

L'APPLICATION HISTORIQUE: LE COLLODION.....	1
Le collodion médicinal.....	1
Le collodion photographique.....	2

L'APPLICATION HISTORIQUE: LE COLLODION

Le collodion médicinal

Ménard et Florés Domonte, travaillant sur la purification du coton-poudre, constatent que celui-ci – qui n'est soluble ni dans l'alcool ni dans l'éther sulfurique – se dissout, du moins en partie, dans le mélange alcool éthylique-éther sulfurique. Des échantillons de papier fulminant ont pu, eux, "être dissouts entièrement dans l'éther alcoolisé". Les résultats sont publiés dans les *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*, séance du 7 décembre 1846. Quelques semaines plus tard, fin janvier-début février 1847, John Parker Maynard reçoit d'un de ses collègues médecins, Samuel L. Bigelow, un échantillon d'un vernis préparé par les soins de ce dernier selon le *modus operandi* donné par un certain docteur Jackson. C'est, lui a-t-on dit, une solution de coton-poudre (gun-coton) dans l'éther éthylique qui, après évaporation du solvant, donne un film "dur, transparent et brillant". Ce vernis ne convient pas à l'emploi qu'il en attendait, mais, en effectuant ses essais, il constate qu'il colle fortement ses deux doigts. Cette observation lui suggère de l'utiliser pour panser les plaies ouvertes, soit par simple badigeonnage, soit par le truchement de bandelettes de tissus rendues ainsi adhésives sur peau. Il en fait l'essai avec succès sur lui-même et sur sa nièce qui vient justement de se couper le doigt... La quantité de solution ne lui permet pas d'aller plus loin. Après épuisement de l'échantillon, Maynard essaye de reproduire lui-même la "solution adhésive" en fabriquant son coton-poudre par nitration à partir des acides du commerce. Il y parvient, mais plusieurs essais lui sont nécessaires pour retrouver le produit ayant la solubilité dans l'éther et les qualités adhésives souhaitées. Pour bien préciser la spécificité de son produit, il appelle cette solution non pas "solution de coton-poudre", mais "ethereal solution of prepared cotton". Ce nouvel échantillon est confié, pour expérimentation, à plusieurs collègues chirurgiens. Lui-même l'applique, toujours avec succès, à plusieurs cas (blessure, fracture, amputation, brûlure). Ces essais font l'objet en mars 1848, dans le *Boston Medical and Surgical Journal*, de deux publications – "Discovery and application of the new liquid adhesive plaster", "The original application of a solution of cotton to surgery" – qui constituent, en plus, une mise au point par rapport aux revendications de son ami Bigelow¹. Maynard préconise, soit l'application directe de la solution, soit l'application sous forme de bandages imprégnés dont le pouvoir d'adhésion sur la peau est exceptionnel, "inconnu jusqu'à présent". Il mentionne également la propriété des solutions de laisser un film après évaporation, pour se protéger les mains lors de la pratique de dissections ou d'autopsies.

L'emploi de ces solutions de cellulose nitrée, en médecine et chirurgie, est reconnu dans le monde médical et inscrit dans les pharmacopées. Elles sont désignées sous le nom de "collodions". Ce néologisme est inventé par les Américains : dérivé du grec *kollodès* (collant) ou *kolla* (colle), il reflète clairement sa première application¹. Le terme n'est pas employé dans les publications de Maynard en mars 1848, mais on le trouve cité la même année par Malgaigne dans le *Bulletin de l'Académie de Médecine*.

