

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| L'EVOLUTION DES CONNAISSANCES ..... | 1 |
| <b>La cellulose</b> .....           | 1 |
| <b>La nitrocellulose</b> .....      | 2 |
| <b>Le cellulöid</b> .....           | 4 |

## L'EVOLUTION DES CONNAISSANCES

Au cours de l'histoire de la nitrocellulose qui débute en 1833, comment les connaissances scientifiques ont-elles évoluées? Ont-elles servi d'appui au développement industriel ou ce dernier s'est-il réalisé par la seule force des nécessités imposées par le progrès économique ?

### *La cellulose.*

Le premier pas important dans la connaissance de la cellulose a été réalisé par Braconnot. Il montre, en 1819, que le coton, le bois et autres "ligneux", traités par l'acide sulfurique, se transforment en sucre<sup>i</sup>. La nouvelle a un certain retentissement d'autant plus que cette réaction se traduit, fait inattendu et quasi miraculeux, par une augmentation de poids. On crée de la matière : avec 21 grammes de chiffons on obtient 26 grammes de sucre. Malgré son intérêt, cette découverte ne suscita pas de travaux complémentaires. Restant sur la description des faits bruts, son inventeur ne s'attarda pas sur le sujet, d'autant qu'il ne disposait pas des moyens analytiques indispensables. La nature précise du sucre d'ailleurs, le dextrose, ne sera identifiée qu'une soixantaine d'années plus tard<sup>ii</sup>. Il faut attendre les travaux de Payen sur le ligneux, dans le courant des années 1830, pour que les choses s'éclaircissent.

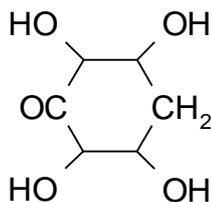
Mais, tout d'abord, qu'est ce que le ligneux. Le ligneux, "*dans le sens que lui donne la chimie, comprend toutes les matières de nature ligneuse telle que le coton, le lin, le chanvre, les bois de toutes sortes, les filaments extraits de toutes les plantes textiles, ceux des feuilles des arbres verts, le duvet qui enveloppe la semence de plusieurs végétaux, l'amidon ou féculé, le linge, le papier et le carton de quelque nature qu'ils soient...*"<sup>iii</sup>. Avant 1839, le ligneux était considéré comme un "*principe immédiat*". Mais Payen est amené à remettre en cause ce postulat. "*Le ligneux considéré jusqu'à ces derniers temps comme un principe immédiat et traité comme tel dans un grand nombre de recherches ne contient pas moins de quatre substances différentes*"<sup>iv</sup>. Son Mémoire sur la composition du ligneux est soumis à l'examen de Brongniart et Pelouze, comme commissaires, Dumas comme rapporteur. Ils notent que "*les matières qu'on aurait pu pouvoir confondre avec le ligneux, comme le coton, la moelle de sureau, la moelle d'ischénomène, ainsi que le tissu extrait de quelques ovules, possèdent la composition exacte de l'amidon*". Ils poursuivent. "*L'observation de M. Payen montre d'ailleurs que, malgré toutes les analogies, le ligneux appartient à une autre classe que l'amidon et les sucres à côté desquels on l'avait toujours placé. Guidé par les observations de quelques uns des membres de cette Académie, M. Payen est allé plus loin : il a fait une séparation exacte et heureuse des deux principes organiques des bois. En effet, il y a dans les bois le tissu primitif isomère avec l'amidon que nous appellerons cellulose, et, de plus, une matière qui en remplit les cellules et qui constitue la matière ligneuse véritable*"<sup>v</sup>. Sur la base des travaux de Payen, les trois savants venaient de porter la cellulose sur les fonds baptismaux.

Payen<sup>vi</sup> assigne à la cellulose la formule  $C_{12}H_{10}O_{10}$ , qu'adopte Péligot<sup>vii</sup>, ainsi que Pelouze<sup>viii</sup>. Ce dernier juge toutefois devoir la doubler pour représenter "*un équivalent cellulose*":  $C_{24}H_{20}O_{23}$ .

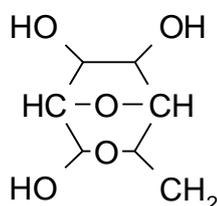
Franchimont, après acétolyse de la cellulose, met en évidence la structure d'un disaccharide qu'il identifie comme étant le cellobiose<sup>ix</sup>.

