérer, le Trolitul EF (de viscosité 4.8), plastifié à l'Elastosane MM, transparent et à surface polie, à direction de fragilité peu appréciable, mais température de rackage inférieure à 100°C", destiné comme applications aux objets transparents et verre de montre" (Taux de cinnamate d'allyle compris entre 0,3 et 0,33%).*

*" - un type CX dans lequel on sacrifie l'apparence optique au profit de la non- déformation dans l'eau bouillante et de la suppression de la direction de fragilité. Applications: objets d'emploi industriel, joints résistants à l'eau bouillante".* Ce serait le contretype du Trolitul EH. Le taux de comonomères serait de l'ordre de 13%.

*"- un type E, destiné aux emplois électriques en haute fréquence"*

Les études vont effectivement tourner autour de 3 compositions : 1, 3, 13%, avec et sans plastifiant. Au fil des mois, ce nombre va baisser. Le moulage de la résine X (à 13%) apparaît trop compliqué pour une utilisation pratique. Le produit avec plastifiant, pour abaisser le point de fusion, ne conduit pas des résultats avantageux. Fin 1941, on ne préconise plus que les taux très faibles.

*Novembre 1941*: toutes les études cessent brutalement à la suite du départ du "chimiste" en charge de la question.

### Copolymérisation avec des cinnamates

La copolymérisation du styrène avec des monomères diéthyléniques réticulants : cinnamate de cinnamyle, cinnamate d'allyle nécessite la mise au point d'un procédé spécifique. Une adaptation du procédé de polymérisation est nécessaire car *"la possibilité d'une vidange par coulée est inadmissible. Il reste donc l'application de l'un des 3 principes suivants: 1) polymérisation en milieu non solvant, solution saline par exemple. Pour maintenir la division du produit, on pourrait recourir à l'addition de polyviol, (...) 2) polymérisation en milieu initialement homogène par l'emploi d'un solvant du polystyrène ne gonflant que peu ou pas le polymère, qui se séparerait donc automatiquement. (...). 3) polymérisation dans les moules mêmes, mais ceci ne serait admissible que pour de grosses pièces optiques (hublots) à cause du prix."*

Sans hésiter longtemps, c'est la première voie qui est retenue. Les premiers essais sont effectués en dispersion aqueuse (mélange eau-styrène émulsionné par le styracène ou par le cinnamate d'allyle, en présence ou non de gomme adragante). La stabilité de la suspension n'est pas très satisfaisante. Mais après quelques mois d'essais de divers stabilisants, l'alcool polyvinylique est reconnu comme le meilleur agent. En août 1940, le mode opératoire est décrit pour des essais en Keller de 1500 cm<sup>3</sup>:

- l'initiation est assurée par du styrène ozonisé obtenu par barbotage d'ozone dans du styrène (A titre d'exemple on absorbe 475 mg d'ozone pour 550 cm<sup>3</sup> de monomère).

- la suspension est obtenue spontanément, au départ, par la présence de cinnamate (qui fait partie des monomères mis en œuvre). Mais après 8 heures de marche l'addition de Rhodoviol (indice de saponification 120) est nécessaire pour éviter la prise en masse (1 à 2‰).

- la polymérisation a lieu à 90°C.

Après contrôle (prélèvement pour vérifier que les perles ne collent plus), le styrène résiduaire est éliminé par entraînement à la vapeur d'eau. Le produit se présente sous forme de grains (diamètre de 2 à 3 mm) qui sont lavés, filtrés et essorés. Un produit plastifiant peut être introduit avec le ou les monomères.

Des tentatives sont effectuées pour s'affranchir du Rhodoviol (qui affecte la transparence du polymère). Sans succès, on essaye le styrène sulfonate d'ammonium, l'ortho-phénylphénolxyéthylène, le lauramide N-paratoluolsulfoneoxyéthyléné, le polyéthylolcelludol, l'éthylolcelludolsulfonate de soude, le clarsol. Des résultats intéressants sont obtenus avec le couple alcool polyvinylique - peroxyde de benzoyle, à 90°C L'étude systématique permet de proposer un protocole expérimental conduisant à un polymère de viscosité 1.9 cPs, en 24 heures, avec 0,2% de peroxyde. La résine obtenue est toutefois jaune et un peu trouble. Durant l'année 1941, le laboratoire continuera à travailler sur cette formule pour étendre son champ d'application à des produits plus visqueux et résoudre les problèmes posés par l'alcool polyvinylique. On revient au traitement du monomère à l'air, condition trouvée nécessaire pour accéder à de fortes viscosités, associé au peroxyde de benzoyle, sous forme d'un mûrissage.

