

Préambule à l'histoire des polymères

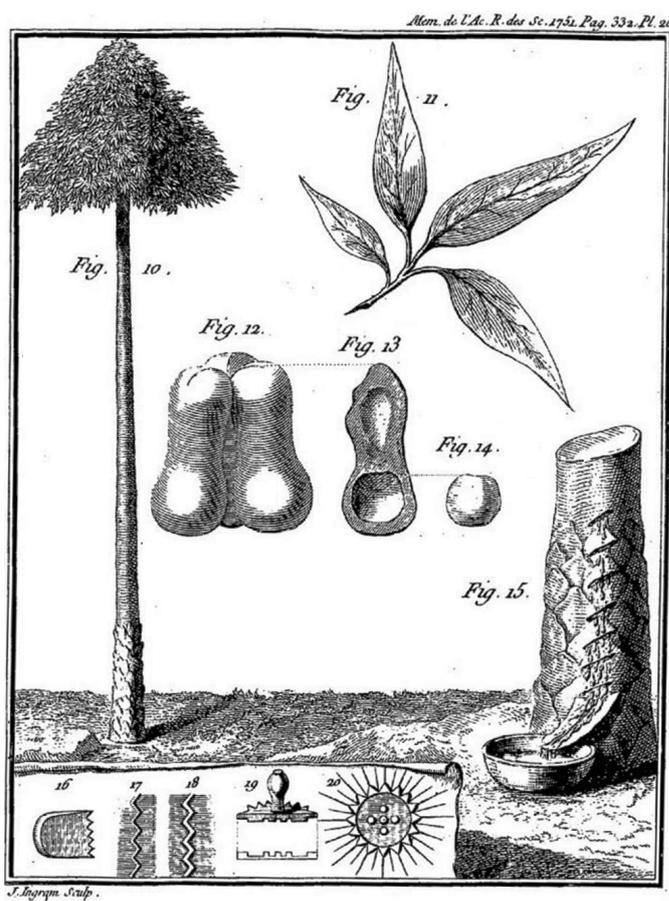
La science des polymères est née au XX^e siècle. Si les matériaux polymères étaient utilisés bien avant, c'était sans comprendre leur structure. On doit la fondation de la chimie macromoléculaire dans les années 1920 au chimiste allemand Hermann Staudinger qui s'appuyait sur les conceptions théoriques et les réactions classiques de la chimie organique. Dans les années 1930, les physico-chimistes et les physiciens ne sont bientôt plus en reste. L'industrie tire rapidement profit de la nouvelle théorie, et le nylon est sans doute l'exemple le plus frappant d'une réalisation concrète dans ce domaine par ses effets économiques. En France, c'est après la Libération que les nouvelles disciplines s'installent dans le paysage scientifique grâce aux efforts du chimiste Georges Champetier (Paris) et du physicien Charles Sadron (Strasbourg).

De la préhistoire au concept de macromolécule

Les résines, les fibres textiles, les matières ligneuses, le caoutchouc, la gutta-percha, etc., sont parmi les polymères naturels les plus anciens connus de l'humanité. Les conquérants de l'Amérique ramènent le caoutchouc en Europe au XVI^e siècle ; c'est une matière malléable utilisée par les Indiens depuis toujours. En 1736, Charles Marie de La Condamine (1701-1774), en mission au Pérou, envoie des échantillons à l'Académie royale des sciences, mais c'est bien après son retour qu'il en décrit les usages en 1751 : vêtements imperméables, bottes, outres, récipients divers [1] (figure). Mais à l'époque, l'usage du caoutchouc se réduira à effacer la plombagine sur le papier, dont le terme anglais, « rubber », garde la trace. Au XIX^e siècle, l'exploitation des polymères naturels à des fins industrielles se développe, grâce d'une part aux nouvelles technologies dans les procédés mécaniques ou thermiques, et d'autre part aux méthodes d'une chimie totalement renouvelée à la fin du XVIII^e siècle par Antoine Lavoisier (1743-1794) et ses contemporains.

