

504 H

R. GABIL

SOIES
ARTIFICIELLES
ET
MATIÈRES PLASTIQUES



ECOLE CENTRALE DE LILLE



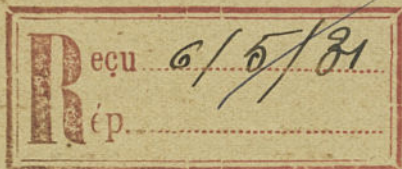
IRIS Doc 003 Université Lille 1

MAND COLIN

LIBRAIRIE
ARMAND COLIN



≡ 10^f 50 ≡



K6

~~n° 24~~

INSTITUT INDUSTRIEL
DU NORD DE LA FRANCE

17. RUE JEANNE D'ARC
À LILLE



504

13

Soies artificielles
et
Matières plastiques

N° 129

COLLECTION ARMAND COLIN

(Section de Chimie)

Soies artificielles

et

Matières plastiques

par

Robert GABILLION

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

Chimiste principal du Service des Poudres



LIBRAIRIE ARMAND COLIN
103, Boulevard Saint-Michel, PARIS

1931

Tous droits réservés

Tous droits de reproduction,
de traduction et d'adaptation
réservés pour tous pays.

Copyright 1931, by Max Leclerc et C^{ie}

PRÉFACE

Il peut sembler de prime abord assez singulier de réunir dans une même étude les soies artificielles et les matières plastiques, mais à la réflexion, on remarquera que les soies artificielles sont en réalité, de par leur fabrication, des matières plastiques, bien qu'il soit d'usage de les classer avec les autres matières textiles. D'autre part, les soies artificielles sont fabriquées avec les mêmes matières premières, cellulose ou éthers de la cellulose, que les plus importantes des matières plastiques.

Nous étudierons d'abord, dans une première partie, les matières premières les plus importantes, qui sont communes aux soies artificielles et aux matières plastiques : dans la seconde partie, nous étudierons les soies artificielles et, dans la troisième, les matières plastiques de diverses espèces.

Nous ne pouvons indiquer tous les brevets qui ont été pris dans toutes ces industries, leur seule énumération nécessiterait plusieurs volumes de cette collection et si nous faisons un choix de ceux qui sont actuellement considérés comme importants, nous ne sommes pas du tout certain que, parmi ceux que nous laisserions de côté, il ne s'en trouverait pas qui, demain, viendraient supplanter ceux que l'on croyait le mieux établis ; nous ne pouvons que renvoyer le lecteur que ce sujet intéresse au volume spécial de 3 000 à 4 000 pages que Worden consacre dans son nouvel ouvrage à cette énumération.

SOIES ARTIFICIELLES ET MATIÈRES PLASTIQUES

PREMIÈRE PARTIE

MATIÈRES PREMIÈRES POUR LA FABRICATION DES SOIES ARTIFICIELLES ET MATIÈRES PLASTIQUES

CHAPITRE PREMIER

CELLULOSE

Étude de la cellulose, composition, propriétés. — La cellulose constitue la matière fondamentale des parois cellulaires des végétaux ; elle est, de ce fait, très répandue dans la nature.

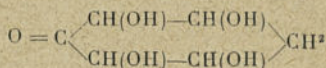
Sa composition centésimale, dans les formes pures, est :

Carbone	44,4 p. 100
Hydrogène	6,2 —
Oxygène	49,4 — ,

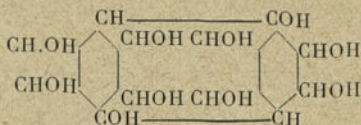
ce qui correspond à une formule brute $(C^6H^{10}O^5)^n$, mais le facteur n n'a pas été déterminé. On a cru pouvoir parler de valeurs variant de 30 à 40, mais la cellulose étant un corps éminemment colloïdal, on n'a pas encore réussi à déterminer son poids moléculaire.

Un très grand nombre de chercheurs se sont occupés de la détermination de la structure chimique de la cellulose, plusieurs formules développées ont été mises en avant.

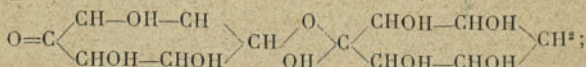
Cross et Bewan avaient proposé un schéma composé de cycles



tels que

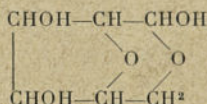


ou



mais on n'a jamais pu étherifier tous les oxhydriles libres de ces schémas. La nitration et l'acétylation portent, au maximum, sur trois oxhydriles, pour un groupement $C^6H^{10}O^5$.

Green et Perkin ont proposé une autre formule qui présente les caractères d'un anhydride interne :



et qui explique la formation du bromométhylfurfurol par action de l'acide bromhydrique sec, en présence de chloroforme ; de même, par oxydation, on obtient l'oxycellulose qui, soumise à la distillation avec l'acide chlorhydrique, donne du furfurol.

D'autres schémas encore ont été proposés ; mais, généralement, ils sont basés sur des transformations qui ne sont que partielles ; c'est ainsi qu'on ne peut obtenir plus de 30 p. 100 de bromométhylfurfurol ; de même, par acétylyse, on ne peut isoler que 40 p. 100 d'un disaccharide :

le cellobiose ; de même encore, dans la distillation sous vide, M. Pictet n'a recueilli que 50 p. 100 de levoglucosane répondant aussi à la formule $C^6H^{10}O^5$. Il est donc logique d'admettre que les divers groupements $C^6H^{10}O^5$ ne sont pas semblables, ce qui expliquerait la formation de plusieurs produits de réaction ; mais alors, le champ des suppositions devient très vaste et il est permis de penser qu'on se trouve en présence de molécules de structures très compliquées, comme celles des albuminoïdes.

D'autre part, on a récemment appliqué à l'étude de la cellulose et de ses éthers, l'examen aux rayons X ; la cellulose soumise à ces rayons donne lieu à une diffraction, ce qui indique qu'elle possède une structure cristallisée. Particulièrement les travaux de Herzog et Jaucke, de Marck et Meyer et d'Andress, conduisent à la conclusion que les particules cristallisées de cellulose possèdent une texture allongée en forme de bâtonnets plus ou moins réguliers, disposés soit parallèlement (chanvre), soit en spirales (coton), soit tout à fait au hasard (bois). Ces assemblages correspondraient, sans doute, à ce qui était désigné précédemment sous le nom de micelles. De leurs travaux, les auteurs déduisent encore que la structure interne des particules présente une symétrie monoclinique, et que l'on peut admettre que les groupements $C^6H^{10}O^5$ sont des noyaux d'anhydrides de glucose, disposés de façon que, pris deux à deux, ils constituent un reste de cellobiose. Ces groupements seraient très polymérisés, le facteur n pouvant aller jusqu'à 100. La cellulose mercerisée présenterait une rotation des groupements autour de leur axe ; les acétates de cellulose auraient une texture analogue, mais moins importante, avec déformation progressive des particules ; pour les nitrocelluloses les déformations seraient encore plus marquées, par suite de l'action énergique des bains nitrants. Ces recherches, par les discussions qu'elles provoquent, feront certainement accomplir,

dans un avenir prochain, un grand pas à la chimie de la cellulose.

La cellulose se rencontre dans presque tous les végétaux, sous divers états. On ne la trouve à peu près pure que dans le coton, où, mélangée à des matières grasses et des cires, elle constitue le duvet qui entoure les graines.

Dans les autres végétaux, elle se trouve toujours en combinaison sous forme de complexes divers.

Dans le bois, le jute et les céréales, ce sont les ligno-celluloses, où la cellulose est associée à la lignone, produit soluble dans les liqueurs alcalines, même diluées, à chaud. C'est cette propriété que l'on utilise pour libérer la cellulose.

Dans le lin, le chanvre, la ramie, l'alfa, le sparte, les bambous, etc., c'est avec des matières du groupe pectique que la cellulose forme des pectocelluloses. C'est sous forme de mucocelluloses qu'elle se trouve dans les fruits, les lichens, les algues, combinée à des produits mucilagineux. Enfin, dans le liège et dans les tissus cuticulaires, on trouve les adipocelluloses et les cutocelluloses qui résultent de la combinaison avec des produits cireux ou résineux, tels que la subérine du liège, la cutine du tissu cuticulaire des pommes de terre, etc.

Mais il ne faut pas donner un caractère absolu au classement des végétaux d'après les complexes cellulosiques qu'ils renferment, car, bien souvent, à côté du produit principal, on peut trouver un ou plusieurs autres complexes, en petite quantité.

La cellulose pure est insoluble dans l'eau ; cependant, broyée très finement, elle paraît se gonfler sous l'action de ce liquide, et donne ensuite, par séchage, une masse dure, cornée.

La cellulose se dissout principalement dans la solution d'oxyde de cuivre ammoniacal ; c'est la base d'un des procédés de fabrication de la soie artificielle. Il s'agit

nettement d'une solution colloïdale puisque, par osmose, on arrive à enlever les sels de cuivre de la solution, tandis que la cellulose reste sur le dialyseur. L'air et la lumière ont une action très marquée sur la solution, car, sous leur influence, la viscosité diminue dans de fortes proportions.

La solution aqueuse de chlorure de zinc, à 40 p. 100 au moins, dissout la cellulose à chaud. A froid, la dissolution a lieu en présence d'acide chlorhydrique. De même, les solutions des chlorures de mercure, d'étain, d'antimoine, de bismuth et de titane, en présence d'acide chlorhydrique, sont également des dissolvants.

Sous l'influence des agents d'oxydation, en particulier de l'acide nitrique, du mélange sulfonitrique, de l'acide hypochloreux, de l'acide chlorique, du brome, du permanganate de potasse, de l'acide chromique, de l'eau oxygénée employés à chaud, il y a formation d'un produit nettement caractérisé, l'oxycellulose, dont les propriétés sont sensiblement différentes de celles de la cellulose, surtout au point de vue de l'acétylation. Les éthers de l'oxycellulose sont moins plastiques que ceux de la cellulose, passent pour être moins stables et se forment avec un moindre rendement.

L'oxycellulose se reconnaît principalement à ses propriétés réductrices vis-à-vis de la liqueur de Fehling ; celles-ci sont dues, sans doute, à la présence de fonctions aldéhydiques dans la molécule et nous verrons plus loin qu'elles servent de base à une méthode d'analyse. L'oxycellulose se teinte énergiquement par action du bleu de méthylène, tandis que la cellulose abandonne le colorant par lavage à l'eau froide. L'oxycellulose se dissout dans les solutions alcalines, même assez étendues, jusque $\frac{N}{10}$, en donnant une solution jaune ; avec les sels de phénylhydrazine on obtient une osazone colorée en jaune ; toutes ces réactions sont utilisées analytiquement. Chauffée avec

de l'acide chlorhydrique de $D = 1,06$, l'oxycellulose donne, par distillation, du furfurool. L'oxycellulose est sensiblement plus friable que la cellulose, mais sans se mettre en poudre trop facilement.

Sous l'influence des agents hydrolysants, principalement des acides minéraux non oxydants, moyennement concentrés, la cellulose se transforme en hydrocellulose ; l'action des acides minéraux concentrés provoque une hydrolyse plus complète, qui transforme la cellulose en glucose. Cette hydrolyse peut aussi se produire par action, à assez haute température, des sels métalliques hydrolysables, tels que le chlorure ferrique, le chlorure d'aluminium. L'hydrocellulose est très friable et se met en poudre fine dès le séchage ; elle se dissout dans les liqueurs alcalines, mais plus concentrées que pour l'oxycellulose. Son action sur la liqueur de Fehling a été contestée, mais il est à peu près admis qu'elle possède un pouvoir réducteur plus faible que celui de l'oxycellulose ; elle ne se teint pas par le bleu de méthylène ni par les colorants basiques.

Une autre forme hydratée de la cellulose, qui semble avoir la même composition chimique centésimale que la précédente, mais que certains auteurs ont cru devoir considérer comme différente, est celle que l'on obtient par régénération à partir de l'alcali-cellulose ; elle n'aurait qu'un faible pouvoir réducteur sur la liqueur de Fehling.

Les alcalis en solution, dilués et à froid, sont sans action sur la cellulose, tandis qu'ils dissolvent les celluloses composées, ligno-, pecto-, cutocelluloses, etc., propriété utilisée pour la purification de la cellulose. Les solutions à 3-4 p. 100 attaquent partiellement la cellulose au-dessus de 100° ; mais quand la concentration atteint 10 p. 100 en Na^2O à froid, il se produit une combinaison, l'alcali-cellulose. C'est un produit d'addition qui semble avoir pour formule $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5 \text{NaOH}$; par lavage à l'eau il régénère une cellulose hydratée et de forme modifiée. Ce fait

a été utilisé pour obtenir des effets, dits de crépon, sur des étoffes, et pour donner une apparence soyeuse aux filés de coton (mercerisage).

La cellulose donne des éthers-sels très importants comme on le verra plus loin, et aussi, des éthers-oxydes grâce aux oxydriles contenus dans sa molécule.

Celluloses pour matières plastiques. — L'industrie des matières plastiques utilise diverses qualités de cellulose pour la préparation des produits dont elle a besoin.

La meilleure qualité est celle qui provient du coton, quoique l'usage en soit à peu près abandonné comme trop coûteux. On utilise des chiffons, qui sont lavés, dégraissés, puis blanchis à nouveau, s'il y a lieu ; le dégraissage se fait dans des appareils entièrement clos, au moyen de sulfure ou de tétrachlorure de carbone. Cette matière présente le grave inconvénient d'être très hétérogène, ce qui en rend l'éthérification irrégulière, difficile à régler et conduit à des produits peu stables. On remédie partiellement à ce défaut en mettant les chiffons sous forme de papiers ; mais la diversité d'origine et de traitement des produits initiaux se fait encore sentir.

La matière première la plus utilisée est le coton dit *linters* ; les linters sont constitués par les fibres les plus courtes et qui sont restées adhérentes aux graines, après l'enlèvement du coton pour le tissage. Ces fibres contiennent plus de lignocellulose que le coton, et aussi plus de graisse et de cire ; on y trouve des débris de coques et de graines. On considère parfois les linters comme formés de coton insuffisamment mûr ; cependant les usines qui les traitent arrivent, par une fabrication bien conduite, à obtenir des produits suffisamment réguliers.

On commence par faire subir aux linters bruts un battage ou cardage dans un appareil appelé Willow, qui enlève la terre, la poussière et les plus grosses impuretés ; ensuite, on soumet le produit à une cuisson, en

autoclave, avec une liqueur de soude caustique dont la concentration peut aller jusqu'à 10 p. 100. On opère sous des pressions qui peuvent atteindre 7 à 8 kg et pendant un temps n'excédant généralement pas dix heures. Tous ces facteurs varient d'ailleurs suivant la qualité du produit brut et les celluloses que l'on veut obtenir, les traitements ayant une influence sur la viscosité des solutions de la cellulose ou de ses éthers. On peut ajouter à la soude un peu de colophane qui donne un savon de résine facilitant l'enlèvement des produits cireux et gras. On opère dans des autoclaves en tôle d'acier de 10 à 30 m³ de capacité, munis d'un double fond perforé, et le liquide est puisé à la partie inférieure par une pompe de circulation qui le renvoie à la partie supérieure. Le chauffage se fait, soit par injection de vapeur, soit par double enveloppe, soit par réchauffage dans le circuit de circulation.

Le coton est alors lavé, ce qui peut se faire dans l'autoclave lui-même au moyen de la pompe de circulation ; mais, plus généralement, on opère dans une pile laveuse en bois ou en béton, analogue aux piles défibreuses de papeterie, mais munies d'un tambour qui enlève l'eau de lavage au fur et à mesure de son remplacement par de l'eau propre. Cette opération est appelée *lavage en noir*, en raison de la couleur des premières eaux qui s'écoulent.

Lorsque le lavage est terminé, le coton est généralement d'une teinte beige claire ; il est alors soumis à l'action de solutions d'hypochlorite de chaux, d'eau de Javel ou d'eau de chlore dont la teneur est de 1 à 2 g par litre, après quoi il est rincé plus ou moins, ou même envoyé directement à l'acidage, suivant le blanc que l'on veut obtenir. L'acidage consiste en un traitement par une solution étendue (1 à 2 p. 100) d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. Le coton subit alors un dernier lavage qui

doit enlever toute trace d'acide et de chlore. Le passage dans un bain de bisulfite assure l'élimination complète du chlore ou des hypochlorites qui pourraient attaquer la cellulose au séchage ; ce lavage porte le nom de *lavage en blanc* par opposition au premier. Après ce lavage, le coton est séché dans un appareil méthodique Schilde, Cohnen, Pétrie's, etc.

La cellulose des linters est le produit de choix pour la préparation des éthers cellulosiques. Elle est seule employée jusqu'ici pour la fabrication de l'acétate de cellulose ; c'est elle qu'on utilise pour obtenir les belles qualités de nitrocelluloses, mais, pour les produits plus ordinaires et pour les xanthates de cellulose, on emploie beaucoup la pâte de bois.

On utilise généralement la pâte chimique blanchie, soit sous sa forme marchande, telle qu'elle est livrée à la papeterie, soit sous forme de papier assez mince.

Schönlau a fait breveter un procédé de préparation de la cellulose de bois, qui la fournit sous forme d'un papier spongieux très léger, analogue à la ouate de coton, qu'il peut remplacer. Ce procédé est appliqué en France par la Société de Blanchiment des Textiles qui vend son produit sous le nom d'*ouate cellulose*. Les Papeteries de la Robertsau présentent un produit analogue. Ces matières sont certainement appelées à concurrencer sérieusement le coton ; en particulier, les nitrocelluloses qu'elles fournissent sont tout à fait équivalentes à celles obtenues avec du coton.

On a essayé aussi d'utiliser diverses autres sources de cellulose ; toutes les celluloses végétales peuvent convenir à la fabrication des divers éthers, mais leur emploi est subordonné à leur prix de revient et à la facilité de se les procurer sur le marché. Dans un avenir sans doute proche, l'alfa semble devoir prendre une place assez importante parmi les celluloses destinées à l'industrie des matières

plastiques ; on trouve dès maintenant de la pâte d'alfa sous forme de ouate de cellulose.

Essais analytiques des celluloses. — Les essais analytiques de la cellulose sont de deux sortes ; ceux qui permettent de déterminer la proportion d'impuretés, et ceux qui mettent en évidence la formation des divers composés cellulosiques, qui résultent des traitements de purification et de blanchiment que la cellulose naturelle a subis.

Parmi les essais de la première série, on range la détermination de l'humidité, des cendres, des matières grasses, des matières étrangères, la recherche du chlore.

La teneur en cendres ne doit pas excéder 0,5 p. 100, celle des matières grasses 0,3 p. 100 et celle des matières étrangères 0,02 p. 100.

La deuxième série d'essais comprend des méthodes qui donnent des renseignements sur la composition de la cellulose, ce qui permet de préjuger un peu des qualités des éthers que l'on obtiendra ; cependant, comme les dérivés cellulosiques sont encore peu connus chimiquement, les indications que l'on obtient ne sont pas absolues, il reste une part d'interprétation, que seule la pratique des fabrications enseigne.

On utilise le pouvoir réducteur de l'oxy et de l'hydrocellulose sur la liqueur de Fehling : en dosant le cuivre réduit on a un aperçu de la teneur en oxy ou hydrocellulose. On appelle indice de cuivre le poids de cuivre réduit par 100 grammes de cellulose.

Bewan déduit de la quantité de furfural qui se dégage par chauffage du coton avec de l'acide chlorhydrique de $D = 1,06$, la proportion d'oxycellulose. On a ainsi l'indice de furfural.

On utilise aussi la fixation du bleu de méthylène comme base d'une épreuve comparative.

Cross et Bewan ont distingué trois sortes de cellulose, par action de la solution de soude caustique à 17,5 p. 100. Ils appellent cellulose α , la partie insoluble dans la liqueur alcaline ; cellulose β la partie soluble dans ce réactif et précipitable par l'acide acétique ; cellulose γ , la partie soluble et restant dissoute après

neutralisation par l'acide acétique. La cellulose α serait la seule utilisée dans la fabrication de la viscose.

Enfin, Ost a indiqué que la viscosité des solutions des éthers de la cellulose varie comme la viscosité des solutions cupro-ammoniacales de la cellulose originelle. Il convient de faire la dissolution à l'abri de l'air et de la lumière, et d'opérer avec une solution toujours identique, contenant 13 à 15 grammes de cuivre et 200 grammes d'ammoniaque par litre. La concentration la plus commode est de 1 à 2 p. 100 et donne une précision de 0,05 p. 100. Cette méthode a fait l'objet d'assez nombreuses études, ce qui semble prouver son utilité.

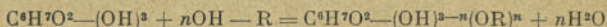


CHAPITRE II

ÉTHERS DE LA CELLULOSE

Étude générale de l'éthérification de la cellulose. — La cellulose se combine avec quelques acides pour former des composés qui ont les propriétés des éthers-sels ou esters.

On peut représenter schématiquement de la façon suivante les réactions qui se passent ; nous avons dit que la cellulose possède trois oxhydriles éthérifiables :



R représentant le radical acide et n ne pouvant pas être supérieur à 3.

Les oxy-acides minéraux ont sur la cellulose une action hydrolysante intense, et qui se manifeste avec plus de rapidité que l'éthérification, si bien que leurs éthers sont peu nombreux.

L'acide chlorhydrique et les hydracides ne donnent pas d'éthers connus. L'acide sulfurique concentré fournit des sulfates de cellulose très instables ; on a pu obtenir leurs sels de baryum ou de plomb, mais on n'a pas réussi à les isoler à l'état sec. Il se forme également, en petite quantité, des sulfates de cellulose dans l'action du mélange sulfonitrique sur ce corps.

L'acide nitrique donne le plus important des éthers minéraux et, même encore actuellement, le plus employé de tous les éthers cellulosiques.

Le thiocarbonate de cellulose, par l'intermédiaire duquel on passe, dans la fabrication de la viscosse, peut être

considéré comme éther de l'acide thiosulfocarbonique

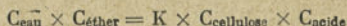


Les acides organiques fournissent un plus grand nombre d'éthers. Le plus connu est l'acétate. On a essayé d'utiliser pratiquement le formiate ; on connaît aussi les butyrate, propionate, stéarate, laurate, benzoate, etc. ; enfin, on a également préparé des éthers mixtes tels que des acéto-nitrates qui semblent avoir quelques possibilités d'application.

Dans le domaine organique on a enfin obtenu des éthers-oxydes mixtes cellulosiques, par alcoylation au moyen des chlorures, iodures ou sulfates méthylique et éthylique et du chlorure de benzyle ; on a fondé quelque espoir sur leur utilisation.

La question de savoir si l'action des acides ou anhydrides d'acides sur la cellulose constitue une véritable éthérification a été très discutée, mais semble bien résolue par l'affirmative. Le fait que l'on n'obtient pas de produits nettement définis par leur titre en acide fixé sur la cellulose, mais qu'on observe au contraire une variation continue de ce titre, a été interprété comme l'indice d'un phénomène d'absorption en raison de la nature colloïdale de la cellulose. Par contre, dans la nitration, on a pu contrôler qu'il s'établit un état d'équilibre, ce qui caractérise les réactions réversibles d'éthérification. D'autre part, la structure de la molécule de cellulose est évidemment très complexe, et laisse présumer un nombre très important de composés isomères, que nous ne savons pas séparer les uns des autres. Déjà, cependant, par des précipitations fractionnées, Duclaux a réussi à mettre en évidence la présence d'un assez grand nombre de nitrates de celluloses, qui sont peut-être eux-mêmes encore des mélanges.

L'éthérification de la cellulose paraît suivre la loi générale :

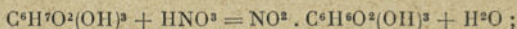


Mais il y a lieu de remarquer que le milieu réagissant étant constitué par une phase solide et une phase liquide, les équilibres ne peuvent s'établir que par les surfaces en contact ; par conséquent il faut un temps assez long pour arriver à la limite d'éthérification. La théorie et la pratique s'accordent pour montrer que l'absorption de l'eau formée dans la réaction permet de reculer la limite d'éthérification pour la nitrocellulose et aussi pour l'acétate de cellulose.

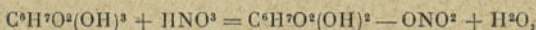
Nous étudierons les nitrocelluloses, les acétates de cellulose et les acétonitrates qui sont utilisés dans l'industrie des matières plastiques, et nous passerons rapidement en revue les autres éthers.

NITROCELLULOSE

On appelle le plus généralement nitrocelluloses les éthers que forme la cellulose avec l'acide nitrique, alors qu'on devrait plutôt employer le mot : nitrates de cellulose. Le terme nitrocelluloses semblerait indiquer, en effet, qu'il s'agit de dérivés nitrés, dont les groupements NO^2 seraient fixés aux atomes de carbone par leur atome d'azote, comme le schéma suivant l'indique :



c'est d'ailleurs ce que l'on a cru au début. Par la suite, on a reconnu que la fixation des groupements NO^2 résulte de l'éthérification par l'acide nitrique des oxhydriles libres :



les NO^2 se trouvant fixés par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, comme dans tous les éthers-sels.

Si, dans le langage scientifique, on emploie bien le terme nitrate de cellulose, dans l'industrie, celui de nitrocellulose est resté à peu près seul employé.

Recherches de laboratoire. — Bien que découverte en 1833 par Braconnot, la nitrocellulose n'a été étudiée que beaucoup plus tard, quand on a songé à l'utiliser dans la fabrication des poudres. Les études ont été, pendant assez longtemps, orientées en vue de cette application, dans le but d'obtenir des produits à haut taux de nitration, suffisamment stables.

Eder avait proposé d'adopter une formule de la cellulose en C^{12} pour expliquer la production de six nitrocelluloses qui se formeraient dans les diverses réactions, mais cette explication semble trop simpliste. C'est M. Vieille qui entreprit, le premier, l'étude systématique de la nitration par l'acide nitrique seul ou par les mélanges sulfonitriques.

Il a conclu que la vitesse de réaction croît avec la concentration, pour l'acide nitrique seul, et diminue avec la concentration en acide sulfurique, dans le cas des mélanges sulfonitriques. En essayant d'obtenir toute la gamme des produits nitrés, il a trouvé que la courbe représentant les taux d'azote en fonction de la richesse du bain en acide nitrique offrait un certain nombre de paliers séparés par des accroissements rapides. Il en a déduit que les paliers correspondent à la formation de produits nettement définis et les intervalles, à des mélanges. Ces produits définis, eux-mêmes, répondent aux diverses formules qui découlent de la formule $\text{C}^{24}\text{H}^{40}\text{O}^{20}$, maintenant généralement adoptée pour la cellulose. (Voir tableau page 45).

M. Bruley a repris l'étude de la nitration par les mélanges sulfonitriques.

Il indique que la solubilité du produit obtenu dans un mélange d'alcool et d'éther augmente avec la durée de la réaction et l'élévation de la température, tandis que la viscosité du collodion

résultant de cette dissolution diminue dans les mêmes conditions. Les lavages à l'ébullition et le pulpage de la nitrocellulose produisent les mêmes effets.

C'est Hoitsema qui a obtenu le produit le plus fortement nitré, à 14 p. 100, en traitant par l'anhydride nitrique un produit déjà nitré à 12,5 p. 100 ; il correspond presque à la formule $C^{24}H^{28}O^8(ONO^2)^{12}$.

Une des études les plus importantes est celle que Lunge a entreprise, soit avec Weintraub, soit avec Bebie, sur l'influence des différents facteurs de la nitration et dont voici les conclusions :

La composition des mélanges sulfonitriques joue évidemment un rôle important dans la réaction. Pour un rapport constant entre la teneur en acide sulfurique et celle en acide nitrique, le titre en azote de la nitrocellulose diminue, quand la proportion d'eau augmente. La nitration dans ces conditions s'effectue de plus en plus lentement. Au-dessus de 25 p. 100 d'eau, la réaction est de moins en moins complète et il se forme de l'oxycellulose ; dès 18 p. 100, les fibres de coton se désagrègent.

Si l'on fait varier le rapport de l'acide sulfurique à l'acide nitrique, on observe que l'augmentation de la teneur en acide sulfurique diminue la vitesse de réaction ;

avec le rapport $\frac{H^2SO^4}{HNO^3} = \frac{1}{1}$, la nitration est terminée en

une demi-heure ; pour le rapport $\frac{3}{1}$, elle demande trois heures et elle n'est pas encore terminée en trente jours

avec le rapport $\frac{8}{1}$. La teneur maximum en azote est obtenue

pour les rapports variant de $\frac{0,25}{1}$ à $\frac{3}{1}$; le taux d'azote

décroit quand ce rapport augmente et, avec $\frac{8}{1}$, il reste

toujours de la cellulose non nitrée. La solubilité dans le

mélange d'alcool et d'éther croît jusqu'à un maximum variable avec le taux d'azote, puis décroît avec l'augmentation de la teneur en acide sulfurique. Lunge a constaté encore, comme Will l'avait établi, que l'augmentation du taux d'azote diminue la stabilité des nitrocelluloses.

L'influence de la température de nitration a été étudiée de 0° à 80° ; ce qui a permis de conclure : 1° que la vitesse de réaction augmente rapidement avec l'élévation de la température ; 2° que la teneur en azote des produits obtenus tombe un peu lorsqu'on passe de la température ordinaire à 40°, mais ne varie plus à 60° et 80° ; 3° que dans les nitrations à température élevée, on observe une diminution du rendement et on obtient des produits de plus en plus pulvérulents ; 4° que la solubilité dans le mélange alcool-éther des nitrocelluloses est d'autant plus élevée que la température de nitration a été plus haute.

Lunge a émis l'hypothèse qu'il se forme de l'oxycellulose et de la nitrooxycellulose lorsque la nitration se fait avec des acides étendus, ce que Bronnert et Vignon avaient déjà signalé.

Il a montré qu'on pouvait obtenir des nitrocelluloses à taux de solubilité dans l'éther-alcool variant de 0 à 100 p. 100 avec des teneurs d'azote de 12,76-12,78 p. 100 et dont la solubilité dans l'alcool éthylique varie notablement aussi ; mais que si l'on veut obtenir un coton-collodion bien soluble sans être fixé par le taux d'azote, il faut chercher dans les produits à 11-11,5 p. 100 d'azote obtenus avec des mélanges sulfonitriques contenant parties égales d'acide sulfurique et nitrique et 19-20 p. 100 d'eau. Le mélange alcool-éther peut supporter de larges variations de composition sans que son pouvoir dissolvant diminue ; depuis six parties d'éther pour une d'alcool, jusqu'à une partie d'éther pour trois d'alcool, on ne constate guère de différence. La solubilité dans l'alcool absolu ne varie pas parallèlement à la solubilité dans l'alcool-éther.

Lunge a encore trouvé que la viscosité des collodions n'a pas un rapport net avec le taux d'azote, mais semble plus forte quand le taux d'azote est élevé, ce qu'il croit pouvoir exprimer en disant que la viscosité diminue quand la teneur en eau du bain nitrant

augmente ; la viscosité diminue aussi quand la température et la durée de la réaction augmentent.

Enfin Lunge pense que la teneur en peroxyde d'azote du bain nitrant n'a aucune influence sur les propriétés et la stabilité des produits obtenus ; ses essais ont porté sur des nitrocelluloses à 13-13,5 p. 100 d'azote, mais nous ne pensons pas que ses conclusions soient encore vraies pour les nitrocelluloses à taux inférieurs, particulièrement pour celles qui servent à la fabrication du celluloid.

Sapojnikof a étudié le mécanisme de la nitration ; il traduit

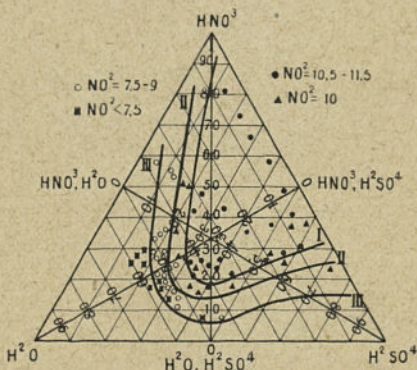


Fig. 1. — GRAPHIQUE DE SAPOJNIKOF.

graphiquement ses résultats en se servant d'un système de coordonnées triangulaires, et en exprimant les teneurs des trois composants acide nitrique, acide sulfurique et eau en pourcentage de molécules ; sur ce graphique il a tracé les courbes qui limitent les régions donnant des produits à divers taux d'azote, décroissant de la courbe I à la courbe III (fig. 1).

Berl et Klays ont montré que la réaction de nitration est réversible, qu'on peut obtenir la dénitrification d'une nitrocellulose à taux d'azote élevé, dans un bain faible, et l'augmentation du taux d'azote, dans un bain fort ; le taux d'azote fixé sur la cellulose étant le résultat d'un état d'équilibre entre l'acide nitrique combiné et celui qui reste dans le mélange résiduel. Les auteurs entrevoient l'hypothèse que la viscosité des collodions résulte

plus de la grosseur des micelles colloïdales que des propriétés chimiques de la nitrocellulose.

Ils ont encore étudié la question très controversée de la formation de nitrooxycellulose et de nitrohydrocellulose ; ils concluent qu'il ne s'en forme pas avec de la cellulose pure. Ils signalent que les solutions des nitrooxycelluloses et nitrohydrocelluloses sont, à concentrations égales, moins visqueuses que celles des nitrocelluloses.

De nombreux auteurs ont signalé la formation d'éthers sulfuriques de la cellulose au cours de la nitration et sont à peu près d'accord pour indiquer que ces éthers sont la cause ou l'une des causes de l'instabilité des nitrocelluloses.

L'étude de la stabilité de la nitrocellulose, très importante pour la fabrication des poudres, a été faite par Luck et Cross qui ont montré que l'instabilité est due plutôt à la présence de corps se formant accessoirement au cours de la nitration, qu'à celle d'impuretés préexistantes dans la cellulose. Le travail le plus important sur la stabilité des nitrocelluloses est celui de Will. Il définit la stabilité par l'obtention d'un état-limite, c'est-à-dire celui où la nitrocellulose subit une décomposition régulière sous l'action de la chaleur, ce que l'on mesure par le dégagement de l'azote, dégagement dont la représentation graphique est une droite. Il indique que, contrairement à l'opinion généralement admise, ce ne sont pas les produits à faible taux d'azote qui causent l'instabilité des nitrocelluloses, mais qu'au contraire, la stabilisation est d'autant plus facile que la teneur en azote des celluloses nitrées est plus faible.

Ces travaux ont eu pour principal but d'étudier le mécanisme de la nitration, la teneur en azote des produits obtenus et leur stabilité en vue de leur utilisation comme explosifs. Par la suite, un plus grand nombre de recherches, de moindre envergure, ont été faites pour déterminer les facteurs qui agissent sur la solubilité des nitrocelluloses dans les divers solvants, principalement dans le mélange d'éther et d'alcool, l'acétone et l'alcool éthylique et sur la viscosité des collodions obtenus par ces dissolutions ; ce sont ces deux propriétés qui sont utilisées lors de l'emploi des nitrocelluloses dans la fabrication des matières plastiques et dont il importe de connaître les conditions de variation.

Les auteurs ne semblent pas toujours d'accord dans leurs conclusions, c'est bien souvent parce qu'ils n'indiquent pas les conditions dans lesquelles ils ont opéré, ce qui laisse supposer qu'il y a à l'origine de leurs travaux des dissemblances importantes. Nous allons rassembler les résultats obtenus.

La solubilité dans les différents solvants et la viscosité des collodions sont influencées : 1° par les traitements qu'a subis la cellulose avant la nitration et par ceux qui ont été appliqués à la nitrocellulose ; 2° par les propriétés des différentes nitrocelluloses que l'on peut obtenir.

On a constaté que tous les traitements que l'on fait subir à la cellulose ou à la nitrocellulose pour augmenter la solubilité, ont en même temps pour effet de diminuer la viscosité des collodions.

Les traitements de la cellulose qui conduisent à ce double but sont ceux qui provoquent la formation d'oxycellulose, comme un blanchiment énergique par le chlore ; ceux qui amènent la formation d'hydrocellulose, tels que le chauffage avec des solutions d'acides à faible concentration (1 à 10 p. 100) à des températures variant de 40 à 80° ; enfin ceux qui désagrègent les groupements moléculaires, comme le chauffage à 150-170° dans un courant d'air (Chardonnet), ou en atmosphère inerte (azote, gaz carbonique, vapeur d'eau, etc.) (Berl), ou en autoclave en présence d'eau.

Dans la nitration de la cellulose la solubilité est augmentée et la viscosité diminuée par l'élevation de la température de réaction, par la prolongation de l'action du mélange nitrant, par l'accroissement de la teneur en eau du mélange sulfonitrique et par les lavages de stabilisation à 100°, plus encore par ceux faits avec de l'eau additionnée d'acides minéraux, de bases ou de carbonates alcalins aux teneurs de 0,25 à 1 p. 100 et surtout par ceux faits sous pression à des températures supérieures à 100°.

L'augmentation de la teneur en acide nitrique du mélange sulfonitrique par rapport à l'acide sulfurique fait augmenter à la fois la solubilité de la nitrocellulose et la viscosité des collodions.

Mais ces règles sont loin d'être absolues, on peut préparer des nitrocelluloses de taux d'azote égaux et de solubilités inverses, telles que le pyrocollodion de Mendeleef à 12,5 p. 100 d'azote entièrement soluble dans le mélange alcool-éther et la nitrocellulose à 12,75 p. 100 signalée par M. Vieille, insoluble dans ce dissolvant.

Bains de nitration. — L'étude de M. Vieille a montré qu'on ne pouvait pas nitrer la cellulose avec l'acide nitrique seul, on n'obtient pas une teneur suffisante en azote. Il est nécessaire d'ajouter de l'acide sulfurique au mélange nitrant afin d'absorber l'eau formée dans la réaction.

D'après les études de Lunge et d'autres auteurs, les meilleurs bains de nitration devraient comporter des proportions égales d'acide sulfurique et d'acide nitrique ; mais comme l'acide nitrique est relativement coûteux et qu'il y a toujours une certaine quantité de bain perdue, on a intérêt à ce qu'il contienne plus d'acide sulfurique que d'acide nitrique.

La composition des bains varie, naturellement, avec le produit à obtenir, mais aussi avec le procédé de nitration, la durée de la réaction, l'agitation du milieu et le rapport entre les poids de cellulose et de mélange sulfonitrique. La nitration est aussi fonction de l'équilibre entre l'acide nitrique fixé sur la cellulose et celui restant dans le mélange usé. Il est donc nécessaire de donner, avec la composition du bain, l'indication de tous ces facteurs sans lesquels le renseignement est sans valeur.

On choisit une proportion de bain telle que la cellulose puisse y être bien immergée, assez rapidement, et qu'elle soit complètement imprégnée ; on emploiera des bains d'autant plus concentrés que leur poids par rapport à celui du coton sera plus faible. On utilise généralement une quantité de mélange égale à cinquante ou quatre-vingts fois le poids de la cellulose, pour la nitration du coton, et à cent, et même cent cinquante fois ce poids, si l'on nitre du papier.

On se fixe généralement, dans les mélanges sulfonitriques, la teneur en eau, qui sert de base au réglage des bains, et une proportion entre les acides ; on prend habituellement le rapport $\frac{\text{H}^2\text{SO}^4}{\text{HNO}^3} = \frac{3}{1}$; on adopte le plus souvent une teneur en eau de 18 à 20 p. 100 pour les nitrocelluloses pour collodion ou films, et 20 à 21 p. 100 pour les nitrocelluloses pour celluloïd.

Clément et Rivière ont indiqué une formule qui permet de calculer le bain de nitration nécessaire pour obtenir un

produit donné ; ils ont établi que la quantité d'eau formée dans la nitration est fonction du degré de nitration, pour un certain rapport entre la quantité de bain et celle de nitrocellulose, ce qu'ils appellent le *module de nitration*. On peut ainsi calculer un bain qui, en pratique, donnera une nitrocellulose approchant de celle cherchée ; il sera facile de corriger les résultats pour obtenir alors le produit désiré.

Dans la préparation des bains de nitration interviennent diverses causes de perturbations : les acides et leur mélange sont hygroscopiques, ils absorbent de l'eau au cours de leur manipulation ; l'échauffement produit par le mélange avec l'acide nitrique de l'acide sulfurique ou de l'oléum quelquefois employé, favorise un départ d'eau et d'acide nitrique par évaporation, surtout s'il existe une ventilation. La pratique seule permet de corriger ces causes d'erreurs.

Pour préparer les bains de nitration, on réutilise une proportion aussi forte que possible de mélanges ayant servi à des nitrations précédentes ; c'est ce que l'on appelle *remonter* les vieux acides ; ce remontage se fait au moyen d'acide nitrique à 47 ou 48° Bé et d'acide sulfurique à 66° Bé ou mieux d'oléum à 20 p. 100 de SO_3 ; de plus en plus, cependant, dans les usines de nitration, on se sert, pour le remontage, d'un mélange sulfonitrique à haut titre qui est fourni à meilleur compte par les fabricants, surtout si l'acide nitrique est préparé par voie synthétique.

Le remontage se fait soit par pesées des composants, soit par mesures de volumes ; on peut imaginer nombre de dispositifs automatiques. Il nous semble préférable d'opérer les mélanges par petites quantités successives, ce qui procure un bon brassage, plutôt que d'ajouter en une seule fois les acides de remontage au contenu d'un réservoir de vieux acides, qui est au minimum de 5 tonnes, car le mélange de tels volumes de liquides, assez vis-

queux, devient très difficile et on obtient des bains qui manquent d'homogénéité.

On pensait qu'au cours de la nitration, les acides se chargeaient d'impuretés organiques. Divers auteurs ont établi qu'il n'en est rien ; cependant, dans la fabrication des nitrocelluloses pour celluloïd, il semble que la réaction soit plus complexe, il se produit des vapeurs nitreuses dont le taux finit par être gênant et on est amené à renouveler le stock de vieux acides.

