

LES DIFFERENTES APPLICATIONS de la CELLULOSE.....	1
1. LE PAPIER ET LES DERIVES DE LA TECHNIQUE PAPETIERE.	1
1.1 La cellulose native (le coton)	1
1.2 Le papier sulfurisé, le parchemin	2
1.3 Le Papier Mâché	2
Document : Statuettes en papier mâché (Musée de l'Ermitage –Moscou).....	3
1.4 Le bois durci.....	4
1.5 Le Bois Fondu	4
1.6 Hydrocellulose	4
2. LA CELLULOSE CUIVRIQUE	5
3. LA CELLULOSE ZINCIQUE	9
3.1 Cellulose Zincique : Fibres vulcanisées	9
3.2 Filaments pour lampes à incandescence.....	10
3.3 Filaments textiles : tentatives	11

LES DIFFERENTES APPLICATIONS de la CELLULOSE

La cellulose, omniprésente dans la nature, constituant du fibreux, ne fond pas. Jusqu'aux travaux de Schweitzer en 1857, on ne lui connaît pas de solvant, sauf à la dégrader complètement. Pourtant, malgré ces handicaps majeurs, on a cherché à utiliser la cellulose pour d'autres transformations que la fabrication de filés de fibres par cardage et filage.

1. LE PAPIER ET LES DERIVES DE LA TECHNIQUE PAPETIERE.

Une application majeure est la transformation de la cellulose en feuille : le papier. La découverte du papier, attribuée aux Chinois, se situe aux environs du 2^e siècle (Tsaï Lun¹). Produit rare et cher à l'origine, préparé à partir de chanvre et de coton selon une procédure gardée secrète, le papier est resté longtemps un article confidentiel. Les invasions, qui diffusent les connaissances techniques, le développement de la consommation en Europe occidentale, le recours à des sources abondantes et économiques de matière première (le bois), les progrès technologiques ont haussé la fabrication du papier au niveau d'une importante industrie lourde.



1.1 La cellulose native (le coton)

Le papier est un matériau hétérogène constitué par un matelas de fibrilles cellulosiques, sorte de feutre où la distribution aléatoire (ou presque) crée un certain enchevêtrement. L'entrelacs des fibres contribue partiellement à la résistance mécanique du papier, mais n'est pas suffisant pour en justifier les propriétés mécaniques. Il faut faire intervenir l'existence de forces physico-chimiques entre les fibrilles¹. La matière première utilisée par le papetier, la pâte de bois (pâte chimique, mécanique ou semi-chimique), est une dispersion d'agglomérats de fibres, plus ou moins délitée en milieu aqueux, à la concentration de l'ordre d'un pour cent environ, voire inférieure. Cette dispersion diluée est traitée

¹ Rappelons que les fibres de cellulose sont formées de fibrilles, elles-mêmes constituées de microfibrilles (fibrilles élémentaires, filaments micellaires), faisceaux de macromolécules approximativement parallèles.

mécaniquement dans des appareils déchiqueteurs puissants. Le but de ce "raffinage" est de faire éclater la paroi externe des fibres et de libérer ainsi les sous-structures fibrillairesⁱⁱ. Corrélativement, on observe une hydratation importante de la masse solide, conséquence de l'accroissement de la surface de la matière cellulosique et des interactions cellulose-eau dues à la libération de fonctions hydroxyles². La pâte, raffinée au degré voulu, est déposée sur un tapis filtrant ; la feuille qui se forme passe ensuite dans une batterie de cylindres sécheurs. L'élimination de l'eau (jusqu'au niveau de siccité normal) réduit l'hydratation, rapproche les molécules des fibrilles, augmente les liaisons interfibrillaires par développement des liaisons hydrogènesⁱⁱⁱ.

La qualité de ces interactions est fonction du degré de fibrillation. Dans la fabrication du papier, l'étape de raffinage est essentielle. La destruction des fibres croît avec la durée du traitement de raffinage. Si ce dernier est prolongé (plusieurs dizaines d'heures), la masse hydratée devient plus homogène, plus gélatineuse. L'aspect fibrillaire n'est plus apparent. Après élimination de la majeure partie de l'eau, on obtient une masse qui, moulée et séchée, conduit à un produit solide, susceptible d'être travaillé comme le bois. On peut y incorporer des additifs, charges et colorants. En Allemagne, ce produit a donné lieu à une fabrication à la fin du 19^e siècle sous le nom de Cellulith (Köln Rottwieller Pulverfabriken).

A la même époque, les Papeteries de Lacourtenourt déposent un brevet sur un produit issu de la technique papetière, mais apparemment beaucoup moins élaboré (BF 226.513, 22-12-1892). Ici on utilise une pâte à papier, en feuilles, comprimée à la presse hydraulique. Le produit "*est plus dur que l'ébène, l'acajou et même l'ébonite, remplace le bois, le fer, la fonte, l'acier*", c'est une "*sorte de bois durci*" que l'on prénomme Ebénite, une marque reprise par les Etablissements Grivolos qui préconisent cette matière pour la confection des appareillages électriques en remplacement de la porcelaine. L'importance du développement de ces produits n'est pas connue.

La technique papetière a également été appliquée à l'obtention de corps creux. On a fabriqué industriellement des récipients (seaux, baquets) par moulage direct de la pulpe de bois. La pâte de bois est défibrée dans une pile hollandaise en filaments cellulosiques de 1 à 2 mm de longueur. Ici, le moule est constitué par une toile métallique fine. Il est trempé dans la pâte cellulosique. Le vide appliqué dans le volume intérieur plaque les fibres contre les parois du panier où elle se sépare de la phase aqueuse. Le moule est ensuite pressé sur une contre-forme qui comprime la pâte et expulse l'eau. Une fois démontée, la pièce est séchée (15 jours à 60°C), puis polie et décorée.