Lavoisier est le premier à définir la composition centésimale d'un corps par analyse. Des méthodes systématiques d'analyse se développent au long du siècle suivant, grâce notamment aux apports de Michel-Eugène Chevreul (1786-1889), de Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) et de Justus von Liebig (1803-1873). L'analyse immédiate permet de séparer les substances dont l'analyse élémentaire livre les proportions définies des éléments qui les composent. Mais le nombre de corps nouveaux extraits des substances naturelles devient si grand que les définir par la composition centésimale s'avère bientôt insuffisant. À une même composition correspondent des corps aux propriétés différentes. En 1823, Berzelius propose le nom d'« isomérisie » pour caractériser cet aspect, notion qui heurte les esprits pour lesquels l'identité de composition entraîne l'identité des propriétés. Puis en 1831, il classe les corps en deux catégories répondant aux noms de « métamérie » et « polymérie » [2, p. 258].

Les corps métamériques sont alors considérés comme des « corps dont les molécules renferment les mêmes atomes en



« Arbre à caoutchouc » présenté par Charles de La Condamine en 1751 à l'Académie royale des sciences [cf. [1], pl. 20, p. 332]. Source : Gallica-BNF.

même nombre mais groupés différemment », tandis que les corps polymériques sont des « composés dont les molécules d'inégale grandeur renferment les mêmes atomes unis dans les mêmes proportions mais en nombre plus considérable de telle sorte que la molécule de la combinaison la plus compliquée représente un multiple de la combinaison la plus simple. » Prenons des exemples : les acides tartrique et paratartrique sont métamériques. L'éthylène et le butylène (butène) sont polymériques. Le butylène est un polymère de l'éthylène [3]. C'est dans ce sens que Berthelot l'utilise dans les années 1860 lorsqu'il démontre par synthèse qu'il obtient bien les polymères de l'acétylène jusqu'à un indice de carbone élevé. Un autre exemple de corps polymériques : l'aldéhyde benzoïque (C_7H_6O) et la benzoïne ($C_{14}H_{12}O_2$), qui se transforment facilement l'un en l'autre [4]. Le mot « polymère » lui-même est d'abord une qualité attribuée aux substances dont le « poids moléculaire » est multiple d'une unité de base. Berthelot, opposé au concept d'atome comme la plupart de ses contemporains, ne connaît pas la structure des corps. Du côté de l'industrie, l'exploitation des substances extraites par analyse se développe dès le premier quart du XIX^e siècle. Prenons deux exemples, ceux du **caoutchouc** et de la **cellulose**.

L'utilisation industrielle du caoutchouc naît avec Charles Macintosh (1766-1843) et son manteau imperméable dans les années 1820, puis se développe considérablement avec la découverte de la vulcanisation en 1839 par Charles Goodyear (1800-1860), si bien qu'à l'exposition universelle de Londres en 1851, les industriels français restent ébahis devant la multitude d'objets faits à partir du caoutchouc et mesurent leur retard.

En 1860, Charles H. Greville Williams (1829-1910) détermine la composition du caoutchouc naturel (87,2 % de carbone, 12,8 % d'hydrogène), confirmant selon lui la composition du « suc laiteux » contenu dans le caoutchouc naturel proposée par Michael Faraday (1791-1867) en 1826 [2, p. 849]. La distillation du caoutchouc produisait trois substances : le butylène (C_4H_8), le caoutchène isomère du butylène, et l'eupione. Traité par le sodium, ce caoutchène produit une nouvelle substance, C_5H_8 , que Williams nomme isoprène. Les parties les moins volatiles de la distillation du caoutchouc conduisent à une substance « polymère » (dimère) de l'isoprène : $C_{10}H_{16}$.

À Nancy, Henri Braconnot (1780-1855) distille les substances ligneuses et en retire en 1832 une substance inflammable, la xyloïdine [5]. Anselme Payen (1795-1871) en reprend l'étude et isole la cellulose en 1839 comme principe constitutif des parois des cellules végétales, corps isomère de l'amidon [2, p. 429]. Il lui attribue la formule $C_{12}H_{10}O_{10}$ (références C=6, H=1, O=8). Et dans les années 1860, la première matière plastique synthétique est produite aux États-Unis par la firme Celluloïd Company créée par les frères Wyatt. De la nitrocellulose, on tire le coton-poudre, explosif puissant. Plus tard, on fabriquera des films photographiques et des boules de billard. Quand, en 1865, Louis Pasteur (1822-1895) se penche sur la maladie du vers à soie, fléau qui décime les élevages, Hilaire de Chardonnet (1839-1924) se met à la recherche d'un substitut du fil de soie, à partir de la nitrocellulose de coton, dont le filage suivi de la dénitrification au sein d'un bain approprié va conduire à un fil de cellulose régénérée, la soie artificielle [6]. Ce n'est donc pas la réaction chimique principale qui est ici novatrice, mais la technologie mise en œuvre pour obtenir un fil aussi fin que possible. L'utilisation systématique des réactifs et solvants avait en quelque sorte permis de monter une chaîne technologique dans le but d'une application précise d'une propriété déterminée, sans compréhension de la véritable structure des composés produits. Cette industrie nouvelle s'avère rapidement florissante.