Le calcul des quantités d'acides à utiliser pour remonter les vieux acides consiste en la résolution d'un système de trois équations à trois inconnues. En adoptant la notation suivante :

Les titres :

S en acide sulfurique du bain à faire. — N en acide nitrique du bain à faire. — S' en acide sulfurique des vieux acides ; N' en acide nitrique des vieux acides. — n en acide nitrique de l'acide nitrique de remontage. — s en acide sulfurique de l'acide sulfurique de remontage.

Les poids :

Z de vieux acides ;
 X d'acide sulfurique ;
 Y d'acide nitrique. } à employer pour faire 100 kilogrammes de sulfonitrique.

on a :

$$X + Y + Z = 100$$

$$ZS' + Xs = 100S$$

$$ZN' + Yn = 100N$$

et la résolution des équations donne :

$$Z = 100 \frac{n(s - S) - Ns}{s(n - N') - S'n}$$

$$X = 100 \frac{S(n - S') + S'(N - n)}{s(n - N') - S'n} = \frac{100S - S'Z}{s}$$

$$Y = 100 \frac{N(s - S') + N'(S - s)}{s(n - N') - S'n} = \frac{100N - N'Z}{n}$$

On aurait un problème identique en employant un sulfonitrique.

On peut imaginer des méthodes graphiques de résolution de ces équations, on trouve dans la bibliographie les méthodes de Clément et Rivière, de Redpath, de la Condamine, de Kaltenbach et de Fowler. Le problème peut encore se poser en calculant les quantités des acides de remontage qu'il faut ajouter à 100 kg de vieux acides, ce qui ne laisse plus que deux inconnues à calculer.

Les mélanges sulfonitriques sont analysés pour contrôler le résultat des opérations de mélange, de même que les vieux acides, pour connaître leur composition. On dose dans ces mélanges l'acide sulfurique, l'acide nitrique et les vapeurs nitreuses, le reste constitue l'eau.

La quantité de vieux acides recueillie varie avec les procédés de nitration ; généralement on en a plus qu'il n'est possible d'en réutiliser. Cet excès est employé à la fabrication de l'acide nitrique, ou vendu, ainsi que les vieux acides qu'on est conduit à éliminer du circuit.

On a cherché à calculer la quantité de vieux acides disponible, mais ce calcul n'a qu'une valeur tout à fait théorique, car il n'est pas possible de chiffrer les pertes en acides, pertes qui varient avec la marche plus ou moins satisfaisante des appareils ; il en est de même pour les déterminations du prix de revient en fonction du taux d'azote, car les pertes d'acide nitrique entrent pour une part importante dans ce prix, et elles ne varient pas dans la proportion du taux d'azote. On peut calculer le rendement théorique en nitrocellulose à un taux d'azote donné ; on établit facilement, en considérant que la fixation de 14 g d'azote correspond à la substitution de 46 g de NO_2 à 1 g d'hydrogène, que le rendement R, en nitrocellulose de taux d'azote de n p. 100 est :

$$R = \frac{140\,000}{1\,400 - 45n}$$

Dans la pratique, on appelle plus généralement rendement la quantité p de nitrocellulose obtenue avec 100 parties de cellulose ; on peut alors écrire que le rendement vrai de la nitration est : $\frac{100p}{R}$.

Les mélanges sulfonitriques habituels sont emmagasinés dans des réservoirs en fer ou en acier, qui ne sont pas attaqués. C'est seulement lorsque leur teneur en eau arrive aux environs de 35 p. 100 que leur action sur le fer devient sensible, et l'attaque peut alors être extrêmement rapide pour une faible augmentation de la teneur eau. L'acide nitrique se conserve dans des cuves en grès.

Les tubulures peuvent être en fer, en fonte, en grès ou en tuyaux de grès extérieurement armés de fer pour diminuer leur fragilité.

Pour les mouvements d'acide, on utilise souvent l'air comprimé ; mais le rendement du travail est très mauvais ; aussi préfère-t-on maintenant les pompes en matériaux inattaquables, qu'on trouve depuis quelques années dans le commerce.

Appareillage.— Le plus ancien procédé est celui des pots, dans lequel on utilise des récipients cylindriques ou tronconiques en grès, munis de couvercles. On introduit la quantité convenable de mélange sulfonitrique à la température désirée, obtenue au besoin en plaçant les vases dans de l'eau maintenue à la température de nitration. Les pots contiennent de 20 à 50 litres et on peut y nitrer de 200 g à 1 kg de coton. Quand la durée de la nitration est écoulée, les pots sont vidés dans une essoreuse ou dans une presse hydraulique, afin d'enlever le plus possible des acides qui imprègnent la nitrocellulose.

Ce procédé ne convient guère qu'à de petites usines ne fabriquant, tout au plus, qu'une centaine de kilogrammes par jour. Il a l'inconvénient d'entraîner une perte d'acide élevée dans toutes les manipulations ; il nécessite une main-d'œuvre importante, les manœuvres sont pénibles, désagréables, et même malsaines ; il peut facilement arriver que le contenu d'un pot se décompose et provoque une réaction violente. Le seul avantage du procédé est de donner une nitrocellulose régulièrement nitrée,

car la quantité de cellulose à immerger est petite et s'imprègne facilement.

Une méthode qui en dérive a été imaginée par Abel : l'acide de nitration est amené dans des auges en fonte dont l'une sert de réserve, tandis que les deux voisines servent au trempage du coton qui est ensuite exprimé sur une grille pour enlever l'excès d'acide ; le coton ainsi imprégné d'acide est mis dans des pots couverts en grès, d'une dizaine de litres, et laissé en repos de six à vingt-quatre heures, suivant la nitrocellulose que l'on veut obtenir. Dans l'auge de trempage, le bain est régénéré par addition de mélange venant de l'auge de réserve. Le contenu des pots est vidé dans uneessoreuse qui enlève le plus possible de l'acide d'imprégnation. Ce procédé a été surtout utilisé pour la fabrication des cotons-poudres de guerre ; on opère sur 700 à 800 g^{de} de coton et les auges contiennent de 250 à 300 kg de mélange sulfonitrique.

On a, dans le même ordre d'idées, essayé un procédé où le produit à nitrer était placé dans des récipients perforés et montés sur roues ; l'acide était envoyé en jets, la masse brassée, et l'acide restant était reçu à la partie inférieure.

On a perfectionné beaucoup plus le procédé des pots lorsqu'on a eu l'idée d'utiliser des pots à bascule, de manière à supprimer la manutention et diminuer la main-d'œuvre. Les pots peuvent être disposés en ligne ou en cercle ; dans ce dernier cas, placés sur un support mobile, les pots passent successivement devant un poste de chargement d'acides, puis de chargement de coton, et enfin devant le poste de déchargement par basculement. Les pots sont en grès ou, mieux, en fonte inattaquable ; ils ont une capacité d'environ 200 litres pour nitrer de 2 à 4 kg de coton ; ils peuvent tourner sur eux-mêmes et être munis de nervures intérieures de forme hélicoïdale, ce qui provoque le brassage de la masse. Ce procédé à pots basculants amène une très notable diminution de main-d'œuvre, mais la perte d'acide par évaporation est encore assez importante. Le prix du matériel est déjà plus élevé, et le procédé n'est pas appliqué en France, mais surtout en Allemagne et en Amérique.

On a essayé d'agrandir encore davantage le récipient de nitration, en utilisant des cuves contenant jusqu'à 3 000 kg d'acide et recevant 25 à 30 kg de cellulose, dans un panier en tôle perforée ou en forte toile métallique, qui est manœuvré par un palan, mais cela ne présente pas d'avantages.

Dans tous ces procédés, la nitrocellulose imprégnée d'acide est versée dans uneessoreuse, qui enlève le plus possible de l'acide,

puis elle est déchargée au moyen d'une fourche ou d'une pince en acier ou en aluminium, et immergée dans une grande quantité d'eau.

Le procédé qui a rencontré le plus de faveur est celui de la nitra-

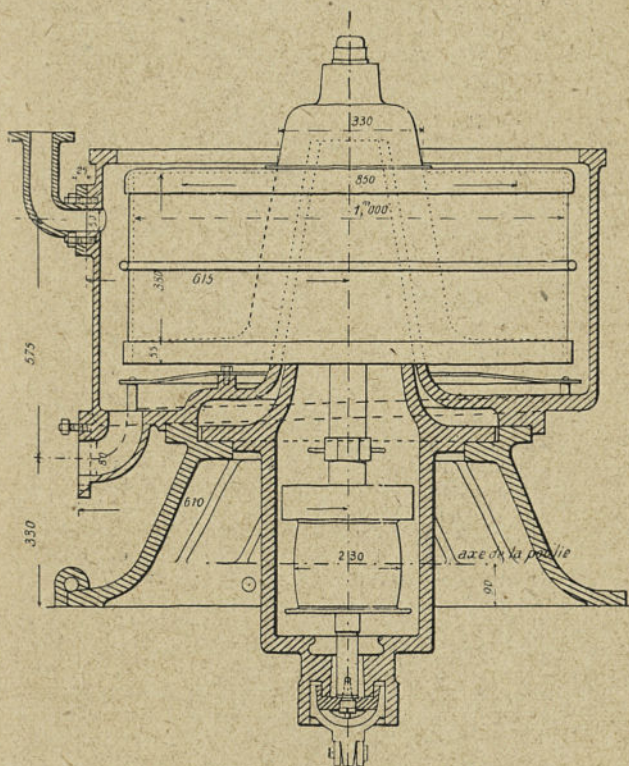


Fig. 2. — TURBINE DE NITRATION (coupe du bâti et de la caisse)
(Robatel, Buffaud et Cie).

tion en turbines, imaginé par Selwig et Lange, et qui a été plus ou moins imité. La nitration se fait dans une essoreuse de forme

particulière (fig. 2) : le panier est en tôle perforée, comme celui d'uneessoreuse ordinaire, mais le cône central est percé de trous de 15 à 20 mm. La caisse possède une forme spéciale qui facilite les mouvements de l'acide ; elle porte au centre un manchon qui protège l'arbre de la turbine, qui est commandée par en dessous ; une vanne permet de fermer l'évacuation de la caisse et une tubulure à robinet amène le mélange sulfonitrique en charge. On commence par remplir la turbine de mélange sulfonitrique jusqu'au niveau convenable, la vanne d'évacuation étant fermée, puis on introduit dans le panier la charge de coton à nitrer et on met la turbine en rotation, à une vitesse d'environ trente tours par minute. Par suite de ce mouvement, l'acide, chassé de la turbine, se trouve conduit vers le fond et aspiré au centre d'où il rentre dans le panier par les trous du cône et traverse de nouveau le coton. On considère généralement que la réaction est terminée en une demi-heure ; au bout de ce temps, on ouvre la vanne d'évacuation, l'acide résiduaire s'écoule dans le bac à vieux acides et la turbine est mise, par une autre commande, en rotation à grande vitesse, 1 000 tours-minute, pour pratiquer l'essorage ; la nitrocellulose est déchargée comme précédemment et envoyée dans un transporteur hydraulique. Dans certains modèles, la bêche de la turbine est à double paroi, avec circulation d'eau entre les deux, de manière à pouvoir maintenir plus exactement le mélange sulfonitrique à la température de nitration choisie. Lorsqu'on utilise du papier pour la nitration, on peut, soit le découper à l'avance, soit installer un dispositif d'arrivée d'acide qui entraîne le papier et le déroule automatiquement. Les turbines sont munies d'un couvercle, généralement en aluminium, qui porte une buse d'aspiration pour l'évacuation des fumées acides ; on peut aussi y fixer une plaque d'aluminium qui, descendant dans le panier, assure une bonne immersion du coton pendant la rotation. On fait des turbines qui peuvent nitrer jusqu'à 20 kg de coton par opération. Le poids d'acides est au maximum égal à cinquante fois celui du coton.

Ce procédé présente l'avantage d'éviter les pertes d'acide par manipulations ; il n'exige pas beaucoup de main-d'œuvre et permet une fabrication assez intensive. Par contre, on lui reproche de nécessiter un matériel coûteux, d'un entretien assez important, et de ne pas donner des nitrocelluloses très homogènes, le mouvement de l'acide, bien qu'effectivement réalisé, n'assurant pas une pénétration parfaite de celui-ci dans le coton.

Un procédé se rapprochant du précédent a été imaginé par Morane : la turbine comporte deux paniers montés sur un tam-

bour mobile et fonctionne à peu près comme une turbine Selwig; mais les paniers peuvent être basculés pour opérer d'un seul coup la vidange de la nitrocellulose essorée.

Le procédé Thomson qui a été employé avec succès dans l'industrie des cotons-poudrés n'a pas donné de résultats satisfaisants pour la fabrication des nitrocelluloses pour celluloïd, du moins jusqu'à présent. La nitration se fait dans des vases cylin-

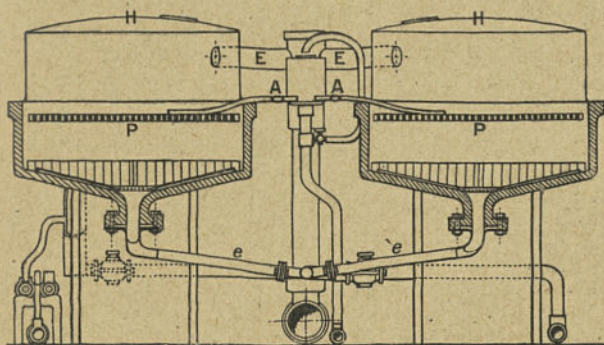


Fig. 3. — APPAREIL THOMSON.

A. Arrivée d'eau. — E. Tuyauterie de ventilation. — e. Tuyauterie d'acides. — H. Couvercle. — P. Plaque perforée.

driques, plus larges que hauts, en grès, dont le fond tronconique est muni d'une tubulure de vidange au milieu (fig. 3).

On remplit le vase, jusqu'à la hauteur fixée, de sulfonitrique, et on trempe le coton dedans; il doit juste arriver au niveau de l'acide; on place dessus une plaque d'aluminium ou de grès percée de trous de 10 à 12 mm, de façon que l'acide vienne affleurer dans les trous; à l'aide d'un tuyau en caoutchouc, on fait arriver sur la plaque une couche d'eau d'un ou deux centimètres; en raison de la différence de densité, l'eau et l'acide ne se mélangent que dans les trous, sur quelques millimètres, et la couche d'eau empêche le dégagement de vapeurs nitreuses. Les vases sont couverts et installés sous une hotte. La nitration dure deux heures généralement; puis, en ouvrant le robinet de la partie inférieure, on fait couler les acides lentement, en même temps

qu'on fait arriver de l'eau glacée à la partie supérieure, de manière à maintenir le niveau constant et à produire le déplacement de l'acide par l'eau. La vidange dure environ deux heures, les acides coulent concentrés pendant une heure et demie, sans qu'il y ait mélange avec l'eau, puis on recueille un peu d'acide étendu jusque vers 20° Bé et, très rapidement, il passe des eaux faiblement acides qui sont rejetées. On peut installer un robinet à flotteurs qui opérera automatiquement la coupure des liquides différents. Les vieux acides peuvent être remontés et les acides dilués sont dénitrés et concentrés.

Ce procédé est très avantageux ; il donne, dans le même appareil, la nitrocellulose débarrassée des acides, il ne nécessite pas l'emploi de force motrice. L'appareillage est moins coûteux que celui des turbines, la main-d'œuvre est peu importante, et, quoique les bains nitrants soient plus concentrés que ceux du procédé Selwig, la consommation des acides est moindre, du moins pour les cotons-poudrés. Dans la fabrication des nitrocelluloses pour celluloïd, la séparation de l'eau et de l'acide se fait plus difficilement, d'où une consommation plus grande, et, pendant la nitration, le dégagement de bulles amène une agitation qui mélange l'eau au bain. On obtient aussi une nitrocellulose difficile à laver et qui donne des difficultés à l'emploi. Peut-être arrivera-t-on, par une mise au point judicieuse, à rendre ce procédé applicable, ce qui serait à souhaiter.

On a songé à nitrer la cellulose en faisant le vide dans le récipient, pour faciliter la pénétration des acides dans les canaux centraux du coton, et obtenir un produit plus homogène ; ce procédé, que nous avons essayé, ne semble pas présenter des avantages suffisants pour la complication qu'il apporte. Dans le même but, on a aussi préconisé l'emploi de la pression. Nous ne connaissons pas de réalisations pratiques de ces méthodes.

Pour combiner les avantages de divers procédés, on a imaginé de nitrer dans des cuves en tôle munies d'agitateurs (fig. 4) ; les cuves ont une partie cylindrique terminée par un cône renversé, par le sommet duquel se fait l'évacuation, au moyen d'une large tubulure ; un agitateur mécanique est monté suivant l'axe ; les dimensions des cuves sont très variables, et, peu à peu, on en a fait de très grandes, surtout en Amérique. Les modèles moyens contiennent de 3 000 à 3 500 kg d'acides pour nitrer 60 à 70 kg de coton. On introduit le mélange sulfonitrique, puis le coton et on agite pendant toute la réaction, d'abord doucement, puis plus vite pour provoquer un brassage aussi intime que possible, ce qui divise la masse et, le plus souvent, permet d'éviter le pulpage.

Quand la réaction est terminée, on vide par l'ouverture inférieure le mélange d'acide et de nitrocellulose, qui est envoyé dans une ou plusieurs essoreuses pouvant servir pour plusieurs appareils nitreurs. Ce procédé est avantageux au point de vue de la main-d'œuvre, et ne nécessite pas un appareillage très coûteux ; il donne une nitrocellulose très homogène.

M. Planchon a fait breveter et applique un procédé qui permet d'utiliser les pâtes de bois telles que les usines les livrent. Les appareils de nitration sont constitués par des cuves en céramique dans lesquelles les plaques de cellulose sont tenues verticalement ; ils sont réunis en batterie et on y fait circuler lentement le mélange sulfonitrique ; la réaction dure de douze à vingt-quatre heures, pour que la pénétration soit complète. Quand la réaction est terminée, on établit une circulation d'eau froide, puis chaude, la stabilisation se faisant dans l'appareil même.

Enfin, on a essayé de nitrer la cellulose par action des vapeurs d'acide nitrique dans le vide ; en opérant dans un récipient cylindrique, on pourrait réaliser une marche continue et obtenir tous les degrés de nitration jusqu'à 12 p. 100, suivant la durée de contact ; ce procédé serait intéressant puisqu'il permettrait de se passer de l'acide sulfurique, et ne nécessiterait que des lavages beaucoup plus courts, mais nous ne connaissons pas de détails sur son application industrielle.

Dans tous les procédés, sauf celui de Thomson, la nitrocellulose est obtenue, à la sortie de l'essoreuse, imprégnée d'un mélange sulfonitrique qui est beaucoup plus riche en acide nitrique que les vieux acides éliminés, soit que la nitrocellulose retienne mieux l'acide nitrique que l'acide sulfurique et que ce dernier s'élimine plus facilement en raison de sa densité élevée, soit qu'il se forme, comme l'a indiqué M. Carrière, des pernitrocelluloses, ce que

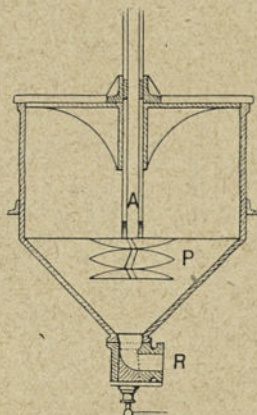


Fig. 4. — APPAREILS
NITREURS.

A. Arbre moteur. — P. Agitateur hélicoïdal. R. Robinet de vidange.

nous croyons moins. On a essayé de récupérer l'acide nitrique ainsi retenu en pratiquant, à la fin de l'essorage, un clairçage au moyen d'acide sulfurique de 53 à 58° Bé.

La quantité de mélange sulfonitrique qui imprègne la nitrocellulose dépend naturellement de la marche de l'essoreuse, mais aussi de la nitrocellulose. Il semble que la quantité retenue est d'autant plus forte que le taux d'azote est plus bas ; on peut arriver à ne laisser, dans du coton-poudre n° 1, que son poids d'acides entraînés, tandis que dans les nitrocelluloses à celluloïd, on laisse un poids d'acides entraînés égal à deux à trois fois celui de la nitrocellulose.

Il faut avoir soin de noyer abondamment la nitrocellulose imprégnée d'acide, car s'il se produit un échauffement trop fort, il amène la décomposition brusque de la masse, ce qui n'est pas sans danger ; des dispositifs de sécurité, faciles à imaginer, sont souvent utilisés pour parer aux inattentions éventuelles.

La cellulose est généralement séchée avant nitration, sinon il faudrait utiliser des bains plus concentrés, et l'irrégularité de l'humidité des cotons pourrait produire des irrégularités de qualité de la nitrocellulose.

On établit, dans les ateliers de nitration et de manipulation des acides, un système de ventilation pour entraîner les vapeurs acides, qui rendraient le séjour des ateliers trop pénible aux ouvriers.

Stabilisation et finissage. — La nitrocellulose imprégnée d'eau est envoyée aux ateliers de lavage ; on peut se servir avantageusement de l'eau d'immersion pour l'entraîner par des caniveaux convenablement inclinés. Les lavages ont pour but, d'abord, d'éliminer complètement tout l'acide dont la nitrocellulose est encore imprégnée, en particulier celui qui s'est introduit dans le canal central des fibres de coton, et surtout de détruire les composés instables qui se sont formés pendant la nitration, surtout les éthers sulfuriques qui semblent être les facteurs de l'instabilité de la nitrocellulose. On commence parfois par des lavages à l'eau froide, poursuivis jusqu'à ce que l'eau d'imprégnation soit tout à fait neutre, mais il vaut mieux faire les premiers lavages à l'eau tiède ; quelquefois, on en fait jusqu'à dix, mais, à notre avis, deux ou trois suffisent

pour enlever la majeure partie de l'acide, et il est préférable de faire des lavages à l'ébullition plus nombreux pour obtenir une meilleure stabilisation. On procède rarement ainsi dans le cas des nitrocelluloses pour celluloïd, à tort, à notre avis. Les lavages peuvent encore servir pour régler la viscosité des nitrocelluloses, leur effet étant de faire tomber la viscosité. On peut ainsi, par une durée de lavages convenablement établie, arriver à obtenir une viscosité donnée.

Les lavages s'effectuent dans des cuves en bois (fig. 5), de pitchpin le plus souvent, munies d'un barbotage de vapeur et de montées d'eau centrales ou latérales, pour que l'eau puisse y circuler de la même façon que dans une lessiveuse ; on peut aussi munir les cuves d'un agitateur en bois commandé par-dessus, pour brasser la masse. La capacité des cuves est très variable, on en fait jusqu'à 20 m³ et le rapport de l'eau à la nitrocellu-

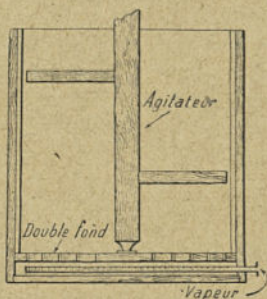


Fig. 5. — CUVE DE STABILISATION (Coupe).

lose varie beaucoup suivant les usines, depuis 1 partie de nitrocellulose pour 7 parties d'eau, jusqu'à 1 pour 30 ou 35. Ces lavages sont assez coûteux à cause de la quantité de vapeur qu'ils consomment ; aussi cherche-t-on à réduire le plus possible le volume de l'eau ; mais, d'autre part, la stabilisation est d'autant meilleure que la quantité d'eau est plus grande ; il convient d'adopter un juste milieu.

Divers auteurs ont étudié la stabilisation au moyen des solutions acides ou des solutions alcalines, et même des unes et des autres alternativement ; les deux procédés

conduisent à une stabilisation plus rapide, mais la stabilisation en liqueur alcaline a l'inconvénient de teinter la nitrocellulose en brun clair, tandis qu'en liqueur acide, on obtient un produit plus blanc, pouvant se passer de blanchiment ultérieur ; aussi la stabilisation acide est-elle assez employée. On utilise des solutions contenant 0,5 à 1 p. 100 d'acide chlorhydrique ou sulfurique.

On a préconisé la stabilisation par lavages, à froid ou à chaud, au moyen de solutions aqueuses d'acétone ou d'alcool, qui dissoudraient les matières instables seulement ; ou encore à l'aide de solutions de bisulfite de soude qui enlèveraient les composés oxy ou hydrocellulosiques nitrés, qui sont de nature aldéhydique ; mais ces procédés ne semblent donner qu'une stabilisation assez faible et ne sont pas appliqués ; ils ne doivent pas, d'ailleurs, être sans danger.

Will et Escalles ayant montré que la stabilisation s'obtient d'autant plus rapidement que la température de l'eau est plus élevée, on a songé à faire la stabilisation sous pression, dans des autoclaves ; ces procédés, qui n'avaient pas reçu beaucoup d'applications à leur présentation, ont pris un regain d'activité avec la fabrication des nitrocelluloses pour vernis, parce qu'en même temps qu'on obtient la stabilisation, la viscosité des produits est très fortement abaissée, ce qui est maintenant recherché pour cette application. On utilise des autoclaves en acier, inattaquables, ou encore émaillés ou vitrifiés intérieurement.

Les lavages de stabilisation ont une durée très variable suivant la stabilité cherchée ; souvent ils sont très écourtés, car la stabilité n'a, pour certaines industries, que peu d'importance, en raison de la nature des produits qui sont ajoutés à la nitrocellulose.

Quand la stabilisation seule est cherchée, on donne, au maximum, une trentaine d'heures de lavage, toujours

divisées en deux lavages, séparés par des rinçages ayant pour but d'éliminer les produits de décomposition que contient l'eau. Quand on veut régler la viscosité par les lavages, on peut être conduit à en faire beaucoup plus.

Dans la plupart des usines, on procède au pulpage de

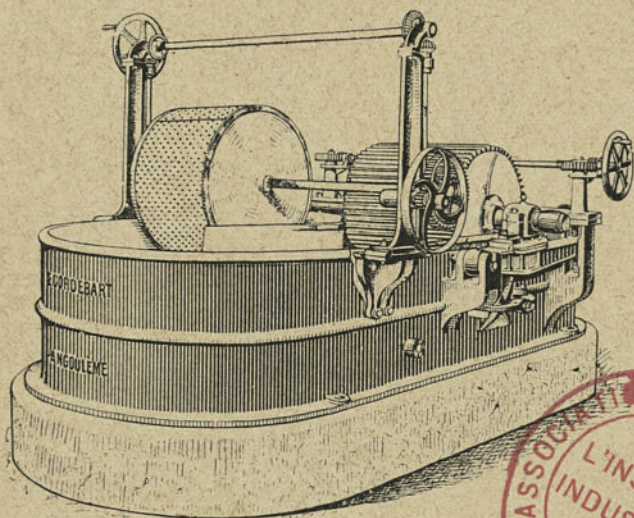


Fig. 6. — PILE AVEC TAMBOUR LAVEUR
(Cordebart, Michaud et Cie).

la nitrocellulose, de manière à la rendre aussi homogène que possible, car la nitration ne se produit pas toujours régulièrement, identique à elle-même dans toute la masse, et les lavages, d'autre part, n'agissent pas également partout, en raison de la difficulté de circulation de l'eau. Mais le pulpage a l'inconvénient de diviser aussi les matières étrangères ou les floches non nitrées, ce qui rend leur élimination ultérieure, par filtrage des collodions,



beaucoup plus difficile. Nous pensons que le pulpage est plus nuisible qu'utile quand il s'agit de masses plastiques transparentes, principalement pour les films ; dans la fabrication de la soie artificielle Chardonnet, on ne pulpe pas la nitrocellulose.

Ce pulpage se pratique dans le même appareil que celui utilisé en papeterie pour préparer la pâte à papier, et nommé *pile* dans cette industrie, mais que certains auteurs ont trouvé bon d'affubler du nom allemand de « Holländer », ce qui nous semble inutile (fig. 6). L'organe essentiel de la pile est le tambour, constitué par un cylindre garni de lames d'acier suivant ses génératrices, ou quelquefois inclinées, et qui tourne devant d'autres lames fixées au fond de la cuve de l'appareil, et qu'on appelle *platine*. Le mouvement de rotation du tambour entraîne la masse d'eau et de nitrocellulose qui se trouve broyée ; l'opération dure généralement trois heures. Le pulpage peut se faire soit à la fin de la stabilisation, soit au cours des lavages, pour profiter de la rupture des fibres et obtenir un meilleur effet de stabilisation ; mais alors, on perd une certaine quantité de produit.

La nitrocellulose, au cours des lavages et du pulpage, principalement, est toujours un peu colorée ; aussi procède-t-on généralement à son blanchiment, sauf quand on a pratiqué la stabilisation en milieu acide. Le blanchiment se fait au moyen : 1° d'hypochlorite, de chlore gazeux ou des divers produits chlorés de blanchiment ; 2° du permanganate de potasse ; 3° de l'eau oxygénée, des peroxydes ou des persels. Dans le blanchiment par le chlore, qui est très utilisé depuis la guerre, en raison de son plus faible prix de revient, on utilise le plus souvent l'hypochlorite de soude, dont on fait dégager le chlore par l'acide sulfurique. L'hypochlorite de chaux pourrait laisser dans la nitrocellulose des sels de chaux insolubles ; il est cependant utilisable avec l'acide chlorhydrique, tous les déchets étant alors solubles. On emploie aussi le chlore gazeux, obtenu à l'aide du chlore liquéfié ou produit sur place par électrolyse. A la fin du blanchiment, il est bon d'enlever les dernières traces de chlore au moyen de

l'hyposulfite ou, mieux, du bisulfite de soude. On peut opérer avec des solutions contenant 1 à 3 g de chlore actif par litre, l'action de la solution durant de trois à dix heures.

Dans le procédé au permanganate, on traite par une solution de permanganate contenant 0,01 g environ de ce sel par litre et on utilise 300 à 500 g de permanganate par 100 kg de nitrocellulose. On ajoute de l'acide sulfurique et on laisse agir pendant cinq à douze heures, après quoi, on dissout l'oxyde de manganèse formé dans une solution de bisulfite de soude de titre correspondant à celui du permanganate ; on facilite la dissolution par addition d'acide chlorhydrique.

Le blanchiment par l'eau oxygénée, les peroxydes et les persels a été essayé en Allemagne et en Amérique, mais il n'a pas donné jusqu'ici des résultats bien encourageants. On y a renoncé à peu près partout.

Le blanchiment peut se faire en cuves, ou mieux au moyen de piles blanchisseuses, analogues à celles des papeteries, et constituées comme les piles à pulper, mais où le tambour à lames est remplacé par une roue à aube, généralement en bois. Après le blanchiment, on doit pratiquer des rinçages à l'eau froide pour éliminer soigneusement toute trace des produits employés ; on se sert pour cela de piles laveuses spéciales ou des piles de blanchiment dans lesquelles l'eau de lavage est constamment renouvelée, par enlèvement de l'eau au moyen d'un tambour laveur en toile fine où elle est évacuée par un siphon.

Après lavage, la nitrocellulose est mise à égoutter, puis essorée pour lui enlever, le plus possible, l'eau qu'elle retient ; on peut l'obtenir ainsi à 25 ou 30 p. 100 d'eau. Elle est alors envoyée aux ateliers d'utilisation où la dissolution peut se faire telle quelle ou après séchage ; on peut encore déplacer l'eau, par clairçage dans l'essoreuse, au moyen d'alcool à 85° ou 90°, ou par déplacement à la presse, de façon à obtenir la nitrocellulose imprégnée d'alcool, pouvant être mise en dissolution sans séchage préalable et sans introduction d'eau.

Propriétés. — La nitrocellulose provenant du coton conserve, si elle n'a pas été pulpée, la forme de la matière originelle ; celle provenant du papier se présente sous la forme parcheminée et recroquevillée. La nitration de la cellulose augmente légèrement sa densité et la densité des nitrocelluloses croît avec la teneur en azote fixé.

La nitrocellulose, soumise à l'action de la chaleur,

dégage des vapeurs nitreuses ; si l'action est assez prolongée, elle explose vers 180°, quand elle est bien stabilisée, et à température plus basse dans le cas contraire.

Au contact d'une flamme, elle brûle avec une grande vivacité, si elle est bien sèche ; d'après Sarrau et Vieille, la combustion dure trois dix millièmes de seconde ; avec 8 p. 100 d'eau, elle brûle déjà lentement, et avec 25 p. 100, elle devient incombustible. La vivacité de combustion ne dépend de la teneur en azote que pour les faibles teneurs, mais ne varie pas beaucoup pour les produits utilisés dans l'industrie et contenant de 10 à 13 p. 100 d'azote, contrairement à l'opinion généralement admise qu'une nitrocellulose est d'autant moins dangereuse que son titre en azote est plus faible.

La nitrocellulose est hygroscopique ; mais elle l'est d'autant moins qu'elle est plus nitrée ; Will indique que l'humidité h p. 100 que peut absorber une nitrocellulose et son taux d'azote n sont liés par la relation :

$$h + n = 14,6 \pm 0,1,$$

au moins pour les titres compris entre 8,5 et 13,3 p. 100 d'azote.

Les nitrocelluloses sont très mauvaises conductrices de l'électricité, mais peuvent s'électriser très facilement et assez fortement. Il y a lieu d'y faire attention dans la manipulation des produits secs : des accidents ont été provoqués par les effluves qui se produisent. Cet effet a lieu aussi bien avec la nitrocellulose en floche ou pilée qu'avec la nitrocellulose gélatinisée ou avec le celluloid.

Les nitrocelluloses, examinées en lumière polarisée, présentent des couleurs variant du jaune orangé au bleu, suivant la teneur en azote, ce qui a été utilisé pour la détermination de la teneur en azote dans l'industrie de la soie artificielle Chardonnet.

Les nitrocelluloses sont solubles dans un grand nombre

de produits, dont la liste complète serait trop longue à établir. L'utilisation des nitrocelluloses dans la fabrication des matières plastiques est basée sur sa solubilité dans divers solvants et sur la viscosité des solutions obtenues ; nous indiquerons, parmi les dissolvants, les principaux de ceux dont l'emploi a été signalé. Dans un solvant donné, la solubilité varie avec la teneur en azote des nitrocelluloses, sans qu'il soit possible de fixer de règles. Pour chaque corps, le pouvoir dissolvant commence à une certaine teneur, croît jusqu'à la solubilité totale et diminue plus ou moins tôt ; quelques corps dissolvent jusqu'aux nitrocelluloses les plus nitrées.

Parmi les dissolvants, les uns sont simples, d'autres sont constitués par des mélanges de non solvants ; les premiers sont dits *solvants directs*, les seconds *solvants indirects*. Les solvants directs sont souvent divisés en deux ou trois groupes, les solvants volatils ou légers, dont le point d'ébullition est assez bas, en dessous de 140° à 150° ; les solvants lourds, à points d'ébullition plus élevés, pouvant atteindre 300°, et les *plastifiants* à points d'ébullition généralement au-dessus de 300°. On les appelle *plastifiants* parce qu'ils communiquent à la nitrocellulose une certaine plasticité résultant de leur présence dans la masse.

Nous citerons parmi les solvants légers : les alcools méthylique, éthylique anhydre (pour les nitrocelluloses à 10-11 p. 100 d'azote), butylique normal et isobutylique, isopropylique, amylique ; l'acétone, la méthyléthylcétone, et pas mal de cétones, le kétol qui en est un mélange ; de nombreux éthers : formiates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'amyle ; acétates de méthyle, d'éthyle, de butyle et d'amyle ; propionates d'éthyle et de butyle, butyrates d'éthyle et d'amyle ; les oxydes d'isobutylène, de propylène, de diméthyléthylène ; valérienate d'amyle ; carbonate d'éthyle ; nitrate de méthyle, d'éthyle et d'amyle ;

l'acide acétique, le nitrobenzène, la nitroglycérine, la pyridine ; on a indiqué aussi l'ammoniac liquéfié.

Parmi les solvants indirects :

Le mélange d'alcool et d'éther ordinaire, dit éther 56° Bé ; les mélanges d'alcool et de benzène, d'alcool et de phénol, d'alcool et d'aniline, les solutions des chlorures de calcium et de strontium dans l'alcool, et les solutions de camphre dans l'alcool.

Parmi les solvants lourds :

L'alcool benzylique ; les glycols butylénique et diéthylénique ; de nombreux éthers, les oxalates de méthyle, d'éthyle, de butyle et d'amyle, les benzoates d'éthyle, de butyle ; les lactates de méthyle, d'éthyle et de butyle ; les éthers glycoliques et les éthers de glycol ; les éthers acétiques, chlorhydriques et benzoïques de la glycérine ; les cinnamates de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'amyle ; les propionates d'éthyle, d'amyle et de benzyle ; les acétates de benzyle, de cinnamyle, de méthylcyclopentanol, de cyclohexanol et de méthylcyclohexanol, de terpényle ; l'acétylacétate d'éthyle, et quantité d'autres produits de fonctions très diverses, les produits de condensation de l'acétone, l'alcool diacétonique, l'oxyde de mésityle, le furfurol, l'hydrate de chloral, l'aldéhyde benzoïque, l'acétamide, l'acétophénone, la cyclohexanone, les uréthanes, les essences de laurier, de menthe, le cyclopentanol, le cyclohexanol, le cyclobutanol, le méthylcyclopentanol, le méthylcyclohexanol, le méthylcyclohexanone, etc., etc.

Parmi les solvants dits plastifiants :

L'acétanilide, la méthylacétanilide, l'acétate de méthylcyclopentanol, l'acétone glycérine, le benzoate de benzyle, le benzoate de phényle, la benzophénone, le cinnamate de benzyle, la dibenzylcétone, les stéarates d'éthyle, de benzyle et de butyle, le ricinoléate et le sébacate d'éthyle, les phtalates de méthyle, d'éthyle, de butyle,

d'amyle et de phényle, les phosphates tricrésylique et triphénylique et leurs dérivés, les salicylates de benzyle et de glycérine, les tartrates de butyle et d'amyle, le triacétate de glycérine, le diacétate de résorcine, le camphre, le bornéol, les diméthylidiphénylurée, diéthylidiphénylurée, méthyléthylidiphénylurée, diméthylphénylorthotolylurée, diméthylidorthotolylurée, l'acétate d'isobornyle, l'éther dibenzylrique, le toluène sulfonate de crésyle, le toluène sulfonate d'éthyle, le paratoluène sulfamide, l'adipate de cyclohexanol, l'éthylacétanilide, l'oxanilide, etc., etc.

La solubilité dans les solvants qui peuvent dissoudre de l'eau varie souvent d'une façon très importante pour de faibles variations de la teneur en eau. La nitrocellulose n'est pas en état de véritable dissolution dans ces solvants, ce sont des solutions colloïdales que l'on obtient en réalité.

La viscosité des solutions obtenues varie naturellement avec la nature du solvant, sans qu'on puisse établir de relation nette entre eux ; Schwartz a bien établi que la viscosité d'une solution de nitrocellulose dans l'acétone est, à concentration égale, moins forte que dans le mélange alcool-éther, et celle-ci moins forte que dans l'alcool camphré ; mais on pourra trouver deux nitrocelluloses dont les viscosités dans ces dissolvants varieront en sens inverse, l'une par rapport à l'autre.

La viscosité varie aussi suivant l'état de pureté des produits ; des quantités même faibles d'impuretés la modifient ; les acides minéraux, introduits dans les collodions, l'abaissent ; l'eau, généralement, la fait d'abord augmenter jusqu'à un certain taux, puis au delà, elle la fait baisser ; l'urée la fait augmenter. Des collodions soumis un certain temps à la chaleur, sans perte de dissolvant, diminuent de viscosité d'autant plus rapidement que la température est plus haute ou la durée d'action plus longue.

La viscosité croît régulièrement avec la concentration

dans les solvants directs, mais dans les solvants indirects, il n'existe pas de règle générale ; dans ces mélanges, la viscosité varie aussi beaucoup avec les proportions des composants.

Presque généralement, l'addition d'eau à un collodion où elle se dissout, diminue d'abord la viscosité, puis l'augmente, souvent très fortement, jusqu'à la teneur qui provoque la précipitation.

Pour les applications des nitrocelluloses, on recherche, dans l'industrie des celluloïds, celles ayant une teneur en azote de 10 à 11 p. 100 ; pour les films et pellicules, cuirs artificiels, celles ayant de 11 à 12 p. 100 ; celles qui titrent de 12 à 13 p. 100 d'azote ne sont utilisées que dans l'industrie des poudres et explosifs.

La nitrocellulose n'est attaquée que très lentement par les acides et les alcalis dilués et froids. Concentré, l'acide sulfurique la dissout à froid ; les acides chlorhydrique et azotique, la potasse et la soude la dissolvent à chaud en la décomposant et détruisant le noyau cellulosique.

On peut rassembler, dans un tableau, les caractéristiques et principales propriétés des diverses nitrocelluloses ; nous reproduisons, page 45, celui que donnent Clément et Rivière.

Analyses des nitrocelluloses. — La caractérisation de la nitrocellulose dans une masse plastique est assez facile : on traitera par de l'acide sulfurique à 66°, et la solution claire se colorera en bleu par la diphénylamine ou en rouge par la brucine, si on se trouve en présence de nitrocellulose ; la combustibilité ne sera pas toujours un indice probant, si on se trouve en présence d'une charge importante.

On pratique sur les nitrocelluloses la détermination de la teneur en azote, en cendre, en cellulose non nitrée ; on en détermine la stabilité chimique au moyen d'un assez grand nombre de méthodes qui consistent toutes à apprécier la décomposition que produit un chauffage plus ou moins prolongé à des températures au-dessus de 100°.

Les épreuves les plus importantes pour l'industrie des matières

Caractéristique et propriétés des nitrocelluloses (d'après Clément et Rivière).