1.2 Le papier sulfurisé, le parchemin

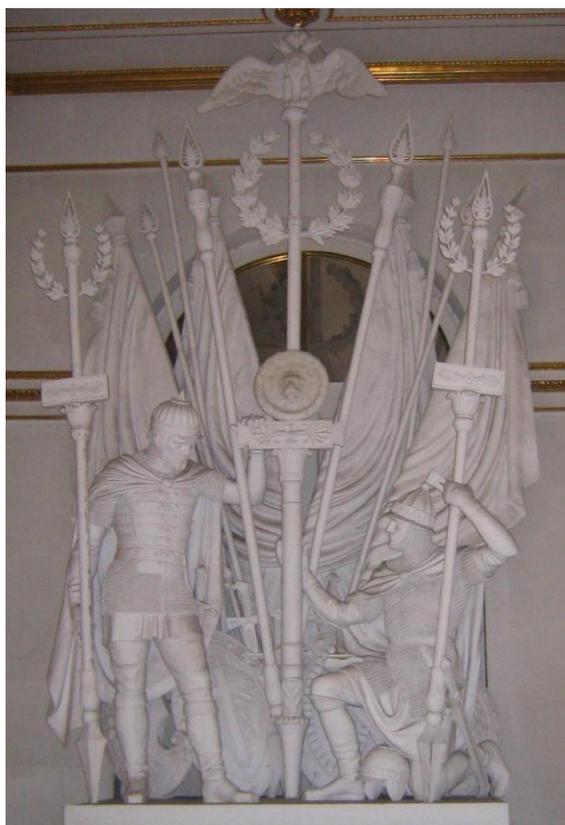
Les propriétés du papier peuvent être profondément modifiées par traitement à l'acide sulfurique à 55-57°C. Après trempage, lavage et neutralisation de la feuille (papier sans colle ou buvard), la surface est devenue imperméable à l'eau : c'est le parchemin végétal auquel sont associés les noms de Poumarde et Figuier, les premiers à décrire ce produit^{iv}. La fabrication a débuté en 1853 avec E. Gainé. L'altération est plus ou moins profonde en fonction des conditions opératoires et la concentration de l'acide sulfurique ; elle peut être limitée à la surface ou concerner toute l'épaisseur de la feuille qui devient translucide comme le parchemin.

1.3 Le Papier Mâché

L'idée d'exploiter la technique papetière pour fabriquer non plus des surfaces, mais des volumes est ancienne, contemporaine de la naissance du papier lui-même, et d'origine chinoise. Elle a donné naissance à des produits appelés Papier Mâché ou Papier Collé^v. L'Europe en découvre l'intérêt au 16^e siècle, mais le vrai développement se situe aux 18^e et 19^e siècles. A cette époque, les Français s'en font une spécialité : la terminologie "papier mâché" s'imposera dans tout le pays et perdure encore. La préparation consiste, dans son principe, à coller l'une sur l'autre, successivement, des feuilles de

² L'eau plastifie la cellulose. Selon Akim (*Cellulose Chemistry and Technology*, ACS, 1977), la température de transition vitreuse (théorique) de la cellulose est de 220°C. Elle peut être abaissée à 20°C par hydratation.

papier à l'aide d'une colle de dextrine ou d'amidon, puis à comprimer ces feuilles empilées par l'intermédiaire d'une presse hydraulique. Le matériau se présente sous forme de plaques dures dont l'épaisseur peut varier de 4 mm à 50 mm. On le transforme par sciage, tournage à l'égal du bois. Les empilements successifs des feuilles de papier et de couches de colle peuvent être réalisés également sur des surfaces concaves, servant de moules dont elles tapissent les parois. Lorsque l'épaisseur désirée est atteinte (jusqu'à quarante feuilles), le moule et son contenu sont chauffés à 120°C. L'objet démoulé est trempé dans l'huile de lin pour le durcir, puis suivent les finitions souhaitées (ébarbage, polissage). On peut aussi passer par le stade de pâte cellulosique molle préparée à partir de papier déchiqueté, macéré et bouilli, mélangée avec de la colle de pâte, éventuellement chargée en sciure de bois et autres déchets celluloses, substances minérales pigmentaires ou non (craie, talc) et additionnée d'huile de ricin, de colophane. Après mélange à chaud, la pâte est moulée, puis cuite à l'étuve ; on a fabriqué ainsi des têtes de poupées. Lorsque les charges minérales sont proportionnellement importantes, le matériau obtenu après moulage est dénommé carton-pierre.



Document : Statuettes en papier mâché (Musée de l'Ermitage –Moscou)

Le Papier Mâché – et ses déclinaisons Papier-Collé, Carton bouilli, Carton-Pâte – a eu son heure de gloire au 18^e siècle et surtout au 19^e. Il présente de nombreux avantages notamment de légèreté, solidité, bon marché, une facilité de fabrication qui ne nécessite pas un appareillage conséquent et onéreux, et de moulage qui se prête bien aux formes les plus variées, une aptitude de ce support à accepter de multiples types de décorations (peinture, vernissage, laquage, dépôt de poudre métallique, incrustation de nacre, etc.). Le Papier Mâché a été utilisé dans la tableterie, l'ameublement, la fabrication de bibelots, de bijoux, d'objets d'ornement – cadres, candélabres –, de décoration – stucs pour plafond, bas-reliefs –, des jouets, des masques. C'est un matériau de moulage et de sculpture, particulièrement adapté à la création artistique. Sa production, à la fin du 19^e siècle, a dépassé le stade artisanal et certains industriels s'en sont fait une spécialité. En France, c'est le cas des frères Adt, à Forbach (production de bonbonnières, corbeilles à pain, paniers, coffrets). En Angleterre, on fabrique beaucoup de meubles décorés ; ils ont fait la célébrité de certaines maisons, comme Bettridge à Birmingham qui a meublé les appartements de la reine Victoria.

Le Papier Mâché est tombé en désuétude. Il n'a pas disparu. La simplicité de sa fabrication et ses qualités lui conservent encore des adeptes dans le monde de la création artistique.

1.4 Le bois durci

Si l'on remplace la cellulose pure par de la sciure de bois (composée de 30 à 40 % de cellulose) associée toujours à une substance liante hydrophile, il est possible de préparer, après broyage et cuisson, des matières présentant d'excellentes propriétés mécaniques. C'est le cas du " bois durci ". La paternité du terme en revient à Le Page, Talrich et Pi qui le revendiquent (dans le brevet 13.898 du 3 octobre 1855) et Latry (dans l'addition du 11 août 1860) pour désigner le produit obtenu par le mélange de sciure de bois et d'albumine extraite du sang ou des œufs, éventuellement complété par des " poussières " végétales ou minérales. Après séchage, pressage sous appareil hydraulique, on procède au moulage dans des moules en acier chauffés, vers 170-200°C, à la vapeur ou " *par le moyen de barres de fer rougies placées auprès et autour des moules*". Les qualités revendiquées sont la densité, l'imperméabilité. L'auteur insiste sur l'intérêt d'un procédé qui permet d'accéder à une "*fabrication facile et économique*", en série, d'objets (pipes, manches de couteaux), qui exige normalement une main-d'œuvre importante : c'est déjà une ouverture vers la production de masse (addition du 13 mars 1857). Sans exclusion d'autres liants comme la gélatine, la gomme, la dextrine, le goudron et autre agent agglutinant animal, végétal ou minéral, voire l'absence de liant (addition du 29 mars 1858), les auteurs accordent la préférence à l'albumine du sang. Le bois durci – ou les produits de composition voisine – a été utilisé pour la confection d'objets, statuettes, articles de tableterie. En 1925.