Là aussi, à partir de fin novembre 1941, les documents sont muets.

À cette époque, la situation est donc la suivante :

La S.U.C.R.P. dispose de deux techniques de polymérisation du styrène:

- un procédé en masse, en une étape, fournissant un polystyrène de viscosité 1,5-1,6 cPs (maximum). C'est le procédé exploité régulièrement, à l'atelier demi-grand, sur une base semi-industrielle, avec une capacité de l'ordre de 120 tonnes/an.

- un procédé de polymérisation en suspension utilisant comme agent dispersant-protecteur l'alcool polyvinylique et, comme système initiateur, le peroxyde de benzoyle pour les basses viscosités, le styrène "activé" à l'air, avec ou sans irradiation, pour les viscosités élevées. Dans ce dernier cas, les résultats obtenus, s'ils sont satisfaisants au regard des viscosités ne suffisent pas pour rendre crédible un procédé dans lequel les facteurs aléatoires restent nombreux. Moins qu'un procédé,

il vaut mieux parler d'essais réussis, à petite échelle, cantonnés au niveau laboratoire ou atelier pilote. Pourquoi la mise au point n'a-t-elle pas été poursuivie et le développement poussé au stade fabrication? Manque d'effectif lié à la mobilisation générale? Conjoncture politique et économique? Manque de fiabilité du procédé ou, plus simplement qualité du produit, car "*ce procédé serait très intéressant s'il donnait des produits clairs, mais ce n'est malheureusement pas le cas (...) La presque totalité de notre production de polystyrolène doit être du transparent impeccable. Les clients demandent en effet, avant tout, du transparent incolore ou des teintes de nuances claires qu'il ne nous est pas possible de garantir si l'on dispose d'un polystyrol teint, de jaune*". (1941)

#### 2.4 Les Produits

L'objectif initial était de fabriquer un produit identique au Trolitul dont on avait pu disposer de quelques échantillons, c'est à dire un polymère de viscosité en solution de l'ordre de 1,3 cPs, les produits préparés étant contrôlés au niveau des caractéristiques d'injection (point d'injection sur presse Darragon) et des propriétés mécaniques (résistance en traction, résistance en flexion, allongement, résistance au choc à l'aide d'un pendule de Trayvou). Par ailleurs certains transformateurs sont échantillonnés, notamment la Compagnie des Compteurs, client de la Rhodialite, qui portent une appréciation sur la valeur des échantillons fabriqués au laboratoire.

Tous ces travaux étaient réalisés, au début, avec du polymère cristal, vierge, obtenu à très petite échelle au laboratoire. Une fois prise la décision, en 1937, de se lancer dans la fabrication et la commercialisation des 3 qualités F, M, E, il fallait, pour élargir les débouchés, pouvoir proposer à la clientèle une gamme de coloris et savoir faire des teintes à la demande. On a déjà l'expérience de cette question avec la Rhodialite, poudre à mouler d'acétate de cellulose. Pourtant, d'une façon étonnante, ce ne sont pas les gens du Rhodoïd qui vont s'occuper de la question de la coloration; ce sont ceux de la polymérisation, dès octobre 1937, et non sans quelques tâtonnements:

*"On peut envisager plusieurs procédés pour disperser dans le polystyrol des colorants et des opacifiants.*

*1-On peut ajouter ces derniers au styrolène avant la polymérisation. On aurait l'avantage d'une grande simplicité. Malheureusement certains colorants contrarient la polymérisation du styrolène et favorisent la formation de résines friables. Ce procédé n'est donc pas d'un emploi général.*

*2-On pourrait envisager la dispersion par laminage ou malaxage des colorants avec le polystyrol additionné de solvants pour l'amener sous forme de pâte. Mais le séchage ultérieur jusqu'à l'élimination des dernières traces de solvants est très difficile en pratique.*

*3-On peut ajouter les colorants au polystyrolène amené à fusion à 200-220°C dans un double fond muni d'un agitateur presque raclant. Ce procédé est possible pour un petit nombre de colorants se dispersant bien. Pour le plus grand nombre les résultats ne sont pas satisfaisants; même en faisant tourner l'agitateur 10 à 20 heures, il reste encore dans la masse des agglomérats visibles.*