Produits	Formules	Poids moléculaires	Rendements	Taux d'azote pour cent	Nombre de cc. de NO dé- ragés par gr.	Solubilités
Cellulose	$C^{24}H^{40}O^{20}$	648	100	0	0	Insoluble dans les solvants ordinaires.
Mononitrocellulose	$C^{24}H^{38}O^{19}(ONO^2)$	693	106	2,02	32	
Dinitrocellulose	$C^{24}H^{36}O^{18}(ONO^2)^2$	738	113	3,79	60	
Trinitrocellulose	$C^{24}H^{34}O^{17}(ONO^2)^3$	783	120	5,36	84	
Tétranitrocellulose	$C^{24}H^{32}O^{16}(ONO^2)^4$	828	127	6,75	107,8	
Pentanitrocellulose	$C^{24}H^{30}O^{15}(ONO^2)^5$	873	134	8,01	127,9	Insoluble dans éther-alcool, gélatinisée par l'acétone et l'acétate d'amyle.
Hexanitrocellulose	$C^{24}H^{28}O^{14}(ONO^2)^6$	918	141	9,15	145,9	
Heptanitrocellulose	$C^{24}H^{26}O^{13}(ONO^2)^7$	963	148,6	10,17	162,3	Insoluble éther-alcool, soluble acétone.
Octonitrocellulose	$C^{24}H^{24}O^{12}(ONO^2)^8$	1008	155,5	11,11	177,1	
Ennécanitrocellulose	$C^{24}H^{22}O^{11}(ONO^2)^9$	1053	162,5	11,96	190,75	Soluble éther-alcool, acétone, acétate d'amyle.
Décانيتrocellulose	$C^{24}H^{20}O^{10}(ONO^2)^{10}$	1098	169	12,74	203,3	
Undécانيتrocellulose	$C^{24}H^{18}O^9(ONO^2)^{11}$	1143	176	13,48	215	Gélatinisée par l'alcool-éther, soluble acétone, acétate d'amyle et d'éthyle.
Dodécانيتrocellulose	$C^{24}H^{16}O^8(ONO^2)^{12}$	1188	183	14,14	226,2	

sont celles qui ont pour but de déterminer le taux de solubilité dans les divers solvants et surtout la mesure de la viscosité des collodions obtenus avec la nitrocellulose, ainsi que leur limpidité et leur coloration.

ACÉTATE DE CELLULOSE

Historique. — Un acétate de cellulose a été obtenu pour la première fois, en 1869, par Schützenberger, en chauffant la cellulose avec de l'anhydride acétique, en tube scellé, à 180°.

Dix ans plus tard, cette préparation est reprise par Girard et Franchimont, qui essayent d'utiliser des déshydratants ou de l'hydrocellulose, mais ces recherches n'ont encore qu'un but scientifique et non industriel.

C'est seulement après l'apparition du celluloid et de la soie artificielle, que les chercheurs songèrent à obtenir une matière moins combustible que la nitrocellulose, et à préparer industriellement l'acétate de cellulose ; Cross et Bewan, vers 1895, s'attaquèrent à ce problème sans succès pratique ; puis, dans tous les pays, des brevets furent pris ; mais c'est seulement vers 1908 qu'on voit paraître, sous le nom de « cellit », l'acétate produit par les Usines Bayer, et les pellicules ininflammables de la Société Eastmann Kodak, bientôt suivies de quelques autres. D'ailleurs, vers 1913, les pouvoirs publics envisagent l'opportunité de l'interdiction d'emploi des films en nitrocellulose, ce qui provoque une certaine émulation. Diverses marques nouvelles apparaissent sur le marché.

La Guerre de 1914-1918 a donné une très grande impulsion à l'industrie de l'acétate de cellulose, qui a été utilisé pour l'enduisage des toiles d'avions et la fabrication de plaques transparentes pour divers appareils ; les usines qui se sont outillées pendant cette période ont pu, à la paix, se livrer à des utilisations pacifiques.

En France, la Société chimique des Usines du Rhône est devenue le principal et presque le seul producteur ; dans les pays alliés et chez les belligérants ennemis, des usines se sont aussi montées ou agrandies, et ont profité du même développement. Il semble que la fabrication de l'acétate de cellulose se prête, moins encore que celle de la nitrocellulose, à la production par petites quantités, et que, seules, de grandes fabriques pourront soutenir la concurrence, et alimenter de leurs produits des façonniers qui les utilisent.

Méthodes d'acétylation. — Le problème est ici analogue à celui de la nitration et comme, dans la plupart des cas, l'acétate de cellulose se dissout dans le bain de réaction, le milieu réagissant ne comporte qu'une seule phase. Cependant l'acétylation se montre beaucoup moins souple que la nitration : la cellulose se nitre de la même façon que l'hydrocellulose ou l'oxycellulose et on peut conduire la nitration à la teneur en azote qu'on s'est fixée ; au contraire la cellulose s'acétyle plus difficilement que l'hydrocellulose, et il faut acétyler au maximum, puis faire rétrograder la réaction pour obtenir le produit désiré. D'autre part l'acide sulfurique joue aussi plus facilement le rôle d'hydrolysant ; les mélanges d'acide sulfurique et d'acide acétique, analogues aux mélanges sulfonitriques, ne produisent que de l'hydrocellulose. On utilise donc l'anhydride acétique en excès, ce qui évite la formation d'eau.

Cross et Bewan avaient eu l'idée de recourir à la réaction de formation des éthers, action des chlorures d'acides sur les alcools :



Ils utilisaient de l'hydrocellulose régénérée de la viscosose, additionnée d'acétate de zinc ou de magnésie, pour saturer l'acide chlorhydrique formé. La masse était diluée par du chloroforme ou du nitrate d'éthyle, dans lesquels l'acétate se dissolvait. On a proposé ensuite d'employer le chlorure d'acétyle mélangé à l'anhydride acétique, de prendre comme diluants du nitrobenzène, de la dichlorhydrine ou de l'épichlorhydrine, de saturer l'acide chlorhydrique formé par la pyridine. On n'obtient ainsi que des acétates mal solubles dans l'acétone et peu résistants.

Seul l'emploi d'anhydride acétique comme agent réagissant a conduit à des résultats pratiques.

Les procédés d'acétylation peuvent être divisés en deux

groupés : les procédés en milieu dissolvant, qui sont les plus nombreux, et les procédés en milieu hétérogène, analogues au procédé de nitration.

La réaction d'acétylation directe ne se produisant que lentement et à 170-180°, il a fallu trouver un catalyseur qui l'active et abaisse la température de réaction ; mais on s'est trouvé alors dans la nécessité de modérer l'acétylation et d'employer un diluant, ce qui augmente le volume de liquide de façon que la cellulose y baigne entièrement.

On a d'abord songé à utiliser, comme catalyseurs, les chlorures déshydratants employés en chimie organique, tels que le chlorure de zinc, le chlorure ferrique, mais ils donnent des produits irréguliers et la réaction a lieu encore à 70-80°.

C'est l'emploi des acides comme catalyseurs qui a permis de réaliser les derniers progrès.

En 1899, Lederer indique de chauffer à 70°, pendant trois heures, de la cellulose imprégnée avec de l'acide sulfurique à 3 p. 100, puis de la sécher ; l'acétylation est faite ensuite au moyen d'anhydride acétique contenant 5 p. 100 d'acide sulfurique, dans la proportion de 4 d'anhydride pour 1 de cellulose ; la proportion d'acide sulfurique peut être abaissée de 0,25 à 0,50 p. 100 dans l'anhydride.

En 1901, le même auteur fait l'hydrolyse et l'acétylation de la cellulose dans le même bain, en chauffant le coton avec de l'acide acétique qui contient l'acide sulfurique nécessaire, puis en ajoutant ensuite l'anhydride acétique. La Société Bayer, à la même époque, fait breveter le même procédé. Dans une opération bien conduite, on obtient un acétate à 59-60 p. 100 d'acide acétique, contenant environ 0,5 p. 100 d'acide sulfurique combiné. Mais si on laisse la réaction se prolonger trop longtemps, ou si l'on chauffe à une température trop élevée, il se

produit une décomposition avec hydrolyse, qui rend les produits inutilisables.

On a proposé d'autres acides comme catalyseurs : l'acide phosphorique, les acides phénolsulfoniques, avec addition de phénolsulfonate de soude pour éviter la présence d'acide sulfurique. MM. Clément et Rivière indiquent que le mélange :

1 partie de cellulose ;
3,5 parties d'anhydride acétique ;
0,5 partie d'acide phénolsulfonique ;
0,05 partie de phénolsulfonate de sodium,

donne, en chauffant à 70-80°, un acétate de bonne qualité.

On a proposé aussi les acides arylsulfoniques, les acides mono, di et trichloracétique, le sulfate diméthylque, les sulfoacides gras ; ces produits permettent d'obtenir des acétates à collodion visqueux, ce qui est recherché.

L'emploi d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique ne semble pas donner de bons résultats. Le chlorure de sulfuryle, au contraire, fournirait une bonne réaction.

Un brevet de 1912 revendique le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, introduit dans le bain d'acétylation, comme catalyseur ; on l'emploie dans les conditions suivantes :

Hydro-cellulose	100 parties.
Acide acétique à 100 p. 100	400 —
Anhydride acétique	400 —
Mélange sulfonitrique	2 —

Il convient de remarquer que le mélange sulfonitrique se rapproche des mélanges qui donnent les nitrocelluloses à faible teneur en azote, et qui sont la base des nitroacétates de cellulose. Ce procédé semble intéressant.

On a encore préconisé, comme catalyseur, le sulfate d'hydroxylamine et d'hydrazine (Schering), et les Usines

du Rhône ont fait breveter l'emploi du sulfate de méthylène.

Cross et Bewan ayant montré que l'acétylation se faisait à 120-130° en présence d'iode, on a songé à employer les halogènes et leurs composés : oxychlorure et pentachlorure de phosphore, chlorure de sulfuryle et de pyrosulfuryle. MM. Clément et Rivière ont fait breveter l'usage du chlore et du brome, ainsi que de leurs combinaisons mutuelles ; ils annoncent qu'ils ont obtenu de très bons résultats : l'action catalysante est très nette, et on évite de plus l'action hydrolysante des acides, tant sur la cellulose que sur l'acétocellulose, action qui se traduit par une dépolymérisation plus ou moins avancée. Ces procédés donnent des produits à solutions visqueuses et limpides, très plastiques et de bonnes propriétés dynamométriques. Le brevet de MM. Clément et Rivière convient aussi particulièrement à l'acétylation des nitrocelluloses à très faible teneur en azote, et fournit alors les nitroacétates que nous verrons ultérieurement.

On a proposé aussi l'emploi du chlore ou du chlorure de brome, à 70°, en présence d'acide sulfurique ; de même également les chlorures de divers métalloïdes.

Surtout lorsqu'on emploie le coton, l'acétylation donne des triacétates peu utilisables et, comme nous l'avons indiqué, il faut alors revenir à un taux d'acétylation plus faible (diacétates) par hydrolyse. Celle-ci peut se faire sur la solution finale que donne l'acétylation ou sur l'acétate, après sa précipitation.

C'est le premier procédé qui est le plus employé ; le plus généralement l'hydrolyse est produite par l'adjonction d'un acide minéral étendu et chauffage, ce qui détermine une saponification partielle.

Miles indique d'ajouter à la solution, en fin de réaction, 10 p. 100 d'eau, ou, mieux, de solution à 10 p. 100 d'acide sulfurique ; l'eau transforme l'excès d'anhydride acétique

en acide, la saponification partielle se produit et, après un contact de douze heures, on peut précipiter l'acétate qui est devenu soluble dans l'acétone.

Lederer emploie de l'eau et de l'acétate de soude, pour saturer l'acide sulfurique introduit comme catalyseur, afin de pouvoir ensuite chauffer sans crainte de provoquer une saponification trop accentuée.

Au lieu d'introduire de l'eau, on a préconisé l'emploi d'un sel hydraté.

Une méthode ingénieuse consiste à étherifier l'anhydride acétique en excès par de l'alcool, de manière à former de l'acétate d'éthyle ; ensuite, un chauffage de quelques heures donne de l'acétate de cellulose convenablement désacétylé.

Une saponification très avancée de l'acétate de cellulose donne des produits qui sont insolubles dans l'acide acétique, le chloroforme, l'acétone, mais sont encore solubles dans l'acide formique, le tétrachloréthane. Ils s'obtiennent en laissant en contact très longtemps les produits en réaction ; mais les acétates qui sont employés le plus couramment sont ceux qui sont solubles dans l'acétone.

Nous avons déjà indiqué que l'hydrocellulose s'acétyle mieux et à plus basse température que la cellulose pure. Dans les procédés que nous avons décrits ci-dessus, l'hydrolyse de la cellulose se produit souvent dans le bain même d'acétylation. Cependant, on a préconisé l'hydrolyse préalable du coton, en une opération spéciale, dans l'espoir de pouvoir réaliser ensuite une acétylation progressive de l'hydrocellulose. Toutefois, si l'hydrolyse est poussée trop loin, elle s'accompagne d'une dépolymérisation et les acétates obtenus sont cassants, peu plastiques et donnent des solutions trop fluides.

Pour préparer l'hydrocellulose, on peut chauffer la cellulose avec de l'acide acétique contenant une petite

quantité de l'acide choisi comme catalyseur d'acétylation ; Lederer indique, par exemple, de chauffer 1 kg de coton avec 4 kg d'acide acétique, contenant 10 à 20 g d'acide sulfurique ; on peut chauffer d'un quart à une demi-heure à 30-40°. La cellulose ainsi traitée est plongée dans le mélange acétylant après simple essorage ; la texture s'est modifiée très légèrement, les fibres sont plus cassantes. MM. Clément et Rivière préconisent, dans le même but, l'emploi du mélange suivant :

Acide sulfurique	300 g.
Acide chlorhydrique.....	240 g.
Acide acétique	350 g.
Eau	110 g.

Le coton y est plongé pendant une heure, à 25-30°, il est essoré, lavé et séché avant acétylation. Il conserve son aspect primitif.

La Société des Usines du Rhône a fait breveter une méthode qui consiste à hydrolyser la cellulose par l'acide acétique contenant un peu d'anhydride et de catalyseur d'acétylation : on laisse plusieurs heures à 30°, puis on ajoute la quantité d'anhydride acétique nécessaire pour l'acétylation qui se produit alors rapidement.

La méthode d'hydrolyse préalable la plus commode consiste à chauffer la cellulose avec une solution acide ; mais elle est très délicate, car l'action peut être très profonde et dépasser le but cherché ; la concentration, le temps et la température de chauffage influent beaucoup et doivent être soigneusement réglés. En général, on emploie un mélange à parties égales d'eau et d'acide sulfurique ; l'immersion dure une à deux heures à 25 ou 30° ; après quoi, le coton doit être lavé jusqu'à disparition de toutes traces d'acide, puis séché. Le coton est devenu un peu plus friable.

On a proposé enfin de faire l'hydrolyse du coton en le

chauffant vers 70° avec une solution acétique de chlore.

Le coton mercerisé, qui est de l'hydrocellulose produite par traitement alcalin, peut également être employé.

Dans tous les procédés d'acétylation étudiés jusqu'ici on obtient finalement une masse homogène d'où l'on précipite l'acétate de cellulose par addition d'eau, ce qui rend la récupération de l'acide acétique assez pénible.

On a donc pensé à faire l'acétylation dans un milieu où l'acétate de cellulose fût insoluble; il suffit alors, à la fin de la réaction, de séparer, par essorage, l'acétate de cellulose du bain, et celui-ci est renforcé en anhydride acétique pour resservir, ou distillé et fractionné pour séparer les divers constituants. Mais on n'a pas encore réussi à effectuer l'acétylation dans un milieu rigoureusement non solvant; ce serait la solution la plus économique, car la récupération de l'acide acétique en excès serait beaucoup moins coûteuse.

Le mode opératoire diffère en ce que l'on ajoute au bain acétylant un corps qui rend l'acétate insoluble. Du fait que la réaction se passe en milieu hétérogène, elle est moins vive et il n'est pas toujours nécessaire de procéder à la saponification finale; on peut arrêter l'opération au moment où l'acétylation correspond aux produits solubles dans l'acétone.

Les corps employés comme liquides insolubilisants sont le benzène, le toluène, l'éther ou le tétrachlorure de carbone. On en prend une quantité plus forte que celle des produits qui réagissent, jusqu'à trois fois plus, suivant les brevets.

On peut encore rapprocher de ces procédés d'acétylation en milieu hétérogène celui qui a été breveté par la Société des Usines du Rhône, et qui consiste à soumettre pendant trois heures le coton imprégné d'une solution d'acide sulfurique à 3 p. 100 à l'action des vapeurs d'anhydride acétique, à la température de 40°; la circulation des

vapeurs est assurée par une pompe à vide et un condenseur.

Enfin, un procédé entièrement nouveau a été breveté récemment en Amérique par Nightingale : on fait réagir du cétène sur la cellulose en présence d'un liquide neutre, tel que l'éther ou la benzine, afin de former directement de l'acétate de cellulose. La présence de catalyseurs tels que le chlorure de zinc favorisent la réaction.

Dans le cas où il serait nécessaire de saponifier partiellement l'acétate obtenu, on peut utiliser les procédés qui ont été imaginés pour les acétates précipités ou ceux que nous décrivons ci-dessous.

D'après Mork, l'acétate peut être mis en contact avec une solution d'ammoniaque de densité 0,9 pendant seize heures, à la température ordinaire ; il y a saponification et le produit devient soluble dans l'acétone, mais l'action de l'ammoniaque est irrégulière.

Dans le brevet Schering, l'aniline, ou son mélange avec 0,2 p. 100 de chlorhydrate de diéthylaniline, est utilisée comme base ; un chauffage de cinq heures produit une saponification suffisante.

D'autre part, les Usines Bayer ont fait breveter l'hydrolyse par les acides minéraux, acide chlorhydrique de densité 1,13 ou acide nitrique dilué, que l'on fait agir jusqu'à ce que l'acétate soit devenu soluble dans l'acétone.

Appareillage. — L'appareillage de l'acétylation est à la fois plus divers et plus complexe que celui de la nitration, puisqu'il y a généralement quatre opérations distinctes : préparation de l'hydrocellulose, acétylation, saponification partielle, puis précipitation.

Le coton doit être séché avant hydrolyse, si celle-ci n'est pas isolée de l'acétylation proprement dite, ou quand l'hydrolyse ne se fait pas en milieu aqueux, parce que, dans ces deux cas, le coton apporterait dans la réaction une certaine quantité d'eau qui serait nuisible. Quand l'hydrolyse est effectuée en milieu

aqueux, l'hydrocellulose est séchée avant l'acétylation ; mais il faut avoir soin de laver soigneusement le coton avant séchage pour éliminer complètement l'acide ou l'alcali qui a servi, et qui produirait au cours du séchage, s'il en restait, même en petite quantité, une modification importante de la cellulose. Pour les séchages, on pourra utiliser les mêmes séchoirs que ceux utilisés dans la fabrication de la nitrocellulose.

L'hydrolyse séparée se fait dans des appareils munis d'agitateurs, et que l'on peut chauffer ou refroidir au moyen d'une double enveloppe ; le métal qui convient le mieux pour les liquides acides est l'aluminium ; pour les liquides alcalins, la tôle émaillée, bien qu'elle soit fragile. On pourrait aussi faire le traitement dans une turbine analogue à celles qui servent pour la nitration ; après le traitement, la même turbine servirait pour l'essorage.

L'acétylation se fait dans des appareils analogues aux pétrins mécaniques de boulangerie, dits malaxeurs ; ces appareils sont doublés en bronze, en nickel ou en métal argenté (fig. 7) ;

il semble qu'il soit possible aussi d'utiliser les aciers spéciaux au nickel et au chrome, à peu près inattaquables aux divers agents chimiques, tels que les aciers « stainless ». Les malaxeurs sont munis d'une double enveloppe, pour que l'on puisse chauffer ou refroidir les produits en réaction. Ces appareils peuvent être de toutes contenances, jusqu'à 500 litres.

Généralement, on chauffe au début de l'opération, mais on est obligé ensuite de refroidir, car la température monte quelquefois assez vite, suivant la vitesse à laquelle la réaction se poursuit. On contrôle la marche de celle-ci par l'examen du produit ; on voit d'abord le coton se dissoudre peu à peu, la masse devient visqueuse et sa couleur brunit légèrement ; elle doit devenir parfaitement transparente, ne présenter ni louche, ni fi-

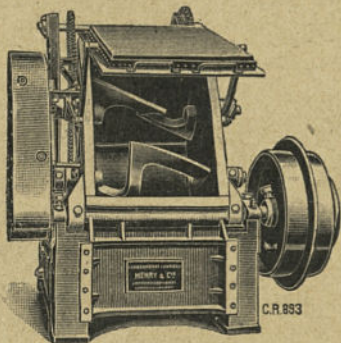


Fig. 7. — MALAXEUR POUR ACÉTYLATION (Henry et Cie).

bres de coton non attaquées. On fait des prélèvements avec lesquels on coule, sur une plaque de verre, une pellicule dont on examine l'aspect. Lorsque la masse est arrivée au point cherché, l'acétylation est terminée.

La saponification partielle se fait, le plus généralement, dans le malaxeur lui-même ; lorsque la réaction est terminée, on introduit le mélange hydrolysant et on maintient à la température voulue, tout en continuant l'agitation. C'est la partie la plus délicate de l'opération ; il faut arriver à la solubilité optimum dans l'acétone sans prolonger l'hydrolyse inutilement, ce qui réduirait la viscosité. On vérifie rapidement la solubilité dans l'acétone et la viscosité sur une prise d'essai précipitée, lavée et séchée ; mais il faut savoir reconnaître l'approche du point favorable, car les essais demandent un temps dont il y a lieu de tenir compte pour choisir le point d'arrêt. D'autre part, quand on opère dans des conditions identiques, l'hydrolyse se passe sensiblement de la même façon, mais il sera bon de vérifier la régularité de la saponification par une prise d'essai.

La précipitation se fait par addition d'eau, mais si cette addition est faite trop rapidement, l'acétate se précipite en masses gélatineuses assez volumineuses, qui renferment en leur milieu du liquide non précipité, et qui restent pâteuses au séchage. Il convient de n'ajouter l'eau que très doucement et en agitant fortement, de façon à ce que l'acétate se précipite en très petites masses, plus faciles à laver et à sécher.

L'acétate précipité est essoré dans uneessoreuse en aluminium ou en ébonite, car le fer ou l'acier ordinaire tacheraient le produit. On soumet ensuite celui-ci à des lavages à chaud, puis à froid, avec ou sans agitation, pour enlever les dernières traces d'acidité.

Très souvent, l'acétate est pulvé, comme la nitrocellulose, dans une pile du même modèle ; dans ce cas, le pilage est mieux placé avant les lavages ou au milieu d'eux, car les lavages après pulpage sont plus efficaces pour enlever l'acide restant.

L'acétate est ensuite séché dans des appareils analogues à ceux qui servent pour le coton.

On peut aussi précipiter l'acétate par un corps qui l'insolubilise dans le mélange, tel que le benzène, le toluène, l'éther ou le tétrachlorure de carbone ; on a l'avantage de pouvoir, par distillation, séparer le corps introduit de l'acide acétique qu'on recueille directement à 100 p. 100 ou à peu près ; mais le lavage de l'acétate est peut-être plus difficile.

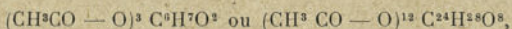
La récupération de l'acide acétique en excès est une partie

importante de l'industrie des acétates, en raison du prix élevé des produits acétiques. Dans la précipitation par l'eau, on recueille les eaux acides. Si le liquide est assez concentré en acide acétique, on peut le distiller dans un appareil à colonne, pour recueillir l'acide ; l'appareil sera en cuivre argenté ou bakérisé pour éviter l'attaque. Les eaux acides de lavage, moins concentrées, sont traitées par la chaux pour produire de l'acétate de chaux, qui peut être vendu ou utilisé à fabriquer de l'acide acétique ; on s'en sert aussi pour préparer des acétates ayant une valeur marchande plus grande.

On peut enfin, dans les liquides qui viennent de la précipitation, éthérifier l'acide acétique par l'alcool méthylique ou éthylique.

Propriétés. — Les acétates de cellulose se présentent sous la forme de la cellulose originelle, quand ils ont été préparés en milieu insolubilisant ; mais, obtenus plus généralement par solubilisation, puis précipitation, ils se présentent en poussière ou en filaments blanchâtres, plus ou moins durs et même cornés.

Comme pour la nitrocellulose, on n'a pas pu obtenir de produit plus acétylé que le triacétate de formule :



correspondant à celle que nous avons indiquée pour la nitrocellulose, étant bien entendu que ce schéma ne représente que le groupement le plus simple possible et qu'en réalité, ces formules doivent être multipliées par un facteur inconnu, sans doute de valeur variable, suivant les produits et la cellulose originelle. Il est certain, d'ailleurs, qu'on a affaire à des mélanges et non à des corps chimiquement définis.

MM. Clément et Rivière classent, au point de vue de leurs propriétés, les acétates suivant leur composition chimique, d'après le tableau ci-après :

M. Deschiens, au contraire, soutient que les variations des propriétés, tant au point de vue de la solubilité qu'à celui de la viscosité, sont dues, non seulement à la teneur

en acide acétique, mais encore à la complexité moléculaire plus ou moins grande de la cellulose, c'est-à-dire à sa dépolymérisation plus ou moins avancée. Nous pensons qu'il en est bien ainsi, comme nous l'avons constaté pour les nitrocelluloses.

	Acide acétique %	Rendement %	Propriétés
$(\text{CH}_3\text{COO})^{12}\text{C}^{24}\text{H}^{30}\text{O}^8 \dots$	62,5	176	Insoluble dans le chloroforme, le tétrachloréthane, l'acétone.
$(\text{CH}_3\text{COO})^{11}\text{C}^{24}\text{H}^{29}\text{O}^9 \dots$	59,4	171	Solubles dans le chloroforme, tétrachloréthane, formiate de méthyle.
$(\text{CH}_3\text{COO})^{10}\text{C}^{24}\text{H}^{30}\text{O}^{10} \dots$	56,2	164	Insolubles dans l'acétone, l'acétate de méthyle, l'éther acétique.
$(\text{CH}_3\text{COO})^9\text{C}^{24}\text{H}^{31}\text{O}^{11} \dots$	52,6	158	Solubles dans le chloroforme, le tétrachloréthane, le formiate de méthyle, l'acétone.
$(\text{CH}_3\text{COO})^8\text{C}^{24}\text{H}^{32}\text{O}^{12} \dots$	48,7	151	
$(\text{CH}_3\text{COO})^4\text{C}^{24}\text{H}^{31}\text{O}^{16} \dots$	29,4	125	Insolubles, gélatinisés par l'alcool chaud et dilué.
$(\text{CH}_3\text{COO})^2\text{C}^{24}\text{H}^{30}\text{O}^{15} \dots$	14,7	"	

L'acétate de cellulose courant a une densité de 1,20.

Tout en étant insolubles dans l'eau, les acétates sont sensibles à son influence, un peu comme les nitrocelluloses. Ils en absorbent d'autant plus qu'ils sont moins riches en acide acétique, sans qu'on ait établi une relation entre ces deux facteurs, et se gonflent plus ou moins. Examiné en lumière polarisée, l'acétate, d'après Mosenthal, paraît coloré en bleu ; tandis que d'autres auteurs signalent plutôt une teinte grise.

La liste des solvants des acétates de cellulose, sans être aussi longue que pour les nitrocelluloses, est fort importante, aussi n'avons-nous pas la prétention de la donner complète. Sont solvants, à des degrés divers, suivant l'acétate considéré : l'acétone, le chloroforme, les acides acétique et formique, le chloroforme, le tétrachloréthane, l'acétaldéhyde, le formiate et l'acétate de méthyle, les acétals, le chloracétate de méthyle, le formiate d'éthyle, le nitrométhane, l'alcool diacétonique, l'aniline, la pyridine, la quinoléine, la cyclohexanone, l'acétylacétate d'éthyle, la méthyléthylcétone, l'hydrate de chloral, le furfurole, les tartrates et citrates d'amyle et de butyle, l'oxalate et le lactate d'éthyle, de butyle et d'amyle, les éthers de la glycérine : mono, di et trichlorhydrine, la chlorhydrine, la diacétine et l'acétochlorhydrine du glycol, les mono, di et triacétine, l'acétamide, le gaiacol, la créosote, le phénol, les crésols, les alcools benzylique et oxybenzylrique, l'acétate de benzyle, l'aldéhyde benzoïque, l'éther diphenylique de la glycérine, le benzoate de glycérine, le diacétate de résorcine, les phtalates d'éthyle et de méthyle, les acétanilides substitués, l'acétodichlorhydrine, les éthers du cyclopentanol, l'eugénol et l'essence de girofle, le carvol, le carvacrol, l'isoeugénol, le safrol, l'isosafrol, le terpinol, l'oxyde de mésityle.

Un certain nombre de corps qui, seuls, ne dissolvent pas les acétates de cellulose, mélangés entre eux ou avec une très faible proportion d'un solvant, deviennent des dissolvants. Ainsi, l'alcool éthylique, additionné de chlorure de zinc ou de sulfocyanures, devient excellent dissolvant à chaud, donnant une solution très visqueuse à froid ; l'alcool et le trichlorure d'antimoine ; les mélanges à parties égales d'alcools méthylique ou éthylique et de benzène sont des solvants, à chaud ; il en est de même pour les mélanges d'hydrocarbures et, si on ajoute de la dichlorhydrine ou de la triacétine, les solutions restent

liquides à froid. Le tétrachloréthane additionné de 10 p. 100 d'alcool méthylique ou éthylique ; le chloroforme et l'alcool ; le pentachloréthane et l'alcool, dans la proportion d'une partie d'alcool pour deux de pentachloréthane, sont solvants, à chaud. On obtient également des solutions avec les mélanges suivants : 80 parties de dichloréthylène et 20 parties d'alcool ; trichloréthylène et phénol ; trichloréthylène et alcool, à volumes égaux, additionnés d'une petite quantité d'un dissolvant ; acétate d'éthyle et 15 p. 100 d'alcool ; les corps ainsi ajoutés sont appelés solvants indirects.

On voit que les solvants de l'acétate de cellulose possèdent des fonctions chimiques très diverses et, à part les carbures en chaîne ouverte et les éthers-oxydes, elles sont à peu près toutes représentées.

On peut remarquer que, pour les corps à fonction simple, les premiers termes, seuls, sont solvants. Les corps à plusieurs fonctions ou ceux qui renferment un noyau cyclique sont dissolvants, alors que les corps à fonction simple en chaîne ouverte, contenant le même nombre d'atomes de carbone, ne sont pas solvants. Ainsi les cétones acycliques ne dissolvent plus l'acétate au-delà du terme en C^4 , tandis que l'acétophénone, la benzylidène-acétone jouissent de cette propriété ; de même pour les aldéhydes.

Les alcools ne possèdent de pouvoir dissolvant que dans les séries aromatique et terpénique. Dans le groupe des éthers-sels, pour un radical acide donné, le pouvoir dissolvant diminue quand le poids moléculaire augmente. En ce qui concerne les éthers dérivés d'un acide organique monobasique et d'un alcool primaire, ils ne sont solvants que si le nombre d'atomes de carbone de l'alcool est égal ou inférieur à celui de l'acide ; mais s'il y a accumulation des fonctions alcool, la teneur de l'alcool en atomes de carbone peut être supérieure à celle de l'acide (acétines de la glycérine) ; de même dans le cas des polyacides,

des acides-alcools; il en est ainsi, par exemple, pour le lactate de butyle, le tartrate de butyle ou d'amyle.

Les solutions d'acétates sont en réalité des solutions colloïdales, ou pseudo-solutions, formées de micelles en suspension au sein du liquide qui les contient. De ce fait, les solutions d'acétate ne dialysent pas, et on peut utiliser cette propriété pour extraire de leurs solutions les substances dialysables dont on voudrait les séparer.

La viscosité des solutions d'acétate de cellulose est une résultante de l'état de désagrégation de la molécule acétocellulosique.

Pour un même acétate et un même dissolvant simple, la viscosité augmente avec la concentration; mais pour un mélange de solvants, on constate qu'il existe un minimum de viscosité pour des proportions données des constituants du mélange. Ainsi MM. Clément et Rivière indiquent, pour le mélange d'acétone et d'alcool et un acétate pour masses plastiques, que le minimum est obtenu pour le mélange à 80 p. 100 d'acétone et 20 p. 100 d'alcool (voir graphique fig. 8).

Pour les mélanges acétone, camphre et acétone-triacétine, cependant, la viscosité croît avec la proportion de camphre ou de triacétine.

La chaleur, agissant sur les solutions, en diminue la viscosité, comme pour tous les liquides, mais il est à penser

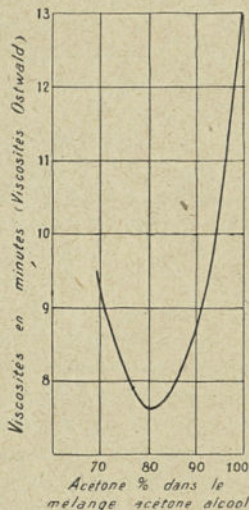


Fig. 8. — VISCOSITÉS DES SOLUTIONS D'ACÉTOCELLULOSES dans les mélanges acétone-alcool.

que si l'action est assez prolongée, il y a diminution permanente de la viscosité, comme pour les collodions de nitrocellulose ; toutefois ce point n'a pas été étudié. Il est vrai que, dans le cas de l'acétate, en raison de sa moindre plasticité, on a toujours cherché à obtenir des produits visqueux, afin qu'ils soient suffisamment plastiques, tandis que, pour la nitrocellulose, la diminution de la viscosité n'entraîne pas une chute aussi grande de la plasticité.

Soumis à l'action de la chaleur, les acétates commencent à charbonner vers 175°, et à 250° la décomposition est totale. Cette décomposition est exothermique ; les gaz produits sont en grande partie composés de gaz carbonique et de vapeur d'eau. Si l'on soumet l'acétate à l'action d'une flamme, il s'enflamme, mais brûle mal : la combustion s'arrête dès qu'on le retire de la flamme ; d'ailleurs, la masse, en brûlant, se boursoufle et forme une pâte qui empêche la propagation de la flamme.

Les acides et les alcalis dilués n'attaquent l'acétate que peu et à la longue ; toutefois les bacs d'accumulateurs en acétate résistent moins bien que ceux en celluloïd. Avec les acides ou alcalis de 40 à 60 p. 100 de concentration, il se produit une saponification plus rapide, surtout à chaud.

Dans la saponification par la potasse alcoolique, il se forme un sucre : le cellobiose $C^{12}H^{22}O^{11}$.

On a beaucoup discuté pour savoir si l'acétate pouvait se saponifier de lui-même, car, surtout avec les premiers produits fabriqués, il arrivait qu'au bout d'un certain temps, variable d'ailleurs suivant les produits, de quelques mois à quelques années, l'acétate sentait l'acide acétique, sa solubilité diminuait et ses solutions étaient moins visqueuses et troubles. On a pensé que cette décomposition pouvait provenir de traces de catalyseur insuffisamment éliminées ; aussi, un lavage complet et suffisamment prolongé avec de l'eau chaude doit-il être fait après la précipitation, et il semble qu'il soit utile de

procéder à une stabilisation, comme pour les nitrocelluloses. Il existe, au surplus, une autre cause d'instabilité : la formation de sulfates ou d'acétosulfates de cellulose dans la réaction, puisque c'est généralement l'acide sulfurique qui est choisi comme catalyseur. Ces sulfates, nous l'avons vu, sont très instables, et l'acide sulfurique qui se trouve mis en liberté attaque ensuite l'acétate.

La formation des acétosulfates a été étudiée par Cross et Bewan et Briggs. Ces auteurs montrèrent que la quantité d'acide sulfurique fixé dépend de la richesse en acide sulfurique du mélange de réaction, et trouvèrent :

5 p. 100 de SO^4H^2 combiné, pour des mélanges contenant 4,25 p. 100 de H^2SO^4 .

8 à 9 p. 100 de SO^4H^2 combiné, pour des mélanges contenant 6 p. 100 de H^2SO^4 .

25 p. 100 de SO^4H^2 combiné, pour des mélanges contenant 15 p. 100 de H^2SO^4 .

D'après eux, la moitié de l'acide sulfurique fixé aurait son acidité libre ; il formerait donc un sulfate acide. En outre, les produits seraient d'autant plus sensibles à l'action de l'eau que la proportion d'acide sulfurique fixée est plus grande ; les produits contenant 25 p. 100 d'acide sulfurique combiné sont, d'ailleurs, solubles dans l'eau.

Ost indique aussi que la proportion d'acide fixé est en relation avec la quantité d'acide sulfurique du bain, et que, si on prend le sulfate de méthyle comme catalyseur, elle est plus forte qu'avec l'acide sulfurique. D'après lui, la solubilité dans l'alcool croît quand la teneur en acide acétique fixé diminue, ce qui a lieu quand la proportion d'acide sulfurique, dans le mélange acétylant, augmente.

Les sulfoacétates sont détruits par ébullition avec l'eau. On constate que si l'on transforme en pellicule un acétate n'ayant pas subi de saponification partielle, et si l'on répète ce traitement plusieurs fois, l'acétate devient soluble dans l'acétone, comme s'il avait été saponifié.

Analyse. — Au point de vue qualitatif, on pourra caractériser l'acétate de cellulose dans une masse plastique en chauffant celle-ci avec le mélange : 1 cc d'alcool et 2 cc d'acide sulfurique concentré pour 1 g de matière. Il y a saponification et formation d'acétate d'éthyle, dont l'odeur est caractéristique, et cette réaction est très sensible.

On peut encore chauffer la masse sur un morceau de porcelaine avec un peu d'anhydride arsénieux; l'acétate produira de l'oxyde de cacodyle, reconnaissable à l'odeur; les propionates et butyrates de cellulose donnent également cette réaction.

Dans les transactions commerciales, on pratique un certain nombre d'essais, qui servent aussi d'indications, soit pour les fabricants, soit pour les façonniers; les déterminations que l'on fait plus souvent sont :

- Détermination de l'humidité;
- Détermination du taux de cendres;
- Détermination du taux d'acétylation;
- Mesure de l'indice de cuivre;
- Vérification de la neutralité;
- Détermination de l'acide sulfurique combiné;
- Épreuves de stabilité;
- Détermination de la solubilité;
- Mesure de la viscosité des collodions;
- Essais de plasticité des pellicules obtenues par évaporation des collodions.

M. Deschiens donne quelques résultats obtenus avec des acétates commerciaux :

Humidité	Cendres	Viscosités (1)	Acide acétique libre	Acide sulfurique	Température de décomposition
%	%		%	%	
5,97	0,32	18,9	0,005	0,34	178°
3,95	0,45	27	0,006	0,53	173°
4,94	0,42	30,6	0,006	0,90	170°
5,22	0,41	38,2	0,068	0,24	164°
4,40	0,40	11,3	»	0,21	218°
4,96	0,16	10	0,01	0,12	226°

(1) Viscosités par rapport à la glycérine de D = 1,26, viscosité 100. Collodion dans l'acétone, à 6 p. 100.

D. — ACÉTONITRATES DE CELLULOSE

Lorsqu'on traite une nitrocellulose par un mélange acétylant, il se produit une substitution de radicaux acétiques aux groupements nitriques et l'on peut arriver à obtenir une substitution presque totale. Ainsi, en chauffant pendant quelques heures, à 20-30° :

Nitrocellulose	1 partie.
Anhydride acétique	4 parties.
Acide acétique	4 —
Acide sulfurique	0,2 —

la nitrocellulose titrant 11,96 p. 100 d'azote, on obtient un produit dont le taux d'azote n'est plus que de 1,8, tandis que le taux d'acide acétique atteint 44,3 p. 100. Si on opérait à froid et avec un catalyseur faible, on aurait un produit de taux d'azote 10,6 p. 100 et de taux d'acide acétique 8 p. 100.

On peut aussi faire l'opération inverse, remplacer des groupes acétiques par des groupes nitriques, par action de l'acide nitrique sur l'acétate de cellulose, mais l'action est assez faible. Avec de l'acide nitrique fumant, MM. Clément et Rivière ont réussi à préparer des produits à 2 p. 100 d'azote et 48 ou 56 p. 100 d'acide acétique. Si l'on fait le traitement au moyen de mélanges sulfonitriques, la substitution est plus avancée, mais le rendement est assez fortement diminué.

Le procédé le plus employé pour la préparation des nitroacétates est celui qui a été étudié et appliqué par MM. Clément et Rivière ; il consiste dans l'acétylation des nitrocelluloses à basse teneur en azote (1,5 à 2,4 p. 100 d'azote). Toutes les méthodes d'acétylation peuvent être employées, mais ce sont celles où l'on emploie le brome ou ses composés comme catalyseurs, qui donnent les résultats les plus intéressants. On obtient des produits exempts

de sulfoacétate, par conséquent plus stables et fournissant des solutions plus visqueuses.

On a pu aussi préparer des nitroacétates en utilisant des mélanges d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'anhydride acétique; ces produits titraient de 3,9 à 11,8 d'azote.

Les acétonitrates de cellulose sont très stables, ils ne sont pas saponifiés par l'eau, même après une ébullition de vingt-quatre heures; traités à l'autoclave à 130°, ils perdent trois fois moins d'acide acétique que les acétates ordinaires.

Les acétonitrates possèdent des solubilités analogues à celles des acétates ordinaires et les solutions sont, toutes choses égales, environ trois à quatre fois plus visqueuses.

MM. Clément et Rivière les classent d'après le tableau ci-après :

$\text{NO}^2(\text{CH}^3\text{COO})^9 \text{C}^{24}\text{H}^{32}\text{O}^{10} \dots$	Insoluble dans l'acétone, soluble dans le chloroforme.
$\text{NO}^2(\text{CH}^3\text{COO})^8 \text{C}^{24}\text{H}^{31}\text{O}^{11} \dots$	
$(\text{NO}^3)^4 (\text{CH}^3\text{COO})^4 \text{C}^{24}\text{H}^{32}\text{O}^{12} \dots$	
$(\text{NO}^3)^8 (\text{CH}^3\text{COO}) \text{C}^{24}\text{H}^{31}\text{O}^{11} \dots$	
	Soluble dans l'acétone et le chloroforme.
	Soluble dans l'acétone, insoluble dans le chloroforme et l'acétate d'amyle.
	Soluble dans l'acétone et l'acétate d'amyle, insoluble dans le chloroforme.