La publication des essais de Maynard ne va pas sans quelque contestation de la part de Schoenbein qui, dans un article paru en janvier 1849 dans *The Lancet*ⁱⁱ sous le titre "On ether glue or liquor constringens and its uses in surgery", revendique pour le Dr Jung, un chirurgien de Bâle, la paternité de la première utilisation de solutions de nitrocellulose à des fins médicales. Le Dr Jung, qui a effectué de nombreuses expérimentations (engelures, brûlures, endolorissements divers), l'a inclus dans sa pharmacopée sous le nom de Liquor Constringens Schoenbinii. D'autres praticiens suisses ont

¹ *Dictionnaire Robert*. Le terme de collodion est devenu par la suite un terme générique couvrant les solutions visqueuses de polymères de toutes natures, artificielle ou synthétique.

confirmé ces résultats. Pour Schoenbein, il ne fait aucun doute que le collodion américain n'est autre que le Liquid Constringens utilisé en Suisse depuis 1846, donc avant la publication de Maynard et il déplore qu'une vieille affaire (suisse) soit renvoyée d'Amérique comme une nouveauté...

En France, les essais de Maynard sont signalés dans quelques journaux qui reprennent de vagues informations d'outre-Atlantique. C'est un article de *l'American Journal of Medical Science* qui attire l'attention de Malgaigne, le premier en France à chercher à les reproduire et à vanter les mérites du collodion en médecine. Regrettant que Florès-Demonte et Maynard n'aient pas, eux-mêmes, reconnu ces possibilités d'application, il confirme que "*la découverte des propriétés adhésives du collodion revient tout entière à M. Maynard, de Boston.*" Le "*fulmi-coton pur*", écrit-il, n'est pas soluble dans l'éther ; il faut "*avoir recours à un fulmi-coton spécial, obtenu à l'aide de l'acide sulfurique et du nitre*" selon un protocole particulier de nitration. Dans une capsule en porcelaine, le "*nitre*" (400 g) est mélangé avec l'acide sulfurique (600 g). Le coton cardé (20 g) est plongé aussitôt dans le mélange où il est maintenu durant huit minutes. Le coton nitré est essoré, lavé, séché. La "*xyloïdine sulfurique*" (8 g) est dissoute dans un mélange d'éther sulfurique rectifié (125 g), alcool rectifié (8 g)ⁱⁱⁱ. "*Le collodion ainsi préparé jouit d'un merveilleux pouvoir d'adhésion*". Cette procédure sera reprise par d'autres, tel Lassaing^{iv}.

Le collodion médical est décliné en plusieurs qualités : collodions élastiques (avec de la "térébenthine de Bordeaux" et de l'huile de ricin), collodions topiques chargés de principes actifs (acide salicylique par exemple). L'acceptation rapide et officielle du collodion officinal va contribuer significativement à sa banalisation en mettant le produit à la disposition du public. Le fait est important. En entrant dans la pharmacopée, il prend place aussi dans les pharmacies domestiques pour panser les plaies accidentelles banales. Le collodion, donc la nitrocellulose du type soluble dans le mélange éther-alcool, est ainsi mis à la disposition de tout le monde : il entre dans la vie quotidienne.

Le collodion pharmaceutique est toujours d'actualité. Sa permanence confirme sa valeur médicale. Mais, quel que soit son intérêt, il n'est pas, en soi, un produit de très grande importance. Pourtant, sa banalisation va lui faire jouer un rôle considérable, essentiel, dans les découvertes futures des applications de la nitrocellulose. C'est une pièce primordiale de l'histoire des matières plastiques, textiles artificiels, pellicules photographiques et cinématographiques, vernis, etc., une espèce de passage obligé qu'emprunteront Parkes, Hyatt, Chardonnet, Nobel et d'autres.

Le collodion photographique

Le 10 août 1839, Arago communique à l'Académie des Sciences la découverte d'un procédé de fixation de l'image recueillie dans une chambre obscure. L'invention, révolutionnaire, est la conséquence des recherches d'un artiste dénommé Louis Daguerre². Faute d'acquéreur national, c'est l'Etat qui lui rachète ses droits.