Mais les chercheurs peinent à établir une formule développée. A la fin du 19<sup>e</sup> siècle et au début du 20<sup>e</sup>, différents modèles chimiques de ce que l'on considère être le motif élémentaire, sont

proposés<sup>x</sup>. Le point commun est la formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Cross et Bevan (1901) sont partisans d'une formule à quatre fonctions alcooliques<sup>xi</sup>.



Vignon (1899), Green (1904) proposent des formules différentes représentées par des cycles en C6, comportant 2 ponts éthers et 3 hydroxyles. Barthélémy (1917) défend une formule cyclique en C12, avec 3 fonctions éthers et 6 hydroxyles. Le schéma de Green, avec 3 fonctions alcooliques et deux fonctions éther, semble avoir la faveur des chercheurs. Il est toujours préféré dans les années 1920.<sup>xii</sup>



Hess (1920) attribue comme formule à la cellulose celle d'un pentaglycosidyleglucose<sup>xiii</sup>. Pour Clément et Rivière "la molécule cellulosique serait ( ) un agrégat d'isomères stéréochimiques d'un noyau de formule  $C_6H_{10}O_5$ "<sup>xiv</sup>.

Pratiquement, il faut attendre 1928, et les travaux de Haworth, pour que soit proposé un modèle chimique de la cellulose compatible avec tous les faits expérimentaux. La cellulose est un polyanhydroglucose dont le motif récurrent est le *cellobiose*.

À la même époque, Mark, Meyer et Freudenberg, préciseront la structure physico-chimique. La cellulose est constituée par de longues molécules linéaires susceptibles de s'associer localement, latéralement, par liaisons hydrogène qui assurent la cohésion spatiale et contribuent à la formation de domaines organisés, cristallins, coexistant avec des zones inorganisées, amorphes.

### ***La nitrocellulose.***

Les travaux consécutifs aux publications de Braconnot, Pelouze et Schönbein ont amplement montré que la nitration de l'amidon et de la cellulose conduit, selon les conditions opératoires, à des produits nitrés différant par leurs caractéristiques. En particulier, Ménard et Flores-Demonte constatent des différences de solubilité dans le mélange éther éthylique-alcool éthylique entre certains échantillons de papier fulminant et de coton nitré. La xyloïdine et la pyroxyline, toutes deux obtenue par nitration de cellulose, présentent des propriétés différentes. Il est clair que l'action de l'acide nitrique ne conduit pas systématiquement au même produit.

Béchamp<sup>xv</sup>, en 1855, distingue plusieurs entités et propose les formules ci-dessous:

|   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| $C_{24}H_{15}O_{15}$ , 5 (AzO <sub>5</sub> ), 2HO | cellulose pentanitrique (pyroxyline) |
| $C_{24}H_{16}O_{16}$ , 4 (AzO <sub>5</sub> ), HO  | cellulose tétranitrique              |
| $C_{24}H_{17}O_{17}$ , 3(AzO <sub>5</sub> )       | cellulose trinitrique                |
| $C_{24}H_{20}O_{20}$                              | cellulose                            |

(Pelouze avait proposé pour le pyroxyle  $C_{24}H_{17}O_{17}, 5(AzO_5)$ . en 1847. Béchamp cite les formules proposées avant lui par huit chercheurs étrangers, toutes différentes. En 1864, Pelouze corrige légèrement sa formule et propose  $C_{24}H_{18}O_{18}, 5(AzO_5)$ .<sup>xvi</sup>

Les déboires rencontrés dans la fabrication de la pyroxyline et son emploi en balistique ont mis en veilleuse, particulièrement en France, l'intérêt que lui portaient les militaires. Les développements civils étant, par ailleurs, si marginaux et si insignifiants, ne justifiaient aucune recherche de la part de l'industrie privée. Mais les années passant, les travaux d'Abel en Angleterre ayant démontré la possibilité d'améliorer significativement la stabilité, l'utilisation de la nitrocellulose se développe (explosif brisant pour les torpilles marines, emploi dans les dynamites gommées), des usines de nitration se construisent d'abord en Angleterre, beaucoup plus tard en France. Les travaux de recherches reprennent de l'importance. Vieille, du Service des Poudres, découvre l'intérêt de la nitrocellulose pour la fabrication de la poudre de guerre ; il accompagne et consolide ses recherches par des travaux de connaissances qui font date. En 1882<sup>xvii</sup>, d'accord avec Béchamp, il confirme que la nitration de la cellulose ne conduit pas à un composé défini unique mais à une gamme de produits nitrés, suivant les conditions opératoires, gamme théorique dans la mesure où aucune de ces entités n'est isolée.