Les acétonitrates sont peu combustibles, et ils le sont d'autant moins qu'ils sont moins riches en groupes NO^3 .

Ils présentent l'avantage important d'être beaucoup plus plastiques que les acétates; à ce point de vue, ils se rapprochent beaucoup des nitrocelluloses; on peut voir dans le tableau ci-dessous les comparaisons.

Dans l'emploi, ils nécessitent une plus grande quantité de dissolvant que l'acétate ordinaire. Le meilleur dissolvant est l'acétone, tandis que l'alcool-benzène dissout mal ces produits. On peut utiliser, comme plastifiant, le phtalate diméthylque ou la triacétine. Les acétonitrates ont été essayés en grand pour la fabrication des films.

	Résistance spécifique en kgs par mm ² de section	Allongement %	Nombre de pliures
Pellicule de celluloid (nitro- cellulose + campare) ...	6,4	40	70
Acétate de cellulose + plasti- fiant	5,6	31	38
Acétonitrate de cellulose sans plastifiant	5,96	26	37
Acétonitrate de cellulose + 10 p. 100 de plasti- fiant	4,76	48	90

AUTRES ÉTHERS DE LA CELLULOSE.

Formiate de cellulose. — Si l'on essaye d'éthérifier la cellulose par l'acide formique à 100 p. 100, en présence d'acide sulfurique, on n'obtient guère qu'une hydrocellulose ou même, si l'acide sulfurique est en quantité suffisante, des dextrines ou des sucres.

Bemberg emploie l'acide formique à 98-100 p. 100, il en imprègne la cellulose et fait passer sur le mélange un courant d'acide chlorhydrique sec. On peut aussi dissoudre l'acide chlorhydrique dans l'acide formique et y plonger ensuite le coton. Les proportions à employer sont :

Acide formique	100 parties.
Cellulose	20 à 30 parties.
Acide chlorhydrique gazeux	2 à 4 parties.

Au bout d'une dizaine d'heures de contact, la cellulose est dissoute dans le mélange et on précipite le formiate par l'eau. La Société Bayer préconise l'emploi du chlorure de sulfuryle, en présence de chlorure de zinc, comme catalyseur. On a breveté aussi l'usage du mélange d'acide for-

mique à 99 p. 100 et d'acide phosphorique, à parties égales.

On peut utiliser comme matière première les celluloses hydratées. La réaction a bien lieu avec l'hydrocellulose régénérée de la viscosse, ou par dissolution dans l'acide sulfurique, qui se dissout à chaud dans l'acide formique ; mais on n'obtient qu'un produit relativement peu étherifié et sans valeur technique. Au contraire, en partant d'hydrocelluloses assez peu dépolymérisées, telles que celles qui sont préparées pour l'acétylation, on arrive à des résultats intéressants. C'est ainsi que MM. Clément et Rivière ont réussi à obtenir des éthers à 38 p. 100 d'acide, en opérant en présence de chlorure de calcium ou de zinc et de très peu d'acide chlorhydrique.

On n'a pas réussi à préparer des formiates aussi riches en acide que les nitrates ou les acétates ; on n'a pas encore obtenu le produit qui correspondrait à $(\text{HCOO})^{\text{S}}\text{C}^{24}\text{H}^{32}\text{O}^{12}$ et qui contiendrait 42,2 p. 100 d'acide formique.

Les formiates de cellulose sont assez hygroscopiques, mais d'autant moins qu'ils sont plus étherifiés. Ils brûlent moins bien que le papier. Ils sont solubles dans l'acide formique, la pyridine, qui sont leurs meilleurs solvants ; ils se dissolvent encore dans les solutions aqueuses de phénol, d'iodure de potassium, de nitrate d'ammoniaque, de chlorure de calcium ou de zinc, de bichromate d'ammoniaque à 30 p. 100, dans le chloral et ses hydrates, l'acide lactique, les acides sulfurique, chlorhydrique et acétique dilués. Les formiates les plus riches en acide formique sont aussi solubles dans l'acétone diluée et la dichlorhydrine.

Les formiates ordinaires ne sont pas très stables, ce qui les rapproche des éthers formiques des alcools méthylique et éthylique. En solution dans la pyridine humide, ils subissent à la longue une saponification et, au bout d'un an ou deux, il se produit un précipité de cellulose. Dans les solutions acides, la décomposition est plus rapide.

En général, il est difficile d'obtenir des pellicules avec les formiates de cellulose.

MM. Clément et Rivière ont cependant préparé, à l'aide de solutions de formiates à hauts titres dans la pyridine ou la dichlorhydrine, des pellicules transparentes, très souples et qui sont

restées très stables. Ils les ont conservées une dizaine d'années sans altérations apparentes. Ces produits ont été l'objet d'essais en grand, et cependant aucune application courante n'a encore été réalisée ; le prix de l'acide formique les rendrait intéressants, mais, jusqu'ici, le manque de solvants volatils a été un obstacle à leur emploi.

Butyrate de cellulose. — On a obtenu des butyrates en traitant les hydrocelluloses par l'anhydride butyrique, en présence de catalyseurs acides. Par exemple, le mélange :

Hydrocellulose	20
Anhydride butyrique	150
Acide butyrique	40
Acide bromhydrique	2

est chauffé à 80-90°, pendant quatre à cinq heures. On peut précipiter le butyrate par l'alcool ; on obtient des flocons blancs spongieux, solubles dans l'acétone, le chloroforme, la dichlorhydrine.

Le prix de revient s'oppose, actuellement, à l'utilisation des butyrates, mais si les progrès des procédés de synthèse permettaient d'abaisser notablement le prix de l'acide butyrique, la fabrication des butyrates de cellulose deviendrait une possibilité industrielle.

Laurates, palmitates et stéarates de cellulose. — En essayant d'éthérier la cellulose par la méthode des chlorures d'acides, on avait déjà obtenu des éthers cellulose insolubles dans tous les réactifs ; mais MM. Gault et Ehrmann ont eu l'idée de partir d'hydrocellulose. Ils ont opéré avec les chlorures des acides gras, en présence de pyridine et de toluène comme diluants, à 110-120° pendant trois heures. La masse devient entièrement liquide et l'éther formé est précipité par l'alcool. Les auteurs ont pu séparer les monoéthers, les diéthers et les triéthers ; les deux premiers se forment en proportions variables ; quant aux triéthers, ils exigent l'emploi d'un

fort excès (cinquante fois) de chlorure d'acide. On les prépare plus facilement en traitant les diéthers par le chlorure d'acide et la pyridine.

Les monoéthers sont insolubles dans tous les solvants habituels. Les di et triéthers sont solubles principalement dans les carbures aromatiques et dans le chloroforme, le tétrachloréthane, le tétrachlorure de carbone, les éthers des acides gras, les acides gras, pas mal de dissolvants mixtes, etc. L'alcool, l'acide acétique et l'acétone les précipitent de leurs solutions.

Ces produits sont assez mous ; ils se ramollissent, les monoéthers vers 180-190°, les diéthers vers 90-100° et les triéthers entre 75 et 90°. Ils sont complètement insolubles dans l'eau et insensibles à son action. Leur résistance aux agents hydrolysants est nettement supérieure à celle des nitro et acétocelluloses. Ils sont ininflammables.

Il semble que ces produits pourraient donner, avec les nitrocelluloses et les acétates de cellulose, des mélanges intéressants aux points de vue de l'ininflammabilité et de la plasticité.

En appliquant le même procédé d'éthérisation aux nitrocelluloses et aux acétates de cellulose à bas titre, on obtient des éthers mixtes, solubles dans les carbures aromatiques, le chloroforme, le tétrachloréthane, etc. Ils donnent des pellicules résistantes et de grande plasticité et, par suite de leur solubilité dans le benzène, on peut les associer au caoutchouc. Ces produits, tout nouveaux, semblent présenter un avenir intéressant.

Benzoates de cellulose. — On peut les obtenir par action du chlorure de benzoyle sur l'alcali-cellulose, ou sur la cellulose, en présence de pyridine, ou encore, par action de l'anhydride benzoïque, en présence d'acides, sur l'hydrocellulose provenant de l'action d'un mélange sulfonitrique riche en eau sur la cellulose.

On a pu obtenir les mono, di et tribenzoates qui sont

des poudres blanches assez stables. Ces éthers sont solubles dans le chloroforme, la dichlorhydrine, la pyridine et donnent des pellicules souples, peu combustibles. Ils ne sont pas susceptibles d'application en raison de leur prix élevé.

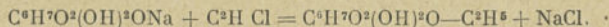
Phénylsulfocelluloses. — On les a obtenues en dissolvant la cellulose dans l'acide sulfurique, et traitant par la benzine, ou en faisant réagir un sulfochlorure aromatique sur l'hydrocellulose, en présence de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique. Ces produits sont solubles dans le chloroforme, l'acide acétique, l'épichlorhydrine, l'acétate d'éthyle ; ils n'ont reçu aucune application.

Éthers divers. — On a signalé l'action possible de l'acide oxalique sur la cellulose ; mais la teneur faible et irrégulière en acide fixé ferait plutôt songer à une adsorption colloïdale. Enfin, on a pu obtenir toute une série d'éthers mixtes dont nous avons déjà signalé les deux plus importants ; tels sont : les butyronitrates, les formonitrates, les benzonitrates, les acétoformiates, les acétopropionates et les acétobutyrate de cellulose. On les obtient en partant de nitrocellulose à faible teneur en azote ou en faisant agir le mélange des anhydrides sur la cellulose ou l'hydrocellulose. Aucun n'a reçu d'application industrielle.

Nous rappelons enfin que les sulfonitrates et les sulfoacétates sont des corps nuisibles qu'il importe d'éliminer dans la fabrication des nitrocelluloses et des acétates de cellulose.

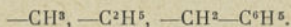
Éthers-oxydes. — Lilienfeld les a obtenus dès 1912, par action des éthers-sels minéraux à radicaux alcooliques sur l'alcali-cellulose ; la réaction se fait en chauffant à l'ébullition à reflux, ou en autoclave, puis on étend d'eau, une fois la réaction terminée, et on sature par l'acide sulfurique. Le produit précipité est ensuite lavé.

La réaction la plus simple avec le chlorure d'éthyle, par exemple, est exprimée par l'équation :



Comme éthers-sels minéraux, on peut employer les

chlorures, sulfates ou iodures ; on a essayé ceux qui dérivent des radicaux méthyle, éthyle et benzyle :



Les produits obtenus sont, mono, di ou trialcoolés. Il est enfin possible de préparer des éthers mixtes en employant successivement des éthers minéraux à radicaux alcooliques différents.

Les éthers-oxydes celluloses : méthyl-, éthyl- et benzylcelluloses sont très stables ; ils supportent sans altération un chauffage à l'autoclave à 170°, ou avec une liqueur alcaline à 25 p. 100.

Ils sont ininflammables, mais peu plastiques ; leurs pellicules sont assez cassantes et il semble qu'on ne puisse les employer qu'en mélange avec les nitro ou acétocelluloses.

Ils sont plus ou moins solubles dans presque tous les dissolvants organiques ; alcool, acides formique et acétique, pyridine, dichlorhydrine, éthers-sels minéraux et organiques, carbures aromatiques et acycliques, phénol, acétone, chloroforme, camphre, térébenthine, huiles de lin, de ricin, de bois de Chine, etc. ; ils sont solubles dans le mélange alcool-éther, mais peu dans l'éther.

Ce sont les benzylcelluloses qui paraissent le plus susceptibles d'emplois industriels.

DEUXIÈME PARTIE

SOIES ARTIFICIELLES

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS ET APPAREILLAGE

I. — GÉNÉRALITÉS

Historique. — Les soies artificielles offrent le rare exemple d'une invention décrite, en principe, près de cent cinquante ans avant sa réalisation pratique : en 1734, Réaumur, dans ses *Mémoires pour servir à l'histoire des insectes*, après avoir décrit le ver à soie et indiqué le fonctionnement de son appareil sécréteur, dit : « La soie n'étant qu'une gomme liquide qui se dessèche, ne pourrions-nous pas nous-mêmes faire de la soie, avec nos gommes et nos résines ou avec leurs préparations ? »

Ce n'est qu'en 1855 qu'un premier procédé fut breveté par Andermars, qui se servait des jeunes pousses du mûrier. Il les réduisait en pâte qui était blanchie, puis transformée en nitrocellulose. Celle-ci, dissoute dans le mélange d'alcool et d'éther, était filée, après y avoir ajouté une solution de caoutchouc. Divers inventeurs se mirent alors à l'étude de ce problème ; il faut citer Crookes et Weston, en 1882, Swan, Swinburne, Wynne et Powell, en 1884, qui imaginèrent différents procédés d'obtention de fibres en nitrocellulose, pour divers usages, en particulier pour constituer le filament de carbone des lampes à incandescence récemment inventées : le fil de nitrocellulose, obtenu par moulage, est dénitré par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis calciné.

Mais le véritable inventeur et metteur au point est le Comte H. de Chardonnet qui avait déjà, en 1878, exposé quelques échantillons et qui, en 1884, dans une communication à l'Académie des Sciences, exposait le principe du filage des solutions de nitrocellulose et la coagulation dans l'eau ; en 1889, son exposition fut très remarquée, mais les fils étaient encore explosifs. En 1890, il faisait breveter un procédé de dénitration et la première société Chardonnet pour l'exploitation de ses brevets était créée à Besançon. Dès lors, les brevets se succédèrent et, après une première période de mise au point et de défiance de la clientèle, l'industrie de la soie artificielle prit un développement qui se poursuit actuellement.

En 1890, Despeissis indiquait la possibilité de filer des solutions cuproammoniacales de cellulose, procédé qui a été appliqué surtout en Allemagne. En 1891, MM. Cross et Bewan et Beadle découvraient le xanthate de cellulose ; en 1903 se formait la première société « Viscose », pour la fabrication de la soie par ce procédé. Enfin, une dernière méthode, beaucoup plus récente, utilise les acétates de cellulose ; elle n'est entrée vraiment dans la pratique industrielle qu'au cours de ces dernières années. Pendant que ces procédés se développaient, un certain nombre d'autres ont été signalés, mais n'ont eu qu'une existence éphémère ; nous les indiquerons succinctement.

Importance. — Comme nous l'avons dit, les débuts de l'industrie de la soie artificielle furent difficiles ; la Société Chardonnet fabriquait 100 kg par jour et son exploitation se traduisit, pendant plusieurs années, par des pertes. Vers 1900, la prospérité commença et ne fit que croître par la suite. Il est assez curieux de constater que le développement énorme que prend l'industrie de la soie artificielle, se fait sans nuire à l'industrie de la soie naturelle, qui se maintient à peu près stationnaire, plutôt en très légère progression. Par contre, l'industrie cotonnière souffrirait, paraît-il, de la concurrence que lui fait la soie artificielle. Ce fait paraît bien douteux. Le tableau suivant permet de juger des progrès accomplis.

Années	Production mondiale	
	Soie artificielle	Soie grège
1896	600 tonnes	»
1903	3 000 —	30 tonnes
1910	8 000 —	38,5 —
1913	12 000 —	40 —
1922	30 000 —	42,5 —
1923	40 000 —	»
1924	63 000 —	»
1925	80 000 —	»
1926	100 000 —	44 —
1927	147 000 —	46 —
1928	180 000 —	48 —

La part qui revient à chaque procédé est difficile à déterminer ; la soie au cuivre semble conserver son chiffre de production et même l'accroître, tandis que la soie à la nitrocellulose disparaît de plus en plus. La soie à la viscose représente la grosse augmentation de la production, quant à la soie à l'acétate, étant d'application récente, elle est encore dans la période d'augmentation.

Les renseignements statistiques que l'on peut donner varient tous les jours, tant cette industrie s'accroît. On compte en France une trentaine d'usines, autant en Allemagne, une vingtaine en Angleterre et en Italie, quinze aux États-Unis, huit ou dix en Belgique et une quarantaine environ réparties dans divers pays.

Les productions de 1925 à 1928 se répartissent ainsi :

	1925	1926	1927	1928
	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
États-Unis	23 600	28 350	37 600	45 000
Angleterre	12 600	11 550	17 500	23 500
Allemagne	11 750	11 800	18 000	24 000
Italie	11 050	15 900	29 000	32 000
France	6 300	7 950	12 000	15 000
Belgique	4 500	6 000	7 500	9 000
Pays-Bas	2 000	6 150	8 000	9 000
Pologne	625	750	1 350	2 300
Divers	8 375	11 550	15 250	20 200
	80 800	100 000	147 000	180 000

II. — APPAREILLAGE GÉNÉRAL

Nous passerons d'abord en revue les appareils dont l'usage, ou tout au moins le principe est commun aux divers procédés.

La fabrication des soies artificielles comprend, dans les divers procédés, un certain nombre de stades qui sont semblables, et peuvent se diviser en :

1^o Préparation des solutions ou collodions, qui comprend : la mise en dissolution, la filtration, éventuellement la mise en repos.

2^o Le filage, opération qui peut comprendre deux phases : le filage proprement dit, et la coagulation des fils.

3^o Le traitement des fils.

Préparation des collodions. — Les collodions se préparent dans des malaxeurs, analogues à ceux qui sont utilisés pour la fabrication des acétates de cellulose ; ce sont des pétrins mécaniques, à double axe de palettes pétrisseuses, tournant en sens inverse, ou, quelquefois, à un seul axe, avec palette mobile se déplaçant alternativement dans un sens et dans l'autre, tout en tournant.

Nous verrons dans le détail des procédés les concentrations qu'il convient d'adopter, mais il faut chercher à obtenir une concentration et une viscosité constantes, ce qui ne peut se faire que par des mélanges judicieux ; aussi est-il nécessaire d'avoir un assez grand nombre de malaxeurs, pour pouvoir préparer les mélanges voulus.

Filtration des collodions. — La filtration des collodions doit être faite d'une façon tout à fait soignée, étant donné que le filage ultérieur se fera par des orifices de 0,2 mm au maximum. On effectue la filtration sous une pression variable, suivant la concentration et la nature du collodion.

Un des premiers filtres-presses employé est celui de Chardon-

net, qui est constitué par une chambre, avec une couche filtrante, composée d'une feuille d'ouate cardée, d'un centimètre d'épaisseur, maintenue entre deux toiles de calicot ; mais le filtre peut être composé de plusieurs chambres ; pour les collodions de nitrocellulose, la masse filtrante est généralement la ouate, pour les solutions de viscosse, des gazes de soie très fines et, pour les solutions cuproammoniacales, des toiles métalliques ou de l'amianté disposée en couches maintenues par des toiles métalliques.

On peut employer un filtre-pressé où le tissu filtrant est enroulé sur un tambour. Quand une partie est encrassée, on arrête la pression et on déplace le tissu pour amener une partie propre dans la zone de travail.

On peut encore utiliser des turbines essoreuses de petites dimensions, mais tournant à vitesse excessivement élevée, de l'ordre de 10 000 à 25 000 tours-minute, dites hypercentrifuges ; ce dispositif a été réalisé dans les récentes usines de soie viscosse.

Repos des collodions. — Les collodions à la nitrocellulose et à l'acétate de cellulose, lors de leur préparation, contiennent des bulles d'air emprisonnées ; d'autre part, ceux de la viscosse doivent être maintenus un certain temps à température basse, pour posséder la viscosité qui convient au filage, et pour donner à la coagulation une cellulose ni trop, ni trop peu hydratée, présentant les meilleures qualités mécaniques. On est donc amené à laisser les collodions se désaérer ou *mûrir*, suivant l'expression consacrée ; au début, cette opération se faisait après la filtration et avant le filage ; quelquefois, elle a été pratiquée entre deux filtrations. Maintenant, dans plusieurs installations, elle précède la filtration, les filtres sont adjoints aux appareils de filage et le collodion filtré est aussitôt filé.

Filage des collodions. — Le filage se fait, comme la filtration, sous pression. Cette pression est produite dans les deux opérations, soit par des pompes à piston, soit par des presses hydrauliques. Dans le filage, il est nécessaire, pour que le fil soit de grosseur régulière, que la pression reste aussi constante que possible.

Dans le procédé Chardonnet, où des pressions de 15 à 70 kg par centimètre carré sont nécessaires, on a obtenu la régularité de pression en faisant agir sur le collodion plusieurs pompes associées et décalées les unes par rapport aux autres ; on a utilisé jusqu'à seize pompes accouplées.

La Société Générale pour le procédé de la viscosse a fait breveter un dispositif de pompe à piston plongeur où le collodion, arrivant déjà sous pression, remplit la pompe à l'aspiration, sans que l'air puisse entrer. L'effet des coups de piston est amorti par l'adjonction, sur la canalisation, entre la pompe et les filières, d'un réservoir contenant de l'air, qui agit comme régulateur.

Dans l'appareil de la Société Lumière, la pression est fournie par une presse hydraulique, le piston se meut dans un cylindre dont le fond porte les filières. Le liquide qui transmet la pression n'est pas l'eau, qui, en cas de fuite, produirait des troubles importants dans le collodion, mais un dissolvant, tel que l'acétate d'amyle, pour la soie Chardonnet.

Seibel préconise l'emploi de pompes à piston tronconique, la soupape d'admission se trouvant du côté de la petite base et celle de sortie du côté de la grande base ; le piston reçoit un mouvement de rotation en même temps que les mouvements alternatifs ; on obtiendrait ainsi une plus grande régularité dans le débit, et le laminage du collodion en couche mince donnerait une masse plus homogène.

Pour parer à l'irrégularité de débit que produit le bouchage du filtre, Ryon et Waite ont imaginé de régler la marche du piston d'après la pression qui règne dans la masse.

Topham régularise l'arrivée du collodion dans les filières au moyen d'une soupape commandée par un flotteur qui, quand la vitesse augmente, ferme l'arrivée, et l'ouvre dans le cas contraire.

Desmarais-Morane et Denis obtiennent une compression par l'emploi de plusieurs pompes.

La Société française de la Viscosse règle l'arrivée des collodions de viscosse aux tuyères au moyen d'un robinet dont la voie va en s'amincissant dans le sens de la fermeture, si bien que le réglage se produit sans perte de pression.

Dans le but d'obtenir une soie artificielle aussi souple

que la soie naturelle, les chercheurs ont essayé d'étirer des fils aussi fins que ceux que produit le ver à soie ; ils ont été ainsi conduits à utiliser des filières aussi fines que possible.

Chardonnet utilisa d'abord des filières en platine (fig. 9 a), puis des tubes de verre de 0,10 mm à 0,16 mm de diamètre intérieur. L'usage de ces tubes s'est répandu beaucoup, en raison de la facilité de leur production ; ils sont généralement faits à l'usine même. Ils sont, par contre, difficiles à nettoyer ; il faut y injecter de l'acide sulfurique par l'orifice de sortie pour enlever les poussières qui viennent les obstruer. Dans le procédé à la viscosse, les filières de verre sont mises hors d'usage en une quinzaine de jours, par suite de l'usure du verre par le frottement et par l'action des alcalis. Les filières de platine se débouchaient facilement en les portant au rouge, mais leur prix est maintenant prohibitif. Stulemeyer a préconisé l'usage du molybdène, qui est moins coûteux, et Girard et Buffard, pour employer moins de métal précieux, ont fait breveter une plaque percée de trous assez gros, dans lesquels on fixe le métal de la filière où est percé l'orifice de sortie.

Les filières peuvent être à simple ouverture ou à multiples ouvertures. Dans le premier cas, elles sont le plus souvent en verre, constituées par un morceau de tube capillaire sur lequel on soude un tube de verre plus grand. Les trous des filières à ouvertures multiples peuvent être disposés sur le même plan ou au contraire de manière à ce que les fils se réunissent. Elles peuvent être en verre, c'est ainsi que Buffard a fait breveter la fabrication de blocs de verre percés de trous obtenus en coulant du verre fondu

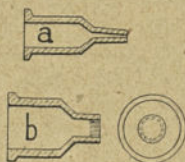


Fig. 9. — FILIÈRES en verre ou en platine (coupe), simples et multiples.

sur une surface hérissée de petits fils de fer. Après refroidissement, les fils sont dissous dans un acide. Les filières Grandquist se composent d'un faisceau de tubes ayant à leur extrémité une filière de verre (fig. 9 b).

Les filières Denis sont montées sur une rampe d'alimentation, pour qu'on puisse facilement démonter celles qui se bouchent, sans arrêter les autres. Dubot conseille de monter les tubes des filières sur une douille filetée, pour rendre le démontage facile.

La Société française de la viscosse a fait breveter une filière obtenue en traçant, suivant les génératrices, des rainures sur un tronc de cône ajusté sur une partie femelle ; si les canaux viennent à se boucher, on repousse le tronc de cône à l'intérieur, et, en coulant, le collodion entraîne les poussières. Mertz a complété ce dispositif par un système de raccord qui permet un démontage rapide.

Dans le même but, la filière de Bernstein à ouvertures réglables, est constituée par deux plaques dont l'une, en tournant sur l'autre, permet de faire varier le diamètre des orifices et de l'agrandir quand les trous se bouchent. Dans le même ordre d'idées, la filière de Reents et Eilfeld se compose d'une série d'ouvertures tronconiques qui peuvent être fermées par des aiguilles ; mais le réglage est délicat.

Les Usines Bayer et Cie ont imaginé, pour filer la soie à l'acétate, une filière à pointe élastique, qui peut laisser passer les impuretés sans que le fil se brise.

Le diamètre des filières varie suivant les procédés et la concentration des collodions. Pour la soie Chardonnet, on a employé depuis le diamètre de 0,05 mm jusqu'à 0,1 mm pour les collodions à 20 p. 100. Par contre, Lehner utilisait des filières de 0,2 mm pour des collodions à 8 p. 100.

Mais on a eu aussi l'idée de fabriquer des fils n'ayant pas une section circulaire. Homberg, pour leur donner un éclat spécial, a préconisé l'usage de filières en forme de

biseau, à fente rectiligne ou ondulée. On obtient ces filières par enrobage de fils de fer de forme appropriée dans du verre, puis dissolution des fils au moyen d'un acide.

Lœwe a enfin employé des filières telles que les divers brins s'enroulent autour d'un fil ordinaire, lui-même brillanté par une couche de collodion cellulosique ; on obtient ainsi un fil à plusieurs brins torsus (fig. 10 a).

Les filières sont le plus généralement fixes ; on a cependant construit des filières à ouvertures multiples tournantes, de manière à enrouler les brins élémentaires entre eux (fig. 10 b). Ces filières tournantes sont d'un prix élevé, difficiles à nettoyer et à surveiller, et ne donnent pas des fils réguliers.

Nous indiquerons, à titre de renseignement, qu'il faut compter installer 30 000 filières pour produire 1 000 kg de soie par vingt-quatre heures, pour des fils fins.

On a cherché enfin à imiter plus complètement les produits naturels en produisant la soie sous forme de fil creux, ce qui donnerait un produit plus chaud et plus doux, d'un pouvoir couvrant plus grand, et d'un brillant se rapprochant davantage de celui de la soie naturelle.

On eut d'abord l'idée de produire des fils plats (procédés brevetés en 1924 et 1925, et qui reposent sur des essais faits par M. Drut en 1918 et M. Rousset en 1921), puis de les retordre ensemble, de manière à obtenir un tube creux.

Puis, en 1926, on a fait breveter la fabrication de fils creux, en produisant un dégagement gazeux au sein d'une solution de viscosse au moment de la filature. On réalise ce dégagement par électrolyse ; l'oxygène est absorbé par

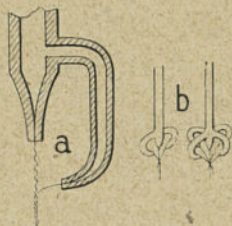


Fig. 10.
FILIERES MULTIPLES.

les sulfures et les bulles d'hydrogène forment le canal central des fils. On peut aussi ajouter à la solution de viscosose des produits tels que le carbonate de soude, qui dégagent des gaz au contact du bain de coagulation acide.

En 1926 également on a fait breveter un procédé qui s'applique au filage à sec, employé pour la soie Chardonnet ou la soie à l'acétate. Il consiste à provoquer l'évaporation du solvant à l'aide d'un courant gazeux, porté à une température supérieure au point d'ébullition du solvant, et de vitesse convenablement réglée.

Les fils sortant des filières, devant être réunis entre eux, sont le plus souvent tordus ensemble peu après leur sortie, dès qu'ils ont assez de consistance pour ne plus s'agglomérer. Le filage se pratique généralement à la vitesse de 60 à 80 cm par seconde, qu'on ne peut dépasser sans inconvénients.

Dans certains procédés, les fils sont étirés après leur sortie de la filière, ce qui permet d'utiliser des filières plus grosses.

L'élimination des solvants, ou plutôt la séparation du dérivé cellulosique de sa solution colloïdale peut se faire, soit par coagulation dans un bain approprié, c'est la première méthode employée, soit par évaporation des solvants. Cette dernière méthode ne s'applique qu'à la fabrication de la soie à la nitrocellulose et de la soie à l'acétate qui, seules, utilisent des solvants volatils.

Procédés de coagulation. — Les liquides qui servent à la coagulation sont naturellement différents suivant le genre de soie, mais le procédé par coagulation n'est plus employé que pour les soies à la viscosose ou au cuivre. Pour que la coagulation soit régulière, il est utile que le liquide coagulant soit mis en mouvement et on utilisera ce mouvement pour entraîner le fil et empêcher qu'il ne s'emmêle. On a préconisé de donner au courant de liquide une vi-

tesse croissante, afin d'éviter la rupture ou la déformation du fil à son arrivée dans le bain.

Cochius place les filières en ligne horizontale, et les fils sont réunis à la sortie du bain coagulant ; ils sont enroulés sans torsion. On peut réunir, en vue d'une commande simultanée, les robinets d'arrivée du collodion et du liquide coagulant. Chandelon emploie également la disposition horizontale pour les filières.

Mais on a aussi utilisé le filage vertical, la filière en haut, le fil cheminant de haut en bas. C'est le cas du dispositif Denis, préconisé pour la soie Charbonnet. Le liquide coagulant est l'eau chaude ; l'alcool et l'éther sont recueillis sous forme de vapeur (fig. 11). La Société Lumière décrit, au contraire, un procédé de coagulation par l'alcool, où le fil, descendant par son propre poids, se rassemble en spires régulières et superposées. Le liquide et le fil

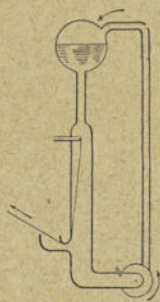


Fig. 11. — Dispositif de Filage Denis.



Fig. 12. — Dispositif de Filage de Thiele.

circulent en sens inverse, mais le liquide circule lentement. Omühle et Van den Bosch complètent l'appareil par des cylindres de guidage où passent les fils, afin d'éviter les mouvements tourbillonnaires qui se produisent quand le liquide est trop agité ; l'agitation est pourtant nécessaire, si le contact est court et le liquide en petite quantité.

Du même genre encore est le dispositif de Thiele (fig. 12). Le fil sort dans un entonnoir prolongé par un tube de faible diamètre où le liquide coagulant l'entraîne par son mouvement ; l'auteur a perfectionné ce dispositif en effectuant

le filage dans une colonne où il est possible de produire une dépression, si bien que sous cette influence et celle de leur poids, les fils peuvent s'étirer (soie au cuivre).

Linkmeyer adopte une disposition analogue à celle de la Société Lumière, mais le liquide circule dans le même sens que les fils.

Le mode de filage vertical, le fil allant de bas en haut,

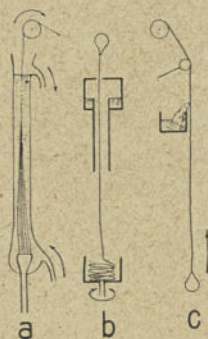


Fig. 13 et 14. — DISPOSITIFS DE FILAGE (schémas).

a été appliqué dans le dispositif de Friedrich (fig. 13 et 14 a). Le fil et le liquide circulent dans le même sens, et le tube est muni de rainures hélicoïdales, qui impriment au liquide un mouvement giratoire, pour que celui-ci soumette les fils à un mouvement de torsion. Ce dispositif convient particulièrement aux solutions coagulantes de forte densité, car alors le fil a plutôt tendance à flotter. Denis a adopté aussi ce mode de filage pour la soie à la viscosse.

On peut également déterminer la coagulation par action de gaz ou de vapeur : Vittenet coagule par le gaz sulfureux circulant en sens inverse du fil ; de même, après la coagulation par l'eau, de Chardonnet complétait la coagulation par action des vapeurs d'alcool (fig. 13 et 14 e). La Société Lumière avait enfin imaginé de faire circuler le fil dans un tube où l'alcool arrivait par capillarité et s'évaporait (fig. 13 et 14 b).

Dans l'appareil des Vereinigte Glanzstoff, après la sortie de la filière et du premier bain coagulant, le fil est soumis à l'action de liquides coagulants de plus en plus énergiques, sur des toiles sans fin, inclinées ; le lavage s'effectue dans les mêmes conditions.

Quand le fil doit être étiré, il convient de le faire avant qu'il n'ait pris sa consistance définitive ; Ernst produit l'étirage en plusieurs fois, le plus énergique se faisant le plus loin de la filière. Kraft le détermine après séchage partiel du fil, la bobine de réception ayant une vitesse tangentielle supérieure à celle des bobines intermédiaires.

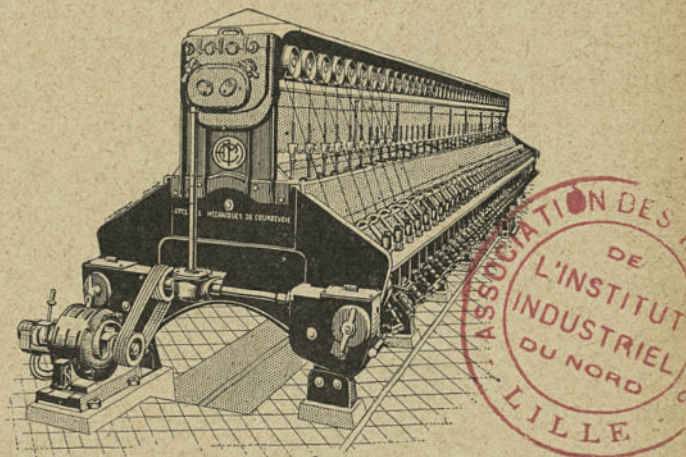


Fig. 15. — MÉTIER A FILER (Ateliers mécaniques de Courbevoie).

Follet et Ditzler soumettent les fils à l'action de bains de plus en plus faibles et produisent l'étirage par la différence de vitesse de rotation des bobines. Mais tous ces dispositifs sont peu à peu abandonnés ; seul subsiste le procédé à deux bains de coagulation où le filage se fait de bas en haut, concurremment avec le procédé à pot tournant pour la mise en écheveaux de la soie et que nous examinerons en parlant du bobinage.

Les appareils à filer sont réunis en groupes qui constituent un métier, généralement à double face, chaque

métier pouvant fabriquer cinquante à cent bobines de fils composés à la fois (fig. 15).

Procédés par évaporation ou filage à sec. — Les procédés de filage à sec se sont substitués peu à peu aux procédés par coagulation dans la fabrication de la soie Chardonnet, où ils sont à peu près les seuls utilisés maintenant ; la fabrication de la soie à l'acétate a bénéficié des essais antérieurement faits pour la soie à la nitrocellulose, et n'applique que les procédés de filature à sec.

Les métiers à filer sont placés dans une cage fermée, quelquefois vitrée, appelée « cellule », un ensemble de cellules forme un métier. M. de Chardonnet a fait breveter un certain nombre d'appareils ; il en est de même de la Société de Tubize, de la Société des Usines du Rhône et des frères Dreyfus, pour la soie à l'acétate. En principe, le filament de collodion sort dans un courant d'air légèrement chauffé et assez sec pour que le froid produit par l'évaporation des solvants ne précipite pas de vapeur d'eau sur le fil, ce qui lui enlèverait le brillant cherché. Des dispositifs très ingénieux de régulateurs permettent d'avoir une pression constante aux filières.

La méthode par évaporation évite les lavages, ce qui amène une plus grande simplicité de fabrication. Pour rendre le procédé tout à fait économique, il faut procéder à la récupération des solvants, ce qui nécessite une installation assez coûteuse ; mais c'est une condition essentielle pour que ces procédés puissent soutenir la concurrence de la soie viscosée.

Bobinage et lavage. — Le fil, solidifié, est reçu généralement sur des bobines, qui doivent être inattaquables et non susceptibles de tacher la soie ; au début, on les faisait en verre ; on en a fait aussi en métaux ou alliages divers, non attaqués par les réactifs employés ; actuellement on en fabrique beaucoup en carton ou métal bakérisé.

Pour faciliter les lavages on a adopté divers dispositifs : Van den Bosch propose des bobines à cannelures ondulées ; Donge adopte

un dispositif analogue ; Courtauld emploie des bobines dont la périphérie est faite en gaze métallique ; Poizat se sert de bobines creuses, où les liquides sont introduits à l'intérieur et sortent en traversant la masse des fils. M. de Chardonnet a, en dernier lieu,

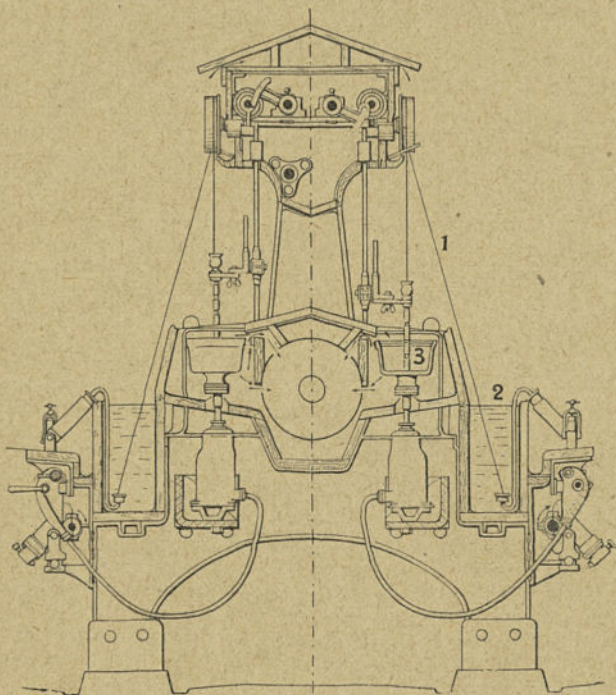


Fig. 16. — UN ÉLÉMENT DE MÉTIER A FILER (coupe transversale).
(Ateliers mécaniques de Courbevoie.)

1. Fil. — 2. Bain coagulant. — 3. Pots de réception du fil.

indiqué une bobine ou roquette à noyau, où la soie se trouve juste maintenue par des aiguilles.

Nous avons déjà vu que les Vereinigte Glanzstoffabriken ont imaginé un appareil qui coagule, lave et sèche la soie ; Denis, la

Société française la Viscose, Foltzer ont également cherché à atteindre ce but, mais leurs procédés présentent d'assez nombreux inconvénients.

Tophan a eu l'idée de recevoir le fil dans un vase cylindrique tournant à grande vitesse ; par suite de la force centrifuge, le fil s'enroule de lui-même dans la boîte et, lorsque celle-ci est pleine, on a un écheveau qui se lave très bien, puisque rien ne gêne le passage des liquides. Ce dispositif a été perfectionné par la Société Française la Viscose et par Schulke.

Martin et Vennin et Thiele provoquent la coagulation dans le pot où se produit aussi l'enroulement. Luikmeyer, employant des pots plus larges et animés, en outre de la rotation, d'un mouvement de va-et-vient, obtient des écheveaux où les fils se croisent et sont plus faciles à dérouler (fig. 16).

Ce dispositif a encore l'avantage de produire un premier retordage des fils. Les pots sont disposés en série sur un bâti et l'ensemble porte le nom de *métier à filer*.

Le lavage se fait méthodiquement et, si l'on doit récupérer les solvants utilisés, il faut réduire au minimum la quantité de liquide employée.

Après le lavage, on procède au savonnage, qui consiste à imprégner la soie d'eau de savon, pour la rendre plus souple. On lave de nouveau, puis on dispose les écheveaux ou les bobines dans des séchoirs à air chaud, chauffés vers 50°.

Moulinage. — Les fils élémentaires sont le plus souvent juxtaposés, à peine tordus ; on leur fait subir l'opération de moulinage ou retordage qui, en donnant une torsion convenable aux fils, augmente leur solidité.

L'opération se fait dans des machines analogues à celles qui servent pour les autres textiles : le fil, déroulé à très grande vitesse, subit en même temps une torsion sur lui-même. La soie pour la trame des tissus a, généralement, une torsion de 120 tours par mètre ; pour la chaîne, on emploie le fil, dit *organsin*, obtenu en tordant ensemble, à 250-500 tours, plusieurs fils, préalablement tordus eux-mêmes à 450-600 tours.

Blanchiment. — La soie est ensuite mise en écheveaux, puis soumise au blanchiment qui se fait comme pour les tissus de coton. Les écheveaux passent d'abord dans un bain de sulfonate de soude, puis dans un bain de chlorure de chaux ou d'eau de Javel faible, et enfin, dans un bain acide. On peut aussi employer le perborate de soude ou le permanganate, ce dernier exigeant le passage consécutif de la soie dans un bain de sulfite. La soie, soigneusement rincée, est teintée, s'il y a lieu.

Teinture. — Au début, pour la soie Chardonnet, la teinture se faisait en introduisant le colorant dans le collodion, mais il n'en est plus ainsi.

La soie à la nitrocellulose se teint bien avec tous les colorants en général, même sans mordantage, sauf si l'on veut obtenir, avec les colorants basiques, des teintes solides au lavage. La soie au cuivre se teint avec les colorants substantifs et aussi avec les colorants basiques, après mordantage au tanin et à l'antimoine. La soie viscosse se teint directement avec les colorants basiques et substantifs, sans mordants.