En 1900, la Société Le Bois Durci est reprise par la Manufacture d'Isolants et Objets Moulés (M.I.O.M.) filiale de la Compagnie Générale d'Electricité; c'est, dit-on, un produit de "*toute beauté*", dont les propriétés sont améliorées par un traitement chimique au formol^{vi}. Il est également à la carte commerciale des Etablissements Barry en 1930.

1.5 Le Bois Fondu

L'origine remonte à 1891 et la découverte appartient à deux inventeurs, Bezonnard et Lenoir. Main et Chaplet mentionnent ce produit et le décrivent dans leur ouvrage^{vii}. Le bois, en morceaux, est chauffé dans un autoclave, sous vide, à 140°C durant trois heures. Après refroidissement, le milieu, mis sous azote, est porté à 800°C durant deux heures. On obtient une masse liquide susceptible d'être coulée dans un moule, à chaud. Par refroidissement, la masse se solidifie. D'après les auteurs, qui ne donnent aucune explication sur la nature exacte du produit, la technique opératoire a été bien étudiée, "*mais le prix très élevé du produit nuisit au succès commercial et la fabrication fut abandonnée*".

1.6 Hydrocellulose

Les traitements chimiques contribuent aussi à la déstructuration des fibres cellulosiques, sans qu'il soit nécessaire de passer par les traitements mécaniques. Aimé Girard signale en 1881 qu'un inventeur "*a cherché à utiliser les propriétés adhésives de l'hydrocellulose et à la transformer en masses compactes propres à être moulées, découpées, etc.*"^{viii}. Cet inventeur est malheureusement inconnu. Un autre exemple est celui de la "Végétaline" de Streubel (BF 121571, 12-12-1877), "*incombustible, inaltérable, imperméable, destinée à remplacer l'ivoire, l'écaille, le corail, le caoutchouc*". C'est une hydrocellulose obtenue par traitement de la cellulose par l'acide sulfurique à 56°B, lavée, purifiée, puis additionnée d'un savon de résine et pressée.

Tous les systèmes précédents sont biphasiques, voire polyphasiques, lorsqu'on utilise le bois lui-même. Ils sont hétérogènes : la matière cellulosique, même réduite à l'état de fibrilles, conserve toujours son intégrité. Pour transformer la cellulose, il faudrait pouvoir la fondre – ce qui est impossible, car elle se décompose à trop basse température – ou, à défaut, passer par le stade intermédiaire de la solution.

Avant Schweitzer, on ne connaissait pas de solvant de la cellulose, c'est-à-dire un liquide permettant, dans un premier temps, de dissoudre la cellulose et, dans un second temps, de la régénérer sans altération notable. On sait, depuis Persoz (1846) et Mercer (1844), que la soude réagit sur les fibres et tissus de coton sous forme de composé d'addition (alcali-cellulose). La fibre n'est pas détruite, mais sa morphologie et son aspect sont modifiés : les fibres se gonflent dans le sens transversal et rétrécissent longitudinalement, sauf si elles sont maintenues sous tension. Le corollaire important est une plus grande aptitude à la teinture et un aspect plus brillant, un avantage que Mercer a breveté (mercerisation). L'acide sulfurique conduit à un résultat analogue, mais un traitement poussé entraîne une forte, voire une totale dégradation jusqu'au motif élémentaire. Ce comportement est mis à profit dans la fabrication de papier dit sulfurisé. Les feuilles de papier sont trempées rapidement dans une solution sulfurique (2 volumes d'acide à 66°B, 1 volume d'eau), puis lavées et neutralisées. La surface de la feuille est modifiée, partiellement dégradée ; les pores sont bouchés. La feuille prend un aspect parcheminé. Ce parchemin végétal est utilisé dans l'emballage. Il a aussi été employé pour la confection de membranes osmotiques.

Avec Schweitzer s'ouvre la possibilité de dissoudre complètement la cellulose dans un réactif peu agressif que Despeissis mettra à profit pour transformer le coton en fil continu. Il s'avérera ultérieurement que de nombreuses autres solutions salines concentrées exercent aussi une action dissolvante. En 1899, Bronnert cite les halogénures de zinc, les sels de bismuth, associés éventuellement aux sels de calcium, d'aluminium, de fer (BF 292.988). Il a été confirmé par la suite que la cellulose pouvait être dissoute dans des solutions aqueuses de nombreux sels minéraux. Ce sont, en général, les solutions d'ions très hydratés dans l'eau et facilement solvatés par les alcools : solutions de thiocyanate de calcium, complexe hydrate de cadmium-éthylène diamine (Cadoxène), solution alcaline de tartrate de fer, etc.^{ix}. Mais seules les "solutions" concentrées de chlorure de zinc (il s'agit plutôt de pâtes) et les solutions cuproammoniacales ont trouvé une application industrielle. Cependant, ce ne sont pas ces systèmes qui ont permis les grandes applications de la cellulose. Celles-ci n'ont pu naître et se développer que par l'artifice d'un passage transitoire par des composés chimiques solubles (éther nitrique, xanthogénate) pour contourner la difficulté.

2. LA CELLULOSE CUIVRIQUE

Dans l'édition de 1869 de son dictionnaire de chimie pure et appliquée, Wurtz écrit que « jusqu'à présent on ne connaît qu'un seul réactif susceptible de gonfler la cellulose et de la dissoudre et de la précipiter intacte dans ses propriétés physiques et chimiques essentielles, mais évidemment privée de cette forme organisée qu'elle offre partout dans la plante ». Ce réactif c'est la liqueur de Schweitzer du nom de son inventeur (1857), solution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque, dont l'intérêt unique reconnu à cette époque est essentiellement d'ordre analytique. Il faut attendre les années 1880, l'engouement suscité par les travaux d'Edison sur l'éclairage électrique et l'espoir de profiter d'un développement qui s'annonce fructueux pour que les chercheurs s'intéressent aux solutions cellulosiques pour la fabrication des filaments de carbone des lampes à incandescence.