| Type de nitrocellulose   | Volume de $NO_2$ dégagé ( $cm^3/g$ )<br>(proportionnel au taux de nitration) | Désignations de Bruley |
|--------------------------|--|------------------------|
| cellulose endécانيتrique | 214  | cotons poudres         |
| " décanitrique           | 203  | "                      |
| " ennéانيتrique          | 190  | collodion supérieur    |
| " octonitrique           | 178  | collodion inférieur    |
| " heptانيتrique          | 162  | cotons friables        |
| " hexانيتrique           | 146  | "                      |
| " pentانيتrique          | 128  | "                      |
| " téranitrique           | 108  | "                      |

Le Comte de Chardonnet approuve *"la réalité absolue de l'échelle de nitration établie par M. Vieille"*. *"Les nitrations intermédiaires n'existent pas ; la teneur en azote saute brusquement d'un échelon à l'autre"*<sup>xviii</sup>.

Vieille constate que les caractères de solubilité dépendent essentiellement de la composition chimique. Avec les taux d'azote décroissants (exprimés par le volume d'oxyde d'azote dégagé selon la méthode de Schloesing<sup>xix</sup>), on passe successivement d'un produit soluble dans l'éther acétique et très peu soluble dans le mélange éther-alcool à des produits d'abord solubles dans l'éther acétique et le mélange éther-alcool, puis insolubles mais gonflants dans ces produits organiques, enfin insensibles à ces solvants.

Avec Bruley, de la poudrerie d'Angoulême (où le coton-poudre est fabriqué à partir de 1887), un certain doute s'installe. Il ne conteste pas l'existence de ces entités mais constate qu'il n'est pas possible de les isoler et que l'on se trouve toujours en présence de deux ou plusieurs variétés de taux de nitration voisins<sup>xx</sup>. Il préfère classer les cotons nitrés simplement selon leurs taux d'azote et leur solubilité :

Le coton poudre (cellulose endéca et décanitrique) : insoluble dans l'éther alcoolisé.

Les collodions, solubles dans l'éther alcoolisé,

Les cotons friables, pratiquement insolubles dans tout solvant.

Bruley met aussi en évidence le fait que des conditions de nitration différentes (rapport des constituants du bain de nitration) peuvent conduire à des produits ayant même taux d'azote et mêmes

caractères de solubilité, et que l'élévation de la température de nitration abaisse la viscosité des solutions, à composition égale.

De nombreux et importants travaux sur la nitration complètent et enrichissent ces études tant en France (Vignon) qu'à l'étranger (Lunge, Hoitsence, Bronner et beaucoup d'autres) (influence de la composition du milieu réactionnel sur le taux de nitration, rôle de l'acide sulfurique etc)<sup>xxi</sup>. La classification de Vieille basée sur la formule  $[C_{24}H_{40-p}O_{20-p}(NO_2)_p]_n$  reste la référence pendant plusieurs décades ; on la trouve toujours dans l'ouvrage de Pascal publié en 1930<sup>xxii</sup>.

Il faut attendre plus tard, lorsque sera mieux précisée la formule de la cellulose et la spécificité du milieu cellulosique, pour mieux comprendre les processus en jeu et remettre en cause l'existence d'états intermédiaires. La réaction de nitration est une réaction classique, équilibrée. Mais elle est perturbée localement et transitoirement par l'hétérogénéité du milieu. Les acides pénètrent à une vitesse fonction de la porosité, du taux d'eau, etc... La distribution des groupes formés au début de la réaction est liée à l'accessibilité immédiate. La réaction est donc essentiellement topochimique. Mais les hétérogénéités de nitration s'estompent dans le temps, lorsque le taux de nitration augmente, et ce, d'autant plus vite que les conditions réactionnelles sont favorables (composition, durée, température...). Tous les hydroxyles sont accessibles avec toutefois une priorité pour les hydroxyles primaires.

Dans ces conditions, la formule de la cellulose -  $(C_6H_{10}O_5)_n$  - étant reconnue, la classification de Vieille n'a plus de sens. Les études, essentiellement radiocristallographiques, permettent de mettre en évidence la réalité expérimentale de structures dinitrocellulose et trinitrocellulose, tout en constatant que le passage de l'une forme à l'autre s'effectue graduellement sans superposition des structures<sup>xxiii</sup>.