*4-Le procédé qui nous a permis de résoudre tous les cas consiste à effectuer, au préalable, un mélange du colorant et de l'opacifiant avec le Rhodolène broyé. Ce mélange est fait dans des conditions variées suivant les cas. Il conduit à une poudre que l'on fond pour homogénéiser la matière."*

Le laboratoire va fournir un nombre important d'échantillons. Pendant près d'un an, un ingénieur va exercer cette activité préparative assez rustique, peu dans la vocation d'un laboratoire de recherche de chimie organique fine, avec l'appareillage du laboratoire. Vers la fin de l'année, toutefois, on utilisera la boudineuse comme outil de mélange. En juin 1938, la Direction estime que "*le travail d'ensemble (du laboratoire, sur la coloration) rend parfaitement à même les services techniques de faire n'importe quel coloris (...), la tâche du Laboratoire se trouve terminée*". Cette tâche reviendra d'abord à l'atelier demi-grand qui met en service une petite production en continu dans un mélangeur de 50 litres, puis à l'usine de Roussillon. Fin 1937 en effet, la décision a été prise d'installer dans l'usine de Roussillon un atelier de broyage et de coloration d'une capacité mensuelle de 2600 kg en polymère cristal, 1600 kg coloré, 500 kg en noir. Le projet de fabrication de poudre à mouler est confié au laboratoire cellulosique qui prévoit, outre le broyage (sur Forplex n°7), la coloration soit en "raclant" comme le pratique le demi-grand (mélange à 200°C), soit à la presse. Et, pour ce faire, est envisagé un

équipement de deux "raclants" de 200 litres, quatre de 125 litres, deux de 25 litres ainsi que 2 presses pour le noir et les couleurs. Tous coloris confondus, cet investissement est susceptible de satisfaire une demande de l'ordre de 10 tonnes/mois. La mise au point de la coloration à Roussillon ne va pas sans mal. *"On s'est occupé, au cours de cette année de la mise au point des couleurs pour Rhodolène, ainsi que des différentes questions qui s'y rapportent. A ce sujet un travail considérable a déjà été fait à St Fons. Toutefois il y a lieu de remarquer que le procédé de fabrication à la boudineuse n'est pas celui qui était employé au début, de sorte que les renseignements déjà acquis n'ont pas été tous aussi utiles que si le procédé n'avait pas été modifié. La mise au point des teintes qui paraît extrêmement simple en principe est beaucoup plus compliquée qu'en Rhodoïd parce que tout se fait à sec et qu'il est nécessaire de passer la poudre à la boudineuse pour avoir une idée bien nette de la teinte définitive. Il y a donc des tâtonnements beaucoup plus considérables qu'en Rhodoïd avec lequel on travaille au pétrin et où, par conséquent, il est très facile de corriger la teinte avec une grande rapidité."* Formulation discrète de la constatation que le travail effectué par le laboratoire n'a servi à rien. Critique implicite (l'époque n'en autorisait pas d'autre, peut-être) d'une absence totale de communication entre les services (comme à l'intérieur des services d'ailleurs) érigée quasiment en règle de fonctionnement.

L'atelier de Rhodolène de Roussillon entre en service en septembre 1939. La montée en régime est extrêmement rapide: 1761 kg transformés en septembre, 8729 kg en décembre.