En Angleterre Crookes (1881), Weston (1882) tentent d'utiliser les solutions cuproammoniacales de cellulose. En Allemagne Max Frémery, qui a fondé la Rheinische Glühlampen Fabrik Dr Max Frémery G.M.B.H., poursuit des études sur le sujet avec Johan Urban, un ingénieur autrichien. Une usine est installée à Oberbruch près d'Aix-la-Chapelle³. Leur banquier, Jordan, les encourage, en 1895, à valoriser leurs recherches pour fabriquer du fil fin pour application textile, analogue à celui que la société de Chardonnet manufacture dans des conditions économiques difficiles. L'idée d'utiliser les solutions ammoniacales de cellulose à cette fin n'est pas nouvelle : le précurseur est le Français Despeissis qui, en 1890, a déposé un brevet sur "*un nouveau procédé de préparation de*

³ Très probablement cette société n'a pas développé une fabrication de filament de carbone pour lampe à partir de solutions ammoniacales. Pauly, alias Frémery et Urban, écrit dans son brevet de 1897, que « l'on n'a pu obtenir jusqu'à ce jour, à l'aide de cette solution, par le séchage, la coagulation, que des pellicules qui, découpées en bande devant servir à la fabrication de filament de charbon pour les lampes à incandescence où ils n'ont pas pu cependant recevoir aucune application pratique en raison des difficultés que rencontre cette fabrication. »

soie artificielle". Le contenu du document est assez simple : " *La cellulose est dissoute dans la liqueur cuproammoniacale, cuprate d'ammoniaque*". La solution est " *emmagasinée dans un réservoir dont on la fait sortir sous pression par des orifices capillaires dont l'ouverture est déterminée de façon à donner au jet liquide le diamètre voulu d'après le degré de ténuité que l'on désire communiquer à la fibre à laquelle elle donne naissance par sa coagulation. Au sortir de cet orifice capillaire ce jet de liquide visqueux de collodion dissous dans la liqueur de Schweitzer traverse un bain chimique spécial tel que l'acide chlorhydrique étendu d'eau, acide acétique, oxalique, tartrique, citrique, alcool phénique*". La fibre passe ensuite dans un bain d'acide chlorhydrique ; son trajet est suffisamment long pour que le cuivre et l'ammoniaque soient éliminés. À la sortie du bain de lavage, le fil est enroulé et séché. L'auteur considère comme acquises les conditions de préparation de la liqueur de Schweitzer. Il n'apporte pas de remarques particulières sur la stabilité de la solution de cellulose et le processus succédant à la coagulation : lavage, séchage, récupération des sels de cuivre. Par contre, il étend son brevet au traitement superficiel des fils, toiles et autres dérivés de la cellulose, quelle qu'en soit l'origine, pour en modifier la surface et donner aux produits l'apparence de la soie, à l'égal de la mercerisation pour les produits textiles et du parcheminage pour le papier.

On sait peu de choses sur Despeissis sinon que, probablement pour cause de décès, les redevances annuelles dues à l'office des brevets n'ont pas été honorées : le brevet, de ce fait, est tombé dans le domaine public.

Frémery et Urban, en Allemagne, ignorent le brevet de Despeissis ou prennent le parti de n'en pas tenir compte^x et, le négligeant, déposent eux-mêmes en 1897 un brevet de filage d'une solution de cellulose dans la liqueur de Schweitzer sous le nom d'emprunt de Herman Pauly de Munchen Gladbach⁴. Comparativement à Despeissis, Pauly, dans le brevet français 272.718 (priorité allemande du 20 janvier 1901), apporte des éléments précis sur la composition de la solution cuproammoniacale (15 grammes de cuivre et 45 grammes de cellulose par litre d'eau ammoniacale), les conditions de préparation de la liqueur (action de l'air sur le cuivre en présence d'eau ammoniacale), la durée du mûrissement (8 jours) et surtout attire l'attention sur un point fondamental : la nécessité d'empêcher la décomposition de la cellulose dissoute, pendant la préparation et l'utilisation, " *sinon la fabrication de la soie artificielle serait complètement impossible*". Le facteur déterminant de cette dégradation est la température qui doit être " *appropriée*", " *assez basse*". Le brevet Pauly n'apporte pas d'éléments nouveaux sur le filage ; le milieu coagulant est, ici, l'acide acétique.

1899 apparaît une année importante. Un peu plus d'un an après le brevet Pauly, le 10 mars 1899, Frémery et Urban déposent successivement, sous leurs propres noms cette fois, deux brevets français (BF 286692 et brevet d'addition du 14 octobre 1899)⁵ et changent la raison sociale de leur société qui devient le 19 septembre la Vereinigte Glanzstoff Fabriken AG (siège à Aix-la-Chapelle)⁶. Une usine est montée à Obenbrück qui produit une vingtaine de kilogrammes de fil par jour. Le Consortium Mulhousien pour la Fabrication de Fils Brillants (Bronnert) dépose de son côté trois brevets. Les deux groupes s'associent, mettent leurs connaissances en commun ; une autre usine est construite à Niedermorschwiller (Morschwiller-le-Bas), près de Mulhouse, dont Bronnert est directeur. En cette même année, des discussions sont engagées par un groupe français, dont un certain Farkas, pour acquérir une licence d'exploitation pour la France. La Compagnie Française de la Soie Parisienne est fondée le 22 avril 1899. Edmond Théry, directeur de *L'Economiste Européen*, en est le président ; Hans Jordan, président de la Vereinigte Glanzstoff, est présent au conseil.

La mise en solution de la cellulose (obligatoirement des linters de coton) dans la liqueur de Schweitzer n'est pas une opération simple. Selon Bronnert, " *il est très difficile de faire une solution concentrée avantageuse pour la filature c'est-à-dire contenant la cellulose sous une forme si peu altérée que le filament résultant de sa précipitation soit encore de quelque valeur comme fibre*

⁴ On lit dans le texte de Pauly : « *Il est probable que l'on n'a pas proposé jusqu'à présent d'appliquer ce moyen à la fabrication de fil artificiel extrêmement fin et analogue à la soie naturelle sans doute parce que l'on tenait cela pour impossible* »

⁵ Les revendications portent ici sur les conditions de traitement des fils au sortir de la filière : chauffage rapide à 70-100°C, puis séchage à température inférieure à 40°C.