La teinture de la soie à l'acétate est très spéciale, elle comporte un certain nombre de tours de main qui sont gardés jalousement par ceux qui les possèdent. On peut, et c'est la meilleure façon d'opérer, utiliser les colorants spéciaux pour teinture de cette soie, et qui sont maintenant assez nombreux sur le marché. On conseille aussi d'ajouter au bain de teinture de l'alcool, de l'acétone ou de l'acide acétique ; enfin, on peut désacétyler faiblement en traitant, avant teinture, par une solution de soude à 10 p. 100 à chaud, ce qui permet à la couche superficielle de se teindre. La Société Kuhlmann vend un produit : l'acétonol, qui permet l'emploi des colorants basiques.

Dans la teinture et les lavages des diverses soies, on ne devra jamais dépasser la température de 85° ou mieux 50°, de même qu'au séchage. Les soies artificielles étant assez fragiles, on ne devra pas les tordre, comme on fait pour les autres textiles, mais les mettre dans un linge pour les passer à l'essoreuse, afin d'éviter les mouvements des écheveaux.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES DIVERSES SOIES

I. — SOIE A LA NITROCELLULOSE

On emploie comme cellulose, principalement, les linters de belle qualité, mais l'utilisation de toutes les sources de cellulose, ou à peu près, a été brevetée en vue de la fabrication de la soie : tiges de maïs, ajonc, alfa, enveloppes de graine du cotonnier ; on a essayé aussi les pâtes de bois. Au début, de Chardonnet voulut éviter le blanchiment du coton, mais il constata qu'après blanchiment la nitration se faisait mieux.

Tous les procédés de nitration peuvent être utilisés. On cherche à obtenir une nitrocellulose parfaitement soluble dans le mélange solvant choisi pour faire le collodion. La teneur en azote ne semble pas avoir d'importance particulière, elle varie de 11 à 12 p. 100, soit de 175 à 195 cc de bioxyde d'azote par gramme. La nitrocellulose doit donner des collodions peu visqueux. Généralement, on emploie des bains de nitration contenant 62 à 63 p. 100 d'acide sulfurique, 19 à 20 p. 100 d'acide nitrique et 17 à 18 p. 100 d'eau, et la nitration se fait à la température de 35-40°. De Chardonnet a d'ailleurs montré qu'il est possible de suivre rapidement la marche de la nitration de la cellulose par l'examen des fibres au microscope, en lumière polarisée. La nitrocellulose ne devant pas subsister dans la soie n'a pas besoin d'être stabilisée, elle est simplement rincée à l'eau froide.

La dissolution de la nitrocellulose se faisait, au début, avec le produit préalablement séché, mais de Chardonnet

s'est aperçu que la nitrocellulose humide permettait d'obtenir des collodions plus concentrés, et que la coagulation se faisait mieux. Il prépare des collodions à 20 ou 25 p. 100 en dissolvant la nitrocellulose dans un mélange alcool-éther contenant 2 parties d'éther pour 1 d'alcool. Il conseille d'ajouter, pour augmenter la fluidité, quelques centièmes de chlorures alcooliques, de chlorures métalliques, de sulfure de carbone, d'acide sulfonitrique, d'acide ou d'éther acétique, d'aldéhyde, etc.

Actuellement, on a tendance à revenir au séchage de la nitrocellulose avant dissolution; on opère dans le vide à 40°.

Le collodion, avant l'emploi, est filtré, comme nous l'avons dit, et il est laissé quelques jours au repos, sans que ce repos ait l'influence et l'importance du mûrissement de la viscosité.

Au début on employait pour le filage une pression de 10 à 15 kg et des filières de 0,1 mm à 0,2 mm; puis, le fil, coagulé par un très court passage dans l'eau, était séché dans l'air. De Charbonnet pratique également le filage à sec, le fil se coagulant au contact de l'air chaud; le collodion est alors plus concentré et les filières un peu plus fines; il faut employer des pressions de 40 à 50 kg et le filage est plus rapide.

Dès 1892, Lehner a fait breveter un ensemble de modifications ayant pour but d'employer une pression moindre pour le filage. Il préconise des bains de nitration qui donnent une nitrocellulose plus fluide et contenant environ 63 p. 100 d'acide sulfurique, 16 à 17 p. 100 d'acide nitrique et 20 à 21 p. 100 d'eau. On nitre à 40°; la nitrocellulose essorée est passée dans un bain d'acide sulfurique à 37-38° Bé, essorée à nouveau et lavée. Aujourd'hui, on emploie plutôt un bain à 48 p. 100 d'acide sulfurique, 37 p. 100 d'acide nitrique et 15 p. 100 d'eau et on nitre à 40° pendant une heure ou une heure et demie. Les collodions sont rendus fluides par addition d'acide sulfurique à 66° Bé à raison de 5 à 10 p. 100; ils contiennent 10 ou 15 p. 100 de nitrocellulose. On emploie des filières plus grosses, de 0,25 mm à 0,5 mm, et la coagulation a lieu dans un liquide qui absorbe lentement l'alcool et l'éther, afin que l'on puisse étirer le fil avant sa coagulation complète; parmi ces liquides, citons: l'essence de térébenthine.

L'huile de pétrole, l'aniline, le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone. On peut arriver à filer le collodion sous des pressions inférieures à 1 kg, mais, généralement, on emploie des pressions de 4 à 8 kg.

On emploie le plus souvent le collodion à l'alcool-éther, mais on a cherché à réduire la proportion de l'éther, qui est difficile à récupérer et dont les vapeurs donnent facilement des mélanges explosifs; pour les celluloses plus faiblement nitrées, on utilise l'alcool méthylique, additionné de 4 p. 100 d'éther et 2 p. 100 d'alcool éthylique. Pas mal de mélanges solvants ont été indiqués : l'acétate d'éthyle, les solutions alcooliques de chlorures métalliques, etc., mais seuls, l'acétone ou les mélanges d'acétone et d'éther ou d'éther acétique ont été utilisés en grand.

Le collodion filtré est laissé quelques jours en repos, pour laisser partir les bulles d'air incluses, et le filage se fait surtout par les procédés d'évaporation à sec. La Société Lumière prépare le collodion assez peu concentré avec la nitrocellulose préalablement séchée, le filtre et le concentre dans le vide, jusqu'à réduction de moitié du volume.

Dans les tout premiers temps, la soie était laissée à l'état de nitrocellulose; mais en raison des dangers qu'elle présentait, de Chardonnet a été amené à la dénitrer. Les premiers essais ont été faits en soumettant les fils à l'action de l'acide nitrique à 35°, puis, aussi, en les traitant par le sulfure de sodium, mais ces réactifs altéraient la solidité de la soie. On a employé ensuite les sulfhydrates alcalins, celui d'ammoniaque en particulier et de Chardonnet préconise l'emploi du bain suivant :

Eau	100 kg
Sulfate d'ammoniaque	12 kg
Sulfure de calcium	8 à 10 kg
Ammoniaque	4 kg

La dénitrification se fait assez vite : en trois quarts d'heure

environ. On emploie aujourd'hui les sulfhydrates préparés industriellement, ceux d'ammoniaque, de soude, de chaux ou de magnésie. Ces corps réduisent les groupements $-O-NO^2$ de la nitrocellulose, et celle-ci passe de nouveau à l'état de cellulose, mais la soie perd une partie de sa solidité.

On a essayé d'éviter la dénitruration qui occasionne une perte de poids (Beltzer indique que 700 g de nitrocellulose donnent 455 g de soie) et aussi une diminution de solidité, surtout à l'état humide. On a préconisé l'imprégnation de sels d'aluminium après filage, ou l'introduction de ces sels dans le collodion ; l'addition de tungstate de soude, l'emploi d'un mélange de solution de caoutchouc et de chlorure de zinc, et de tous les produits utilisés pour l'ignifugation. En 1925, on a fait breveter un traitement qui consiste à faire agir successivement, de l'acide acétique à 10 p. 100, ou formique à 5 p. 100, puis une solution à 10 p. 100 de sulfure de sodium et de sulfate de magnésie, de l'hydrosulfite de soude à 5 p. 100, du chlorure d'ammonium à 10 p. 100, et un bain composé de 8 parties de sulfate d'ammoniaque, 25 parties de carbonate d'ammoniaque, 3 parties d'acide borique et 1,5 partie de borax.

M. Delpech a aussi préconisé l'ignifugation par les borates, phosphates, oxalates.

Le procédé de la soie à la nitrocellulose est un procédé très coûteux, par les produits qu'il emploie en outre de la cellulose : acide nitrique et les dissolvants, alcool, éther, etc. ; il est nécessaire de récupérer ces produits, ce qui exige un appareillage assez coûteux et l'éther est difficilement récupéré. En France principalement le régime actuel de l'alcool, dont les prix peuvent subir des variations importantes et assez subites, nuit à l'économie du procédé. Les fils de la soie à la nitrocellulose présentent une section irrégulière, due à la contraction au moment de la

coagulation, ce qui fait que le brillant n'est pas aussi beau que celui de la soie au cuivre. Pendant longtemps, le procédé à la nitrocellulose a seul permis l'obtention des fils les plus fins, mais maintenant, on sait les fabriquer quel que soit le procédé.

II. — SOIE AU CUIVRE

Schweitzer a montré que la cellulose se dissout dans la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre qui porte son nom ; Mercer a également étudié cette dissolution, et sa nature colloïdale a été nettement mise en évidence.

En 1890, Despeissis eut l'idée d'employer cette dissolution à la fabrication de la soie artificielle, mais il ne put exploiter son brevet qui tomba dans le domaine public. C'est seulement en 1897 que le brevet de Pauly fit entrer le procédé dans la pratique industrielle, mais il fut assez lent à prendre une grande extension, parce qu'il a nécessité la mise au point de nombreuses difficultés de détail : il a fallu étudier la préparation de la cellulose et celle de la solution cuproammoniacale, les conditions de dissolution, etc.

Quand on emploie une cellulose ordinaire, dégraissée et blanchie, la dissolution est très longue, il faut compter une huitaine de jours. Bronnert a fait breveter l'hydratation préalable de la cellulose par les lessives alcalines, qui facilite beaucoup la dissolution ; il indique de traiter une molécule de cellulose (162 g) par une solution de 80 g de soude caustique dans 500 g d'eau, à la température ordinaire. On malaxe ensuite avec une molécule de sulfate de cuivre (249 g) en évitant l'élévation de la température ; puis la masse est dissoute dans la liqueur ammoniacale.

Fremery et Urban ont indiqué de traiter la cellulose par un oxydant ou un réducteur : hypochlorite, chlore, sulfite, etc. ; on peut traiter le coton légèrement, mais il faut une dose plus forte

pour la ramie, et plus encore pour la cellulose de bois. Il faut cependant que le traitement ne soit pas excessif, parce qu'on obtiendrait une solution très fluide, et la soie n'aurait plus de résistance.

Fremery, Urban et Bronert ont fait breveter d'autre part l'hydratation préalable de la cellulose par une lessive alcaline à froid ; on traite ensuite par une liqueur faible d'hypochlorite de soude et la cellulose, lavée et humide, est mise en dissolution. On peut obtenir, en quelques heures, une solution à 10 p. 100.

Foltzer indique de traiter 100 kg de coton par 1 000 litres d'eau, contenant 30 kg de carbonate de soude et 50 kg de soude caustique, à la pression d'un demi-kilogramme pendant quatre heures. Crumière produit l'hydratation par action d'une solution de soude caustique, dans laquelle on a fait passer un courant d'ozone ou d'air ozonisé.

Luikmeyer traite d'abord la cellulose par une solution cuproammoniacale peu concentrée et additionnée d'un peu de soude ; la cellulose ne se dissout pas, mais se gonfle. La dissolution est faite ensuite dans une solution cuproammoniacale concentrée.

Le procédé le plus couramment utilisé maintenant consiste à chauffer, dans un autoclave à circulation, 100 kg de cellulose avec 1 000 litres d'eau, 50 kg de soude caustique et 30 kg de carbonate de soude, à la pression de 2 kg et demi, pendant trois heures. Le coton est ensuite lavé, pulpé légèrement, blanchi à l'hypochlorite (1 gr. de chlore actif par litre), puis lavé bien à fond et utilisé humide.

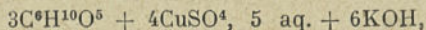
La matière première employée est le coton dit «linters», les autres matières ne donnent pas des soies aussi résistantes.

La solution cuproammoniacale était préparée d'abord par action de l'air, en présence d'ammoniaque, sur du cuivre. Pauly préconise une solution contenant par litre, 15 g de cuivre, 150 g d'ammoniaque et pouvant dissoudre 45 g de cellulose. Bronert indiqua l'emploi de l'air comprimé et la nécessité de maintenir le liquide à la température de 0° à 5°. La Société La Soie Parisienne emploie le carbonate de cuivre, pour éviter de faire circuler l'air, ce

qui provoque toujours une perte d'ammoniaque ; Traube propose de remplacer l'ammoniaque par des alkylamines, qui donneraient des solutions plus concentrées. Pour produire ces solutions concentrées, M. Borzykrowsky a d'abord proposé l'adjonction, à la liqueur cuproammoniacale, d'hydrate d'oxyde de cuivre, mais celui-ci se dissout mal. On arrive à un meilleur résultat en ajoutant du sulfate de cuivre et la quantité équivalente d'alcali ; l'hydrate formé se dissout de suite. On mélange 50 kg d'oxyde de cuivre ammoniacal de $D = 1,0004$ avec 17 kg de solution de sulfate de cuivre à 2,7 p. 100, puis 10 kg de lessive de soude à 15 p. 100 ; 800 litres de ce mélange conviennent pour 107 kg de cellulose. Les Glandzsfäden A. G. ajoutent à la solution des hydrates de carbone (25 p. 100 du poids de la cellulose) tels que des sucres réducteurs, ayant pour but d'augmenter la solubilité de l'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque. Dans ce procédé, on accroît la viscosité en évaporant une assez forte proportion d'ammoniaque, Friedrich remplace les sucres réducteurs par des alcools polyatomiques : mannite, etc.

Dans la solution cuproammoniacale, c'est la teneur en cuivre qui influe sur le pouvoir dissolvant vis-à-vis de la cellulose, c'est elle qu'il importe d'augmenter, tandis que l'ammoniaque exerçant un effet nuisible sur la cellulose en tendant à l'hydrater trop fortement, il est désirable que son taux soit aussi faible que possible.

La préparation de la liqueur cuproammoniacale et la dissolution de la cellulose peuvent être simultanées. C'est ainsi que les Hanauer Kunstseide Fabrick imprègnent d'abord la cellulose d'ammoniaque, puis ajoutent de l'hydrate de cuivre en pâte ; par malaxage, on obtient une solution à plus de 10 p. 100 de cellulose, et qui se fait rapidement. D'après Friedrich, on réalise le mélange :



dont on fait quatre parties égales ; la première est dissoute dans 250 cm³ d'ammoniaque à 18-20° B., puis on ajoute peu à peu les trois autres parties en introduisant de l'ammoniaque de moins en moins concentré ; de telle façon qu'on ait employé, au total, 1 litre de liquide, dont 500 cm³ d'ammoniaque. Au cours de la dernière addition, le liquide doit être assez concentré pour ne pas laisser précipiter de cellulose. De même Lehner dissout un mélange de cellulose et de chlorure de cuivre dans l'ammoniaque ; on obtiendrait ainsi des solutions concentrées.

La dissolution doit se faire à basse température : 0° à 4° a indiqué Pauly. L'addition de sucre ou de dextrine permettrait de ne pas refroidir autant.

Actuellement, on prépare la solution cuproammoniacale en faisant agir, dans un récipient refroidi par une circulation de saumure, de l'air sous pression sur du cuivre pur découpé. On ajoute une petite quantité d'acide lactique ou de saccharose, pour faciliter la dissolution ; il faut un volume d'air égal à quarante fois le volume d'ammoniaque. On opère quelquefois dans des colonnes en tôle de 3 à 4 m où l'air circule sous pression. On suit la formation de la solution au densimètre ; on arrête lorsque la solution a une densité de 1,004.

Pour en diminuer le prix de revient, la solution est quelquefois diluée avec celle que l'on obtient en traitant le sulfate de cuivre par la soude et l'ammoniaque. Ainsi, au mélange de 170 litres d'ammoniaque à 20 p. 100, avec 55 litres d'eau, 400 litres de solution de sulfate de cuivre $D = 1,15$, et 1 000 litres de solution cuproammoniacale, on ajoute 150 litres d'eau et 150 litres de soude $D = 1,21$; on obtient alors environ 2 000 litres d'un mélange capable de dissoudre 200 kg de cellulose.

La dissolution de la cellulose se fait en malaxeur, toujours à la température 0°-4°, et dure au moins sept à huit heures. On cherche à réaliser une concentration atteignant

8 à 10 p. 100 de cellulose. On doit éviter autant que possible le contact de l'air avec la solution.

La filtration de la solution se fait sur des toiles métalliques ; on en utilise plusieurs, de plus en plus fines. La solution est laissée en repos, pour chasser les bulles d'air ; mais ce repos ne doit pas durer plus de quatre jours. On maintient toujours la température basse. On règle les opérations d'après la fluidité de la solution. Le filage de la soie ne présente aucune particularité.

Au début, Depaïssis, Pauly, Bronert produisaient la coagulation par un liquide acide, généralement l'acide sulfurique suffisamment concentré (au moins 25 p. 100) pour saturer les alcalis et donner un fil résistant. La concentration de l'acide ne doit pas, cependant, dépasser 50 p. 100, sous peine de brûler le fil. Lecœur proposa d'employer des bisulfates à la place d'un acide ; on a préconisé aussi l'addition de glycérine, de sucre ou de glucose au liquide acide, ce qui atténuerait son effet et donnerait des fils plus souples.

On a songé également à déterminer la coagulation à l'aide de gaz ou de vapeurs acides (Luikmeyer).

D'après les Glawzstoff Fabriken A. G., la coagulation par des liquides alcalins donne des fils plus brillants : elles emploient une solution de soude caustique à 30 p. 100. Le fil obtenu est alors bleu et doit être décuivré ultérieurement.

On peut aussi coaguler par action de l'acide sulfurique à 50 p. 100, puis passer dans une solution de soude caustique, laver enfin, au besoin à l'aide d'acide acétique, pour enlever la soude. Les fils traités par les alcalis seraient moins sensibles à l'eau, par suite de la formation d'alcali-cellulose.

Krant emploie deux bains pour la coagulation, le premier composé de carbonate de soude à saturation, le deuxième de soude caustique à 35 p. 100, un étirage pouvant être fait au cours du passage entre les deux bains. Bronert utilise une solution alcaline faible, mais chaude et contenant un peu de lactate de soude. De Haen préfère une solution légèrement alcaline de nitrate de soude, additionnée d'un peu de nitrite.

Friedrich recommande un bain qui, pour 100 litres d'eau, contient 25 kg de chlorure de sodium et 4,9 kg de soude.

Les Farbwerke Meister Lucius pratiquent la coagulation à l'aide d'une solution de soude à 40 p. 100 et le fil est ensuite passé en bain acide, puis lavé. Aux usines d'Hanau, le bisulfite

de soude est employé comme coagulant. Par addition de glucose à la solution alcaline, on obtient une réduction des sels de cuivre, le fil devient visible dans le bain décoloré et, beaucoup moins chargé en cuivre, il peut être lavé et décuié par un bain très faible, qui n'altère pas les qualités du fil. Legrand propose d'ajouter au bain 4 p. 100 de diastase ; Delpech ajoute un peu de dextrine.

Un perfectionnement important a été apporté par Thiele qui a fait breveter l'étirage des fils, avec des filières de 1 mm. Il a réussi à obtenir des fils aussi fins que ceux de la soie naturelle. La coagulation doit se faire dans un bain très faible ; l'auteur indique une solution de graisse dans la benzine, l'éther, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, l'éther acétique ou ces dissolvants seuls. L'étirage peut être obtenu en enroulant le fil sur des bobines qui tournent de plus en plus vite, mais on a perfectionné le procédé en laissant cet étirage se produire sous l'influence du poids du fil, descendant verticalement dans la solution, la finesse se réglant par la hauteur de chute. Guntz propose le passage, d'abord dans un bain non coagulant, le pétrole par exemple, puis dans un bain de soude et de glycérine, l'étirage se faisant entre les deux passages.

Actuellement, on emploie surtout le bain alcalin à 25 à 30 p. 100 de soude et 8 p. 100 de glucose, à la température de 40-50°. On utilise aussi les bains de bisulfate de soude et on passe souvent dans un bain de sulfate de magnésie. Les filières ont de 0,1 mm à 0,2 mm et nécessitent une pression de 2,5 kg ; le fil est quelquefois légèrement étiré.

Les fils sont bien lavés et séchés à une température de 60° maximum, sinon on risque d'avoir des taches ; ils sont tordus et mis en écheveaux. Il reste encore de petites quantités de cuivre, qu'on enlève en traitant par une eau acidulée à 4 ou 5 p. 100 d'acide acétique ou formique.

Après lavage, on savonne dans un bain ayant la composition approximative :

Savon de Marseille.....	5 kg
Ammoniaque	4 litres
Borax	50 gr
Eau	1 250 litres

Les eaux de lavage doivent être aussi pures que possible, ou purifiées de leurs sels de chaux.

Crumière a indiqué qu'on pouvait enlever le cuivre en lavant par une liqueur acide et faisant passer un courant électrique dans le bain; on utiliserait ainsi une quantité minime de liquide.

Le traitement par les liqueurs alcalines produit une espèce de mercerisage et le séchage sous tension a aussi pour effet d'augmenter le brillant des fils.

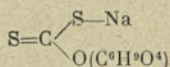
Le procédé de la soie au cuivre donne une soie à section à peu près régulière, aussi le brillant est-il plus joli que celui des autres soies. Ce procédé, à l'origine, a éprouvé une certaine difficulté à se développer; après avoir connu une période de calme, il semble reprendre un peu d'extension actuellement, mais qui est loin de celle que connaît celui de la soie à la viscose.

III. — SOIE A LA VISCOSE

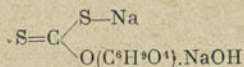
Le principe de la soie à la viscose repose sur la préparation d'une combinaison de la cellulose avec la soude et le soufre, qui est soluble dans l'eau.

La cellulose, traitée par la soude, fournit un produit analogue aux alcoolates alcalins. Ce produit, qu'on appelle alcali-cellulose réagit sur le sulfure de carbone, pour donner un xantha te ou xanthogénate, analogue à ceux que forment les alcoolates alcalins dans les mêmes conditions.

Ce sont Cross et Bewan qui réussirent, en 1891, à préparer le xanthate cellulosique de sodium qui aurait pour formule :



Comme ce produit n'est stable qu'en milieu alcalin, il faut opérer en présence d'un excès d'alcali, et il se fixe, par addition, une molécule de soude, de sorte qu'en réalité, la formule est :



Ce corps, soluble dans les solutions de soude, se dissocie lorsque la liqueur est suffisamment étendue, en donnant un précipité d'hydrocellulose. On voit que l'on doit mettre en réaction les quantités :

Cellulose : $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$	162
Soude : 2 NaOH	80
Sulfure de carbone : CS^2	76

En réalité, on opère avec un excès d'alcali, mais en deux opérations distinctes.

On laisse ensuite le produit au repos, pour qu'il se produise « un mûrissement », phénomène encore mal connu au point de vue chimique, qui semble être le résultat d'une polymérisation du xanthate. Ce mûrissement doit être suivi soigneusement, pour être arrêté au point voulu; s'il est trop poussé, le liquide se prend en gelée. Après filage de la solution, on régénère la cellulose (hydrocellulose) par précipitation.

Pour la fabrication de la soie à la viscose, on peut employer toutes les sortes de cellulose. En fait, on emploie maintenant la cellulose de bois, sous forme de pâte au bisulfite; mais l'emploi de coton donne de la soie de qualité supérieure, d'après Beltzer. La cellulose ne devra pas avoir plus de 0,2 à 0,3 p. 100 de cendres, ne pas contenir de résine ou matières analogues; la teneur en cellulose pure sera d'au moins 88 p. 100.

On doit employer de la soude caustique assez pure, con-

tenant au moins 97 p. 100 d'hydrate caustique et moins de 1 p. 100 de carbonate, car, dans la coagulation en bain acide, il y aurait formation de bulles gazeuses qui nuiraient à la qualité de la soie. La soude doit également renfermer moins de 1,25 p. 100 de chlorure de sodium (qui donnerait des solutions louches), et moins de 0,01 p. 100 de fer ou de cuivre, qui semblent être des catalyseurs d'oxydation, amenant des perturbations dans les maturations. Le sulfure de carbone devra être exempt d'hydrogène sulfuré et de produits dissous. L'eau qui sert aux solutions ou aux lavages ne devra pas avoir un degré hydrotimétrique supérieur à 5°.

Dans le procédé que Cross, Bewan et Beadle ont imaginé, à la suite de leur découverte du xanthate, la cellulose est traitée par la quantité de solution de soude nécessaire pour faire l'alcali-cellulose, puis, aussitôt après, malaxée avec le sulfure de carbone pour former le xanthate. On obtient ainsi une solution qui est assez chargée de diverses impuretés sulfurées ; les auteurs indiquent de les éliminer par oxydation au moyen d'un courant d'air. On peut aussi ajouter une petite quantité d'acide ou d'une solution de bisulfite de soude ou d'acide sulfureux. On peut également précipiter le xanthate par une solution de sel marin ou par l'alcool, laver dans le coagulant, essorer et faire une nouvelle dissolution dans l'eau pure.

Mais Stearn a indiqué qu'il était préférable de conserver un certain temps l'alcali-cellulose au repos, avant de le traiter par le sulfure de carbone.

L'alcali-cellulose se prépare habituellement en faisant digérer les feuilles de pâte de bois dans dix fois leur poids de solution de soude à 17-18 p. 100. Cette digestion dure quelques heures. Généralement, la cuve de digestion est disposée de façon que la cellulose puisse laisser écouler la solution en excès (qui est utilisée à nouveau après remontage) et ensuite être comprimée jusqu'à ne garder

que deux fois son poids de solution. On a utilisé aussi le malaxage de la cellulose avec l'alcali dans un moulin, mais ce procédé a été abandonné, car on doit opérer à l'abri de l'air pour éviter la carbonatation de la soude. Les feuilles de cellulose imprégnées de soude sont alors introduites dans un malaxeur, appelé déchiqueteur ou désintégrateur, où elles sont hachées par des palettes dentées. Ces appareils sont généralement construits en aciers inoxydables contenant du nickel et du chrome. Le malaxage dure trois heures, les appareils sont munis d'une ou plusieurs circulations d'eau froide ou de saumure refroidie pour maintenir la température uniforme dans la masse ; de 20° au début, elle doit arriver à 24° à la fin du malaxage.

L'alcali-cellulose est alors mise à mûrir ; on l'introduit dans des récipients cylindriques plus longs que hauts, placés dans une chambre à température constante, car il convient d'éviter tout échauffement anormal, même local. On maintient la température de la chambre à 27-28°. La maturation dure de quarante-huit à soixante-douze heures ; elle se règle sur ce que la pratique de l'usine enseigne.

L'alcali-cellulose est alors traitée par le sulfure de carbone, puis le xanthate formé est dissous dans la soude étendue ; ces opérations peuvent être faites en deux phases ou en une seule.

L'appareil dans lequel se fait le traitement par le sulfure de carbone s'appelle *baratte* ; il est constitué par un récipient tournant autour de son axe horizontal. On y introduit, à raison de 325 kg d'alcali-cellulose, provenant de 100 kg de pâte de bois, 33 kg de sulfure de carbone. L'appareil doit être bien clos, certains sont à revêtement de nickel ou nickelés à l'intérieur. L'agitation dure de une à trois heures ; on règle l'opération en examinant, soit la couleur du produit par des regards vitrés, soit la consis-

tance de la masse ; on doit avoir une masse d'une couleur rouge orangé homogène. Une circulation d'eau permet d'amener la masse à 20° avant l'addition du sulfure de carbone, et de ne pas la laisser s'élever à plus de 27° environ. L'opération étant terminée, on fait le vide dans la baratte pour éliminer le sulfure de carbone en excès, ce qui ramène la température aux environs de 20°. Dans les usines importantes, il y a intérêt à procéder à la récupération du sulfure de carbone.

Le produit obtenu est alors dissous ; on opère dans un mélangeur ou mixeur, récipient à double paroi, pourvu d'un système d'agitation. On introduit d'abord l'eau et la soude, soit environ 710 litres d'eau et 22 kg de soude, pour les proportions indiquées plus haut ; on doit, à ce moment, avoir introduit successivement en réaction, pour une molécule de cellulose, deux molécules de soude, une molécule de sulfure de carbone et 30 à 40 molécules d'eau. La durée de la dissolution varie de trois à six heures, suivant l'efficacité du système d'agitation, qui est souvent complété par une pompe de circulation pour mieux désagréger la masse visqueuse ; la température est constamment maintenue à 20°.

Ces deux opérations peuvent se faire dans un même appareil, appelé pétrisseur-malaxeur, qui permet de réaliser des économies de temps et de matériel.

On obtient alors la solution qui porte le nom de viscosé, qu'on laisse mûrir et qu'on filtre.

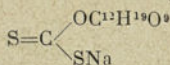
On a proposé, lors du traitement au sulfure de carbone, d'ajouter diverses matières.

Schrager et Lance ont proposé d'ajouter à la solution des résinates de zinc ou de magnésium, qui amélioreraient la solidité des fils mouillés ; Borzykowski prétend augmenter la solidité de la soie par addition de bases nitrosées organiques. Courtauld ajoute de l'oléate de soude ; Bronnert (pour obtenir des soies plus fines) des solutions

de bakélites à la dose de 1 p. 100. De Heyde indique enfin que l'addition d'ammoniaque dans la solution permet d'obtenir les fils plus réguliers, mais tous ces procédés ne sont plus employés.

C'est Stearn qui a montré l'importance de la maturation de la viscose; Cross et Bewan avaient cependant signalé déjà que la solution de viscose se décompose spontanément et que, finalement, il se produit une gelée ou coagulum, qui se contracte peu à peu, en perdant de l'eau.

D'après Stearn, la maturation se produirait par une polymérisation du produit initial $S = C \begin{cases} OC^6H^9O^4 \\ SNa \end{cases}$ par scissions successives des molécules et formation de composés sulfurés indépendants de la cellulose; on passe d'abord au produit :



qui est précipitable par l'eau salée. Dans une troisième phase on arrive au composé $C = S \begin{cases} OC^{18}H^{27}O^{12} \\ SNa \end{cases}$ qui n'est plus soluble dans les acides faibles; c'est la phase qui est favorable au filage de la soie. Si on prolongeait encore,

on arriverait au composé $S = C \begin{cases} OC^{24}H^{36}O^{16} \\ SNa \end{cases}$ qui n'est

plus soluble que dans la solution de soude caustique, mais insoluble dans l'eau. Beltzer indique que la viscose insuffisamment mûre donne, par coagulation, une cellulose hydratée à un faible degré; celle qui est mûrie à point donne une hydracellulose au plus haut degré; celle dont le point de mûrissement est dépassé, fournit un mélange d'hydra et d'hydrocellulose et, si le dépassement est suffisant, on n'obtient plus qu'une hydrocellulose pul-

vérulement. Cette maturation est fonction du temps et de la température : à 60°, par exemple, la transformation complète se fait en quelques heures.

En pratique, cette opération dure de six à huit jours à 10°-15° ; on en suit la marche en mesurant la viscosité de la solution ; on arrête lorsque la viscosité convenable est atteinte. Ainsi, Beltzer indique qu'en mesurant la durée de la chute d'une bille en nickel de 6 mm de diamètre pesant 1,02 g, dans une solution contenant de 6 à 7 p. 100 de cellulose, la bille doit parcourir un espace de 50 cm en seize à dix-sept secondes ; mais ces données varient avec chaque fabrication.

On peut aussi contrôler la maturation par un procédé tiré des remarques de Stearn, en faisant couler la solution de viscosité, en mince filet, dans une solution d'acide acétique ou d'acide formique à 50 p. 100 ; tant qu'elle se dissout, la maturation est insuffisante ; elle est atteinte quand le filet liquide se coagule en un fil tenace. Si le fil obtenu est cassant, c'est que le point optimum de maturation a été dépassé.

On a songé à contrôler chimiquement la maturation ; en titrant par l'iode, en milieu acétique, on obtient un indice d'iode qui permet d'évaluer le degré de polymérisation de la cellulose. On peut aussi doser par le permanganate le soufre total dans la masse, et celui qui est contenu dans les produits de dédoublement. On pourra ainsi calculer celui combiné à la cellulose, et suivre la marche de la polymérisation par la teneur en soufre.

On peut enfin suivre la marche de la maturation en mesurant la quantité de liquide coagulant nécessaire pour obtenir une coagulation instantanée. On constate que la quantité de coagulant diminue au fur et à mesure que la maturation se produit et, par l'expérience, on détermine à quelle quantité correspond le point de maturation le plus favorable au filage. On se sert généralement, comme

liquide coagulant, pour ces titrages, de solutions de chlorure de sodium ou de chlorhydrate d'ammoniaque à 10 p. 100.

Wilson est d'avis que la maturation est un phénomène d'oxydation, qui se produirait au contact de l'air, et qu'on pourrait en réduire la durée par addition soit de peroxydes, soit d'hypochlorites ; l'emploi de catalyseurs activerait encore cette action et, dans ce but, on peut utiliser les oxydes de fer, nickel, cobalt, manganèse, etc.

En fait, le mécanisme chimique de la maturation n'est pas encore parfaitement connu, et les données qu'on utilise ont une certaine part d'empirisme, c'est ce qui fait que l'expérience acquise dans une usine ne peut être appliquée dans une autre, sans une nouvelle mise au point, et que la fabrication d'un produit dont les propriétés sont rigoureusement constantes est encore très difficile à réaliser.

La solution de viscosé est généralement filtrée une première fois au début de la maturation, puis une seconde fois avant le filage ou, souvent, dans l'appareil de filage lui-même. Avant d'envoyer la solution au filage, elle est soumise à l'action du vide, afin d'enlever les bulles d'air incluses et qui s'échapperaient difficilement en raison de la viscosité de la solution.

Pendant un certain temps, on a purifié la viscosé par précipitation, puis redissolution dans la soude ; mais, actuellement, les celluloses employées sont assez pures pour ne pas nécessiter cette purification. Indiquons, à titre rétrospectif, que cette précipitation s'effectuait par des moyens très divers : le chauffage à 60-80°, l'emploi de sulfate ou de chlorure d'ammonium, du sel marin, de l'alcool, des bisulfites alcalins ou alcalino-terreux, de l'anhydride sulfureux sous la forme gazeuse ou dissoute, du gaz carbonique. On peut aussi purifier sans coagulation, par chauffage dans le vide.

La coagulation du liquide sortant des filières s'est d'abord faite en milieu salin, à tendance alcaline ; Stearn employait une solution de chlorhydrate d'ammoniaque de $D = 1,05$ à $1,06$, le fil était traité par un bain de carbonate de soude et, ensuite, par un bain acide. Ernst propose l'emploi du carbonate et du sulfate d'ammoniaque ; Planchon le bisulfite de soude et d'ammoniaque, la solution étant portée à 35° . Kuttner utilise deux bains, le premier étant une solution de sulfate d'ammoniaque, le second, une solution saline acide, telle que celle d'un bisulfate ; il constate d'ailleurs que les viscoses moins mûries sont coagulées en bain acide, en donnant un fil convenable et il indique un bain contenant, en poids, 27 p. 100 de bisulfate de soude, 12 p. 100 de sulfate neutre et 61 p. 100 d'eau. Comme bain de coagulation salin, Brandenberger a proposé les hyposulfites de soude, de potasse et d'ammoniaque ; ils dissolvent les polysulfures qui souillent la viscosse, en même temps qu'ils produisent la coagulation. Lange et Walther préconisent les bisulfites d'aldéhydes ; Napper, les solutions de sels de zinc à 3 p. 100 ; Stearn, Westmunster et Tophan, les solutions des sels de fer, de zinc ou de manganèse ; S. W. Petit pense que les vanadates alcalins coagulent en produisant une action oxydante qui rend l'hydrocellulose moins perméable à l'eau, partant, plus solide à l'état mouillé. La Société Française de la viscosse utilise lessilicates ou aluminates de sodium ou de potassium ; Pissarer, les sels à base organique, tels que l'aniline, la naphthaline, la pyridine.

On a proposé aussi la coagulation par les gaz, le gaz sulfureux, la vapeur d'eau, l'anhydride carbonique.

Mais on a songé aussi à neutraliser l'alcalinité par des acides ; dès 1902, Stearn et Woodley indiquaient la possibilité d'emploi des acides minéraux ; les Vereinigte Kuntseide Fabriken utilisent l'acide sulfurique à 10 p. 100, mais les polysulfures se décomposent avec dépôt de soufre, qu'il faut enlever par un bain de sulfhydrate alcalin ; le brillant des fils en est altéré. Muller conseille d'ajouter un sel alcalin, par exemple du bisulfate de soude, pour supprimer l'inconvénient de l'acide sulfurique ; il donne en exemple un bain composé de : 40 kg de bisulfate de soude dans 60 kg d'eau et 7 kg d'acide sulfurique.

Courtauld et Cie préconisent l'addition à l'acide minéral de substances organiques telles que la glycérine, le glucose, ou aussi les sulfates de magnésie et de soude ; de même la Société Française de la viscosse.

Il semble bien établi qu'il faut arriver à obtenir un passage assez progressif de l'alcalinité de la solution de viscosse à l'acidité du bain coagulant.

On a d'ailleurs proposé de diminuer préalablement au filage l'alcalinité de la viscosse.

En fait, c'est la précipitation par l'un des bains suivants qui est utilisée le plus généralement.

1° Chlorure de sodium additionné d'acide chlorhydrique.

2° Chlorure d'ammonium additionné d'acide chlorhydrique.

3° Bisulfate de soude additionné d'acide sulfurique ; ce dernier est le plus employé.

On se sert surtout du dispositif à pots tournants du type Topham, les filières ont en général de 0,1 mm à 0,125 mm de diamètre ; le fil est étiré au cours de la coagulation ; on lave ensuite pour enlever toute trace d'acide.

Les écheveaux obtenus sont traités par une solution de sulfure de sodium pour enlever le soufre qui s'est déposé par la décomposition des polysulfures ; après lavage, la soie est blanchie aux hypochlorites et séchée.

Le procédé de la soie à la viscosse est celui qui a pris, et de beaucoup, la plus grande extension, en raison de son prix de revient assez bas, puisqu'il permet d'employer des celluloses à bon marché et que ses réactifs sont relativement peu coûteux ; on compte que 85 p. 100 environ des soies artificielles sont produites par ce procédé. Cette soie se teint facilement et présente à peu près les mêmes qualités de résistance que les autres soies à base de cellulose. Longtemps, on n'a pas pu fabriquer les soies les plus fines par cette méthode ; mais depuis l'apparition des procédés de filage avec étirage, on a réussi à surmonter peu à peu cette difficulté, et on obtient maintenant des fils presque aussi fins que par le procédé de la soie au cuivre.

IV. — SOIE A L'ACÉTATE DE CELLULOSE

Ce sont les spécialistes anglais Cross et Bewan qui, les

premiers, en 1890, essayèrent de fabriquer de la soie artificielle au moyen des acétates de cellulose, mais la préparation de ces produits n'étant pas encore au point, cette application dut attendre de nombreuses années avant d'entrer dans la pratique industrielle. Le procédé fut ensuite étudié en Allemagne, principalement par Donnersmarck et Lederer, aux environs de 1900 ; puis Eichengrun parvint à le mettre au point industriellement, aux Établissements Bayer, qui introduisirent, sous le nom de « cellit », leur produit sur le marché. En Angleterre, la Société Dreyfus se mit à fabriquer la « célanèse » ; en France, la Société des Usines du Rhône produisit la « rhodiaseta » et la Société de Tubize, dans ses usines de Belgique et de France, vient de lancer la « sétilose ». L'extension qu'a prise l'acétate de cellulose, pendant la guerre 1914-1918, pour la préparation des vernis d'aviation, a donné une forte impulsion à l'industrie de la soie à l'acétate et, à l'heure actuelle, les usines en fonctionnement, ou prêtes à l'être, permettent d'espérer, lorsqu'elles seront en pleine marche, une production de 6 000 tonnes par an.

Nous avons vu comment se fabrique l'acétate de cellulose ; pour la fabrication de la soie, on peut employer n'importe lequel de ces procédés.

On avait songé à produire l'acétate en milieu homogène, et à utiliser directement cette solution pour le filage ; mais cette pratique a été abandonnée, parce que l'acétate continue à se modifier dans la solution acétique, ce qui complique trop les opérations ultérieures. L'acétate est toujours précipité, lavé, séché, puis redissous dans un solvant choisi.

La dissolution se fait dans des malaxeurs analogues à ceux employés pour la nitrocellulose ; on fait généralement des mélanges de plusieurs lots, pour arriver à obtenir un collodion de viscosité aussi constante que possible.

Au début, on utilisait le chloroforme comme solvant,

mais il n'est pas sans présenter de graves inconvénients pour la santé des ouvriers ; la coagulation se faisait dans le toluène, ou un autre non solvant de l'acétate. En 1913, Lederer proposa l'acide acétique comme dissolvant, et l'alcool comme coagulant. Aux usines Bayer, on a utilisé assez longtemps le chloroforme, et la coagulation se faisait par évaporation à l'air. Aux usines de Donnersmark on employait l'acide formique pour la dissolution, et la coagulation était produite par l'eau.

Maintenant on emploie plutôt comme solvant l'acétone seule ou mélangée d'alcool et l'acétate de méthyle ou d'éthyle ; Lederer a aussi proposé le tétrachloréthane.

Les collodions sont laissés en repos quelques jours, pour éliminer les bulles d'air, puis ils sont filtrés. On peut employer les mêmes appareils que pour les collodions de nitrocellulose, mais les collodions à l'acétate sont, à concentration égale, moins visqueux que ceux-ci ; ainsi, un collodion à 22 p. 100 d'acétate nécessitera une pression de 1 kg pour le filage et un collodion à 18 p. 100, 0,5 kg, tandis que de semblables collodions de nitrocellulose exigeraient de 40 à 30 kg de pression.