## 2.5 La Production

On a vu que la production de quantités commerciales a démarré à Saint Fons en juin 1938, avec une capacité nominale de 350 kg/jour, portée ensuite à 500 kg/jour, (pour la qualité basse viscosité,). Pour cette année 1938, la production est modeste : environ 21 tonnes avec de petits débouchés: parfumerie (bouchons à vis, boîtes, tubes à rouge), peignes, bijouterie fantaisie, pièces pour l'industrie électrique, éléments de compteur d'eau...Par la suite les applications se diversifieront et la S.U.C.R.P. pourra s'enorgueillir d'avoir fourni à la Société Manducher, mouleur à Oyonnax, le polystyrène rouge pour le moulage des premiers feux arrière destinés aux automobiles Peugeot. À la même époque la capacité de production de l'I.G.Farben est de 250 tonnes/mois. Par contre, la concurrence nationale semble absente: H.G.D. (Huiles, Goudrons et Dérivés) dont on rencontre un échantillon à Oyonnax, en juillet 1938, sous le nom de Gédélène, n'a pas donné suite à son projet, selon les sources Rhône-Poulenc, en raison des difficultés rencontrées<sup>4</sup>. (Elle attendra la décennie 50 pour se placer réellement sur le marché). En 1939, la production est de 45 tonnes. On pense à une extension future à 2000 kg/jour (cf. schéma ci-dessus). Un atelier de granulation et coloration est installé à Roussillon avec un spécialiste de l'injection. La production démarre en Septembre 1939. Avec le bureau d'études et la Société Valentinoise de Construction Métalliques (filiale de la S.U.C.R.P. et constructeur également des réacteurs ("patouilletts") de polymérisation), le Service cellulósique met au point de machines à injecter industrielles. La politique de développement est active: on prospecte dans de nombreux pays: Belgique, Luxembourg, Pologne, Angleterre, Tchécoslovaquie, Argentine<sup>5</sup> etc... Des contacts sont établis avec d'autres sociétés qui manifestent leur intérêt pour le procédé de la S.U.C.R.P: la Catalin Corporation of America interroge la S.U.C.R.P. sur les conditions de licence (mai 1939), et surtout Monsanto (avril 1939)<sup>6</sup> dont F.J. Ourtis, le directeur du développement, écrit à la Direction de Rhône-Poulenc (Clouzeau):

*"Nous avons terminé nos essais sur l'échantillon de Rhodolène (...) et pouvons affirmer que nous sommes intéressés d'une manière déterminée à ce produit."*

Dans une communication aux Journées des Matières Plastiques à la Maison de la Chimie (12-14 juin 1939) un représentant de Rhône-Poulenc déclare, pour illustrer la maîtrise acquise par la

<sup>4</sup> Des ventes sont cependant signalées en 1939. Plus tard on note dans les statistiques du Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques (56AS23), une production de 819 tonnes pour l'année 1943, un chiffre étonnant dont l'importance jette un doute sur sa réalité.

<sup>5</sup> En novembre 1938 un marché de 5 tonnes est traité avec la Rhodia Argentine.

<sup>6</sup> Selon la revue Chemical & Metallurgical Engineering de février 1940 (p 78-80, aux Etats-Unis, en 1939 on a produit "près de 1.850 tonnes de résines de styrolène. Le principal fournisseur de matières premières est Dow, tandis que les résines elles-mêmes sont faites par Bakelite Corp. et Monsanto Chemical C°." C'est dire que l'opinion de Monsanto présente une certaine valeur.

société, que *"les polystyrolènes peuvent être préparés, à coup sûr, grâce aux notions très complexes acquises à l'heure actuelle sur les mécanismes de polymérisation"*

Monsanto souhaite engager des pourparlers pour trouver des arrangements, éventuellement un accord complet depuis les matières premières jusqu'au produit fini, car *"vous (Rhône-Poulenc) êtes sans doute plus familier que nous avec les méthodes variées pour fabriquer le styrolène et les résines du styrolène"*. La demande semble prendre la Direction au dépourvu. Aussi s'inquiète-on de cet intérêt et s'interroge pour savoir si *"nous avons un procédé honorable à proposer"*. Nous sommes en mai 1939, la suite n'apparaît pas dans les documents d'archives. Pour cause de guerre probablement, le dialogue est interrompu. On peut imaginer l'intérêt d'accords qui auraient pu éventuellement être conclu à une époque clé où se sont créés et structurés les futurs grands producteurs de polystyrolène anglo-saxons.

La production croît assez rapidement: elle atteint son maximum (99 tonnes en 1941) pour un nominal de 120 tonnes. Après les 3 meilleures années, 1940-1941-1942, la production décroît: elle est inférieure à 8 tonnes en 1944 (pénurie de chlorure d'alphaphénylène due elle-même au manque de benzène) et moins de 5 tonnes en 1945 *"par suite de la pénurie de matière première et de la disette de main d'œuvre"*. Ce sont les circonstances qui limitent la production. Le produit n'est pas en cause: *"Le Rhodolène commence à être recherché. La Compagnie des Compteurs moule ses compteurs d'eau en Rhodolène; l'ébonite des stylos est remplacée par le Rhodolène"*. Aussi envisage-t-on, en 1945, de porter la capacité de transformation à 50 tonnes/mois, à Roussillon, associée au projet d'extension à 80 tonnes de l'atelier de fabrication de Rhodialite: *"Nous prévoyons pour le moment 7 boudineuses qui garantiraient, à l'allure actuelle d'environ 10 kg /heure une production quotidienne de 1.500kg de Rhodolène coloré"*. Avait-on en tête l'idée d'accroître également les capacités de polymérisation ?