⁶ La Vereinigte Glanzstoff Fabriken AG deviendra la plus grande usine de soie artificielle d'Allemagne. En 1929, elle fusionne avec la société hollandaise ENKA pour former l'A.K.U.

textile^{xvi}. Car, si la cellulose se dissout effectivement dans les solutions cuproammoniacales c'est au prix d'une certaine dégradation ; le coton s'y oxyde lentement, mais d'autant plus vite que la température est plus élevée. " *C'est seulement en effectuant la réaction à basse température et en réglant la proportion entre le cuivre et la cellulose qu'il est possible de produire des solutions filables et donnant de bons fils* "^{xvii}. Dans la pratique, on met en œuvre la cellulose (linters) au préalable soigneusement blanchie, puis soumise à un traitement à la soude concentrée. Il s'agit d'un point important du procédé apporté par Bronnert. La cellulose est transformée en hydrocellulose qui se dissout facilement et relativement vite dans la liqueur cuproammoniacale.

Cette dernière peut être préparée par action de l'ammoniaque sur l'oxyde obtenu par précipitation d'un sel de cuivre ou, mieux et plus généralement, par trempage de tournure de cuivre dans l'ammoniaque concentrée, accompagné d'un barbotage d'air durant plusieurs heures. La température est maintenue entre 4 et 6°C. L'opération dure entre 6 et 8 heures. La solution contient 10 à 15% d'ammoniac et 2 à 2,5% d'oxyde de cuivre. La solution de cellulose est préparée dans un cylindre horizontal équipé d'arbre à palettes faisant office de malaxeur. On maintient toujours la température à 4 °C environ (l'introduction d'additifs comme les polyols est préconisée pour réduire la dégradation). La dissolution demande de 7 à 24 heures suivant qu'il s'agit d'hydrocellulose ou non. La concentration usuelle est de 7 à 8 kilogrammes de cellulose pour 100 litres de solution.

Le filage s'effectue aussi à basse température. La solution, à la concentration de 5% à 7% environ, est poussée sous une pression de 2 à 5 bars à travers plusieurs filtres en toile. La filière est en verre d'Iéna ou en platine. Ses trous sont assez gros : le titre est réglé par l'étirage. Le bain coagulant est constitué par une solution saline, acide ou basique, dans la pratique l'acide sulfurique ou surtout la soude. Les sels de cuivre et d'ammonium passent en solution où ils sont récupérés. Le fil est séché sous tension, à basse température (< 40°C). Les fils sont repris par des collecteurs en verre où ils s'enroulent en bobines encore imprégnées de produit coagulant dont on doit se débarrasser par un long lavage dans une solution diluée d'acide acétique ou formique avant séchage^{xviii}.

La Compagnie Française de la Soie Parisienne étant fondée, une unité de filage est installée à Vitry-sur-Seine, dans une ancienne tannerie. C'est un échec. L'affaire est liquidée en juillet 1901, mais reprise dans le cadre d'une nouvelle société " *La Soie Artificielle* " (appelée aussi l'Artificielle ou La Soie de Givet) fondée le 15 mars 1902 avec l'industriel Edmond Théry comme président. Parmi les administrateurs se trouve Hans Jordan, le directeur de la Vereinigte Glanzstoff Fabriken AG. On part sur d'autres bases : une usine nouvelle est construite à Givet, dans les Ardennes ; elle entre en production en juillet 1903. Après quelques déboires initiaux, la production se monte à 60 kg/jour en novembre 1903, 115 kg/jour en décembre, 150 kg/jour en février 1904. L'affaire est rentable ; on envisage de lever des capitaux pour accroître la production. La marche de l'usine allemande de la Glanzstoff, qui est la référence, est excellente. C'est à cette époque (octobre 1903) que le président Edmond Théry est approché par un industriel lyonnais, Joseph Gillet. La maison Gillet est une importante entreprise spécialisée dans la teinture des tissus ; elle cherche à acquérir une licence pour fabriquer elle-même de la soie artificielle. Un accord est conclu le 11 novembre 1903. Joseph Gillet apporte à la Soie Artificielle des fonds bienvenus, mais aussi une collaboration qui s'avérera étroite. Le 27 février 1904 est fondée à Lyon La Soie Artificielle d'Izieux, avec siège à Lyon et usine à Izieux, près de Saint-Chamond (Loire), sur les bords du Giers, où les Gillet exploitent des ateliers de colorants et de traitements des tissus de soie (teinture, apprêts, gaufrage). Au premier conseil d'administration, on relève des noms qui vont marquer l'industrie textile et la chimie françaises : les Gillet, (Joseph, Edouard, Paul, Charles), Louis Chatain, Alfred Bernheim et le président de la Soie de Givet, Edmond Théry. Le 24 juin 1906, cette collaboration est sanctionnée par la création d'un comptoir de vente commun, le " *Comptoir de Vente des Sociétés la Soie Artificielle et la Soie Artificielle d'Izieux* ", plus communément appelé " *groupe cuivre* " ou " *groupe Gillet-Bernheim* ". La première production, en 1905, est celle du crin^{xiv}.

De son côté, un autre groupe (Carnot-Chiris), dont l'activité est fondée sur le filage de la viscose, est en train de prendre de l'importance. Pour éviter une concurrence coûteuse, les deux groupes s'associent dans le cadre d'un organisme commun de vente : le Comptoir des Textiles Artificiels (C.T.A.), à la constitution duquel chaque groupe souscrit pour moitié. Quelques années plus tard, à partir de 1913, les usines de Givet et d'Izieux commencent à se reconverter au procédé viscose. À

Izieux, le procédé cuivre est totalement abandonné en 1916. Le rapport des prix de revient lui est devenu trop défavorable : 12,5 francs/kg au lieu de 7,5 francs/kg.