Le mélange solvant qui semble le plus favorable est formé de 4 volumes d'acétone et 1 volume d'alcool à 95°.

La coagulation des fils peut être produite soit par le passage dans un liquide dans lequel l'acétate est insoluble,

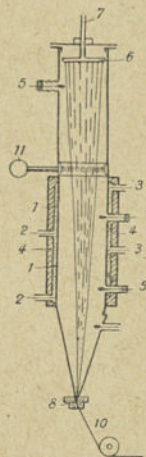


Fig. 17. — CELLULE DE FILATURE DE LA SOCIÉTÉ RHODIACÉTA (coupe).

1, doubles parois chauffantes. — 2, entrées d'eau chaude. — 3, sorties d'eau chaude. — 4, enveloppe calorifugante. — 5, thermomètres. — 6, filères. — 7, arrivée du collodion. — 8, sortie du fil. — 9, fils élémentaires. — 10, fil unique.

soit par évaporation du solvant du collodion en atmosphère chaude. C'est ce dernier procédé qui est le plus employé.

Dans le dispositif de la Société des Usines du Rhône, la filière est multiple et les filaments éjectés vont de haut en bas, tandis que le courant de gaz marche en sens inverse. La cellule (fig. 17) a ici la forme d'un cylindre terminé par un cône ; une double paroi, à la partie inférieure de la cellule, permet une circulation d'eau chaude, pour amener l'intérieur de la cellule à température voulue.

Dans le procédé Dreyfus, les filaments élémentaires sont moulinés aussitôt l'évaporation terminée, à la sortie de la cellule.

La soie à l'acétate présente à peu près les mêmes caractéristiques que les autres, sauf au point de vue de l'absorption de l'eau à laquelle elle est beaucoup moins sensible, ce qui lui donne une plus grande résistance à l'état mouillé. Elle exige, comme nous l'avons dit, des modes de teinture ou l'emploi de colorants particuliers. Elle est également plus rude au toucher.

Cette soie est d'un prix de revient sensiblement supérieur à ceux des soies viscoses et au cuivre ; cependant elle prend actuellement une assez grande extension ; elle constitue une matière de choix. Généralement, les usines qui la produisent fabriquent non seulement leur acétate, mais l'acide et l'anhydride acétique qui leur sont nécessaires ; il est possible d'espérer que, dans ces fabrications, des perfectionnements viendront diminuer le coût de l'acétate, et par suite celui de la soie.

V. — AUTRES SOIES ET TEXTILES ARTIFICIELS

Soies diverses. — Une quantité assez importante de produits ont été proposés comme pouvant servir à la fabrication des soies artificielles, mais tous les brevets qui ont

été pris dans ce sens ne sont pas sortis du domaine des essais, quand, même, ils y ont été soumis.

On a songé à utiliser les divers éthers connus de la cellulose ; Lederer a fait breveter l'emploi des acétonitrates ; de même pour les formiates et les butyrates. Plusieurs brevets revendiquent l'emploi des éthers-oxydes. Liliensfeld indique que ces produits ont les mêmes propriétés que les soies à l'acétate, mais qu'ils résistent mieux aux acides et aux alcalis ; il emploie comme coagulant un mélange de nitrométhane et d'alcool aliphatique ; on a proposé aussi des huiles et l'eau dans le même but.

On a de même préconisé les divers solvants de la cellulose. Le chlorure de zinc a été un des plus anciens produits essayés, dès 1884, par Wilson, puis par Wyne et Powel. On dissolvait la cellulose, à raison de 5 à 6 p. 100, dans une solution de chlorure de zinc de $d = 1,8$, à 80-90°, en présence de chlorures alcalins ; la coagulation se faisait par l'alcool ou l'éther, l'acide acétique, la glycérine. Dreaper et Tompkins utilisaient le chlorure de zinc additionné de chlorure de calcium, ou aussi le nitrate de zinc, $D = 1,85$, à chaud également ; la coagulation se faisait par l'alcool ou l'acétone. Les fibres obtenues sont peu solides et n'ont guère pu être utilisées que dans la préparation des filaments de lampes à incandescence.

Bronnert a proposé, pour obtenir des fils plus solides, de partir d'hydrocellulose du coton mercerisé par une solution de soude caustique ; le produit, blanchi, lavé et non séché, est dissous dans le chlorure de zinc. Mais on n'a pas pu obtenir de fils suffisamment solides. Hoynes a proposé divers sels basiques de zinc, en plus du chlorure et du nitrate, et la coagulation par l'alcool méthylique.

On a essayé aussi la dissolution de la cellulose dans les acides ; Langhaus prépare la sulfo-cellulose au moyen d'acide sulfurique à 70-80 p. 100, puis il la dissout dans un acide à 40-50 p. 100 ; il indique aussi l'emploi d'acide phosphorique monohydraté, puis la dissolution dans les acides phosphorique ou sulfurique ou leur mélange. Hofmann préconise la dissolution dans un mélange d'acide azotique et d'acide phosphorique ; Osterberger propose comme dissolvant le mélange des acides sulfurique, chlorhydrique et azotique ; Blomann emploie un mélange d'acides sulfurique et chlorhydrique pour dissoudre de l'hydrocellulose. Grandmou-

gin a repris aussi la dissolution dans l'acide phosphorique. Toutes ces dissolutions en milieu acide donnent des fils beaucoup trop cassants.

Dubosc a suggéré d'utiliser la solution de cellulose dans les sulfocyanures alcalins.

On a encore essayé d'employer la gélatine et la caséine, dont la composition chimique se rapproche de celle de la fibroïne de la soie naturelle. Du Vivier et Gérard tentèrent d'abord d'étirer une solution aqueuse de gélatine, puis divers mélanges de gélatine de poisson, de nitro-cellulose, de glycérine, d'une huile siccativante, de gutta-percha, de gluten, dissous dans de l'acide acétique ; ils essayèrent aussi l'emploi de l'albumine, de l'osséine. Hüscher fait dissoudre la gélatine dans l'eau, avec du carbonate de soude, puis traite par l'acide acétique. Millar, qui a essayé de lancer les soies Vandura, à base de gélatine, indique que la composition de la gélatine a une grande importance, il a employé aussi le sang, la caséine, l'albumine, en solution aqueuse concentrée avec de la glycérine. Les fils sont obtenus par étirage ou par filage ; ils sont séchés par un courant d'air chaud ; on peut durcir les fils en les faisant passer dans des bains d'alun, de tannin, d'acide chromique, tungstique, gallique, ou, mieux encore, la gélatine est insolubilisée par passage dans un bain ou dans les vapeurs de formol.

Timpe a essayé d'employer la caséine dissoute dans l'ammoniaque ou l'acétone : la solution est filée et le fil coagulé par des vapeurs de formaldéhyde. Todtenhaupt fait dissoudre la caséine dans une solution alcaline, avec de la glycérine, et coagule par un acide ; puis il a indiqué la dissolution dans le chlorure de zinc, ou l'eau glycinée chaude et sous pression, en coagulant par un bain alcoolique. Chevassieu fait dissoudre la caséine dans une solution de sulfocyanure alcalin ; on coagule dans l'eau acidulée ou le nitrate d'ammonium. Les soies de caséine sont également insolubilisées à la formaldéhyde.

On a aussi proposé le sang ; la matière musculaire dissoute dans l'eau sucrée.

On a essayé d'utiliser les déchets de soie dissous dans les acides, la liqueur cupro-ammoniacale, les chlorures, les alcalis, mais ces déchets sont maintenant mieux utilisés dans la fabrication des schappes.

Sarason a proposé l'emploi de la gélose et de l'acide alginique, tirés des algues marines. Muginer a utilisé des gelées de diverses plantes, l'agar-agar, les lichens, etc. Ces soies sont sensibles à l'eau et ne peuvent subir de lavages.

SCHAPPE

Au début de la fabrication des soies artificielles, les déchets des fils cassés étaient réutilisés par dissolution, mais on eut l'idée de les employer comme les déchets de soie naturelle ou *schappe*. On les peigne et on les file d'une façon analogue à ce qui se fait pour le coton et pour la laine.

On a été amené, pour certains usages de la soie artificielle, en particulier pour la bonneterie épaisse, à la préparer spécialement en mèches dites *schappe* ou *bourre*, qu'on carde et qu'on file ensuite, pour obtenir les fils de très forte épaisseur.

Bloch a fait breveter un appareil constitué par un panier de centrifugeuse dont la paroi est agencée en filières, la rotation fait sortir les fils dans un bain coagulant, et un panier concentrique plus grand recueille la soie en bourre ; Girard et Vindrier ont fait breveter la préparation des bourres, par sectionnement des fils recueillis en groupe sur des guindres à la sortie des filières. Le procédé Pellerin semble aussi donner de la soie en bourre : la sortie de la solution se fait par de nombreux petits orifices, percés dans une plaque fermant le réservoir, et les fils sont entraînés par un courant du liquide coagulant, dont la vitesse est très supérieure à celle de sortie des fils, les fils s'étirent et doivent se casser ; on doit les recueillir en bourre.

Laine artificielle. — On avait fait quelques essais avant la guerre, mais c'est la difficulté de ravitaillement qui a développé cette fabrication en Allemagne ; la plus connue est la laine *Vistra* produite par la fabrique de Rottveill-Cologne. On peut produire la laine artificielle, soit en modifiant convenablement des fils de soie artificielle, soit en transformant le procédé de filature pour obtenir directement un fil imitant la laine.

On part d'une solution du genre de la viscosse, obtenue avec des temps de maturation et de réaction beaucoup plus réduits, qui est étirée en fils dans un bain à 12-15 p. 100 d'acide sulfurique ; on obtient des fils assez gros et qui ont l'aspect de la laine peignée ; on peut aussi mélanger cette matière aux fibres de schappe, de laine ou de coton, pour obtenir des fils mélangés ; on fait surtout le mélange avec la laine dite « renaissance », qui est extraite des vieux chiffons de laine par effilochage mécanique. On peut aussi soumettre de la soie à l'acétate à l'action de l'eau bouillante ou de la vapeur, ou de solution de sulfocyanate de potasse ou de chaux à 15-30 p. 100, ou de l'acide acétique ; la fibre devient crépue et acquiert un toucher laineux.

Cette fibre ne peut rivaliser avec la laine naturelle, au point de vue de la perméabilité à l'air et de la conservation de la chaleur ; mais elle serait très supérieure, sous ces rapports, aux soies artificielles.

On trouve aussi dans le commerce un produit italien sous le nom de « Sniafil » qui doit être fabriqué par un procédé assez semblable au procédé allemand ; il en est de même pour le « Woolyarna » également italien, le coton « philanisé » fabriqué en France et en Suisse, le « lanofil », le « fibro ».

Schwartzter avait précédemment essayé de traiter le coton à froid, par l'acide nitrique, pour obtenir un produit analogue à la laine, et Willedieu avait indiqué de traiter le jute par la soude avec addition d'huile et de peroxyde de sodium. Les procédés actuels dériveraient d'essais faits par Beltzer en 1906 et abandonnés.

Crin artificiel. — On peut classer dans les crins artificiels les produits utilisés par les pêcheurs à la ligne sous le nom de « racine anglaise » ou « crin de Florence », etc., qui, employés à la place du crin de cheval, servent à attacher les hameçons aux lignes. On les prépare en tuant, par im-

mersion dans du vinaigre pendant vingt-quatre heures, les vers à soie prêts à filer leur cocon ; puis on leur arrache la tête et on étire le corps en brins de 30 à 40 cm. Cette industrie se pratique en Italie, en Chine, au Tonkin, en Espagne.

Mais on fait surtout les crins artificiels avec les matières qui servent pour les soies artificielles : on utilise des filières beaucoup plus grosses et le filage se fait bien plus lentement. On peut aussi entourer un fil de soie, de lin, de chanvre d'une couche de collodion, ainsi que l'ont indiqué Lehner, Schaumann et Larson, ou d'une couche de viscose, suivant Donnersmarck.

Les crins sont séchés à l'état tendu, s'ils sont destinés à la brosserie ou à la chapellerie, ou en paquets en bourre, s'ils sont destinés à la chapellerie.

Les crins artificiels sont naturellement plus sensibles à l'humidité que les crins naturels ; ils sont aussi moins élastiques, mais plus brillants.

Paille artificielle. — On a préparé une imitation de paille aplatie, telle qu'elle est utilisée pour la chapellerie, en filant les diverses matières premières des soies artificielles sous forme d'un ruban de quelques millimètres de large.

La paille artificielle est plus souple que la paille naturelle, ce qui permet de l'utiliser aux tissages compliqués des chapeaux de dames ; mais elle est plus coûteuse que la paille naturelle pour les emplois usuels.

Étoffes artificielles. — Ratignier et Pervillac ont imaginé de fabriquer du tulle artificiel, en coulant, sur un cylindre portant gravé en creux le dessin du tulle, une solution cellulosique ; un racloir enlève l'excès de solution. Le coagulant est projeté sur le cylindre et le tulle peut être détaché, lavé et séché ; le procédé était discontinu. La Société des applications de la cellulose a imaginé un appareil continu : le cylindre passe au contact du bain coagulant et le tulle peut être retiré régulièrement.

On a essayé de produire des tissus à fils plus serrés. Millar

avait imaginé un dispositif de filières qui se déplaçait dans le sens transversal au-dessus d'un tablier sans fin, non adhérent, et mû en même temps que la filière, de façon que les fils déposés l'un à côté de l'autre se soudent et imitent l'aspect d'une étoffe tissée. Droninat, au moyen d'une filière en fente, obturée par une plaque portant une ouverture en dents de scie, arrivait à produire une espèce de tulle, en combinant plusieurs filières et en superposant les feuilles obtenues ; on rassemblait les fils par un léger laminage. Dans les deux procédés, on procédait à la coagulation comme pour la soie artificielle. Ces procédés n'ont obtenu aucun succès, tant par ce que les tissus obtenus ne peuvent recevoir les mêmes applications que les vrais tissus, dont ils n'ont pas la souplesse, qu'en raison de la difficulté de faire fonctionner les filières sans arrêts.

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS ET EMPLOIS DES SOIES ARTIFICIELLES

I. — PROPRIÉTÉS

On arrive facilement à fabriquer des soies artificielles aussi brillantes que les soies naturelles, même plus brillantes, mais on n'a pas réussi à égaler les produits naturels pour la ténacité, surtout à l'état mouillé ; comme nous l'avons déjà indiqué, les soies artificielles à base de cellulose sont peu résistantes à l'état humide, et doivent être manipulées avec beaucoup de précautions dans cet état, sous peine de voir les fils se rompre.

On peut donner le tableau, d'après Strehlewert et Westergren, des résistances comparées des diverses fibres.

	Résistance en kg par mm ²	
	Fils secs	Fils mouillés
Soie naturelle grège chinoise	53	47
— — — française	50	41
Soie naturelle française décreusée	25	13
Soie artificielle Chardonnet	15	2
— — Lehner	17	4
— — au cuivre	19	3
— — viscosse actuelle	22	7
Coton	11,5	18,6

Ces chiffres sont naturellement assez approximatifs, car la ténacité varie avec les conditions de la fabrication, avec la durée de l'action des dissolvants et la rapidité de filage, etc. D'autre part, on perfectionne tous les jours la fabrication afin

d'améliorer les qualités physiques des soies ; ainsi Wilson indique, pour la ténacité en grammes par denier

	à sec	mouillé
de soie viscosé :	—	—
De 1907	1,1	0,35
1913	1,4	0,55
1917	1,75	0,75
Soie naturelle	2,50	2,60

Le défaut de ténacité des fils de soies artificielles mouillés (sauf pour la soie à l'acétate) a été étudié ; on a constaté qu'en examinant au microscope les fibres sèches, on les voit se gonfler, sous l'influence de l'eau, jusqu'au double de leur diamètre. De Chardonnet avait indiqué de mélanger de l'essence de térébenthine au collodion ; Bardy proposait de parcheminer les fils par l'acide sulfurique à 50 p. 100 ; Germain recouvrait la soie d'un enduit de celluloid, etc.

Mais le procédé qui a seul subsisté est celui d'Eschalié nommé le « sthénosage » ; il consiste à traiter les fils par les aldéhydes, la formaldéhyde généralement, en présence d'un agent de condensation qui peut être un acide ou un sel acide, ou bien un déshydratant ou encore un mélange d'acide et de déshydratant ; l'opération peut se faire à chaud ou à froid, en milieu liquide ou en milieu gazeux.

Eschalié indique ainsi l'effet du traitement sur une soie viscosé de 130 deniers, au point de vue dynamométrique :

	État sec	État mouillé
Soie de viscosé ordinaire .	146	38
Soie de viscosé sthénosée .	208	140

Le sthénosage présente l'inconvénient de diminuer l'élasticité ; il est assez difficile de régler l'opération pour ne pas trop diminuer l'élasticité. La teinture des fils sthénosés est également plus difficile, les teintes sont quelquefois irrégulières. On a proposé de passer la soie formolée dans un bain d'alcali, puis dans un bain d'hypochlorite.

La soie à l'acétate ne se mouillant pas comme les autres soies, conserve mieux sa ténacité à l'état mouillé ; ainsi Herzag indique que des soies à l'acétate donnent des résistances en kilogrammes par millimètre carré de 10,6-12,6-13,9-12, 1-15,8 à l'état sec et de 8,8-10,8-11,9-9-12,9 à l'état humide, tandis que des soies de viscosé donnent respectivement 24,7-23,9-20-22,7 et 9-2,5-4,4.

Les soies au cuivre et les soies Chardonnet ont, en général, une couleur blanche bleutée, tandis que les soies de viscose sont plutôt jaunâtres, celles à l'acétate d'un blanc d'argent un peu gris.

La forme des fils influe sur leur éclat ; dès le début ce sont les fils de soie au cuivre qui ont été les plus réguliers ; puis on est arrivé maintenant à peu près au même résultat pour la soie à la viscose, tandis que la soie Chardonnet et surtout la soie à l'acétate présentent des fils irréguliers à section contractée et ridée (fig. 18).

Les soies artificielles ont pour densité environ 1,50, tandis que la soie naturelle a seulement 1,36. Elles ne sont pas apprêtées comme la soie, le brillant n'ayant pas besoin d'être avivé ; elles ne sont pas non plus chargées.

A l'air, les soies artificielles reprennent à peu près le même taux d'humidité que la soie naturelle, soit environ 11 p. 100, sauf la soie à l'acétate qui reprend seulement de 3 à 5 p. 100.

Analyses et essais. — Les soies ne subissent, pour la vente, que

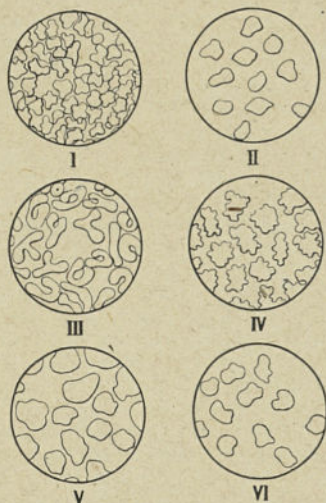


Fig. 18. — COUPES MICROGRAPHIQUES DE SOIES ARTIFICIELLES (d'après Cross).

I, soie Chardonnet. — II, soie au cuivre. — III, soie de viscose. — IV, soie à l'acétate de cellulose. — V, soie de viscose nouvelle. — VI, soie à l'acétate moderne.

l'essai d'humidité ou conditionnement et le calibrage ou titrage qui indique la finesse des fils ; on l'exprime par le poids d'une longueur choisie comme unité. En France, le titre légal est le poids en grammes d'une longueur de 500 m, mais on exprime souvent le poids en deniers de 0,05 gr ou encore le vieux titre, en deniers de 0,05313 gr par longueur de 400 aunes, soit 476 m. On a proposé, dans divers Congrès internationaux, de fixer un titre universel ; on se rallie au poids en grammes d'une longueur de 10 000 m, ce qui correspond au poids, en deniers de 0,05, d'une longueur de 500 m.

On se sert de balances adaptées à l'usage spécial de la pesée des fils, donnant le titre par simple lecture. On a proposé de mesurer la finesse par le nombre de vibrations du fil tendu. On mesure aussi quelquefois la ténacité et l'allongement avant rupture, au moyen de dynamomètres appropriés.

On peut avoir à identifier ou à différencier des fibres artificielles.

D'abord, pour distinguer une soie artificielle de la soie naturelle, on peut essayer de la brûler : la soie naturelle brûle difficilement, en donnant un résidu charbonneux et dégageant une odeur de corne brûlée, tandis que les soies, autres que celles à l'acétate, brûlent facilement, sans résidu et sans odeur. La soie à l'acétate brûle plus difficilement. La teinture rend la combustion moins nette dans ses différences.

Sil'on traite par la soude ou la potasse caustique concentrée, la soie naturelle se dissout, même à froid, sans coloration, tandis que les soies artificielles se gonflent d'abord, et ne se dissolvent bien qu'à chaud en donnant une solution jaune.

Si on chauffe à sec, à 200°, les soies naturelles ne sont pas altérées, les soies artificielles charbonnent.

Une solution de 10 gr de sulfate de cuivre et 5 gr de glycérine dans 100 cm³ d'eau, alcalinisée par de la potasse jusqu'à solution limpide, dissout la soie naturelle, et laisse la soie artificielle intacte, le procédé peut être utilisé pour une détermination quantitative.

Une caractéristique très nette consiste à doser l'azote ; la soie naturelle contient environ 17 p. 100 d'azote, tandis que les soies artificielles n'en contiennent pas, sauf la soie Chardonnet, dans laquelle on trouve un résidu de 0,15 à 0,05 p. 100.

En traitant un échantillon par l'acide sulfurique concentré, la soie au cuivre devient jaune, puis, au bout de quelques minutes, jaune rougeâtre et, au bout d'environ

une demi-heure, se dissout en jaune brun pâle ; la soie visqueuse passe au rouge brun et se dissout rapidement en brun ; la soie Chardonnnet se dissout assez vite et la solution donne une coloration bleue intense avec la diphénylamine, et rouge avec la brucine, grâce à ses traces de groupements nitrés restants ; la soie à l'acétate de cellulose se dissout en donnant un liquide foncé, et si on chauffe la solution avec un peu d'alcool, il y a formation d'acétate d'éthyle, reconnaissable à son odeur étherée.

On peut aussi se servir de cette dissolution pour caractériser la soie naturelle : on l'étend d'eau et on la neutralise jusqu'à alcalinité ; on y ajoute une solution de paranitraniline diazotée, la soie naturelle donne une teinte rouge et les soies artificielles une teinte jaune, quelle que soit la teinture.

On peut faire bouillir la soie pendant une minute avec un réactif contenant 1 p. 100 de nitrate d'argent, 4 p. 100 d'hyposulfite de soude et 4 p. 100 de soude caustique ; la soie visqueuse devient brune, par production de sulfure, celle au cuivre prend une teinte gris clair, par formation d'argent réduit.

Seule, la soie à l'acétate est soluble dans l'acide acétique, comme d'ailleurs dans tous les solvants des acétates de cellulose ; les autres soies artificielles et la soie naturelle ne le sont pas.

La soie naturelle se dissout dans la liqueur ammoniacale de nickel et dans la liqueur de Fehling, tandis que les soies artificielles ne s'y dissolvent pas. Les soies artificielles, sauf la soie à l'acétate, se dissolvent complètement dans le réactif de Schweitzer, tandis que la soie naturelle est attaquée, gélatinisée en partie, mais non dissoute.

On peut, avec une certaine habitude, reconnaître la nature des fibres par un examen au microscope, par comparaison avec des types ; si on traite la préparation par une

solution de rouge de ruthénium, les diverses fibres se teignent de la manière suivante :

Coton	reste incolore ou rose pâle.
Lin, chanvre, ramie ..	colorés en rose.
Jute	coloré en rouge foncé.
Soie Chardonnet	colorée en rouge foncé.
Soie viscosse	colorée en rose.
Soie au cuivre	reste incolore.
Soie à l'acétate	colorée irrégulièrement en rose.

En traitant par une solution d'iode dans l'iodure de potassium, on obtient sur la soie naturelle une coloration brune, tandis qu'avec les soies Chardonnet et viscosse, on a une coloration brune qui passe au bleu violet, surtout en présence d'acides.

Pour reconnaître les soies entre elles, il conviendra de caractériser les soies au cuivre par les traces de cuivre qui y restent, les soies viscosse par les traces de sulfure, les soies Chardonnet par les traces de groupements nitrés non enlevés et les soies à l'acétate par les réactions que nous avons indiquées à propos de l'acétate.

II. — EMPLOIS DES SOIES ARTIFICIELLES

Les emplois courants des soies artificielles sont bien connus et, maintenant, dans l'industrie textile, la soie naturelle peut être remplacée dans tous ses emplois. On peut mélanger les différents produits artificiels à la laine et à la soie naturelle, ce qui permet des effets nouveaux, tant au tissage qu'à la teinture en pièces.

La bonneterie fait une consommation énorme de soie artificielle ; les tissus élastiques et la passementerie sont à peu près uniquement faits en soie artificielle ; la broderie l'utilise dans une forte proportion. Les produits artificiels sont aussi utilisés pour les imitations de four-

rures, astrakan et agneaux ; les fibres sont alors frisées par un procédé spécial.

On l'utilise encore pour faire les cheveux de poupées.

On a employé la soie artificielle pour la fabrication des filaments de carbone des lampes électriques, par calcination en vases hermétiquement clos ; mais ces lampes disparaissent de plus en plus du marché.

Une application assez importante est celle qui a trait aux manchons à incandescence ; on ajoute les terres rares qui doivent former l'ossature du manchon à la dissolution cellulosique, ce qui donne une bonne répartition ; mais comme le fil est plus difficile à filer, on fait aussi absorber les sels par la soie terminée ; dans les deux cas on obtient de meilleurs résultats qu'avec le coton. Un kilogramme de soie artificielle absorbe 1 200 g. de sels, tandis qu'un kilogramme de coton n'en absorbe guère que 400 g au plus.

Les soies artificielles sont, en réalité, des textiles spéciaux, qui sont utilisés comme succédanés de la soie, mais qui ont, en outre, maintenant, pas mal d'applications particulières ; aussi dans les derniers congrès internationaux, il a été question de donner un nom qui évite la confusion avec la soie, et puisse écarter l'idée de fraude. On a proposé la dénomination de *rayon* qui est déjà employée dans les pays de langue anglaise, et celle de *chardone*, pour rappeler le nom de l'inventeur, mais rien n'a encore été décidé.

R. GABILION : *Soies artificielles.*



TROISIÈME PARTIE
MATIÈRES PLASTIQUES

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DES MATIÈRES PLASTIQUES
ET INDUSTRIELLES

I. — GÉNÉRALITÉS

Si on se rapporte à l'étymologie du mot plastique, qui vient du grec *πλαστικός*, qui est propre au modelage, on doit comprendre sous l'appellation de matières plastiques toutes les matières susceptibles de prendre une forme solide par modelage sous des influences quelconques, telles que la chaleur, la pression, le mélange avec un liant, etc. Mais alors le nombre de ces matières devient immense. On comprend plus généralement sous ce titre les matières qui sont susceptibles d'acquérir un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide, un état plastique, et encore limite-t-on, plus ou moins, suivant les auteurs, le nombre des corps qui possèdent cette propriété.

On a tenté de désigner, sous le nom de matières plastiques, les matières qui possèdent à la fois, dans des conditions de température et de pression définies pour chacune d'elle, une certaine rigidité et une certaine élasticité.

Si on soumet des produits de ce genre à une étude dynamométrique, on constate d'abord que l'effort de traction augmente assez rapidement, tandis que l'allongement ne croît pas beaucoup ; ensuite l'allongement croît tandis que l'effort augmente peu, et enfin on observe un nou-

veau changement d'allure, les efforts de traction croissent de nouveau plus rapidement que les allongements, jusqu'au moment de la rupture. Si on porte sur des coordonnées rectangulaires les efforts de traction et les allongements on obtient un graphique caractéristique de la forme ci-après (fig. 19).

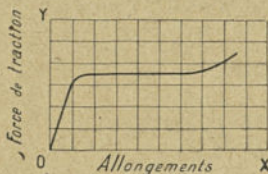


Fig. 19. — GRAPHIQUE DE TRACTION d'une matière plastique.

Par cette spécification des matières plastiques, on écarte certains alliages, le verre, les produits céramiques, porcelaine, faïence et briques, les mortiers et ciments, l'asphalte, etc., qui peuvent cependant être considérés comme

des matières plastiques, puisque c'est par modelage qu'on leur donne leur forme définitive.

On a remarqué que les matières plastiques sont toutes des colloïdes, et que c'est à la nature colloïdale qu'est due l'élasticité.

En fait, ce que l'industrie dénomme matières plastiques, résulte d'un classement assez arbitraire. Nous décrivons d'abord les essais de reproduction des matières plastiques naturelles qui furent le début de l'industrie des matières plastiques artificielles que nous étudierons ensuite, puis nous passerons en revue leurs applications.

II. — MATIÈRES PLASTIQUES A BASE DE PRODUITS NATURELS

Les matières plastiques naturelles étant des albuminoïdes, on a été naturellement porté à essayer de les imiter au moyen des albuminoïdes ou de leurs composés les plus courants dans la nature ; on a d'abord songé à utiliser la gélatine, puis, plus récemment, la caséine ; mais, avec le

premier de ces corps, les imitations obtenues sont assez peu satisfaisantes; aussi, devant les progrès incessants faits dans le domaine des matières plastiques artificielles, l'emploi de la gélatine diminue-t-il de jour en jour.

Matières à base de corne, d'écaïlle, d'ambre. — Ces matières étant susceptibles de se souder, les déchets sont utilisés pour obtenir, par moulage à chaud et sous pression, des objets qui sont en général difficiles à reconnaître de ceux fabriqués avec les produits naturels.

Pour l'ambre, on peut utiliser les déchets, les souder et faire de l'ambre reconstitué, mais les produits déjà soudés ne peuvent plus ensuite être utilisés que par fusion. L'ambre fondu, appelé aussi *ambroïd*, est d'aspect moins beau que l'ambre naturel: il est terne et ne peut pas être aussi bien poli; de plus, il perd assez vite son brillant, il est plus fragile; il contient moins d'acide succinique que l'ambre naturel.

L'écaïlle et la corne sont quelquefois additionnées de gélatine ou de caséine, ou de matières artificielles: celluloid, acétate de cellulose, pour fabriquer des articles à meilleur marché.

Matières à base de gélatine. — La gélatine s'extrait des déchets d'abattoirs ou de tannerie; les peaux, tendons et cartilages sont débarrassés, par un traitement à la chaux éteinte, de la chair et du sang qui y adhèrent, puis, au bout d'une quinzaine de jours, la chaux est éliminée et les matières lavées avec un peu d'eau. On soumet alors à un traitement par l'eau, en chauffant à la vapeur; suivant que la température est plus ou moins élevée, les solutions sont plus ou moins colorées, et de qualités différentes; si elles ne sont pas suffisamment riches, on les concentre dans le vide au moyen d'appareils à multiple effet. Les solutions clarifiées et filtrées sont mises à refroidir dans des moules où elles se prennent en gelée, qu'on découpe en feuilles. Celles-ci sont mises à sécher sur des filets,

dans des séchoirs ventilés. Au début, la température ne doit pas être supérieure à 20°, mais, à la fin, on peut aller jusqu'à 70°.

On peut aussi opérer sur les os, préalablement dégraissés : on les traite par de l'acide chlorhydrique de $D = 1,05$; au bout d'un certain temps, les os deviennent complètement mous on peut récupérer de la solution acide ; le phosphate de chaux qui s'y est dissous. L'oséine, lavée, est traitée à l'autoclave ; la solution de gélatine est coulée et séchée comme celle de tendons et de peau.

On extrait aussi de la gélatine de la vessie natatoire de certains poissons, en particulier des esturgeons.

Ces diverses gélatines sont désignées sous le nom de colle de cartilages, colle d'os, colle de poisson.

Un des principaux usages comme matière plastique est la confection des paillettes et des perles, pour remplacer les paillettes métalliques d'or ou d'argent, et utilisées pour la décoration des vêtements.

La gélatine est coulée en feuilles minces, éventuellement colorées, dans lesquelles les paillettes sont découpées à l'emporte-pièce ; les perles s'obtiennent en faisant coaguler la gélatine sur des tubes où circule un courant d'eau froide, et en coupant les tubes obtenus en morceaux de longueur voulue. Pour rendre les paillettes insensibles à l'humidité, on les vernit avec une dissolution de gomme laque dans l'alcool, avec un colorant, ou avec une solution de celluloid.

On pratique aussi l'imitation des tissus pailletés en déposant sur le tissu à garnir des gouttelettes de gélatine, à l'aide de grandes épingles, plongées préalablement dans une solution concentrée de gélatine chaude. Les épingles sont disposées sur une toile métallique suivant le dessin à réaliser. La gélatine est colorée ou irisée suivant les effets que l'on veut obtenir.

On emploie aussi la gélatine pour faire des imitations

d'ivoire, de nacre, de marbre, d'écaille, de corne, etc., mais ces produits ne sont plus utilisés que dans les marchandises à très bas prix ou de court usage, car on arrive à réaliser de beaucoup plus belles imitations avec les matières plastiques artificielles.

La gélatine sèche est, pour ces matières, trop cassante ; on lui donne de la souplesse en lui ajoutant de la glycérine dans la proportion de 20 à 30 p. 100 de son poids.

D'autre part, la gélatine étant assez sensible à l'eau, on la rend insensible en ajoutant au mélange du bichromate de potasse, de l'alun de chrome ou du tannin. On utilise aussi la formaldéhyde, qui rend la gélatine tout à fait insensible à l'eau, en même temps qu'elle la durcit. On ajoute aussi quelquefois des antiseptiques, principalement de l'acide salicylique pour éviter la formation de moisissures. Pour préparer la fausse nacre, on fait un mélange qui contient, pour un litre d'eau, 210 g de gélatine blanche, 25 g d'alun et 60 g de mica en poudre impalpable ; le mélange, bien malaxé au bain-marie, est coulé en couche de 3 mm d'épaisseur environ, sur une plaque de verre bien propre et chauffée par dessous à 40°. On élimine les bulles d'air et on refroidit aussi rapidement que possible par un courant d'eau froide : la plaque se détache du verre. On peut aussi remplacer la poudre de mica par du mica en petits fragments, coloré au moyen de solutions alcooliques de couleurs organiques, on obtient des effets d'irisation. Mais la plus belle imitation se prépare au moyen de l'essence d'Orient employée pour les perles : on prépare une pellicule très fine de gélatine et d'essence d'Orient, de 1/10 de mm d'épaisseur, puis une plaque de solution de gélatine blanche à 20 p. 100 d'environ 3 mm. On projette à la surface de cette dernière, qu'on maintient à 30-32°, différentes couleurs organiques en poudre, de manière à obtenir un effet bigarré. On superpose la plaque à la pellicule d'essence d'Orient, de façon à ce qu'elle adhère

sans fondre, puis on passe ensuite dans un bain de formol. Les colorants diffusent dans la masse et donnent, grâce à la couche d'essence d'Orient, de jolis effets d'irisation.

On réalise aussi une nacre, qui est dite « reconstituée », en utilisant les déchets de nacre. Pour cela, sur une couche de gélatine de 2/10 de mm, on dispose des déchets de nacre, en les raccordant autant que possible, et plaçant leur belle face en dessous ; on coule par dessus une couche de 3 mm. d'épaisseur de gélatine, assez chaude pour ramollir la couche de dessous, toute la nacre se trouve exactement enrobée, et, par refroidissement, on a une plaque de nacre imitant bien la nacre naturelle.

Pour les imitations d'ivoire ou de marbre, on introduit dans la solution chaude du carbonate de chaux, du plâtre ou du kieselguhr, ou ces produits préalablement colorés. On peut reproduire les veines du marbre en mélangeant plusieurs solutions au moment de la coulée.

On a proposé un grand nombre de compositions, contenant divers produits utilisés comme liants ou comme matières de remplissage ; du talc, de l'asbeste, divers oxydes métalliques blancs ou colorés, suivant l'usage, du sulfate d'alumine ou de baryte, du soufre, du camphre ; comme liants, on a proposé la caséine, les solutions de caoutchouc, la colophane, la résine, la cire, le savon de résine, des huiles, l'huile de lin cuite, les corps gras. Tous ces mélanges produisent des effets plus ou moins heureux.

On fabrique des feuilles de gélatine transparente pour servir d'enveloppe aux produits alimentaires.

Nous citerons une application assez récente de la gélatine : on la sèche en poudre, puis cette poudre est comprimée et chauffée en même temps à 170-200°, pour la mouler en plaques ou en objets définitifs. Sous cette forme, la gélatine peut se travailler, mais on obtient plutôt les objets désirés par moulage direct. Cette matière est connue sous le nom de « phanorite ».

Matières à base de caséine. — La caséine est un albuminoïde qui présente la même composition centésimale que l'albumine avec une teneur en phosphore de 0,75 p. 100 ; on la range dans le groupe des phosphoprotéides. Woelcker indique la composition chimique ci-après :

Carbone	53,57
Hydrogène	7,14
Azote	15,41
Soufre	1,11
Phosphore	0,74
Oxygène	22,03

On avait émis l'hypothèse que la caséine était, dans le lait, combinée à la chaux, et que la coagulation était le résultat d'un phénomène purement chimique, mais Duclaux, Lindet et Porcher ont montré qu'il s'agissait d'un phénomène colloïdal ; non seulement les acides, mais des solutions salines diverses peuvent produire la coagulation.

La caséine sèche se présente sous la forme d'une poudre blanc jaunâtre, de densité 1,25 environ ; elle est insoluble dans l'eau, mais se gonfle assez fortement ; elle est soluble dans les liqueurs alcalines en donnant des caséinates, et dans certaines solutions salines. Si on la sèche au-dessus de 100°, elle devient de moins en moins soluble dans les alcalis ; entre 150°-155°, elle devient presque insoluble et ses propriétés plastiques sont bien diminuées.

Le lait contient environ de 30 à 35 g de caséine par litre.

Il faut, pour extraire la caséine, préalablement enlever le beurre du lait, et de façon aussi complète que possible, parce que la matière grasse restante précipiterait en même temps que la caséine, et il serait à peu près impossible de l'éliminer.

Il existe trois moyens de précipiter la caséine : 1° par formation d'acide lactique ; 2° par addition d'acide ; 3° par addition de présure.

Lorsque le lait écrémé devient acide, la caséine se pré-

cipite ; le lactose, en fermentant, donne de l'acide lactique, et cet acide provoque la précipitation de la caséine ; le coagulum, dans l'industrie, est appelé le *caillé*. Pour produire un effet plus rapide et plus sûr, on ensemece le lait écrémé avec une culture pure de ferment lactique.

On opère dans de grandes cuves, généralement en bois, à la température de 18 à 20° ; les cuves sont munies d'agitateurs pour diviser les caillots de caséine ; quand la précipitation est complète, on laisse déposer le caillé, on soutire le petit lait, on lave à l'eau chaude, puis froide ; le lavage doit être soigneusement fait pour éviter les fermentations ultérieures, butyrique ou autres. Après lavage, la caséine est mise à égoutter, puis pressée pour enlever une grande partie de l'eau ; les galettes obtenues sont passées dans un moulin, constitué par un premier groupe de deux arbres munis de dents, passant entre les barreaux d'une grille, ce qui casse les galettes. Les morceaux obtenus passent ensuite entre deux cylindres tournant à vitesses inégales, et enfin à travers un second groupe d'arbres à dents analogue au premier, mais à dents et grille plus fines. La caséine granulée est alors séchée, soit sur des claies dans des chambres ventilées et chauffées, soit en la faisant passer dans des appareils en tunnel fonctionnant en continu. La température de 50° ne doit pas être dépassée ; l'air que l'on fait circuler pour le séchage doit être filtré, pour qu'il n'amène ni poussière ni ferment. Cette opération du séchage est à la fois importante et délicate, la conservation et la qualité de la caséine en dépendent. MM. Richard et Riche ont imaginé un procédé de séchage qui permet d'opérer à 100° et qui est rapide : la caséine passe entre deux cylindres creux en métal, chauffés par la vapeur à 100° ; la caséine s'étale en couche mince, l'évaporation est très rapide et des racleurs convenablement placés ne laissent pas coller la caséine sur les cylindres ;

elle n'a pas le temps de jaunir. On a proposé aussi de sécher dans le vide, pour activer le départ de l'eau.

Après séchage la caséine est broyée finement, on utilise le plus souvent des broyeurs à cylindres de porcelaine, ceux en acier se polissant trop vite, et le produit est ensuite bluté et classé suivant sa finesse. La caséine contient alors environ 12 p. 100 d'eau.

Dans le procédé de précipitation de la caséine par les acides, on emploie l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide acétique, ce dernier principalement pour les caséines alimentaires. Le petit-lait est chauffé à 50-55°; on emploie environ 0 lit., 500 d'acide chlorhydrique pour 100 litres, un peu moins d'acide sulfurique, à peu près autant d'acide acétique.

Pour préparer la caséine destinée à l'industrie des matières plastiques, on fait à peu près uniquement la précipitation par la présure.

On trouve dans le commerce des présures liquides et des présures en poudre. On prépare les premières en faisant macérer, dans de l'eau froide, des caillettes de jeunes veaux, on filtre et on ajoute un antiseptique, généralement du borax ou du sel marin. La présure en poudre est obtenue en ajoutant à la présure liquide du phosphate de soude et du chlorure de calcium, le précipité de phosphate de chaux entraîne la présure dans sa précipitation, on le sèche; le produit en poudre se conserve beaucoup mieux.

On exprime la force d'une présure par un nombre, qui indique le volume de lait entier que peut précipiter un volume de présure, en quarante minutes à 35°. Les présures liquides ont une force de 2 500 à 10 000 et les présures solides de 300 000 à 500 000. La présure n'agit plus au-dessus de 60° ni au-dessous de 10°. Une bonne présure doit, après plusieurs mois, n'avoir pas perdu plus de 25 p. 100 de sa force, être exempte de pepsine et de produits fermentescibles.