Les années 1860 voient se développer la chimie structurale initiée par Friedrich Kekulé (1829-1896) ; la distillation des goudrons de houille révèle quantité de substances nouvelles, débouchant sur les colorants de synthèse certes, mais aussi sur des monomères appelés plus tard à fournir nombre de polymères de synthèse : le styrène, les vinyliques et les (méth)acryliques, etc., qui vont se multiplier dans les décennies suivantes, toujours en l'absence d'une connaissance de la structure intime. À la fin du XIX^e siècle, la notion de « corps polymères » devient familière.

C'est ainsi qu'un « polymère synthétique du benzène » (en réalité un phénoplaste, phénol + méthanal), la bakélite, sera produite en 1909 par le Belge Leo Baekeland (1863-1944), naturalisé Américain.

Toujours à partir des années 1860, se développe une nouvelle science, la chimie des **colloïdes**, suite aux travaux du chimiste écossais Thomas Graham (1805-1869). Une solution colloïdale laisse sur la membrane du filtre des agrégats de molécules non distillables ou micelles. Cette théorie dite associative

ou micellaire suppose que les polymères sont formés de monomères maintenus ensemble par des forces de cohésion, donc des forces physiques. Elle semble répondre aux propriétés des polymères alors connus, tant naturels que de synthèse. C'est la position prise par Wolfgang Ostwald (1883-1943) et son père Wilhelm (1853-1932), qui considèrent la solution colloïdale comme un véritable état physique de la matière [7]. Cette théorie micellaire est bien reçue par la communauté des chimistes. Cependant, pour un certain nombre d'entre eux, les propriétés des substances à haut indice de carbone sont caractérisées par des réactions classiques de la chimie organique, ce qui fait naître l'idée d'une longue chaîne formée par la répétition d'un même motif d'atomes liés « à la Kekulé », que les travaux d'Emil Fisher (1852-1919) sur les polypeptides confirment. Il a mesuré en effet des masses moléculaires supérieures à 4 000. Certains chimistes prétendent même être allés au-delà de 30 000, créant un scepticisme tel parmi les contemporains que l'idée d'une longue chaîne moléculaire est rapidement écartée au profit du concept de micelles.

Hermann Staudinger et l'émergence de la science des polymères

Il faut cependant attendre 1917 pour qu'une explication purement chimique soit proposée par le chimiste allemand Hermann Staudinger (1881-1965), alors professeur à l'École polytechnique fédérale de Zurich [8-9]. En 1917, l'analyse du caoutchouc naturel et du polyacétal (appelé plus tard le polyoxyméthylène, ou POM) par les réactions traditionnelles de la chimie organique – hydrogénation, bromation, saponification, etc., puis synthèse – le conduit à reprendre l'idée d'une longue chaîne moléculaire où les monomères sont liés entre eux par des liaisons « à la Kekulé ». De ce fait, l'étude de ces corps relève donc du domaine de la chimie organique classique. C'est au laboratoire de chimie qu'il faut en révéler la structure et les propriétés. En 1922, il définit une nouvelle branche, la **chimie macromoléculaire**, riche d'avenir ajoute-t-il (il ne recevra le prix Nobel qu'en 1953, à l'âge de 72 ans). Il réfute le terme de polymère, indéfini et trop porteur de l'idée d'une association physique de monomères. Il suggère également que la chimie des colloïdes doit relever de ce nouveau domaine. Mais les propositions de Staudinger rencontrent une opposition farouche de la part des chimistes des colloïdes pendant plus d'une dizaine d'années. Tandis qu'aux États-Unis, Wallace H. Carothers (1896-1937), de la DuPont Company, adhère rapidement à cette conception et décide de synthétiser des polymères selon la conception et les méthodes préconisées par Staudinger [10]. En 1930, Carothers et son équipe inventent le néoprène (caoutchouc synthétique) puis, en 1935, un autre type de chaîne macromoléculaire très longue qui « file » bien, douée d'une certaine élasticité et résistante, issue de la condensation de l'acide hexanedioïque et de l'hexaméthylène diamine. L'exploitation industrielle semble possible. Effectivement, le polymère (nylon 6,6) s'avère prometteur, mais le produit commercialisable qui a marqué les esprits, le « bas nylon », n'est livré qu'en 1939. Il répondait alors à un besoin sociétal : remplacer la soie japonaise soumise à un embargo. La rayonne, type de soie artificielle, obtenue par régénération du xanthate de cellulose, ne pouvait convenir à la fabrication des bas. Le nylon profita donc d'une conjoncture favorable. Parallèlement, l'Autrichien Herman Mark (1895-1992), disciple de Staudinger qui a migré suite à l'Anschluss en 1933,