Ces travaux, en France, sont principalement le fait du Service des Poudres

### ***Le celluloïd***

Clément et Rivière, dans leur ouvrage sur les matières plastiques publié en 1924<sup>xxiv</sup>, définissent ces dernières qu'elles soient naturelles (corne, écaille, ivoire etc) ou artificielles (celluloïd, acétate de cellulose) comme des substances colloïdales. *"Ainsi, disent-ils, est expliqué le fait que les propriétés physiques et mécaniques sont identiques"*. Ce terme de "colloïdal" qui, dans sa généralité, caractérise les tissus vivants, s'oppose à celui de "cristalloïdes", produits durs, fragiles, apanage de la structure minérale.

Dans une conférence prononcée en 1931 sur les matières plastiques artificielles, Lichtenberger, alors professeur à l'Ecole Chimique de Mulhouse, explicite longuement ces définitions<sup>xxv</sup>. *"Un "cristalloïde" est formé par un assemblage ordonné et symétrique de ces termes ultimes nommés molécules. Soumis à un certain effort ; ou bien cet assemblage moléculaire oppose une certaine résistance à cet effort ou bien il se désagrège brusquement, il casse mais dans certaines directions privilégiées. ( ) Les "cristalloïdes" sont en général fragiles et dénués d'élasticité. ( ) Un "colloïde" est formé par un assemblage qui n'est plus symétriquement ordonné : c'est un empilement, un entassement quelconque ; c'est le désordre opposé à l'ordre. Par ailleurs cet assemblage désordonné n'est plus formé de molécules mais de particules bien définies, de taille plus importante que les molécules, et déjà formées elles-mêmes par une agrégation de molécules. Ces grosses particules, appelées des micelles, sont néanmoins invisibles au microscope ordinaire mais peuvent être aperçues à l'ultramicroscope, alors que les molécules restent toujours en dessous des limites de visibilité. Soumis à un certain effort extérieur, même assez faible, l'assemblage colloïdal, parce que désordonné, n'oppose que très peu de résistance ; il commence par se déformer; puis, l'effort croissant, il se désagrège et se déchire, mais dans n'importe quelle direction. Un colloïde aura donc une aptitude marquée à l'allongement, au façonnage, au moulage."*

*L'être vivant, les substances qui en sont issues, et par conséquent les matières plastiques naturelles, sont des agrégats de colloïdes, d'une remarquable unité du point de vue physique et chimique"*.

Pour qu'une matière soit plastique, il faut deux conditions. La première est que cette matière soit une reproduction "aussi scrupuleuse que possible des colloïdes naturels". La seconde est qu'elle soit dans la situation où peut se manifester cette plasticité. Cette situation c'est "l'intervention, sur la matière à l'état colloïdal, d'une substance ( ) qui y est absorbée dans une certaine mesure, et qui lui confère ou qui favorise la plasticité".

Dans le cas de la nitrocellulose il suffit d'ajouter une solution de collodion de camphre. "Le cellulöid est donc constitué par deux substances, le nitrate de cellulose uni à l'un de ses dissolvants peu volatils, le camphre qui joue ici le rôle que l'on qualifie de "plastifiant". C'est donc l'union d'une substance à l'état colloïdal à deux solvants qui constitue la technique de préparation des masses plastiques à base d'esters cellulosiques ; l'un des dissolvants, volatil, permet la préparation d'une gelée apte aux opérations de moulage et d'étendage, et est éliminée ensuite par évaporation. C'est le dissolvant, à proprement parler. L'autre dissolvant, peu volatil, reste combiné au colloïde pour former avec lui ce que l'on appelle une solution solide ; il lui confère sa bonne tenue plastique, c'est le plastifiant."

Ce concept de substance colloïdale, illustration pratique de la théorie associative<sup>xxvi</sup>, était le plus communément admis : le cellulöid est considéré comme une solution colloïdale.

Dans la pratique l'expression de ces théories n'apporte rien d'utile aux fabricants de cellulöid. Tout au long de sa carrière, du moins jusqu'au moment où la notion de macromolécule, défendue par Staudinger<sup>xxvii</sup>, sera largement acceptée, la nature du cellulöid est entourée d'un halo très flou. Pour Boekman<sup>xxviii</sup>, en 1881, « le cellulöid n'est pas une combinaison chimique dans le vrai sens du mot; on devrait le considérer comme une combinaison d'une espèce particulière, analogue au cuir ». Pour le même, quinze ans plus tard, « nous ignorons à quelle raison attribuer la formation du cellulöid<sup>xxix</sup> ». La lente évolution des connaissances fondamentales s'effectue en dehors du monde des fabricants. Pour l'ingénieur chimiste, chef de fabrication de la Société L'Oyonnithé, en 1925, "la formule de la cellulose est hypothétique. Nous savons que ce corps renferme des fonctions alcool puisqu'il s'éthérifie, mais nous ne savons pas en quel nombre ni de quelle nature : primaire, secondaire, tertiaire : probablement les renferme-t-il toutes les trois" (...). "La constitution de la cellulose, nous ne la connaissons pas. La pose et la résolution d'équations, pour la fabrication de la nitrocellulose, ont conduit infailliblement à des résultats que la pratique a infirmés comme c'était à prévoir<sup>xxx</sup>".