En 1946, la fabrication repart en mars (manque de monomère en janvier et février) mais avec du monomère allemand dont les arrivages sont irréguliers. Sur les 65 tonnes produites cette année, environ 4 tonnes seulement proviennent de styrolène Rhône-Poulenc ex-chlorure d'alpha-phénylène. Dans un contexte d'échanges internationaux, un accès économique au monomère est évidemment souhaitable pour garantir une production compétitive. La voie chlorure d'alpha-phénylène n'est pas rentable comparativement à la déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène devenu le procédé des grands producteurs: BASF, DOW... Aussi envisage-t-on de récupérer dans le cadre des dommages de guerre, l'atelier de monomère de l'usine d'Hüls de l'ex I.G. Farben et de le transférer sur le site lyonnais. *"Mais les installations de styrolène que nous avons visitées sont énormes et le transfert d'appareils sera une opération importante qui nécessiterait un personnel nombreux et une préparation soignée"* (Juin 1946). L'idée est abandonnée.

Face à une concurrence étrangère mieux armée et moins chère, on décide de ne plus produire de polymère. Au mois de mai 1947, l'atelier Rhodolène de St Fons est arrêté définitivement et l'installation est démantelée. On abandonne avec l'arrière pensée que, au cas où la production serait reprise *"compte tenu des résultats extrêmement intéressants obtenus (...) ces derniers temps avec le polymère en granulé (...) à notre échelle de production, compte tenu des difficultés actuelles pour le travail en continu, ce nouveau procédé serait plus avantageux que celui de Ludwigshafen"* (mai 1947). Si la production est arrêtée, le produit reste toutefois à la carte de la Société Commerciale du Rhodoïd. Il est importé, sous la forme cristal, et coloré à Roussillon. En 1950, 277 tonnes sont encore vendues; mais en 1951, on liquide la totalité du stock. La fabrication est définitivement arrêtée. La seule production nationale de l'époque disparaît.

## 2.6 Pourquoi la SUCRP a-t-elle cessé la production de polystyrène ?

Faute de retrouver de documents justifiant clairement cette décision (ce qui est rarement le cas lorsqu'une fabrication est abandonnée), plusieurs arguments plausibles peuvent être avancés.

- Le procédé de préparation du styrolène qui a été exploité, via l'alcool alphaphényléthylique, n'est pas rentable. On le sait depuis le début. Les critères économiques acceptables en temps de guerre évoluent après les hostilités. Il est clair que l'avenir est à la voie éthylbenzène qu'elle soit issue de la carbochimie ou mieux de la pétrochimie. Dans la mesure où l'installation d'une unité allemande a été refusée, il ne reste guère d'alternative possible :

- Même si la voie éthylbenzène était retenue, la société reste confrontée à un manque de matière première, l'éthylène en l'occurrence (encore produit à partir de l'alcool éthylique), indispensable à d'autres fabrications chimiques et, de plus, trop cher. C'est un argument donné par Delbés (Directeur à Rhône-Poulenc) à Jouven (Directeur à la Compagnie d'Alais Froges et Camargue (Note de Jouven à propos de la rencontre Delbés/Jouven 22 décembre 1948 : Il est intéressant de noter que "(Rhône-Poulenc) *n'a aucune possibilité à l'heure actuelle et serait éventuellement disposé à s'entendre avec nous (A.F.C) pour monter une fabrication en temps voulu*".)

- Au niveau international, la situation économique du styrolène a sérieusement évolué. Pour faire face aux besoins considérables en caoutchouc pour mener la guerre, l'Etat américain a lancé un vaste programme coopératif pour mettre au point et développer une importante fabrication de caoutchouc synthétique. Ce projet s'est concrétisé par la mise au point et la production de caoutchouc synthétique dont la part essentielle était constituée par un copolymère de butadiène et de styrolène titrant 25% de styrolène (GR-S). Pour matérialiser ce projet plusieurs sociétés américaines ont du développer une importante production de styrolène. Cette production est devenue évidemment excédentaire, une fois les hostilités terminées avec une chute des cours des matières premières d'autant plus que le caoutchouc naturel reprenait sa place sur le marché. En conséquence les prix américains du styrolène et également du polymère baissent fortement. On notera d'ailleurs que la consommation du styrolène pour la fabrication de polystyrolène est quasiment marginale comparativement à celle destinée au GR-S: en 1945 la production de styrolène pour polystyrolène aux Etats-Unis représente 21 millions de livres pour un total de 375 millions. En Allemagne, la situation était assez voisine: l'ensemble des usines de Ludwigshafen, Skopau, Hüls, Auschwitz produisaient 5.500 t/mois de styrolène et 550 t/mois de polystyrolène<sup>x</sup>.