La daguerréotypie, le premier procédé photographique, partait d'une plaque métallique recouverte d'une couche d'argent, laquelle était soumise à une succession d'opérations :

- Avant exposition, traitement à la vapeur d'iode (formation superficielle d'iodure d'argent) ;
- Après exposition, traitement de développement à la vapeur de mercure pour développer l'image latente, puis lavage à l'hyposulfite pour éliminer l'iodure d'argent non-transformé par la lumière.

Le procédé de Daguerre souffre de nombreuses insuffisances. La durée d'exposition est longue – quinze minutes –, ce qui interdit la reproduction de sujets en mouvement. Le trait n'est pas fin, l'image fragile. Mais l'intérêt suscité par cette nouvelle technique et ce nouvel art entraîne beaucoup de

²Louis Daguerre s'était associé avec Nicéphore Niepce quelque temps auparavant pour mettre en commun leurs recherches. Niepce est connu pour son héliographie. Une plaque d'étain enduite de bitume de Judée est disposée au fond de la "chambre noire", cette boîte parallélépipédique, percée d'un seul trou sur une face et que traverse l'image éclairée provenant de l'extérieur pour se projeter sur la face opposée, c'est-à-dire la plaque. Le bitume de Judée recouvrant les zones éclairées est insolubilisé par la lumière ; après élimination des parties solubles, on fait donc apparaître l'image.

progrès. La découverte de substances accélératrices, et celle d'un procédé de fixation de l'épreuve, améliorent considérablement la qualité de l'image, sans alléger toutefois la mise en œuvre et le coût du procédé.

C'est pourquoi l'utilisation d'un support papier – invention de Talbot, en Angleterre, publiée en 1839 – apporte le progrès considérable qui va favoriser une large diffusion de la technique photographique. Dans ce procédé, la coûteuse plaque métallique argentée est remplacée par un papier enduit d'iodure d'argent mélangé à une petite quantité d'acide acétique. Ce papier est collé sur une feuille de carton léger. Sous l'action de la lumière, le papier enduit, disposé au fond de la boîte noire, est impressionné : l'iodure d'argent libère l'oxyde d'argent dans la zone éclairée. Le papier est développé par une dissolution d'acide gallique qui réagit avec l'oxyde d'argent noir, puis traité à l'hydrosulfite pour éliminer l'iodure d'argent restant. L'image ainsi obtenue est négative. L'image positive s'obtient à partir d'un papier imprégné de chlorure d'argent, mis en contact avec l'épreuve négative, l'ensemble étant soumis à la lumière. Le processus chimique est bloqué par un traitement à l'hyposulfite de sodium.

Si cette technique commence à se diffuser à partir de 1847, elle est loin d'être parfaite : les images n'ont pas le trait aussi rigoureux et artistique que le daguerréotype. Mais elle est mise à la portée de nombreux amateurs qui s'empressent d'en rechercher les remèdes. Ainsi naquit le négatif sur verre. Sur la plaque de verre est déposée une mince couche d'albumine liquide ou de blanc d'œuf contenant en solution l'iodure de potassium. La plaque est séchée, trempée dans une solution de chlorure d'argent juste avant d'être exposée dans une salle obscure. La plaque est ensuite développée comme dans le cas du support papier. L'invention est d'Abel Niepce de Saint-Victor. Elle date de 1848. C'était un très gros progrès. Toutefois, l'emploi d'albumine est délicat ; elle altère sensiblement la rapidité d'impression. Son remplacement par le collodion de nitrocellulose simplifie la mise en œuvre, accélère l'impression et perfectionne la qualité des images de sujets en mouvement. C'est la formule qui s'impose et va régner dans le monde des photographes pendant plus de trente ans jusqu'à la découverte vers 1880 des plaques au gélatinobromure d'argent.