à un journal scientifique spécialisé, le premier du genre dédié aux polymères, le *Journal of Polymer Science*, créé en 1946, ouvert autant à la physique qu'à la chimie des polymères et qui demeure aujourd'hui une revue phare de la discipline [9, p. 236].

Il n'est pas possible ici de développer tous les aspects de cette époque pionnière. De nombreuses études ont été publiées sur ce sujet dont l'imposant travail de Jean-Marie Michel, disponible sur le site de la Société Chimique de France [11]. Si nous nous reportons à la France, à l'aube de la Seconde Guerre mondiale, la chimie macromoléculaire y est à l'état embryonnaire.

- [1] Ch. La Condamine, Sur une résine élastique, nouvellement découverte à Cayenne par M. Fresneau, et sur l'usage de divers sucres laiteux d'arbres de la Guiane ou France équinoctiale (*sic*), *Histoire de l'Académie royale des sciences pour 1751*, **1755**, p. 319-333.
- [2] J.R. Partington, *A History of Chemistry*, vol. 4, rééd. Saint-Martin Press, New York, **1963**.
- [3] Ch. Wurtz, Isomérisation, in *Dictionnaire de chimie*, t. 2, part 1, Hachette, **1873**, p. 142-152.
- [4] M. Berthelot, Les polymères de l'acétylène, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, t. 63, Gauthier-Villars, Paris, **1866**, p. 479-484.
- [5] cf. [2], p. 195, qui cite *Annales de chimie*, t. LII, **1833**, p. 290-294.
- [6] S. Luneau, Hilaire de Chardonnet (1839-1924) et l'aventure de la soie artificielle, *L'Act. Chim.*, **2018**, 426, p. 53-57.
- [7] E.A. Hauser, The history of colloid science: in memory of Wolfgang Ostwald, *J. Chem. Educ.*, **1955**, 32, p. 2-9.
- [8] Y. Furukawa, *Inventing Polymer Science: Staudinger, Carothers, and the Emergence of Macromolecular Chemistry*, University of Pennsylvania Press, Philadelphie, **1998**.
- [9] Y. Furukawa, Polymer science: from organic chemistry to an interdisciplinary science, in *Chemical Sciences in the 20th Century: Bridging Boundaries*, C. Reinhardt (ed.), Wiley-VCH, **2002**, p. 228-245.
- [10] P. Ndiaye, *Du nylon aux bombes : Du Pont de Nemours, le marché et l'État américain, 1900-1970*, Belin, Paris, **2001**.
- [11] J.M. Michel, *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France*, www.societechimiquedefrance.fr/Premiere-partie-Les-polymeres-avant-Staudinger.html (consulté le 12/11/20).

enseigne la chimie des hauts polymères au Polytechnic Institute de Brooklyn. Son ouvrage, *High Polymers* (1940), influencera durablement le champ. Il use de son influence pour la création d'une division de chimie des polymères (Polymer Chemistry), nouveau nom de la discipline à l'American Chemical Society, dénomination qui sera peu à peu adoptée par les chimistes concernés. Pour Mark, formé aussi à la chimie-physique, l'expression « Polymer Chemistry » recouvre un champ plus large que celui des réactions de la chimie organique, en y considérant les aspects purement physiques (notamment par l'usage systématique de l'analyse par diffraction X). Il en arrive à une science des polymères où l'interdisciplinarité tient une grande place ; il la promeut grâce

Danielle FAUQUE,

Historienne des sciences, présidente du Groupe d'Histoire de la chimie.

*GHDSO-EST-EA1610, Faculté des sciences, Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay Cedex.

Courriel : danielle.fauque@universite-paris-saclay.fr

Groupe d'Histoire de la chimie :

www.societechimiquedefrance.fr/spip.php?page=news-entite&id_rubrique=147