- Les surcapacités américaines entraînent les prix à la baisse par le jeu de la concurrence. Mais celle-ci est faussée pour les Français qui doivent engager des investissements lourds alors qu'aux Etats-Unis les usines — construites par le gouvernement— ont été cédées au secteur privé à un prix dérisoire. Les seuils de rentabilité exigent un volume de production élevé que rien ne permet de garantir à l'époque où la situation économique et politique est incertaine.

- En cette période de fin de guerre durant laquelle l'outil industriel s'est dégradé. Rhône-Poulenc doit arbitrer entre ses nombreux choix d'investissements. La chimie pharmaceutique, les antibiotiques étaient considérés comme prioritaires. La Société, qui a toujours répugné à s'endetter doit pourtant faire appel au crédit en 1947-1948 notamment au profit d'investissement dans la pénicilline et la streptomycine. Le polystyrolène n'est pas une priorité.

- Si l'engagement de Rhône-Poulenc dans le polystyrolène en 1935 avait été dicté par un certain souci de conforter l'acétate de cellulose, maintenant la situation était différente. D'une part, le Rhodoïd a trouvé sa place, d'autre part on s'est décidé à s'intéresser à d'autres matières polymères synthétiques: le polyacétate de vinyle, le polychlorure de vinyle, les polyamides, les silicones, toutes matières rentrant mieux dans une logique industrielle de la société (filrière chimique notamment acétique, filières textiles et films, produits de chimie fine...).

- Rien n'indique que la qualité du Rhodolène pouvait être en cause. Il est vrai qu'à cette époque de pénurie, les clients étaient probablement moins exigeants sur la qualité. Mais on a vu que l'opinion de Monsanto était favorable. Reste le fait de la fragilité inhérente à ce matériau dont, à l'époque, on n'aperçoit pas de remède valable et qui apparaît donc comme une tare de première importance.

- Différents témoignages d'acteurs contemporains ayant vécu tout ou partie l'histoire du polystyrolène à la S.U.C.R.P. (Sibille à la polymérisation, Roesch pour la transformation) témoignent de la faible motivation interne pour ce polymère qui entrainait mal dans la culture de la société (Selon Sibille "c'était une bricole"). De plus, pour les fervents du Rhodoïd, une matière noble, capable des plus beaux et des plus originaux effets décoratifs, à la limite de l'art, deviennent les contempteurs d'un polystyrolène convenant essentiellement à la fabrication d'objets économiques, fragiles, de bas de gamme. D'ailleurs comparée aux polymères vinyliques la production est très modeste (voir tableau).

- Enfin, il y a le nylon 66 qu'il faut mettre au point, un produit particulièrement prometteur, considéré comme plus noble, sur lequel la société lyonnaise fonde beaucoup d'espoirs.

### 3- La situation de la concurrence

Les travaux conduits à Saint Fons n'ont bénéficié d'aucun apport extérieur, sauf les textes des brevets. Les procédures de fabrication ont été établies sur le tas; elles ont conduit à la définition d'un procédé que l'on doit considérer inachevé puisqu'il est resté au stade de gros pilote (25 kg/heure) mais dont le terme industriel était défini avec un projet de 2 tonnes/jour soit de l'ordre de 600 à 700 tonnes/an (Rappelons que la production aux Etats-Unis en 1939 a été de 1815 tonnes, d'après une référence précitée).

En France, on doit signaler les tentatives, ou, plus vraisemblablement, les velléités de certains industriels: les Etablissements Kuhlmann et Huiles, Goudrons et Dérivés (H.G.D. (Gédélène), déjà citées

Mais comment avait évoluée la situation technique internationale depuis 1935 ?