L'importance du groupe Givet-Izieux et sa filiation technique directe au procédé d'origine de la Glanzstoff ne doit pas occulter le fait que d'autres sociétés de soie au cuivre ont pu exploiter cette technique en France, mais, plus éphémères, elles n'ont pas toujours laissé de traces certaines. On connaît la Société Crumière, installée à la Voulte dans l'Ardèche vers 1905, qui sera rachetée par le C.T.A. et reconvertie au procédé viscose. Avec quel procédé et dans le cadre de quels accords, Eugène Crumière a-t-il pu démarrer et développer sa fabrication ? Un document daté de 1913, extrait des Archives de Rhône-Poulenc, mentionne que Jacques Delpech, qui a œuvré à Besançon dans la soie au collodion, a aussi été directeur d'une usine de filage par le procédé au cuivre à Elbeuf : est-ce l'usine reprise ultérieurement par le CTA et baptisée après conversion Société Nouvelle de Soie Artificielle ou bien la société Le Crinoïd ? La consultation des brevets nous apprend que d'autres entreprises se sont intéressées au procédé au cuivre. C'est le cas de la Société Générale pour la Fabrication des Matières Plastiques (BF 290.568, juillet 1899), de la Compagnie Française des Applications de la Cellulose (BF 422.565, 429.841, 440.776), de la Soie Artificielle du Nord (BF 437.815-1911). La Société Générale n'a pas fabriqué de fil : il s'agit d'un brevet totalement étranger à ses préoccupations industrielles, d'ailleurs sans suite. Sans davantage de détails, on sait que l'origine de la Compagnie Française des Applications de la Cellulose est lyonnaise. Elle a exploité un procédé de fabrication de tulle artificiel ; une usine a été installée à Fresnoy-la-Grande. La société a été reprise par le Comptoir des Textiles Artificiels sous une autre raison sociale : Compagnie Nouvelle des Applications de la Cellulose. L'histoire de la Soie Artificielle du Nord ne nous est pas connue. D'après certains^{xv} le groupe Lumière (Lumière-Planchon) aurait également exploité le procédé au cuivre concurremment au procédé au collodion dans l'usine de Feyzin.

Avant 1914, la viscose a détrôné la soie au cuivre en France. L'évolution est identique dans les autres pays. Cependant, en Allemagne, la Société J.P. Bemberg reprend l'étude du filage en solution cuproammoniacale. Elle trouve les conditions expérimentales permettant d'obtenir des fils très fins, de l'ordre du micron, et même moins, susceptibles de concurrencer directement la soie naturelle par leurs propriétés et leur finesse : elle y réussit grâce aux travaux d'Emil Thiele. Plusieurs brevets ont été déposés à partir de 1901 (BF 320.446-1902, 334.507-1903). La technique est originale. Le filage s'effectue de haut en bas ; les filaments issus de la filière multi-trous (type pomme d'arrosoir à 100/150 trous) sont guidés par un cône d'entonnoir où ils sont entraînés par une solution aqueuse de réactif circulant à co-courant, qui coagule incomplètement le fil. Ce dernier est étiré sous l'effet du courant renforcé par un dispositif mécanique approprié, puis, une fois acquis le diamètre souhaité, il est transféré dans un second bain coagulant plus concentré. Cet étirage lent confère une déformation progressive du fil dont la coagulation procède graduellement de l'extérieur vers l'intérieur. Les fils sont très fins, de grande qualité, d'un éclat discret ; ils sont plus résistants en milieu humide ; les tissus sont plus souples et présentent un toucher plus agréable que celui de la viscose. Malgré le déclin général du fil artificiel au cuivre, le fil Bemberg fait notablement figure de cas particulier^{xvi}. En France toutefois, contrairement à certains autres pays, le succès n'est pas au rendez-vous. En 1926, le groupe CTA s'y intéresse, fonde avec Bemberg la société Cuprotextile. Une usine est construite à Roanne. Mais la fabrication cesse en 1931. Une filature exploitant le procédé au cuivre aurait été installée à Cusset (Allier) par un groupe allemand, à la même époque, en 1926, sous la raison sociale Soie Artificielle de Vichy.

Hormis le domaine textile, les solutions cuproammoniacales de cellulose n'ont pas donné lieu à des développements importants. Les crins artificiels (pour chapeaux, tresses), fabriqués notamment par la société Le Crinoïd, semblent avoir eu un succès certain, mais temporaire, en raison de leur brillant. Cross^{xvii} sous le nom de procédé Willesden mentionne différentes applications : couche d'apprêt et d'imperméabilisation pour tissus, cordages, filets, renforcement du papier par trempage puis laminage et séchage (toutes applications suggérées par Despeissis), contre-collage de plusieurs feuilles de papier. Il ne semble pas que ces applications aient perduré.

3. LA CELLULOSE ZINCIQUE

Traité à chaud par une solution concentrée de chlorure de zinc, la cellulose se déstructure, passe à l'état gélatineux, puis se dissout. Cross et Bevan indiquent à titre d'exemple les conditions opératoires suivantes pour obtenir une solubilisation complète : dissolution de 4 à 6 parties de chlorure de zinc dans 6 à 10 parties d'eau chauffée entre 60°C et 100°C, introduction d'une partie de cellulose et chauffage à 60-80°C, puis 100°C. Par dilution aqueuse de cette solution, on restitue la cellulose sous une forme dite hydratée mélangée à de l'oxyde de zinc. Ce dernier peut être éliminé par lavage acide.

Ces solutions présentent deux caractéristiques qui limitent considérablement leur emploi : le taux extrêmement élevé de sel de zinc qui donne au mélange une consistance pâteuse, la qualité de la cellulose dissoute qui est très fortement dégradée. Elles ont cependant trouvé des applications industrielles.

3.1 Cellulose Zincique : Fibres vulcanisées

La première en date est celle de la "fibre vulcanisée". L'origine remonte à un brevet déposé en Angleterre en 1859 (787/1859) par Thomas Taylor. L'action des solutions concentrées de chlorure de zinc sur la cellulose avait déjà été signalée par certains auteurs, mais Taylor décrit la méthode de fabrication d'un nouveau matériau dont les propriétés, suivant les conditions d'élaboration, rappellent celles de la corne ou du cuir. Le terme de "fibre vulcanisée" s'est imposée quoique l'appellation apparaisse particulièrement inadaptée pour un produit qui n'est ni caoutchoutique ni traité au soufre. Peut-être faut-il voir là une identification, au niveau des propriétés, à l'ébonite appelée aussi Vulcanite, produit obtenu par réaction du soufre sur le caoutchouc (Ferenczi la dénomme "fibre vulcanique")^{xviii}. Taylor imprègne une feuille de papier ou dépose sur cette feuille une solution très concentrée de chlorure de zinc (densité 2,1). Après lavage et élimination des sels de zinc, le papier s'est transformé : il est devenu moins dense, moins poreux, plus résistant. Si l'opération est menée à chaud, par exemple par passage entre des cylindres chauffés, la transformation est plus importante : les feuilles de papier sont plus opaques et plus flasques. Elles adhèrent l'une sur l'autre d'autant plus solidement que l'opération est conduite à chaud et sous pression : *"on peut ainsi préparer des feuilles de faible épaisseur ou former un vase qui paraît être d'une seule pièce"*^{xix}. Il faut attendre quelques années pour trouver traces de nouveaux brevets et d'un développement industriel aux Etats-Unis. En 1878, on signale *"qu'une compagnie produit (la fibre vulcanisée) sur une grande échelle à Wilmington (Delaware)"*.