C'est à Gustave Le Gray, l'un des plus grands photographes du 19^e siècle, que l'on doit l'usage du collodion en photographie. Il en a expliqué l'origine. *"Le collodion est une substance employée depuis plusieurs années pour fermer les plaies. C'est une dissolution de coton poudre dans l'éther sulfurique additionnée d'alcool qui présente un aspect mucilagineux comme une solution de gomme arabique. Elle laisse après évaporation de la solution alcoolisée une pellicule très transparente et assez tenace qui ressemble à une feuille de papier glacé. Je fus le premier à appliquer le collodion à la photographie. Mes premières expériences datent de 1849. Je me servais alors de cette substance pour donner au papier plus de finesse et d'égalité. J'employais à cet effet une solution d'iodure de potassium dans l'alcool à 40°."*

Quelle est l'origine de cette nitrocellulose ? Le Gray la prépare lui-même au début selon la recette qu'il donne : *"Vous mettez dans un grand verre à expérience ou dans une capacité en porcelaine, 80 grammes d'azotate de potassium en poudre. Versez dessus 120 grammes d'acide sulfurique pur mais non fumant. Incorporez bien le mélange en remuant avec un agitateur de verre durant une à deux minutes et jetez 4 grammes de coton bien net, celui qui sert pour le polissage des plaques daguerriennes et assurez-en le contact intime avec la préparation acide, en le remuant et en le pressant en tous sens avec l'agitateur de verre. Après dix minutes de séjour à partir du moment où vous avez mis le coton, il se trouve convenablement préparé pour l'usage. Plus ou moins de temps lui nuirait. Ensuite, on presse à la main le coton, puis on étend le coton poudre obtenu sur le papier. On le fait sécher à l'air et au soleil. Etant bien sec, on en fait une dissolution dans l'éther pour préparer le collodion photographique de la manière suivante :*

- éther sulfurique à 62°	100 g
- alcool pur à 36°	25 g
- coton poudre	2 g
- ammoniaque liquide	5 gouttes

(...) *C'est ça le collodion.*"

Quel est le rôle du collodion ? Il faut que les sels d'argent soient retenus en surface du support au sein d'un milieu qui autorise les réactions photochimiques. Ce milieu doit être adhérent, insoluble dans les bains de traitement successifs, liquide de façon à pouvoir être étendu facilement et uniformément sur le support, suffisamment perméable aux réactifs. Seules trois substances répondent à ces exigences : l'albumine, la gélatine, le collodion. C'est une "*véritable feuille de papier très pur, dans le milieu duquel toutes les réactions photochimiques se produisent avec facilité*"^v.

L'usage du collodion photographique se développe. Il s'en fabrique dans les officines de produits pour la photographie. Le Gray s'en fournit chez Veron et Fontaine, chimistes, rue des Franc-bourgeois à Paris.

Cette découverte de Le Gray est signalée ou décrite dans plusieurs "Traité théoriques et pratiques" qu'il a publiés entre 1849 et 1851. La méthode est reprise en Angleterre et donne lieu à publication, sans référence d'auteur, par Fry en juillet 1850, puis par Scott-Archer qui en fera l'étude systématique en décembre 1851, toujours sans citer les travaux d'origine^{3 vi}.

i Boston Medical and Surgical Journal 38 178 (1948), 38 266 (1948)

ii Schoenbein The Lancet 1 289 1849

iii Malgaigne Bull. Acad.Médecine 13 1372 1848

iv Lassaigne J.Chim.Med. 4 541 1848, Ortelier J.Chim Med. 10 475 1854

v Davanne La Photographie Gauthier-Villard 1886

vi Le Gray Traité de Photographie sur papier et sur verre Lérebourg-Secrétan, opticien 13 rue du Pont Neuf, (3 titres), Lecuyer Histoire de la Photographie, SNEP Illustration Paris 1945, Figuier Les Merveilles de la Science, Furnes, Jouvot et Cie Paris, 1857.

³ La présence de flacon de collodion, solution éminemment inflammable, sur les étagères des laboratoires des photographes et des fabricants ou conditionneurs de produits pour la photographie est une source potentielle d'accident. L'un de ces accidents surviendra dans l'officine des Etablissements Poulenc