#### 3.1 Monomère

En Allemagne (I.G.Farben), comme aux Etats-Unis (Dow Chemicals, Koppers, Monsanto), c'est la voie éthylbenzène qui a été privilégiée pour la production du monomère. L'éthylbenzène est préparé par réaction entre le benzène et l'éthylène en présence de chlorure d'aluminium. La déshydrogénation est conduite par cracking, dans des fours à 580°C en présence d'un catalyseur contenant en partie principale de l'oxyde de zinc (accompagné de petites quantités d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de calcium, de magnésie, de sulfate et chromate de potassium). Cependant Carbide and Carbon Corp a privilégié la voie oxydoréduction/déshydratation. On cite également le cas d'une fabrication ex-alcool phényléthylène par une société anglaise dont il est certain qu'elle n'a pas perduré.<sup>xi</sup>

#### 3.2 Polymère

L'ouverture des archives allemandes<sup>xii</sup>, en 1945 a apporté d'intéressants éclaircissements sur l'I.G.Farben, ses procédés de productions, ses produits. On apprend ainsi que deux procédés étaient exploités, l'un en masse, l'autre en émulsion et que la qualité EF (dont le poids moléculaire est très élevé) que l'on avait cherché à contretyper en jouant vainement sur les conditions de polymérisation en masse pour aboutir finalement, mais sans pousser les études à leur terme, à la technique en suspension, était fabriquées en émulsion, comme toutes les qualités E. Le Polystyrol EF est préparé en présence d'un émulsifiant, l'amphoseife, avec le persulfate de potassium comme initiateur. Après polymérisation, le polymère est récupéré par la technique de l'écaillage, c'est à dire séchage direct du latex sur séchoir Escher-Wyss. La gamme des qualités E comporte également des copolymères (acrylonitrile et vinylcarbazol) que l'on avait partiellement identifiés.

Dans le procédé principal exploité par l'I.G. l'homopolymérisation est effectuée en deux étapes:

- prépolymérisation dans des chaudières en aluminium, à 78-83°C sous azote durant 55 à 68 heures, qui conduit à un collodion à 33-35%,
- étape de polymérisation dans une tour : temps de séjour moyen, 33 heures, température 100-180°C.

La masse plastique que constitue le polystyrolène est coulée par la buse de vidange en donnant par refroidissement un ruban ferme qui est broyé. Ce procédé est celui utilisé pour la fabrication du Polystyrol III constituant l'essentiel de la production. Les autres procédés (polymérisation continue dans une tour sans prépolymérisation, polymérisation avec prépolymérisation et finition sur rouleaux chauffés n'ont occupé qu'une place mineure).<sup>xiii</sup>

En 1945, le groupe de l'I.G.Farben produisait du polystyrolène sur quatre chaînes masse et une chaîne émulsion ainsi que plusieurs copolymères (Styrolène-acrylonitrile, styrolène-acrylonitrile-vinylcarbazol, styrolène-acrylate de tertiobutyle. L'I.G.Farben expédiait ses Polystyrol III, I et EF à la Dynamit A.G. à Troisdorf où ils étaient transformés en poudres à mouler colorées. Le mélange des charges est effectué dans un tambour de 4000 litres, carrelé, sans agitateur ni boulets. L'homogénéisation est effectuée par passage à chaud sur des laminoirs.

Aux Etats-Unis, la décennie des années 30 a vu émerger la Société Dow Chemical. Au début des années 30, la société a lancé un programme de fabrication de produits chimiques lourds. Elle n'avait pas l'intention de produire ni du styrolène ni du polymère. La direction avait décidé que, en

plus des produits prévus, glycols, bromure d'éthyle, chlorure de vinyle et vinylidène, l'éthylbenzène valait la peine d'être fabriqué. Les sociétés Du Pont de Nemours et Backelite Corp. se révèlent intéressées par le styrolène, suffisamment pour que la Direction de Dow s'engage dans cette production. Du Pont et Backelite, *in fine*, se récusent. Dow se retrouve avec une unité de styrolène ex-éthylbenzène sans débouché. Face à cette situation la société décide de fabriquer quand même du styrolène et de le polymériser elle-même. Elle n'a strictement aucune expérience dans le domaine. Elle fait appel au procédé le plus évident, le plus rustique, qui sera connu sous le nom de "can process". Le styrolène est simplement versé dans des récipients en verre de tailles variées mais modestes (moins d'un demi gallon à un gallon, éventuellement dans des pots à lait étamés de 10 gallons qui sont abandonnés durant plusieurs heures, sans additif : la polymérisation se poursuit lentement jusqu'à un taux de conversion de l'ordre de 99%. Ultérieurement, on ajoutera quand même un peroxyde, pour améliorer la productivité... Les blocs sont extraits, broyés et concassés. Cette procédure est appliquée jusqu'en 1950: elle est remplacée par un procédé de polymérisation vraiment industriel, en masse, du type de celui exploité par la Badische Anilin und Soda Fabrik (héritière de l'I.G.Farben).<sup>xiv</sup>