On opère la précipitation par la présure dans des cuves en cuivre rouge, contenant 2 000 à 3 000 litres, à double fond permettant le chauffage par la vapeur ; elles sont munies d'un agitateur à palettes. On chauffe le liquide à 35-37°, qui est la température optimum pour obtenir une bonne floculation, puis on introduit la quantité de présure nécessaire suivant sa force, on agite pour rendre homogène et on laisse la floculation s'opérer complètement. Quand elle est terminée, on agite de nouveau, en même temps qu'on porte la température à 60°. Lorsque les grumeaux sont bien fragmentés, on arrête, on décante le liquide, qui sert à la nourriture des porcs, ou dont on extrait le lactose, et la caséine est lavée au moins trois fois à l'eau à 45°, puis à l'eau froide. L'essorage, le séchage, le broyage et le blutage se font suivant les procédés déjà décrits à la précipitation lactique.

C'est grâce aux travaux de Trillat sur la formaldéhyde, en 1891, lorsqu'il signala le durcissement des albuminoïdes par l'aldéhyde formique, que la fabrication de ces matières put prendre son essor ; on avait déjà proposé de les utiliser, mais leur sensibilité à l'humidité avait nui beaucoup à leur emploi. En 1893, on appliquait le durcissement par le formol aux paillettes de gélatine, employées pour la décoration des tissus et des articles de mode, alors qu'en même temps, les premiers objets en caséine formolée étaient fabriqués par la maison Huillard à Suresnes. Mais comme il arrive, hélas, trop souvent, c'est en Allemagne que quantité de brevets furent pris, et que cette fabrication se développa ; elle était devenue, en 1914, à peu près un monopole allemand. Depuis 1920, plusieurs usines ex-allemandes et d'autres, nouvelles, ont repris ces fabrications, sous la direction de sociétés françaises.

La fabrication de la caséine est évaluée en France à environ 5 000 tonnes par an, au minimum, mais, seule, la caséine fabriquée à la présure intéresse l'industrie des

matières plastiques ; celle qui est obtenue par les autres procédés est utilisée pour un assez grand nombre d'industries, pour la fabrication d'aliments complets, pour les peintures dites à badigeon, pour le couchage du papier. Pour la fabrication de la caséine à la présure, la République Argentine viendrait après la France, et serait suivie par les États-Unis ; on en produit encore en grande quantité en Nouvelle Zélande.

Cette fabrication ne peut pas être accusée de diminuer la quantité de lait destinée à l'alimentation, puisqu'elle n'utilise que le petit-lait, venant de la fabrication du beurre. M. Lindet estimait, en 1906, la production du lait en France à 80 millions d'hectolitres, dont la moitié serait utilisée à la préparation du beurre, soit environ 130 000 tonnes de caséine disponible ; si on admet que les 79 000 tonnes de fromages fabriqués n'aient été faits qu'avec du petit-lait, ce qui n'est pas la réalité, on voit qu'il resterait 50 000 tonnes de caséine à utiliser par l'industrie. Les services compétents du Ministère de l'Agriculture indiquent que la production laitière, qui croît depuis l'armistice, était, en 1924, de 117 millions d'hectolitres, ce qui permet une bien plus grande augmentation de la production de la caséine industrielle.

Au début, les matières plastiques à base de caséine imitaient les matières plastiques naturelles, ivoire, corne, écaille, mais peu à peu, en outre de ces imitations, cette industrie est arrivée à présenter des produits ayant leur caractère propre et ne ressemblant à aucun autre, ce qui lui a ouvert des débouchés très nombreux. Il est très difficile de faire une liste complète des applications des matières à base de caséine ; nous citerons les boutons, les poignées de cannes, les manches de couteaux, les boucles de ceinture et tous ornements de la toilette féminine, les touches de piano, des isolants électriques, etc.

Un des premiers auteurs de brevets allemands, Spittler,

en 1897, avait préconisé la déminéralisation de la caséine, pour la fabrication des masses plastiques transparentes ; pour cela la caséine, non séchée bien entendu, est dissoute dans une solution alcaline, soude, potasse ou ammoniacque, puis la solution est filtrée et la caséine précipitée par addition d'un acide dilué, l'acide sulfurique ou chlorhydrique. La caséine ainsi obtenue se rapproche de celle que donne la précipitation par les acides, et fournit des matières plastiques très cassantes.

Pour fabriquer les masses plastiques on utilise, le plus généralement, la caséine séchée, mais on pourrait utiliser la caséine telle qu'elle provient des presses, ce que l'on appelle le coagulum, qui contient alors 60 p. 100 d'eau ; mais celui-ci est très sensible à la putréfaction, l'utilisation doit suivre de près la préparation et même, en été, l'altération est quelquefois difficile à éviter.

La caséine sèche doit être humidifiée pour obtenir son agglomération, on lui ajoute 20 à 25 p. 100 d'eau, qui doit être aussi pure que possible, des produits de charge qui lui sont adjoints, suivant la masse que l'on veut obtenir : talc, kaolin, kieselghur, strontiane, chaux et carbonate de chaux, sulfate de chaux, etc., ainsi que des produits destinés à jouer le rôle de plastifiants. A vrai dire, on ne connaît encore aucun plastifiant spécifique de la caséine ; à l'état sec et formolée, elle est assez dure et cassante ; un grand nombre de produits ont été proposés pour atténuer ce défaut, mais aucun n'est complètement efficace. La Société l'Oyonnaxienne a proposé les amines grasses ou aromatiques, ou leurs dérivés, ou les urées substituées ; Plinatus, les éthers des acides gras supérieurs ; quantités de brevets indiquent l'addition, seuls ou en mélange, de nitrocellulose, d'acétate de cellulose, de glycérine, d'albumine, de gélatine, de gommes, de camphre, de paraffine, de soufre, de sels de plomb, d'acides gras sulfonés, d'éthers phényliques ou crésyliques, etc. Au lieu d'humecter la

caséine avec de l'eau, on a préconisé aussi l'emploi de solutions alcalines caustiques ou carbonatées ou de borax, d'alun, de phosphates alcalins, d'empois d'amidon, de sulfite de soude. Lorsque la masse doit être colorée, on ajoute le colorant en poudre, s'il est insoluble dans l'eau, ou en solution aqueuse si c'est possible.

Pour effectuer ce mélange, tout l'ensemble est trituré dans un malaxeur ou pétrin, analogue à ceux employés dans l'industrie du celluloïd ; on a aussi utilisé des pétrins à axe vertical et à cuve tournante. Lorsque ce mélange est fait, on procède à l'agglomération, qui est appelée quelquefois dans les usines *plastification* ou *gélatinisation*. Cette opération a pour but de soumettre le mélange à l'action de la pression et de la chaleur. On peut la réaliser par quatre procédés différents :

1° *Par la boudineuse*, où la compression se fait au moyen d'une vis sans fin qui comprime la matière, vers une sortie de section plus étroite que le corps de la boudineuse. La marche de la machine est continue, une circulation d'eau chaude permet d'amener la masse à la température voulue ; c'est la pratique qui guide le réglage de la chaleur à fournir, car la température, la pression à exercer et l'état d'humidification de la caséine sont trois facteurs de la plastification de la caséine. Au moyen de la boudineuse, on obtient un bâton cylindrique qui est désigné sous le nom de *jonc* ; on peut évidemment obtenir les jons de tous les diamètres en changeant la filière de la tête de la boudineuse. Cette machine donne une matière très homogène, et produit une bonne plastification. Pour obtenir la masse en plaques, on soumet les jons, rangés dans un moule, en deux couches placées en croix, à la presse à 120-130 kg tout en chauffant à 80°. En mélangeant les couleurs, on obtient ainsi des jaspés pour l'imitation de l'ambre ou de l'écaille ;

2° *Par la presse dite « Stuffing »*. Dans cette machine,

on produit également des jongs, mais la compression est réalisée par un piston hydraulique qui chasse la matière à travers la filière, la presse peut être horizontale ou verticale ; le mélange peut n'être pas aussi homogène qu'à la boudineuse, mais il permet d'obtenir des bâtons veinés ; la Société Industrielle a fait breveter l'emploi de cette machine pour l'obtention d'imitation d'écaille d'un dessin nouveau ;

3° *Par le laminoir.* En faisant passer la poudre dans un laminoir composé de deux cylindres d'acier poli, dont l'un peut s'écarter de l'autre, comme ceux dont nous verrons l'emploi dans la fabrication du celluloïd ; il est nécessaire d'humecter la caséine un peu plus que pour le passage à la boudineuse ; on obtient ce que l'on appelle en terme de métier une *peau* ; la peau peut être utilisée pour le moulage, ou bien plusieurs peaux sont superposées et pressées pour les souder ensemble en *bloc*, comme dans l'industrie du celluloïd. Le bloc est ensuite découpé en feuilles par une machine à trancher. La plastification au laminoir procure une sensible économie de main-d'œuvre, le découpage des feuilles dans les blocs assure une grande régularité d'épaisseur et permet l'obtention de feuilles minces, ce que ne donne pas le pressage direct. Les feuilles tranchées se polissent plus facilement ;

4° *Par agglomération directe à la presse.* Cette fabrication est celle qui donne les moins bons résultats, tant au point de vue de l'homogénéité que de l'agglomération, qui n'est pas régulière.

Il convient de dire qu'on a essayé, avec succès, d'obtenir par moulage direct les objets dans leur forme définitive, surtout ceux de grandes dimensions ; nous citerons, dans ce genre, les imitations de vasques en pâte de verre qui ont été réalisées récemment, et constituent une application nouvelle et artistique.

Les objets obtenus par l'un des procédés précédents

sont soumis à l'action du formol, afin de provoquer le durcissement de la caséine. On les trempe dans une solution de formol contenant de 35 à 42 p. 100, et l'action du bain varie suivant l'épaisseur de la pièce. Pour assurer sa pénétration, une feuille de 8 mm devra y rester une heure. On a songé à introduire le formol avant la plastification, mais l'agglomération devient très difficile ; on a dû y renoncer.

On estimait en 1926 la production mondiale à environ 10 000 tonnes de caséine formolée, soit environ 2 000 tonnes fabriquées par la France, contre 5 000 tonnes fabriquées par l'Allemagne et la Tchéco-Slovaquie, 1 000 à 1 200 par l'Amérique, 1 200 à 1 500 par l'Angleterre, l'Italie et la Hollande ; mais l'industrie des matières en caséine formolée prend depuis 1920 une extension rapide et fait une concurrence sérieuse au celluloid. Cependant, elle ne peut espérer le supplanter, ni même dépasser un certain rapport, car si elle est favorisée par son meilleur marché et son incombustibilité, elle est fortement handicapée par sa moindre plasticité. La caséine formolée se vend actuellement environ 20 francs le kilogramme, la caséine à la présure, séchée, se vendant de 7 à 9 francs.

Nous indiquerons les dénominations commerciales des matières plastiques dans leur ensemble, mais nous signalons ici que les matières à base de caséine sont souvent appelées galalith, du nom commercial qu'avaient fait déposer les Vereinigten Gummiwaren-Fabriken, les seuls fabricants en 1914, sous le nom d'International Galalith Gesellschaft Hoff et Cie. A l'exemple du Syndicat des fabricants de matières en caséine durcie, il y a lieu de s'opposer à la publicité qui est ainsi faite à un produit allemand, et de n'employer que le terme générique de caséine durcie ou caséine formolée pour désigner ces produits.

Matières à base d'autres albuminoïdes. — L'utilisation de la gélatine et de la caséine a fait songer aux autres

albuminoïdes, mais ils ont eu peu de succès, en général.

a) *Osséine*. — Au lieu d'utiliser l'osséine extraite lors du traitement des os pour la fabrication des phosphates, Helbronner et Vallée proposent de traiter les os par des lessives alcalines, au-dessous de 60°. L'osséine est ensuite précipitée par des solutions salines ou acides.

On a essayé de fabriquer de la soie, des films et diverses matières avec l'osséine, mais ces procédés n'ont pas pu être appliqués industriellement.

b) *Maïssine*. — De la farine de maïs, Douard et Labbé et Mitchell ont indiqué que l'on pouvait retirer un albuminoïde analogue au gluten du blé. On épuise la farine de maïs par la benzine, pour enlever les corps gras, et on dissout la maïssine dans l'alcool amylique à chaud.

La maïssine est également soluble dans l'alcool et l'acétone. On a proposé de l'utiliser en mélange avec le celluloid, on n'a pas pu l'utiliser seule.

c) *Levure*. — Hans Blucher et E. Krause firent breveter l'utilisation des déchets obtenus dans la fabrication des extraits de levure, puis ils proposèrent l'emploi des levures résiduelles des brasseries et des boues recueillies dans les bacs de refroidissement des brasseries. Cette fabrication a pris une assez grande extension en Allemagne avant 1914, mais la pénurie des matières alimentaires pour le bétail a fait utiliser ces résidus comme complément des aliments usuels, et la fabrication de la bière ayant diminué, cette industrie est actuellement abandonnée.

La levure était mélangée avec de la gélatine, de l'amidon, des huiles, d'autres albuminoïdes, etc., et des matières minérales, pour servir de remplissage : de la magnésie, de l'amiante, du sulfate de baryte, des couleurs minérales, etc., mais les produits exempts de matières de remplissage sont meilleurs. Le mélange était soumis à l'action de l'aldéhyde formique, soit en solution, soit plutôt

sous forme de trioxyméthylène, puis le tout était séché et mis en poudre. La couleur varie du blanc sale au brun ; le produit intermédiaire peut ainsi se conserver assez longtemps avant d'être utilisé. Cette poudre est agglomérée par chauffage à 100-140° et compression de 50 kg simultanée. On obtient une masse de couleur allant du brun au noir, qui peut être plus ou moins dure, suivant sa fabrication, à cassure conchoïdale, ininflammable, se moulant parfaitement. On l'a utilisée pour confectionner des clichés d'imprimerie ; on a aussi fabriqué des objets très divers, des boutons, des cadres, des pièces d'appareillage électrique, des manches d'outils, des loquets de porte, etc. Cette matière peut également se découper, se scier, se limer, percer et polir ; on peut la travailler au tour ou à la meule.

d) Sang. — Le sang se sépare, si on l'abandonne à lui-même, en deux parties, l'une liquide, le sérum, qui contient l'albumine, les sels, le sucre, l'urée, etc., et l'autre solide, le caillot, qui contient la fibrine et les globules sanguins.

Pour les applications médicales ou domestiques : extraction de l'albumine comme substitut de l'albumine d'œufs, emploi de la fibrine pour la préparation des peptones, on sépare le sérum et le caillot, pour les traiter individuellement, mais pour la fabrication des matières plastiques on opère sur le sang entier qu'on envoie dans une machine à homogénéiser pour éviter la séparation. On pourrait aussi obtenir des matières plastiques incolores en utilisant l'extrait sec du sérum, le caillot étant mélangé d'autre part avec du sang entier. Autrefois, le sang était concentré par ébullition et ensuite séché, on obtenait une masse cornée noire, qui était broyée. Maintenant, le séchage du sang se fait à la température de 55°, inférieure à celle de coagulation. Meister, Hernig et Krause ont imaginé des appareils où l'évapo-

ration de l'eau est produite à basse température, dans le vide, par atomisation du liquide et circulation rapide de l'air. On obtient ainsi, directement, le sang desséché en poudre, sans broyage. Il ne contient que 2 ou 3 p. 100 d'eau, peut s'expédier, et se conserve facilement six mois. Cette poudre est mélangée, pour l'usage, avec des matières de remplissage et un agglutinant ; on comprime sous une pression de 200 kg, en chauffant à 100-140°. Le moulage s'effectue rapidement, les produits sont d'autant meilleurs et plus faciles à travailler que la température est plus basse.

On fait surtout des boutons avec ces matières. Cette industrie a pris un développement important en Allemagne, en Tchéco-Slovaquie et au Danemarck ; en Allemagne, après avoir subi un ralentissement pendant la guerre, elle reprend de plus en plus pour se substituer à celle de la caséine, cette dernière devant être importée.

On emploie le plus couramment le sang de bœuf, mais celui de veau donnerait des produits de meilleure qualité. Un bœuf donne, en moyenne, 18 litres de sang et 7 litres de sang donnent 1 kg de matière sèche.

Matières à base de cellulose. — Le nombre de matières plastiques qui ont été fabriquées avec des celluloses de diverses origines est énorme ; tantôt la cellulose y joue le rôle principal, tantôt elle y est employée comme matière de remplissage, sans cependant jouer toujours le rôle de matière inerte.

On a depuis longtemps remarqué que la cellulose s'agglomère facilement, la fabrication du papier en est une application ; de ce fait, ce sont les masses, dites en papier mâché, qui ont été les premières réalisations de matières plastiques artificielles.

Au début de la fabrication, on employait exclusivement des déchets de papier comme matière première, mais, avec le développement de la production, on a été

conduit à utiliser les pâtes à papier ; le plus souvent on emploie un mélange de pâte mécanique et de pâte chimique, et des déchets de papier pour compléter.

Le procédé de fabrication est simple, les matières premières sont broyées avec de l'eau, pour former une pâte bien homogène, qui est ensuite comprimée dans des moules ; mais le plus souvent, maintenant, on y ajoute des matières de remplissage minérales, telles que de la craie, du gypse, du sulfate de baryte, de l'argile, de la magnésie, de l'amiante, etc. ; on y ajoute aussi des liants tels que la colle forte, l'empois d'amidon, la caséine, etc., et encore de l'alun, des matières tannantes, etc. On peut aussi provoquer la formation de la pâte de papier en faisant tremper le papier dans l'eau en ébullition, jusqu'à obtention de la pâte voulue.

En parcheminant, avant ou après broyage, la cellulose dans l'acide sulfurique, on obtient un produit qui imite la corne.

Les masses de pâte peuvent recevoir directement leur forme par moulage, ou être pressées en plaques ou en joncs pouvant être travaillés au tour, limés, sciés et recevoir un assez beau poli. On peut ajouter du sulfate d'alumine pour les rendre moins sensibles à l'action de l'humidité ; mais on obtient une insensibilité complète à l'eau, à l'humidité, et même aux acides, en utilisant un vernis clair à la bakélite ; ce procédé récent s'emploie de plus en plus.

Dans un autre ordre d'idées, on a utilisé la propriété de la cellulose de se dissoudre dans certaines solutions salines, en particulier dans les solutions de chlorure de zinc. On utilise des feuilles de pâte de papier non encollé, qui sont plongées dans une solution de chlorure de zinc à 70° Bé, soit $D = 1,854$ et chauffées à 40°. Elles sont ensuite enroulées sur un cylindre de laminoir chauffé, jusqu'à obtenir l'épaisseur désirée, puis la masse est passée

successivement dans des solutions de plus en plus faibles pour éliminer le chlorure de zinc. Pour que la cellulose conserve son état de gonflement, il faut opérer très lentement et très progressivement ; le traitement dure de trois à quatre semaines pour une masse de 6 à 7 mm d'épaisseur, et six à huit mois pour une masse de 5 cm d'épaisseur. La masse est ensuite séchée, comprimée et calandree.

Cette matière est connue sous le nom de *fibre vulcanisée*, nom tout à fait impropre, mais est passé dans l'usage. La fibre vulcanisée est surtout fabriquée en Amérique et en Angleterre ; elle est généralement additionnée d'une charge de sulfure d'antimoine ou d'ocre rouge ; c'est une masse plastique qui se travaille au tour et à la scie et qui est susceptible d'un beau poli ; elle est assez peu sensible à l'eau froide et chaude quand le chlorure de zinc a été bien éliminé ; elle est insensible à l'action des huiles grasses et minérales, des solutions salines et acides faibles ; elle est attaquée par les acides forts. Sa faible conductibilité électrique la fait utiliser pour fabriquer des isolants.

On fait en papier mâché, appelé aussi carton bouilli, quantité d'objets d'ornementation, ou d'usage courant, qui sont recouverts de peinture, de laques ou de vernis, des têtes de poupées ou même des poupées entières, des jouets, des vases et gobelets pour boissons et conserves, des plaques pour revêtements imitant divers matériaux de construction, etc. La fibre vulcanisée est employée aux mêmes usages et aussi, en mécanique, pour faire des engrenages silencieux, des joints, des isolants, des plaques pour malles et valises, pour coffres, des garnitures de freins, etc.

On a suggéré de remplacer le chlorure de zinc par divers sels ; le sulfocyanate de calcium (mais il faut opérer à 100-130°, suivant la concentration), les chlorures de calcium, d'aluminium et de magnésium seuls ou en mélange entre eux et avec le chlorure de zinc.

Dans quantité d'autres matières, on emploie la cellulose comme substance de remplissage, surtout parce qu'elle permet d'obtenir une masse légèrement flexible. Les mélanges de ce genre sont très nombreux et toutes sortes de liants sont utilisés, nous passerons rapidement en revue les imitations ou succédanés du bois et le linoléum.

On a été tenté d'essayer d'utiliser les déchets de bois pour reconstituer des blocs susceptibles d'être employés à la place du bois, au moins pour certains usages, et on a cherché à produire par moulage des succédanés des bois travaillés, principalement des panneaux sculptés. On fait aussi des cadres pour glaces et pour gravures, des ornements de meubles, des consoles, des panneaux, des dalles pour planchers, des marches d'escalier, des dessus de table, des plaques isolantes, des enduits calorifuges, des pipes en imitation de racine de bruyère, etc.

On utilise, suivant la qualité des matériaux à produire, les déchets de bois quelconques ou ceux d'une seule essence, le plus généralement sous forme de sciure ou, mieux, de farine, selon les liants. Mais, dans certaines formules, on utilise les déchets de copeaux et de fibres. Comme liant, on emploie le plus généralement la colle forte ou le sang desséché, mais ils ont l'inconvénient d'être sensibles à l'humidité et susceptibles de se putréfier ; on peut y ajouter des antiseptiques. On utilise encore la caséine, le silicate de soude, la gomme adragante, les résines ou colophanes, qui se trouvent déjà dans les déchets de bois résineux.

Les procédés de fabrication comportent de nombreuses formules, chaque fabricant possède la sienne ; on ajoute les déchets de bois au liant, qui est constitué souvent par un mélange de ceux cités plus haut, et le tout est comprimé et chauffé pour produire l'agglomération. La pression et la chaleur varient dans de larges limites suivant le liant employé et la consistance du produit à obtenir.

On ajoute aussi quelquefois au mélange des matières inertes et de peu de valeur pour diminuer le prix de revient ; des ocres, de l'argile, du gypse et aussi de la cendre de bois qui agit sur le liant. De même certaines imitations de bois de bas prix sont faites avec des déchets de cellulose au lieu de débris de bois.

Il convient de signaler parmi ces succédanés du bois, un produit où la sciure de bois est agglomérée au moyen du ciment magnésien, dit ciment Sorel, que l'on obtient en faisant réagir le chlorure de magnésium en solution sur la magnésie calcinée ; il se forme un oxychlorure de magnésium qui est solide et compact, insoluble dans l'eau. On emploie de la magnésie calcinée et non hydratée, sinon elle laisserait libre un excès de chlorure ; le chlorure de magnésium est utilisé en solution de concentration comprise entre 15 et 22° Bé. Une concentration plus forte donnerait des produits plus solides, mais aussi plus sensibles à l'humidité, par excès du chlorure de magnésium. On emploie le bois en poudre d'autant plus fine que l'on veut avoir une masse à grain plus fin et d'aspect plus joli ; quelquefois, on ajoute des matières de remplissage pour diminuer le prix de revient : de la poudre de paille, de liège, de tan, de tourbe, et aussi des matières minérales : craie, terre d'infusoires, etc., mais, dans ce dernier cas, on obtient des produits plus froids.

Les matières solides sont mélangées, puis on ajoute la solution saline et on malaxe, de préférence mécaniquement. Les proportions sont assez variables ; pour les planchers on prend, pour 100 kg de magnésie, 40 à 50 kg de sciure de bois humide, ou de matières analogues et 25 à 35 kg de solution de chlorure à 20° B. ; on y ajoute souvent un peu d'huile qui diminue la sensibilité à l'humidité. Si on veut obtenir des masses moulées par pression, on emploie la sciure de bois sèche.

On fabrique ainsi des planchers qui sont peu sonores,

très résistants à l'usure, d'une élasticité assez grande et très hygiéniques, puisque ne comportant pas de fentes ; on les emploie dans les hôpitaux, les blanchisseries, les locaux et bureaux à l'usage du public, les laboratoires de produits purs ou pharmaceutiques, etc. Par pression, on fabrique des plaques de revêtement ou d'ornementation, des objets tels que crachoirs, récipients d'usages divers, cadres pour glaces, etc.

Parmi les matières cellulosiques, le liège a trouvé quelques applications spéciales pour la fabrication de matières plastiques ; on a cherché à profiter de l'élasticité qu'il tient de sa nature spongieuse. C'est la raison pour laquelle on l'emploie en morceaux concassés plus ou moins finement, mais pas en poussière aussi fine que le bois.

On avait d'abord essayé divers produits d'agglomération : le collodion, la caséine, le caoutchouc et la gutta-percha. Ces procédés n'ont pas eu un grand développement, ils ont été supplantés par le linoléum pour les revêtements ; mais ils ont subsisté pour quelques applications restreintes, en particulier pour la fabrication des bouchons par agglomération des résidus de liège, qui se fait surtout au moyen de collodion.

Matière à base d'huile de lin. — En 1857, Frédéric Walton entreprit l'étude de l'emploi, comme agglomérant du liège, du produit d'oxydation de l'huile de lin. En 1863, il installait la première usine à Staines, près de Londres, et la fabrication actuelle du linoléum est encore basée sur les principes qu'il a posés.

On commence par provoquer l'oxydation de l'huile de lin. Dans le procédé Walton, encore appliqué, l'huile, traitée à chaud par un siccatif, est répandue automatiquement sur des bandes d'un tissu de coton fin, de 5 à 6 m de longueur, suspendues verticalement dans des chambres à circulation d'air, l'huile qui s'écoule sur le sol

est recueillie et, toutes les douze heures, on procède à un nouvel épandage. On fait circuler dans les chambres de l'air, généralement maintenu à 45-50°. On arrive ainsi à obtenir une couche de linoxyne ou huile oxydée de 2 cm d'épaisseur, il faut de six à neuf mois pour arriver à ce résultat ; le tissu est brûlé et absorbé par l'huile.

Walton et différents auteurs ont perfectionné cette opération, pour la rendre plus rapide. L'huile circule dans une chaudière cylindrique, où elle tombe en pluie fine d'une hauteur de 7 à 9 m ; une pompe la recueille à la partie inférieure pour remonter aux crépines de la partie supérieure, tandis qu'un courant d'air produit l'oxydation et l'épaississement de l'huile, qui est chauffée à 60-100° par une double enveloppe de vapeur. Au bout de trente-six à soixante-douze heures, on arrête la circulation et l'huile est envoyée dans un cylindre horizontal à batteurs, où se continue l'oxydation par un courant d'air. On ajoute de la chaux pour neutraliser l'acidité du produit, et au bout de vingt-quatre heures, l'oxydation est complète, la masse refroidie forme une matière spongieuse, jaune d'or, qui est découpée en galettes minces.

Un troisième procédé dû à William Parnacott, et modifié par Taylor, consiste à chauffer l'huile à la température de l'ébullition, vers 325°, dans une chaudière, et à y insuffler de l'air. Au bout de huit heures, on obtient un liquide brun foncé, qui est coulé dans un bac et additionné de chaux ; par refroidissement, l'huile oxydée se prend en masse, on la découpe. Ce procédé est plus rapide que les autres, mais il donne des produits de qualité sensiblement inférieure.

L'huile oxydée obtenue est mélangée à chaud avec de la résine et de la gomme kauri, le mélange est brassé pour obtenir une masse homogène, qui est coulée et coupée en plaques après refroidissement.

Le liège est concassé par un ou plusieurs passages dans un appareil approprié, puis envoyé dans des meules de broyage en pierre, de façon à ce qu'il passe au tamis de 90 mailles au pouce : il faut avoir soin d'éliminer les poussières.

Le liège est mélangé au ciment précédemment obtenu, par trituration dans un pétrin, puis dans des mélangeurs de divers systèmes, qui doivent donner un mélange aussi parfait que possible. Bien que les appareils soient chauffés, la masse est très peu fluide.

Quand on veut fabriquer du linoléum uni, le produit obtenu est envoyé directement à la machine à calandrer.

Dans la machine à calandrer, la masse sortant du malaxeur arrive par un trémie de distribution sur une toile de jute qui reçoit d'abord une couche de peinture épaisse, protectrice, généralement brune, puis la toile ainsi chargée passe entre des cylindres ; les cylindres supérieurs sont bien polis pour produire le lissage du linoléum en tournant légèrement plus vite. Au sortir de la machine, le linoléum est introduit dans une étuve où on le chauffe de 45° jusqu'à 60° ; ce séchage dure de une à huit semaines, suivant l'épaisseur et la composition du mélange. Le linoléum est alors tranché, pour que les bords soient nets, et mis en rouleaux ; il se fabrique généralement en largeur de 1,82 m ou de 3,64 m.

Pour obtenir des linoléums à dessins, on peut procéder par impression ou par incrustation. Le linoléum imprimé est moins coûteux, mais le dessin s'efface avec l'usure superficielle ; l'impression se fait à la main ou à la machine, sur le linoléum uni, au moyen de peintures à l'huile épaisses. Ces opérations se font par des procédés analogues à ceux qui servent à l'impression des papiers peints ou des étoffes ; on laisse sécher la peinture à l'air.

Pour obtenir le linoléum incrusté, il existe deux procédés différents : le procédé du linoléum moulé imaginé par Leake, où la masse sortant granulée du malaxeur est appliquée sur la toile par pression et à chaud, les différentes couleurs étant mises en place au moyen de pochoirs appropriés, et le procédé direct, où les mélanges de diverses couleurs sont calandrés sans toile. On découpe dans chaque partie, à l'emporte-pièce, les dessins appropriés qui sont introduits dans la pâte de fond elle-même préalablement découpée pour les recevoir. Le tout est fixé sur la toile de jute par passage dans une machine à calandrer.

On utilise de préférence, dans la fabrication du linoléum, les huiles de lin du Bengale et de la Baltique, celles de l'Argentine et de la Plata ne donnant que des produits mous ; on ajoute quelquefois à l'huile de lin de l'huile de poisson pour diminuer le prix de revient.

Matières à base d'algues marines et leurs dérivés. — On a essayé d'utiliser les extraits que l'on obtient en traitant diverses plantes marines par l'eau bouillante : les laminaires, le lichen carragheen, l'agar-agar, les zostères, les gelidium et les posidonies. A la solution gélatineuse obtenue, on ajoute de la colle, pour augmenter le pouvoir adhésif, et des produits tels que la gutta-percha, le goudron, la résine. Après cuisson à 150°, on obtiendrait des masses plastiques ; mais les divers essais tentés n'ont pas eu de succès.

On a essayé d'isoler des laminaires un produit pectique, l'algine ou acide alginique, qui donne avec les sels alcalino-terreux des produits insolubles ; ceux-ci, en séchant, prennent la consistance de la colle ; mais la préparation de l'algine est actuellement trop coûteuse pour que ces produits puissent avoir des débouchés commerciaux.

Toutes ces plantes marines contiennent de la cellulose en proportions variables, en outre de leurs composants plastiques ; on a tenté d'utiliser les zostères et les posidonies comme source de cellulose, mais jusqu'à présent, les traitements sont trop coûteux.

III. — MATIÈRES PLASTIQUES ARTIFICIELLES

A. — CELLULOÏD

Historique. — La découverte du celluloïd est le résultat des études qu'entreprit un américain, John Wesley Hyat, pour trouver une matière pouvant remplacer l'ivoire dans la fabrication des billes de billard. Après avoir utilisé la nitrocellulose comme vernis superficiel, puis comme agglomérant de la cellulose, en 1869, il prit le brevet qui indique l'emploi de la pression, et, en 1870, celui qui emploie le mélange de camphre et de nitrocellulose sous pression. Avant lui, A. Parkes et D. W. Spiel, en 1869, avaient bien indiqué le mélange de nitro-cellulose et de camphre, mais avec des doses de camphre énormes ; en outre, ils utilisaient des dissolvants communs à la nitrocellulose et au camphre, et opéraient sans pression, ce qui laisse voir qu'ils n'avaient pas songé à mettre à profit le pouvoir gélatinisant du camphre. J. W. Hyat et son frère Smith firent prendre un grand essor à l'industrie du celluloïd, qui s'est répandue dans le monde entier. Les Américains tiennent la tête de la production ; puis, en Europe, la France et l'Allemagne se disputent les marchés, et, au Japon, des usines se sont montées pendant la guerre ; elles sont favorisées pour l'approvisionnement en camphre.

Fabrication. — La nitrocellulose, arrivant humide de l'atelier de nitration, subit les opérations suivantes :

- 1° Séchage ou déshydratation,
- 2° Malaxage et gélatinisation,
- 3° Laminage,
- 4° Mise en bloc,
- 5° Coupage des feuilles.

La nitrocellulose employée pour la fabrication du celluloïd doit avoir une teneur en azote de 10,4 à 11 p. 100, être soluble dans l'alcool camphré à 10 p. 100, ou dans l'alcool acétoné camphré à 30 p. 100.

Le séchage se pratiquait autrefois en comprimant la nitrocellulose à la presse hydraulique entre des serviettes chaudes, le traitement renouvelé jusqu'à séchage suf-

fisant, soit en général une douzaine de passages à la presse, dite *presse à galettes*, donnant 150 kg de pression par cm^2 . Ce procédé était long et nécessitait un grand séchoir à serviettes.

Le séchage par la chaleur ou par le vide n'a pas été utilisé, parce qu'assez dangereux et trop énergique.

On utilise maintenant, de plus en plus, le déplacement de l'eau par l'alcool, comme nous l'avons indiqué, en arrosant à plusieurs reprises, la nitrocellulose contenue dans uneessoreuse avec de l'alcool. On emploie d'abord le dernier alcool d'un arrosage antérieur, puis on finit avec de l'alcool neuf. On peut aussi pratiquer l'arrosage de la nitrocellulose avec l'alcool dans un récipient où l'on a fait le vide, pour faciliter la pénétration. On emploie aussi les presses à déshydrater des poudreries, où la nitrocellulose est comprimée pour chasser une partie de l'eau, et où l'alcool est envoyé ensuite sous pression, pour déplacer l'eau.

La nitrocellulose séchée en galette est brisée dans un concasseur, avant l'introduction dans les malaxeurs ; celle qui est déshydratée à l'alcool est introduite telle que ; on tient compte de la quantité d'alcool qu'elle contient.

Avant les malaxeurs, on utilisait des caisses en bois doublées de zinc ou de tôle galvanisée avec couvercles, dites boîtes à mouillage, où le mélange de nitrocellulose et d'alcool camphré était laissé une dizaine d'heures, après quoi on l'envoyait aux laminoirs.

Aujourd'hui, on emploie à peu près exclusivement des malaxeurs analogues à ceux qui servent dans la fabrication de la soie artificielle, en fonte étamée ou nickelée, possédant une circulation d'eau pour chauffage, pourvus de deux axes à palettes tournant en sens inverse, et pouvant avoir jusqu'à 1 000 litres de capacité (fig. 20).

On introduit les éléments de manière à avoir la proportion :

Alcool, 60 litres.
 Camphre, 30 à 40 kg.
 Nitrocellulose sèche, 100 kg.

On peut faire varier la quantité de camphre, suivant

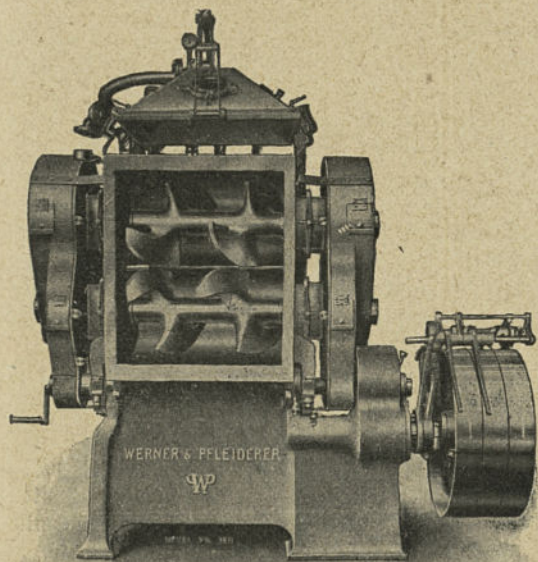


Fig. 20. — MALAXEUR avec récupération d'alcool par le vide.
 (Savy, Jeanjean et Cie).

la qualité du celluloïd à obtenir. Si l'on en met peu, le celluloïd est dur ; si l'on dépasse le taux de 40 p. 100, il est

trop mou. On fait dissoudre d'abord le camphre dans l'alcool à 95°, dans des réservoirs étamés. L'alcool doit être neutre, ne pas contenir d'impuretés ; il ne doit pas jaunir par ébullition pendant huit heures, avec réfrigérant à reflux. Le camphre est accepté par la régie comme dénaturant de l'alcool. Le pétrissage dure généralement deux heures ; à l'aide la circulation d'eau, on chauffe vers 80°.

Le camphre employé peut être du camphre naturel ou du camphre synthétique, indifféremment ; ils doivent l'un et l'autre être bien raffinés.

On a proposé de remplacer le camphre par d'autres plastifiants, qui sont plus ou moins utilisés, le plus souvent en mélange avec le camphre, mais aucun produit ne l'a encore égalé comme gélatinisant. Parmi ses succédanés, nous citerons : le phosphate triphénylique, l'acétanilide, l'éthylacétanilide dont le nom commercial est « manol », la paratoluène-sulfamide ou celludol, la méthyl-toluène-sulfamide ou méthylcelludol, le paratoluène-éthylsulfamide ou élastol, les urées substituées, la triacétine, etc.

C'est au cours du malaxage qu'on ajoute les colorants que l'on doit incorporer, le cas échéant, au celluloid. Pour produire des masses colorées transparentes, on se sert de couleurs organiques solubles dans l'alcool et, pour les masses opaques, ivoire, corail, ambre, etc., on ajoute des pigments colorés minéraux : oxyde de zinc, vermillon, outremer, jaune de chrome, bronze en poudre, etc.

La quantité de couleur à introduire dépendra, en outre de l'intensité de la teinte à obtenir, de l'épaisseur de la feuille ; il en faudra proportionnellement plus pour une feuille mince que pour une feuille épaisse.

La pâte obtenue aux malaxeurs est quelquefois filtrée dans un appareil où elle est obligée, sous une pression de 50 à 75 kg, de passer à travers des cribles de diverses grosseurs, en étant maintenue vers 70°. Cette opération

permet d'obtenir de plus beaux produits, surtout si on utilise des déchets.

La pâte est amenée à l'atelier de laminage où se fait l'opération qui demande le plus d'habileté ; elle a pour but : 1° d'éliminer l'alcool et d'amener la masse sous forme de feuilles ; 2° de rendre le celluloïd homogène en mélangeant les diverses parties ; 3° d'éliminer les bulles d'air contenues dans la masse ; 4° de permettre de fabriquer, par des mélanges de diverses couleurs, des masses striées, telles que les imitations d'écaïlle.

Les laminoirs se composent de deux cylindres en fer poli, de 40 à 80 cm de diamètre et d'environ 1 m de longueur, supportés par un fort bâti, et dont l'écartement peut être modifié suivant les besoins. Les cylindres sont creux et peuvent recevoir une circulation de vapeur et une d'eau froide ; ils sont commandés par des engrenages et tournent en sens inverse à douze à quinze tours à la minute ; quelquefois l'un d'eux tourne un peu plus vite que l'autre.

La pâte, venant des malaxeurs ou des filtres, est découpée en lames qui sont passées au laminoir chauffé à 60-70°. Elles s'enroulent sur les cylindres qu'on laisse tourner pendant un quart d'heure à une demi-heure. La masse devient dure, par suite de l'évaporation de l'alcool ; pendant la rotation, la pâte est découpée et repassée, ou bien on rapproche les rouleaux pour produire un bon mélange. La pâte durcie est retirée et coupée en morceaux, puis on procède à une deuxième série de passages, qui constituent le laminage proprement dit. La feuille obtenue, repliée sur elle-même plusieurs fois, est laminée jusqu'à ce qu'elle soit homogène et souple. En maintenant un des cylindres chaud et en refroidissant l'autre, la feuille s'enroule sur le premier, d'où on la retire.

Quelquefois, au lieu de colorer au malaxeur, on le fait au laminage, c'est pendant l'évaporation de l'alcool que

l'on ajoute les colorants. Souvent, le travail se fait avec deux laminoirs, l'un pour l'évaporation, l'autre pour le laminage.

Pour faire des matières jaspées, on mélange sur le laminoir, après le séchage, des pâtes de diverses couleurs. Pour l'imitation d'écaille, on mélange des morceaux de pâte claire ou blonde avec des morceaux de pâte brune ; on arrive ainsi, avec une certaine habileté, à faire des imitations parfaites d'écaille, et, dans d'autres teintes, à des effets remarquables.

Généralement, au-dessus des laminoirs, un dispositif permet de capter les vapeurs d'alcool, pour les récupérer.

Pour achever le travail des laminoirs, parfaire la gélatinisation et chasser les dernières bulles d'air qui peuvent rester, les feuilles sont soumises à l'action de la chaleur et de la pression, ce qui en même temps les réunit en bloc. Ce travail se fait au moyen d'une presse hydraulique, dite presse à bloc, qui consiste essentiellement en un coffre où sont placées les feuilles de celluloid, coupées à sa dimension, et dans lequel se fait la compression entre les plateaux. Ce coffre est entouré d'une enveloppe à double paroi, dans laquelle on peut faire circuler de l'eau chaude ou de la vapeur et aussi de l'eau froide, la pression est de 20 à 30 kg par cm^2 . Généralement, les blocs obtenus ont les dimensions $140 \times 60 \times 20$ cm, et pèsent de 120 à 150 kg. Les plaques sont empilées dans le coffre ; on fait agir la pression en même temps que la température est portée à 80° . On maintient ainsi pendant une dizaine d'heures ; on peut d'ailleurs augmenter un peu la température pour diminuer la durée de la compression, mais ce n'est pas sans danger pour la stabilité ou pour les couleurs. On laisse ensuite refroidir et on peut activer le refroidissement en faisant passer de l'eau froide dans la double enveloppe.