La matière première de départ est un papier spécial, épais, sans apprêt, du type papier buvard. Ce genre de carton est trempé dans une solution de chlorure de zinc concentrée jusqu'à gélatinisation de la feuille⁷. Celle-ci est soumise à l'action d'une presse ou passée entre deux rouleaux chauffés à 40°C. Sous la pression et la chaleur, la masse se transforme en un matériau dense, compact, homogène. Par compression de plusieurs feuilles empilées, on peut préparer des plaques plus ou moins épaisses. Il est possible de fabriquer aussi des tuyaux par enroulement de la feuille autour d'un mandrin du diamètre souhaité, puis en rapprochant les bords des deux génératrices qui se collent alors spontanément. Dans tous les cas, les sels de zinc doivent être éliminés par lavage dans des bains de chlorure de zinc de concentration décroissante. Après séchage, le produit obtenu est parfaitement stable et usinable. L'opération de lavage est longue : trois à quatre semaines pour une plaque de 4 millimètres d'épaisseur, 6 à 8 mois pour 5 centimètres. À côté de la qualité dure qui se travaille comme le bois et permet même de tailler des engrenages, il est possible de fabriquer des qualités souples, susceptibles de remplacer le cuir ou le caoutchouc. Elles sont obtenues en incorporant de l'huile à la masse ou de la paraffine par trempage à chaud.

La fibre vulcanisée présente de bonnes propriétés mécaniques, notamment pour ce qui concerne la résistance au choc, une tenue thermique assez élevée (jusqu'à 200°C), une insensibilité aux huiles, aux carburants. Par contre, elle est sensible à l'humidité. Des traitements particuliers (imprégnation,

⁷ On a fabriqué aussi de la fibre vulcanisée avec des solutions de cellulose dans l'acide sulfurique. Les résidus d'acides nuisent au bon vieillissement du matériau, on lui a préféré la technique au sel de zinc.

vernissage) peuvent la rendre hydrophobe et ininflammable. Les applications concernent les articles de voyage (valises, malles, les feuilles tolérant un certain emboutissage), les pièces mécaniques (coussinets, poulies, joints, engrenages), certains appareils électriques et pièces pour l'automobile, comme substitut du cuir. Elle se prête au poinçonnage, tournage, sciage.

La fibre vulcanisée s'est développée, à l'origine, aux Etats-Unis à partir de 1875 environ, puis en Allemagne et en Angleterre. En France, c'est beaucoup plus tard, probablement à partir de 1925, que se constituent des sociétés spécialisées comme :

La fibre Diamond (Le Celoron, Vulcoïd), à Saint-Denis,

Fibre et Mica, à Villeurbanne,

La Fibre Vulcanisée Spaulding, à Paris (Spauldite).

Mais la fibre vulcanisée n'est pas une exclusivité de ces trois sociétés. D'autres, en effet, l'inscrivent sur leur carte commerciale sans que l'on puisse savoir si elles fabriquent la matière première ou si elles se contentent de la transformer. C'est le cas de l'Electro Isolant, la Manufacture de Montreuil, la société Zapon, les Etablissements Barry, Isofibre⁸. Le développement de la fibre vulcanisée a été consolidé par la découverte de certaines résines synthétiques formoliques compatibles. Ces résines améliorent les propriétés mécaniques et physiques du composite. Elles réduisent, en particulier, la sensibilité à l'eau et l'inflammabilité et ouvrent à la fibre vulcanisée un champ plus vaste d'applications notamment dans le domaine des pièces pour l'industrie électrique^{xx}.

Signalons que Paul Girard, dans son brevet français 276.574 datant de 1898, propose d'appliquer le principe de la fabrication de la fibre vulcanisée à la préparation de membranes destinées à la dialyse. Les feuilles minces de papier sont trempées dans une solution concentrée de chlorure de zinc contenant également de l'oxyde de zinc qui neutralise l'acidité de la solution et limite la dégradation de la cellulose. Les feuilles peuvent aussi être collées entre elles pour fabriquer des membranes épaisses.

3.2 Filaments pour lampes à incandescence.

La seconde application des solutions zinciques est la fabrication de filaments pour ampoules électriques.

L'apparition de l'éclairage électrique, la lampe à incandescence d'Edison ont suscité, comme on l'a déjà souligné, un intérêt considérable. De nombreux chercheurs ont cherché à perfectionner une technique dont le développement ne faisait aucun doute. L'ampoule est constituée par une enveloppe de verre entourant le fil résistant qui sera porté à haute température par passage du courant électrique. L'intérieur de l'ampoule est maintenu sous un vide poussé. Le fil résistant doit être soudé aux deux fils d'amenée du courant qui traversent le verre de l'ampoule, eux-mêmes formés de trois éléments conducteurs successifs en métaux différents : nickel (intérieur), platine, cuivre (extérieur). La technique de fabrication est donc très complexe et son aboutissement a nécessité d'importants efforts d'innovation technologique. S'agissant seulement du filament, "*ils doivent être assez minces et résistants pour devenir incandescents, assez rigides pour ne pas être brisés et fléchis par dilatation, assez réfractaires pour n'être ni fondus ni volatilisés*"^{xxi}. Les fils de platine ou les baguettes minces de charbon de cornue ne conviennent pas. Il faut un filament de carbone obtenu par une carbonisation à haute température et sous vide élevé.

Les pionniers en ce domaine furent les Anglais Swann et Crookes, mais Robertson (1882), Wynne et Powel (1884), Deaper et Tomkins (1887) étudièrent essentiellement la voie zinc. Edison utilisait un filament en bambou du Japon, de section rectangulaire. Le bambou est une forme de cellulose. Il était logique de rechercher le moyen de dissoudre la cellulose pour la conformer en un

⁸ Hutin (*Revue des Matières Plastiques*, **6**, 1925) cite plusieurs noms de produits qui seraient voisins de la fibre vulcanisée : Roïterite, Lathéroïd, Lederine, Lederite, Condensite, Dermatine, etc.

filament. Seules, parmi les systèmes étudiés, les solutions dans le chlorure de zinc se sont révélées industriellement intéressantes. Une composition utilisée^{xxii} est constituée de :

- cellulose (coton, papier à cigarette, papier à filtrer, paille de riz) : 5 grammes
- chlorure de zinc pur neutralisé : 100 grammes
- eau distillée : 50 grammes.