### Notes en annexe à ce chapitre

#### 1 Brevets déposés par la S.U.C.R.P. sur la fabrication du polystyrène :

. \* *BF 862.792 Procédé de fabrication de polystyrols (E.Bachmann, J.Baud). Procédé de fabrication du polystyrol consistant à polymériser le styrolène en moule ouvert plongé dans un liquide inerte à l'égard du styrolène.*

\* *BF 865.890 Procédé de fabrication du polystyrol (E.Bachmann, J.Baud, G.Favre). Procédé caractérisé par le fait que l'on soumet à la polymérisation thermique le styrolène ayant été préalablement soumis à l'action simultanée de l'oxygène et de rayons ultra-violets*

#### 2 Sources documentaires:

\* *Archives du Centre de Recherches de Saint Fons ( S.U.C.R.P.);*

\* *S.A.M.G.R.P. (Besançon) 85 BE 8732 C 2912; 85 BE 8754 C 2938; 86 BE 30 C 5318; 86 BE 44 C 539; 87 BE 5817 C 8611; 87 BE 5824 C 8617*

*Sauf mention spéciale toute la documentation est issue de ces fonds. Les citations en italiques sont des reprises de textes littérales. Vu leur nombre, il n'a pas semblé indispensable de les référencer.*

#### 3 Bibliographie: articles de la littérature ouverte 1930-1940

\* *Rev.Mat.Plast 30 (1930); 61 (1931); 163 (1938)*

\* *Rev.Prod.Chim. 35 708 (1932)*

\* *Ind.Eng.Chem 625 391 (1933)*

\* *British Plastics 477 février 1938*

#### 4 Entretiens personnels avec MM. Fluchaire, Roesch, Sibille

## 5 Résumé chronologique

<i>Juillet 1931</i>	<i>Premiers essais de polymérisation en tubes (sans suite)</i>
<i>Août 1935</i>	<i>Début de l'étude de la polymérisation du styrolène</i>
<i>Mai 1937</i>	<i>Monomère : choix de la voie alcool</i>
<i>Octobre 1937</i>	<i>Devis de 500 kg/jour accepté</i>
<i>1<sup>er</sup> décembre 1937</i>	<i>Dépôt de la marque Rhodolène</i>
<i>1<sup>er</sup> avril 1938</i>	<i>Première carte commerciale (Rhodolène F, M, E)</i>
<i>Juin 1938</i>	<i>Début de la production à l'atelier demi grand</i>
<i>Octobre 1939</i>	<i>Début de l'étude des copolymères avec les esters cinnamiques</i>
<i>Novembre 1941</i>	<i>Dernières études mentionnées dans les rapports mensuels</i>
<i>Mai 1947</i>	<i>Arrêt de la production du polymère à Saint Fons</i>
<i>1951</i>	<i>Arrêt de la fabrication de granulés (avec du polymère importé) à Roussillon</i>

- 
- i Bonastra J.Pharm.Chim. 17 338 1838
  - ii Simon Annalen. 31 265 1838
  - iii Hoffmann , Blyth Annalen53 392 1845
  - iv Berthelot CR 63 788 1866
  - v Morton Maurice J.Mac.Sc A15 6 1289
  - vi Kaufman Morris The first century of plastics, celluloïd and its sequels London Plastics Institute 1963
  - vii Zeitschrift fur Angewandte Chemie 1026,47,(1930)
  - viii Bull.Soc.Chim. 45 71 (1928)
  - ix Metal Engineering. Chemistry. ( novembre 1934)
  - x Boundy , Boyer, Styrene its polymer and copolymers Reinhold Publishing Corp 1952
  - xi Kaufman Morris op.cit.
  - xii Boundy op.cit. ; Archives allemandes Farbenindustrie A.G.Usine de Ludwighafen 15 août 1945
  - xiii Boundy, Boyer op.cit.
  - xiv Boyer Anecdotal history of styrene and polystyrene J. Macromol. Sci-chem A 15 (7) 1411 ( 1981)