Il faut aussi expliquer le comportement du camphre, additif pratiquement incontournable de la nitrocellulose dans de nombreuses applications, dont le cellulöid. Là encore, il faudra attendre, les années 1930. Le camphre a la capacité de se "fixer" à la nitrocellulose, par l'intermédiaire des liens labiles formés par sa fonction cétone. L'encombrement relativement important de la molécule de camphre rend difficile sa pénétration entre les macromolécules de nitrocellulose. C'est le rôle de l'alcool, molécule petite, mais assez polaire, de faciliter cette pénétration sans ultérieurement entrer en compétition avec le camphre<sup>xxxi</sup>. « La plastification de la nitrocellulose par le camphre résulte donc de la formation d'une combinaison moléculaire pouvant donner éventuellement une solution solide si le camphre est en excès<sup>xxxii</sup> ». Dans le cas de la nitrocellulose à 12,28 % d'azote, il se fixe sensiblement une molécule de camphre par motif élémentaire.

Ainsi, durant la majeure partie de son histoire industrielle, la plus féconde, la connaissance scientifique n'aura pas participé au progrès technique dans l'industrie de la nitrocellulose et du cellulöid.

<sup>i</sup> Nicklès, M.J. Braconnot, sa vie et ses travaux Grimblot Nancy 1857

<sup>ii</sup> Hibbert Harold, Ind.Eng.Chem. 13(3) 257 (1921)

<sup>iii</sup> Comptes-Rendus Scéance du 5 octobre 1846 Brevet de Antonin Morel (Pochette du 30 novembre 1846)

<sup>iv</sup> Payen, Comptes-Rendus 8 59 1839; 9 149 1839

<sup>v</sup> Ad.Brongniart, Pelouze, Dumas, Comptes-Rendus 8 51 1839

- 
- vi Payen, C.R. 7 1052 1838  
vii Peligot, C.R.23 1085 1846  
viii Pelouze, C.R. 24 1 1847  
ix Franchimont, Berichte 13 1938 (1879)  
x Hibbert Harold, ouv.cit.244; Clément, Rivière Matières Plastiques Soies Artificielles J.B.Baillère et fils Paris 1924, L.Vignon Bull.Soc.Chim. (3)21 599 (1899)  
xi Cross, Bevan Recherches su la cellulose Béranger Paris 1914  
xii Clément, Rivière ouv.cit.  
xiii Hess, Zeit.El.Ch 26 232 1920  
xiv Clément, Rivière, ouv.cit.  
xv Béchamp, C.R. 41 819, Ann.Chim.et Phys. (3) 37 207; (3) 46 338  
xvi Pelouze, Maurey Comptes-Rendus 59 363 1864  
xvii Veille, Mem. Serv. Poudres et Salpêtre 2 212 1884  
xviii cité dans Demoment Auguste, Le Comte de Chardonnet Edition La Colombe Paris  
xix Clément, Rivière ouv.cit. 150  
xx Bruley, Mémorial des.Poudres 8 110 1895  
xxi Gabillon, Matières Plastiques et Soies artificielles Armand Collin 1931; Tranchant, Quinchon Poudres, propergols, explosifs Tome 2 Technique et Documentation 1984.  
xxii Pascal, Explosifs, poudres et gaz de combat Paris 1930  
xxiii Mathieu, Petitpas C.R.1435 (1938); Mathieu C.R. 401 (1935)  
xxiv Clément, Rivière ouv.cit.  
xxv Lichtenberger, Rev.Mat.Plast. 81 (1932)  
xxvi Stahl, G.A. Chemtech 492 (1984)  
xxvii Staudinger, Bull.Soc.Chim. 49 1267 (1931)  
xxviii Boekmann, Mon.Scient. 241 1881  
xxix Boekmann, Le Celluloïd Dunot et Pinat 1906  
xxx Bellanger, Revue des Matières Plastiques 475 1925  
xxxi Desmaroux, Mémorial des Poudres (33) 54 1928; Petitpas, Desmaroux C.R. 218 785 1944  
xxxii Boyer-Kawenoki F., Champetier G. C.R. 234 1053 (1952)