En pratique, ce n'est pas une solution, mais une pâte que l'on fait chauffer doucement. Elle est extrudée à travers une filière dans un bain d'alcool méthylique à 90° où la cellulose (fortement dégradée) coagule et le chlorure de zinc se dissout. Le filament, à qui a été donnée la forme convenable, est ensuite soudé sur les électrodes de nickel par dépôt de carbone, à chaud, en atmosphère d'hydrocarbure, puis renforcé par un dépôt de carbone.

3.3 Filaments textiles : tentatives

À la lecture de la composition précédente de la " solution cellulosique", on comprend que la fabrication de filaments se soit limitée à celle destinée aux ampoules électriques, à l'exclusion des applications textiles. Pauly le précise : avec les solutions de cellulose dans le chlorure de zinc, on ne peut "*obtenir la qualité de la soie naturelle que doivent donner les fils de 0,04 mm à 0,009 mm de diamètre : les solutions ne sont pas de nature à pouvoir s'écouler et à pouvoir être pressées à travers des ouvertures assez fines pour former ainsi un fil ininterrompu, résistant, à la finesse voulue. D'autre part, la teneur en chlorure de zinc de 60 à 80%, que l'on doit laver est préjudiciable à l'utilisation et à la solidité des fils*". "*Ces solutions sont tout au plus appropriées à former des fils convenant, en raison de leur épaisseur, à la fabrication de filaments de charbon*"^{xxiii}. Le professeur Bronnert, de Mulhouse, homme d'expérience ayant déjà fait ses armes avec le procédé de Chardonnet, confirme que "*les fils sont très peu solides à l'état de finesse qu'exige la fabrication de la soie artificielle*" (BF 292.988, 2 octobre 1899). Il reconnaît deux carences majeures dans les procédures appliquées jusqu'à présent : l'impossibilité de travailler avec des solutions de cellulose de concentration supérieure à 4 %, la nécessité de chauffer pour obtenir la solution, traitement qui occasionne "*une décomposition plus ou moins profonde de la cellulose*". Bronnert résout ces deux difficultés en traitant la cellulose (coton dégraissé) par une solution concentrée de soude caustique, durant une heure, à température ordinaire, précédant ou suivant un blanchiment oxydant. "*L'hydrate de cellulose*" ainsi préparé est lavé, mais non séché, puis dissous dans la solution de chlorure de zinc^{xxiv}. Il est ainsi possible de préparer des solutions cellulosiques "*ayant une teneur de 8% et plus de cellulose et qui possède une consistance convenable pour le filage à faible pression et à froid*". Comme pour toutes les solutions connues de cellulose (viscose, complexe ammoniacal), les solutions dans le chlorure de zinc doivent être maintenues à basse température. Ce procédé a donné lieu à une petite fabrication de fil textile fin, rapidement abandonnée toutefois au profit du procédé au cuivre que Bronnert étudie également et développe, avec Frémery et Urban, à Niedermorschwiller (Morschville-le-Bas), près de Mulhouse.

On notera, pour l'anecdote, un article du journal local *Le Forézien* qui décrit un nouveau procédé de fabrication de soie artificielle, article rapporté par le périodique *L'Industrie Textile* en 1900. On part de bois désagrégé, pilé, blanchi par le procédé au chlorure de chaux ou par voie électrochimique, essoré. La pâte est traitée par un mélange de chlorure de zinc, acide chlorhydrique, acide acétique. Sont rajoutées huile de ricin, caséine, gélatine. Le mélange est filé dans un bain de carbonate de soude. On ne dispose d'aucune information complémentaire tant sur l'origine de cette annonce que sur la suite de l'affaire...

ⁱ Lacour, Cahiers CIBA 29 1956

ⁱⁱ Cottrall, Le Papier 245 1934

ⁱⁱⁱ E.Ott, H.M.Spurlin, Cellulose, Intersciences 1954 ; Cottrall, Le Papier 245 1934 ; C.F.Cross, W.J.Bevan Manuel de fabrication des papiers Béranger Paris 1902.

^{iv} O.Faust Celluloseverbindungen Julius Springer, Berlin 1935 ; Guignet Comptes-Rendus 108 1258 1889

-
- v Malcles, Arts et Décoration 2191 1939
- vi Hutin, Revue des Matières Plastiques 6 1925
- vii Main, Chaplet Plastiques artificiels, Résines synthétiques, Dunot et Pinat Paris 1906
- viii A.Girard, C.R.88 132 2 1879, Ann.Chim.Phys. 24 337 1981
- ix E.Ott, H.M.Spurlin , Cellulose, Intersciences 1954 ; M.Chêne, N.Drisch, La Cellulose, P.U.F. 1967 ; D.Klenn et coll. Comprehensive Cellulose Chemistry Wiley VCY 1998
- x Persoz, Rev.Gén.des Matières Colorantes 86 1899
- xi Bronnert, Bull.Soc.Ind.Mulhouse 70 177 1900
- xii Bronnert, art.cité
- xiii Beltzer, Moniteur Scientifique 596 1907, 5 1908, 289 1910 ; Bernard Moniteur Scientifique 321 1905
- xiv Robert, L'Industrie de la rayonne en France Editions de l'Industrie Textile 1943 ; Fauquet Histoire de la rayonne et des textiles synthétiques, Armand Colin 1965 ; Leeuw Les soies artificielles Béranger 1928 ; L'Industrie Textile 73 1905 ; Grandmougin Rev.Chim.Ind. 74 1927.
- xv Renouard, L'Industrie Textile 366 1929
- xvi Hillinghauss, Revue des Matières colorantes 96 1929 ; Klenk Rayonne,Fibrane et fibres synthétiques 27 1953
- xvii C.F.Cross, W.J.Bevan Manuel de la Fabrication des papiers Béranger 1902
- xviii Ferenczi, Moniteur Scientifique 604 1899
- xix Moniteur Scientifique 691 1878
- xx Becker, Revue des Matières Plastiques 6 1925
- xxi Bellon, Bull.Inspection du Travail 165 1902
- xxii Bellon, art.cité, Bernard Moniteur Scientifique 321 1905, Cross C.F.Bevan W.J. ouv.cité
- xxiii Pauly H., BF 272.718. Revue des Matières Colorantes 88 1899
- xxiv Bronnert E. Bull..Soc.Indust.Mulhouse 70 177 1900