Si la pression n'a pas été assez forte, la matière est

mal soudée ; si le bloc est sorti trop tôt, l'évaporation de l'alcool rend la surface piquée, enfin, si la température monte trop, il peut se produire une explosion.

Les blocs constituent la matière première du façonnage. On peut les découper en feuilles, au moyen d'une machine appelée trancheuse, qui fonctionne comme une raboteuse. Le bloc, fixé sur le plateau, est animé d'un mouvement de va-et-vient devant un couteau en acier aussi large que le bloc et placé obliquement. Le couteau descend automatiquement à chaque passage, de l'épaisseur qu'on a réglée. On peut aussi, au moyen de couteaux spéciaux, tailler des joncs dans les blocs, on les obtient également à l'aide de presses dites stuffing, où le celluloid chauffé est contraint de passer par une filière. Au moyen de filières spéciales, on peut, de la même façon, obtenir des tubes. On doit donner aux feuilles et aux joncs une dimension un peu plus forte que celle désirée, pour tenir compte de la réduction que produit le séchage.

On a essayé d'obtenir des feuilles en partant de blocs cylindriques que l'on découpe suivant une génératrice au moyen d'un couteau, fonctionnant comme outil de tour, et devant lequel le bloc tourne ; ce procédé ne semble pas avoir obtenu beaucoup de succès.

Les plaques et les joncs sont alors séchés dans des chambres, où ils sont étalés sur des claies et ventilés. On commence à la température ordinaire et on va très lentement jusqu'à 45°. Les feuilles jusqu'à 3/10 mm sèchent en une journée, de 3/10 à 5/10 il faut deux jours, de 5/10 à 10/10 il faut cinq jours et celles de 3 à 5 mm exigent de vingt-cinq à quarante jours. Pour les fortes épaisseurs il faut compter deux à trois mois. La diminution de poids est de 8 à 10 p. 100. On a aussi essayé de faire le séchage au moyen d'étuves à vide pour l'activer. On peut récupérer les vapeurs d'alcool qui viennent du séchoir.

Après séchage, les feuilles sont plus ou moins gondo-

lées ; on les redresse en les passant à la presse, séparées par des feuilles de laiton. On chauffe vers 70°, pendant vingt à trente minutes, et on refroidit sous pression.

Pour que le celluloïd soit bien poli, on passe les feuilles à la presse en les séparant par des feuilles de cuivre nikkées bien polies et chauffant à 75° sous 200 à 300 kg de pression, pendant quarante-cinq minutes. On laisse refroidir sous pression. Les plaques et les joncs sont envoyés aux usines ou ateliers de fabrication d'objets.

Propriétés. — Le celluloïd non chargé a une densité de 1,35 ; il présente une résistance à la traction de 9 kg par mm², dans les qualités normales, et un allongement de 50 p. 100. Il s'électrise très facilement par frottement, et il faut faire attention aux possibilités d'étincelles, particulièrement aux presses de redressage et de repolissage, à cause de son inflammabilité.

Le celluloïd est mauvais conducteur de la chaleur, il devient cassant vers — 30°, il se ramollit vers 80-90°, et peut alors être travaillé et moulé ; il reprend sa rigidité en revenant à la température ordinaire. Il est imperméable pratiquement à l'eau et aux gaz ; cependant, il absorbe environ 2 p. 100 d'eau, et sa résistance à la traction diminue un peu.

L'eau chaude dissout un peu de camphre, mais son action est insensible pratiquement. Les acides dilués n'attaquent pas sensiblement le celluloïd à froid, mais à chaud l'attaque est assez rapide, par les acides concentrés ; il y a dissolution et décomposition rapide ; les acides formique, acétique, butyrique le dissolvent sans l'attaquer, ils donnent un véritable collodion. Les bases concentrées et chaudes attaquent rapidement aussi le celluloïd.

Tous les dissolvants de la nitrocellulose dissolvent naturellement le celluloïd.

Le celluloïd s'enflamme avec la plus grande facilité, le camphre étant également combustible, et il s'est pro-

duit des incendies très graves dans les usines de celluloïd, quelquefois accompagnés d'explosions. Des études qui ont été entreprises sur ce sujet, on peut conclure que le celluloïd, en brûlant, émet une énorme quantité de gaz, en partie combustibles; ils contiennent de l'oxyde de carbone et du méthane, et dans la combustion à l'air, du bioxyde d'azote, qui donne des vapeurs rutilantes. Ce sont ces gaz combustibles qui, en se mélangeant à l'air, donnent des mélanges explosifs. Le celluloïd enflammé peut être éteint par un très fort courant d'air, par de l'eau ou par manque d'oxygène extérieur. Mais, dans ce dernier cas, il continue cependant à se décomposer, en émettant des fumées blanches, en moins grand volume toutefois que dans la combustion vive; si, même, les gaz sont en présence d'eau, ils ne sont plus aussi explosifs, sans doute par condensation des vapeurs nitreuses. Ces mélanges gazeux sont également toxiques. La facilité d'inflammation dépend de la stabilité, un bon celluloïd ne doit s'enflammer qu'à 150-180°, mais si la nitro-cellulose est insuffisamment stabilisée, il s'enflammera beaucoup plus bas, même à 80-90°. Dans les incendies, il ne se produit d'explosion que par mélange des produits de la combustion avec l'air, mais si le local où se produit l'incendie est petit par rapport à la quantité de celluloïd, et s'il n'y a pas de dégagement suffisant, la pression des gaz produits amène la destruction des parois. On n'a pas réussi à faire exploser du celluloïd par combustion, mais, naturellement, les poussières de celluloïd forment avec l'air un mélange explosif, comme toutes les poussières combustibles.

B. — CELLULOIDS ININFLAMMABLES

On a songé à rendre le celluloïd incombustible en y ajoutant des produits ignifuges, aucun produit n'a donné

pleine satisfaction, car il n'y a pas moyen d'empêcher la nitrocellulose de brûler, et la plupart des produits proposés diminuent plus ou moins fortement la plasticité du celluloïd.

Parmi les corps proposés, on peut citer les chlorures, bromures, iodures, phosphates, carbonates, borates, silicates métalliques et même quelques éthers siliciques ; on a essayé aussi la gélatine et divers albuminoïdes, etc., mais jusqu'à présent aucun n'a pu être appliqué industriellement.

Pour faire une masse plastique ininflammable, on a recours à l'acétate de cellulose, au nitroacétate et aussi au viscoïd, les seuls qui actuellement soient entrés dans le domaine industriel.

Acétate de cellulose. — On a cherché à utiliser, dès son apparition, l'acétate de cellulose pour remplacer le celluloïd, mais on ne lui a pas encore trouvé de plastifiant qui vaille le camphre dans le celluloïd, ou, du moins, l'acétate est moins plastique que la nitrocellulose.

On a proposé comme plastifiant le camphre, les phosphates triphénylique et tricrésylique, la triacétine, la dicrésyline, le paratoluène-sulfamide, l'éthylparatoluène-sulfamide, l'éthylxylène-sulfamide, le phtalate diméthylrique, le diacétate de résorcine, et pas mal d'autres produits, peu employés cependant.

Comme solvant intermédiaire, on emploie l'acétone, ou l'acétate de méthyle, ou plus souvent, un mélange d'alcool et de benzine, qui dissout l'acétate de cellulose à chaud.

Le travail se fait tout à fait de la même façon que pour le celluloïd, le malaxage a lieu à froid ou à chaud suivant le solvant employé, mais il est un peu plus long que pour le celluloïd ; le laminage ne présente guère de différence ; le pressage pour obtenir les blocs demande plus de temps, une plus forte pression et une plus haute

température, soit une pression de 90 kg, pendant au moins huit à dix heures et à la température de 100°. Le coupage, le séchage et le polissage sont identiques, sauf que, pour ce dernier, il faut une pression de 500 kg environ.

On récupère généralement les vapeurs de solvants qui s'échappent au laminage et au séchage.

La fabrication des masses d'acétate est un peu plus compliquée à régler que celle du celluloïd surtout parce que les livraisons d'acétate présentent dans leurs qualités, au point de vue de la viscosité principalement, plus de diversité que pour la nitrocellulose.

L'acétonitrate est moins employé que l'acétate, et presque uniquement pour la fabrication des films : on le travaille comme l'acétate.

Viscoïd. — Cette matière est la même que celle qui forme la soie visqueuse : de la cellulose hydratée. On prépare le xanthate cellulosique exactement comme pour la fabrication de la soie visqueuse, et on le laisse mûrir plus complètement, puis cette pâte est mise à coaguler dans un cadre, qui l'empêche de se rétracter lors des lavages ultérieurs. Les blocs ainsi obtenus sont soumis à des lavages pour enlever les sels alcalins ; les traitements sont d'ailleurs tenus secrets par les usines qui fabriquent ces produits.

On peut rapprocher du viscoïd le produit qui est vendu sous le nom de *cellophane* ; on l'obtient comme la soie visqueuse, mais la filière, au lieu de donner un fil, est constituée par une large fente, et donne une feuille continue, qui est reçue dans le liquide coagulant : une solution de sulfate ou de chlorure d'ammonium. On n'obtient ainsi que des feuilles minces, d'un millimètre au plus, elles sont très transparentes et très brillantes.

C. — *RÉSINES ARTIFICIELLES*

Résines durcies. — On a employé les résines naturelles non seulement pour la préparation des vernis, mais aussi pour fabriquer des matières moulées, en particulier pour les isolants électriques. On se servait principalement de colophane et, quelquefois, de gomme laque, seules ou mélangées entre elles ou avec des cires telles que l'ozokérite, la cire de Carnauba, etc. On ajoutait également des matières de remplissage : sciure de bois, liège, papier, tourbe, craie, magnésie, talc, ocre, etc. En raison du prix élevé des résines et de leur production limitée, on a été contraint de leur chercher des succédanés. On a d'abord songé à saturer les produits acides qui existent dans les résines naturelles et on a obtenu ainsi les produits appelés résines durcies, parce qu'en général le point de fusion était plus élevé. Cette opération a plutôt pour but de modifier dans un sens favorable les propriétés des résines. Cette saturation se fait par voie humide ou par fusion. Pour opérer par voie humide, on met la résine en suspension dans l'eau, on ajoute de la soude caustique, à raison d'environ 5 p. 100 du poids de la résine et on chauffe jusqu'à saponification ; puis, on introduit la solution du sel métallique que l'on veut préparer et on sépare au filtre-pressé le précipité obtenu. On pourrait, à la place de soude, utiliser le carbonate de soude ou d'ammoniaque, qui donnerait alors de la mousse, mais pourrait être en excès sans inconvénient, tandis qu'il faut éviter tout excès de soude. Dans le procédé par fusion, on fond la colophane avec les oxydes métalliques ou les acétates des sels qu'on veut obtenir ; il faut éviter de chauffer trop fort parce qu'on obtiendrait un produit trop coloré.

On prépare généralement les résinates de calcium, de plomb, de zinc et de manganèse ; on les utilise dans la fabrication des masses plastiques, mais peu dans les ver-

nis ; pour ces derniers, ils servent seulement de catalyseurs pour l'oxydation de l'huile de lin, ce sont de bons siccatifs.

On a essayé aussi d'éthérifier les acides des résines par la glycérine, des phénols ou l'alcool benzylique ; on chauffe le mélange vers 280-300° dans une chaudière, de préférence dans le vide. Ces produits sont utilisés pour les vernis, qui sont alors très résistants aux intempéries.

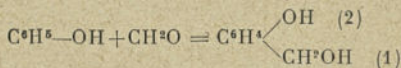
Résines synthétiques. — C'est l'industrie des résines synthétiques qui a pris la plus grande extension dans ces dernières années ; on comptait qu'en 1925 la fabrication de ces résines atteignait une production mensuelle d'environ 500 tonnes en Amérique, 200 tonnes en Allemagne, 100 tonnes en France et quelques dizaines de tonnes en Angleterre. Depuis, ces tonnages sont en progression continue ; en France on atteindrait actuellement 200 tonnes. On estime qu'en Amérique, la fabrication des résines synthétiques est devenue la troisième des industries organiques du pays.

Parmi les résines synthétiques, on distingue les résines de condensation et les résines de polymérisation. Ce sont les premières qui sont de beaucoup les plus importantes.

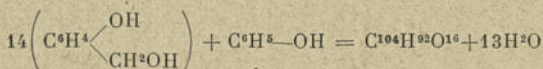
Condensation des aldéhydes et des phénols: — Dès 1872, Bayer avait constaté que les phénols et les aldéhydes étaient susceptibles de se condenser, en donnant des masses dures, qu'on ne songeait pas à utiliser. A partir de 1891, Kleeberg, Schmith, Luft Blumer, Fayolle Story, de Laire, Thurlow, Grognot, Hekm et Knoll essayèrent d'obtenir un succédané de la gomme laque en faisant varier les conditions de cette condensation, mais sans arriver à un succès complet. C'est en 1908-1909 que Baekeland publia ses travaux, qui devaient devenir la base de toute l'industrie des résines de condensation.

Il considère que les produits formés sans l'interven-

tion d'agents catalyseurs sont très différents de ceux obtenus par catalyse. Les premiers sont appelés succédanés de la gomme laque, ils restent identiques à eux-mêmes par chauffage ; ce sont des alcools-phénols ; ainsi, par exemple, par l'action du phénol sur l'aldéhyde formique, on obtient l'alcool oxybenzylique, ou saligénine



qui se condense à son tour avec le phénol en excès, suivant la réaction indiquée par Baekeland.



La quantité de phénol entrée dans la réaction est plus grande, en nombre de molécules-gr, que celle que l'aldéhyde.

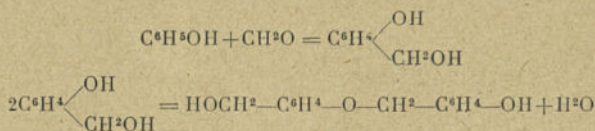
Ces condensations sont très longues ; on opère à reflux et on chauffe pendant plusieurs heures ; on obtient une séparation du liquide en deux couches ; la couche supérieure, aqueuse, est enlevée et on chauffe la couche huileuse à 100°, pour éliminer entièrement l'eau et avoir un liquide transparent. Par refroidissement, on obtient une masse transparente et dure à froid, soluble dans l'alcool, l'acétone, etc. Les produits de ce groupe sont utilisés dans la préparation des vernis, pour remplacer la gomme laque.

Le deuxième groupe de produits, obtenus avec catalyseurs, sont ceux que Baekeland a lancés, et qui ont suscité un grand nombre de brevets pour leur fabrication. Il a indiqué qu'on doit mettre en présence une quantité de formol plus grande que celle de phénol, en nombre de molécules-grammes et qu'il vaut mieux employer des bases comme catalyseurs, plutôt que des acides qui

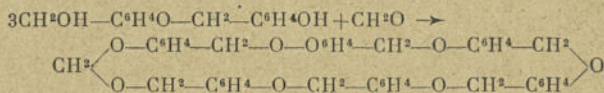
donnent une réaction trop violente. Il modère l'allure de cette réaction par l'adjonction de diluants. Le chauffage à 150-180°, qui convient le mieux pour chasser l'eau produite, conduit à la formation de substances gazeuses qui rendent la masse poreuse ; aussi convient-il d'obtenir le durcissement par cuisson sous pression, ce qui donne une masse homogène. Baekeland indique encore que la réaction se produit en trois phases auxquelles on peut arrêter la condensation et qu'il désigne ainsi : première phase : formation du produit initial de condensation, appelé bakélite A, qui, à la température ordinaire, est liquide ou visqueux ou pâteux, ou même solide, friable, mais soluble dans l'alcool, l'acétone, le phénol, la glycérine ; si on le chauffe il fond, puis, à la longue, donne des produits des phases suivantes. — Deuxième phase : formation du produit intermédiaire de condensation, appelé bakélite B, qui est toujours solide, friable, insoluble dans les dissolvants, et se gonfle dans l'acétone, l'alcool, sans se dissoudre ; chauffé, il ne fond pas, mais devient élastique en se ramollissant ; il reprend sa dureté par refroidissement ; il peut être pressé et moulé à chaud ; en prolongeant le chauffage, on obtient le produit de la troisième phase. — Troisième phase : formation du produit final de condensation appelé bakélite C, infusible et insoluble dans la plupart des dissolvants, insensible à l'alcool et à l'acétone. Ce produit est détruit par chauffage avec l'acide sulfurique bouillant ; il résiste à des températures de 300° ; au-dessus, il se décompose en charbonnant sans fondre. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité ; c'est une substance très dure, difficile à pulvériser et même à travailler.

Baekeland pense qu'on obtient dans ces condensations des alcools-phénols, comme dans le premier groupe, mais qu'ensuite, par action des alcools-phénols sur le formol, il se forme des anhydrides internes nommés salirétines,

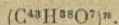
solubles dans l'alcool, et qui se résinifient par chauffage prolongé à 100°. Dans le cas du phénol et de l'aldéhyde formique, on aurait les réactions :



qui serait la bakélite A ; la condensation de celle-ci avec le formol donnerait la bakélite B .



et ce corps se polymérisant, fournirait la bakélite C, de la forme :



Comme matières premières on peut employer les phénols benzéniques tels que : le phénol ordinaire, les crésols seuls ou en mélange, mais aussi les polyphénols ou les naphthols ; d'autre part c'est l'aldéhyde formique en solution à 40 p. 100 qui est la plus employée, mais on peut utiliser aussi la trioxyméthylène ou paraformaldéhyde, l'aldéhyde éthylique ou la paraldéhyde, l'acroléine, la benzaldéhyde, le furfurol, l'hexaméthylène tétramine qui est un dérivé azoté de l'aldéhyde formique. Comme agents de condensation Baekeland préconise la soude, la potasse, l'ammoniaque, la chaux, l'hydroxylamine, les amines, les amides, la pyridine, des sels basiques tels que les triphosphates, les sulfures, acétates et cyanures alcalins, le borax, le savon, etc. Certains auteurs recourent à l'emploi des acides, modérant l'activité de la réaction par addition de sels métalliques, tels que les chlorures fer-

riques, de zinc ou d'aluminium, l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre, le bichlorure de mercure ; on peut aussi employer les acides sulfonitriques, etc.

On opère dans une marmite en fonte émaillée, de préférence, ou en cuivre ; une double enveloppe permet le chauffage à la vapeur, qui sert à mettre la réaction en route, car aussitôt amorcée, il se développe suffisamment de chaleur et même souvent trop ; il faut modérer par une réfrigération. On peut aussi modérer la vitesse de la condensation en diluant les corps réagissants, au moyen de solvants tels que les alcools méthylique ou amylique ou la glycérine. Au bout de deux heures d'ébullition, il se sépare deux couches, l'une aqueuse, l'autre huileuse ; la première est éliminée et la seconde constitue la résine à la première phase. On la déshydrate en chauffant, mais si on veut l'utiliser pour la fabrication des vernis et lui conserver sa solubilité, il vaut mieux la chauffer à 80-90° dans le vide pour éviter la polymérisation. Une fois déshydratée, la bakélite A est coulée dans des moules ou bien on la verse en mince filet dans l'eau froide pour lui enlever les produits non condensés et le catalyseur.

Pour obtenir la bakélite B, on opère de la même manière, mais on ajoute de nouvelles doses de catalyseur pendant la déshydratation, qui doit aussi se faire dans le vide.

Quand on veut obtenir la bakélite C, pour moulage direct, on opère avec une dose plus forte de catalyseur et on chauffe plus longtemps ; cela demande jusqu'à vingt-quatre heures. Aussitôt la résine déshydratée, on la coule rapidement, encore liquide, dans les moules chauffés à 80°.

Les objets moulés ou ceux vernis avec les produits de la première phase, ou encore ceux que l'on fabrique avec les produits de la deuxième phase, sont cuits sous pression, dans un autoclave, appelé bakéliseur, à 160-180° ; sous la pression d'environ 7 kg, pendant une ou deux

heures. Pour arriver à la condensation finale, on pourrait, pour certaines résines qui ne dégagent pas de gaz, les chauffer au bain-marie à 100°, mais alors pendant une quarantaine d'heures.

La conduite de ces réactions est très délicate, il est nécessaire de suivre la marche des condensations en mesurant la viscosité des produits, c'est la seule indication qui puisse guider pour savoir quand arrêter l'opération.

Pour obtenir des produits moulés, on se sert fréquemment du produit de la deuxième phase qui est broyé et mélangé avec des charges, puis moulé par compression à chaud ; on passe ensuite au bakéliseur. On emploie, comme charge, des produits minéraux divers ou de la cellulose, sous diverses formes.

Le produit de la troisième phase, la bakélite C, constitue une matière dure et très peu conductrice de la chaleur et de l'électricité, c'est un très bon isolant mais les déchets de cette fabrication ne peuvent pas être utilisés, on ne peut même pas les broyer convenablement pour servir de charges.

Les produits en résine pure ne peuvent guère se travailler ; ceux contenant des charges peuvent l'être un peu mieux, mais il est nécessaire d'avoir recours aux aciers les plus durs que produit maintenant la métallurgie. Par contre, ces produits peuvent être très bien polis.

Autres condensations. — A la suite du succès des résines du genre bakélite, on a cherché à utiliser d'autres réactions de condensation ; jusqu'à présent aucune n'a pris l'importance des bakélites, mais leurs réalisations étant relativement nouvelles, on ne peut encore préjuger de l'essor qui leur est réservé.

Les bakélites ne sont solubles que dans l'alcool et encore seulement à l'un des stades de leur fabrication ; il est donc impossible de songer à les utiliser à la place des résines naturelles, dans la préparation des vernis. Deux chimistes allemands, Albert et Berend, ont eu l'idée de réaliser la condensation de l'aldéhyde et des phénols en présence de résines naturelles bon marché, telles

que la colophane, ou encore de fondre le produit de condensation déjà préparé avec la résine. Il semble se produire des réactions encore mal définies, et on obtient des résines de couleurs plus claires que les bakélites, solubles dans les huiles siccatives et dans l'essence de térébenthine et divers solvants. La Société Chemische Fabriken du D^r Kurt Albert fabrique divers produits en variant la nature du phénol utilisé à la condensation et met sur le marché des produits qui sont déjà appréciés.

Plus récemment, on a signalé qu'il était possible d'améliorer la formation de corps durs à base de bakélite sans avoir besoin de cuire sous pression, en traitant la bakélite A par le chlorure de soufre S^2Cl^2 ; on obtient ainsi un nouveau produit auquel le soufre s'est combiné, qui est soluble dans un grand nombre de dissolvants. Il peut devenir très dur par simple chauffage à 150° , sans dégagement gazeux, c'est un très bon isolant électrique.

On a reproché aux bakélites de ne pouvoir donner que des produits très foncés. En étudiant le mécanisme de la condensation de l'urée avec la formaldéhyde, déjà travaillée par Goldschmith en 1897 et Einhorn en 1908, un chimiste tchécoslovaque, Hans, John trouva le moyen d'obtenir un produit incolore, et le fit breveter; puis Pollak en 1921 et Kurt Rippeven en 1922 prirent des brevets de perfectionnement. La condensation peut se faire entre l'urée, la thio-urée ou les urées substituées et la formaldéhyde ou ses polymères (le trioxyméthylène, le paraformaldéhyde); on pourrait opérer sans catalyseur, mais il vaut mieux opérer en présence de bases faibles, telles que l'hexaméthylène tétramine, la pyridine, la monométhylamine, la diméthylamine, etc., ou encore, de sels ammoniacaux. Après évaporation de la majeure partie du liquide, on obtient une masse gélatineuse, qui durcit par un chauffage de quelques heures à 60° . Le produit est incolore, transparent; il ressemble au verre, mais est plus résistant au choc. En employant des acides minéraux concentrés comme catalyseurs, on obtient un produit boursoufflé, ressemblant à l'écume de mer. On peut rattacher à ce procédé celui de Wallach qui consiste à condenser la cyanoguanidine avec la formaldéhyde.

On savait, depuis Berzélius, que la condensation des alcools polyvalents avec les polyacides donnait des masses résineuses, mais qui semblaient sans applications. Après plusieurs autres, en 1901, Watson Schmith étudia la réaction entre la glycérine et l'acide phtalique, et la production de l'anhydride phtalique par l'oxydation catalytique du naphthalène étant devenue une possibilité industrielle, cette fabrication a pris, depuis la guerre, une grande extension en Amérique, pour la fabrication d'isolants

électriques. Weisberg indique que la condensation se fait en trois phases, assez analogues à celles de la fabrication de la bakélite : au premier stade, il se forme une matière fusible, soluble dans l'acétone et ne résistant pas à l'eau ; au deuxième stade, où l'on arrive par chauffage, on a un produit encore fusible, insoluble dans l'acétone, mais ne résistant pas à l'eau ; au troisième stade qui résulte d'un chauffage plus prolongé, on a un produit infusible, insoluble et insensible à l'eau. Toutefois le passage d'un stade à l'autre est beaucoup plus lent que pour la bakélite.

Un assez grand nombre de brevets ont été pris depuis 1903, qui indiquent l'emploi d'environ 2 à 3 parties d'anhydride phtalique pour une partie de glycérine, soit seuls, soit en dissolution dans des solvants à point d'ébullition élevé. On peut aussi opérer en présence d'huile de ricin et remplacer l'anhydride phtalique par divers acides organiques, tels les acides oléique, palmitique, lactique, succinique, stéarique, malique, butyrique, citrique, etc. On chauffe d'abord modérément, sans dépasser 100°, puis ensuite à 130°-160°-185° et même 240°, suivant les procédés, la durée de chauffage variant avec son intensité. Weisberg indique que la réaction de condensation est fortement activée par un traitement préalable de la glycérine, qu'il appelle une polymérisation, et qui consiste à chauffer ce corps pendant une demi-heure à 280° avec un demi pour cent d'acétate de soude. La résine obtenue serait également plus dure. On a proposé aussi d'activer le durcissement par addition d'oxydes de calcium, de magnésium ou de zinc ou, encore, de fer et de zinc finement divisés, dans la proportion de 1 p. 100.

La principale application de ces résines searit la fabrication des isolants à base de mica, en raison de leur grand pouvoir d'adhérence sur les surfaces lisses, telles que celles du verre, de la porcelaine, du mica, du laiton. En Amérique, elles ont supplanté complètement la gomme laque dans la fabrication de la micanite et ses analogues, où les résines phénoliques ne peuvent être utilisées, ne collant pas sur le mica. En outre des applications dans l'industrie électrique, ces résines peuvent être employées dans quelques vernis et pour confectionner des objets divers tels que porte plumes et articles de fumeurs ; elles peuvent recevoir, par des charges appropriées, toutes les couleurs même le blanc, ce que les bakélites ne permettent pas, et elles sont inaltérables.

A côté de ces procédés qui, bien que récents, semblent avoir beaucoup de succès, d'autres ont été signalés ; jusqu'à présent ils ne semblent pas entrés dans le domaine des applications industrielles.

On a proposé, par exemple, la condensation des amines phénoliques, telles que l'aniline, la benzylaniline, la méthyldiphénylamine avec la formaldéhyde. Les résines obtenues ainsi serviraient plutôt comme succédanés des résines naturelles ; elles n'ont pas reçu d'applications industrielles bien étendues jusqu'à présent.

On peut encore condenser les carbures aromatiques avec la formaldéhyde, en présence d'une quantité importante d'un catalyseur, l'acide sulfurique concentré. Le carbure est dissous dans le chloroforme ou dans l'acide acétique. On obtient des résines qui sont solubles dans la benzine, l'acétone, suivant les proportions employées et on peut les insolubiliser plus ou moins complètement par chauffage prolongé.

On a breveté enfin la condensation du furfurol, avec l'acétone, en présence d'alcali à 140-150°, ce qui donne une résine noire, soluble dans la benzine.

Résines de polymérisation. — Les principales de ces résines sont les résines de coumarone ; on les obtient en partant de la coumarone et de l'indène qui se trouvent dans les produits de distillation des goudrons, dans la fraction dite « solvant naphta » et dans certains pétroles.

Les benzols bruts, traités préalablement par des lessives alcalines, puis par de l'acide sulfurique étendu pour les purifier, sont malaxés aussi intimement que possible, dans des cuves cylindriques, avec de l'acide sulfurique concentré, à 66° Bé au moins ; avec ce dernier il faut chauffer au-dessus de 100°, tandis qu'avec l'acide à 66° Bé on peut opérer à la température ordinaire. Les résines sont d'autant plus foncées qu'on a chauffé plus haut ; on emploie de 5 à 10 p. 100 d'acide. On peut aussi utiliser le chlorure d'aluminium, à la place de l'acide sulfurique.

Les résines restant dissoutes dans le benzol, celui-ci est lavé et neutralisé, puis distillé et la résine reste dans l'appareil. On entraîne les produits qui la souillent par un courant de vapeur à la fin de la distillation.

Ce sont des produits qui n'ont pas de points de fusion bien nets ; on les classe suivant leurs points de ramollissement qui excèdent quelquefois 50° et ne dépassent

jamais 100°. Ces résines sont solubles dans l'acétone, la benzine, l'essence de térébenthine, dans l'huile de lin chaude ; on les emploie comme succédanés des résines naturelles, dans les vernis. Elles résistent bien aux alcalis.

On a aussi essayé d'utiliser la polymérisation des aldéhydes grasses par action des alcalis, on obtient, en partant de l'aldéhyde acétique, des produits résineux qui commencent à être utilisés. L'acroléine est également susceptible de se polymériser, en donnant une résine blanche soluble dans l'alcool, l'acétone, les hydrocarbures.

De même, diverses cétones peuvent se condenser en présence des alcalis pour donner des produits résineux. Mentionnons encore la condensation interne des urées dissubstituées symétriques par perte d'eau, et des thio-urées par perte d'hydrogène sulfuré, qui donnent des résines solubles dans la benzine, l'huile de lin, l'essence de térébenthine. Les carbimides et les cétones non saturées enfin, sont susceptibles de donner par chauffage des résines à point de fusion très élevé.

Le développement rapide de l'industrie des résines synthétiques a stimulé une quantité de chercheurs, et de nombreux brevets sont pris dans ce domaine, mais leur réalisation pratique dépend souvent de la production de leurs composants ; ces derniers sont eux-mêmes tributaires des industries de synthèse et de catalyse organique, qui font actuellement de grands progrès ; ce qui fait que certains procédés peuvent voir leur intérêt s'accroître brusquement, tandis que d'autres disparaissent.

NOMS COMMERCIAUX DES DIVERSES MATIÈRES PLASTIQUES

Nous donnons ci-après une énumération des principaux noms des différentes matières plastiques, en les classant d'après le produit qui en constitue la base ; mais cette

liste n'a pas la prétention d'être complète, car beaucoup de noms ont été déposés en vue de protéger une marque commerciale et, de ce fait, chaque produit est appelé à avoir autant de noms que de fabricants, bien qu'il soit toujours identique à lui-même.

Les matières à base de celluloid ne possèdent guère de noms spéciaux, sauf la fibrolithoid ou xylonite qui ne contient pas de camphre, l'hyaline qui est un mélange avec la colophane, et le pégamoid qui est constitué par des mélanges complexes avec des huiles de ricin, de la glycérine, de la gomme laque, etc.

Parmi les matières à base d'acétate de cellulose, on trouve les noms : Acéloïd, amzyolithe, bernite, cellite, cellone, cellunite, cervinite, idéalithe, isoloid, lugdunite, nacrolaque, orolithe, oyocétyle, plastine, rhodoïd, satolite, sicoïne, wovolithe, etc.

Les matières à base de caséine avec ou sans charge, sont appelées : algalithe, axolithe, caséilithe, caséine Lurville, catoïde, cellulit, celluvert, cornalithe, cornoïd, ériñoïd, galalithe, gallia perle, isogalithe, lactilithe, lactitis, lactoïde, luxolithe, margalithe, omnilithe, oyogalithe, pangène, porcelanite, sicalithe, selenithe, etc.

Les noms des résines synthétiques varient avec la composition et la nature de la charge ; on trouve pour les produits de la condensation des phénols et de l'aldéhyde les noms de :

Bakélite, carbolithe, cérit, condensite, coralex, dorex, dekorit, duroïd, faturan, formite, haveg, invélith, isolid, isolithe, juvelite, magranite, métakalin, micarta, novolak, pertinax, plastose, redmanol, resan, résinite, rudex, tenacite, wenjacite, etc. Les albertols sont les produits qui proviennent de l'introduction des résines dans les bakélites, et la thiolithe celle qui résulte de l'introduction du soufre. Les résines obtenues par la condensation de l'acroléine et du phénol sont appelées acrolites ou orca ; celles venant

de la glycérine et de l'anhydride phtalique, les glyptals et celles qui dérivent des urées et de la formaldéhyde sont présentées sous le nom de verre organique, pollopas, prystal, ou schellan.

Les matières où les gommés copals, résines, etc., servent d'agglomérants à des charges très diverses, ont reçu les appellations de ambroïne, amiantine, byzantinite, ébonitine, éborine, électrolite, micanite, omnite, radionite, romaïte, romalite, stabilite, sténobrihite, etc.

Les noms de : cégeïte, clématéïte, gumnite, hémilithe, onyxite, plastite, roburite, etc., désignent les matières où le brai et le goudron servent d'agglomérants.

Dans les matières à base de viscose on trouve : le bois cérame, la cellophane, la monite, le viscoïd, etc.

Dans celles à base de silicates alcalins ou alcalino-terreux : berrite, isolantite, prialithe, silexore, etc.

Les matières constituées par de la cellulose hyalisée par le chlorure de zinc ou des analogues se rencontrent sous les noms de : celoron, fibre diamond, fibre vulcanisée, fibrone, dermatin, durat, durit, lederide, lederine, lathéroïdine, pascolin, presspahn, roïtérite.

La cornite est à base de déchets de corne, l'ernolithe à base de levure, le bois durci, à base de sang : la maïssine à base de maïs ; le géloïd à base de gélatine et le xylolith à base de ciment magnésien.

CHAPITRE II

APPLICATIONS DES MATIÈRES PLASTIQUES

Les applications des matières plastiques naturelles sont déjà nombreuses, mais les matières plastiques artificielles ont rapidement dépassé leur but initial, de suppléer à la rareté des premières, et elles ont reçu un grand nombre d'applications nouvelles et spéciales. Il nous serait impossible de songer à les énumérer toutes; nous parlerons seulement des plus importantes.

FABRICATION DES PEIGNES

Longtemps, une des principales applications du celluloid, des celluloids ininflammables et des matières à base de caséine a été la fabrication des peignes; ce qui a fait la fortune de diverses régions, en particulier celle d'Oyonnax, qui était le centre le plus important. Mais cette fabrication a subi un préjudice considérable du fait de l'extension mondiale qu'a pris la mode des cheveux coupés pour les dames; l'industrie des peignes traverse en ce moment une crise des plus importantes, dont il semble qu'elle ne doive se relever que difficilement.

On ne fabrique guère que les peignes grossiers par moulage, tous les peignes de qualité sont obtenus par découpage dans des feuilles de matière. Le découpage se fait soit à l'emporte-pièce, soit à la scie à la main ou mécanique; on découpe les dents de manière que l'intervalle des dents d'un peigne constitue les dents d'un autre dans la même feuille; ensuite, on travaille à la fraise l'orne-

mentation, qui était autrefois souvent fort importante et nécessitait l'intervention de véritables artistes. Les peignes terminés sont polis à la polisseuse en drap imprégné d'eau et de pierre ponce pulvérisée ; puis on donne la forme, généralement en opérant à chaud ou dans l'eau chaude à 80°, à peu près pour toutes les matières. On donne alors le polissage définitif à la peau de chamois, avec du tripoli et de l'huile ; on peut aussi polir le celluloid en le trempant dans de l'acide acétique cristallisable qui, en dissolvant un peu de matière, laisse un beau poli.

Principaux objets. — Nous citerons quelques-unes des applications les plus générales : les jouets d'enfants, les articles de tabletterie, les accessoires de toilette, les boîtes et coffrets de tous genres, bonbonnières, boîtes à poudre, à ouvrages, etc., les poignées de canne, de parapluie, de bicyclette ; les objets de parure, boutons, éventails, colliers, bracelets, etc., les articles de fumeurs, fume-cigarettes et cigarettes, porte-cigarettes et cigarettes, cendriers, etc., des cadres et objets d'ornements, imitant l'ivoire, les métaux, les bois précieux, etc. ; les étuis de toutes sortes ; les cuvettes pour la photographie ; les bacs d'accumulateurs, etc., etc.

Ces objets peuvent être façonnés de diverses manières : par estampage ; par moulage à chaud, pour presque toutes les matières ; par travail aux outils, tournage, sciage, fraisage ; par soufflage pour les objets en celluloid, puis éventuellement, assemblage, par collage, par dissolution ou par la chaleur, pour les objets obtenus en plusieurs pièces.

VERNIS

Les vernis aux résines naturelles s'étant montrés insuffisants, on a dû songer à trouver des succédanés et, là encore, on est arrivé à obtenir des produits qui permettent

des usages nouveaux. On a eu recours surtout aux éthers cellulosiques et aux produits genre bakélite.

Vernis cellulosiques. — Dès 1886, on a fabriqué en Amérique des vernis constitués par des dissolutions de nitrocellulose et, dans ce pays, cette industrie a pris une extension considérable. On estime actuellement que la production américaine de vernis cellulosiques a une valeur de 2 milliards de francs par an. Cette fabrication s'est répandue plus récemment, en Angleterre, en Allemagne, puis en France depuis quelques années, et actuellement elle prend un développement très important, avec l'augmentation rapide de la production automobile et avec l'engouement pour les meubles vernis.

La fabrication de ces vernis a nécessité la résolution de plusieurs problèmes qui ont demandé de longues recherches ; il a fallu étudier la composition des dissolvants qui donnent la meilleure pellicule et la plus brillante.

Dans les premiers vernis dits « Zapon », on employait de la nitrocellulose seule, mais on a été conduit, pour les applications actuelles, à introduire des résines naturelles ou étherifiées, les premières de préférence, pour donner à la pellicule de vernis plus de dureté, de brillant et d'adhérence au support. Par suite de la présence de résines, on est amené à utiliser plusieurs dissolvants ; d'autre part, certains bons dissolvants sont miscibles à l'eau et lors de leur évaporation, par suite du froid produit, il se condense de la vapeur d'eau. L'eau formée, se mélangeant au dissolvant, peut arriver à précipiter la nitrocellulose, ce qui donne un aspect laiteux au vernis. C'est ce que les Américains appellent « blushing ». Les dissolvants étant des produits chers, on a cherché à leur ajouter des liquides moins coûteux, qui, tout en n'étant pas des solvants, ne précipitent pas la nitrocellulose. Enfin, la pellicule de vernis étant toujours plus ou moins dure, on a songé à l'additionner de dissolvants à points d'ébullition très

élevés (au-dessus de 300°) qui, restant dans la pellicule, lui donnent de la souplesse, ce sont les plastifiants. Ils doivent être neutres, stables, ni hygrométriques, ni miscibles à l'eau, aussi peu inflammables que possible.

On arrive ainsi à constituer des mélanges complexes de divers solvants miscibles à l'eau et non miscibles et de non solvants. On a publié un certain nombre de compositions ; mais les meilleures sont jalousement gardées par ceux qui les possèdent. D'un autre côté, le choix des dissolvants est conditionné par leur prix ; et comme on trouve tous les jours, soit de nouveaux procédés de fabrication, soit de nouvelles sources de production, tel produit, d'un emploi trop onéreux, peut devenir très intéressant du jour au lendemain, tels par exemple les éthers de glycols que les Américains obtiennent économiquement avec les glycols, qu'ils fabriquent à partir des carbures éthyléniques, résiduaux de l'industrie du pétrole. On doit arriver à ce que les dissolvants s'évaporent sans que les non-solvants puissent rester en trop forte proportion à un moment quelconque ; il ne faut pas qu'il se produise des arrêts dans l'évaporation, ce qui provoquerait la formation de stries à la surface du vernis.

On doit employer une nitrocellulose très peu visqueuse. On a constaté que la dureté des nitrocelluloses augmente avec le taux d'azote ; on cherche généralement une teneur en azote variant de 12 à 12,5 p. 100.

Les dissolutions et mélanges se font dans des vases fermés, munis d'agitateurs, de modèles très divers ; l'introduction des pigments colorés se fait par broyage dans les appareils habituellement utilisés pour les peintures, mais fermés. Les vernis transparents sont filtrés soigneusement au filtre-pressé, ou soutirés après décantation, ou clarifiés par centrifugation.

On a aussi fabriqué des vernis à l'acétate de cellulose, surtout pour les toiles d'avions et de ballons ; ils sont

employés en raison de l'inflammabilité de l'acétate de cellulose. Leur fabrication est identique à celle des vernis nitrocellulosiques.

On peut faire donner aux vernis des effets d'irisation par application de pellicules extrêmement minces sur la couche de vernis. Des effets de craquelés s'obtiennent par évaporation rapide de collodions très volatils sur un fond préalablement fixé, puis vernissage avec un collodion incolore. On peut obtenir des effets de cristallisation par introduction de substances organiques solubles, qui cristallisent lors de l'évaporation des solvants. Les vernis celluloses sont utilisés principalement pour vernir les métaux, les carrosseries d'automobiles, les meubles, pour la protection des métaux contre l'oxydation (verniss transparents), pour décorer le verre, pour teinter les lampes électriques à incandescence, pour les tissus et les papiers de tenture, pour imiter la soie ou le cuir. On emploie les vernis additionnés de poudre d'aluminium pour imiter les capsulages à l'étain.

On utilise encore ces vernis pour faire des vitres incassables, en enduisant de vernis une toile métallique en fils très minces et à réseau assez fin. Il reste une pellicule transparente qui emprisonne les fils. On s'en sert aussi comme isolants, principalement pour les fils, qui sont dits alors émaillés ; pour les autres isolements on se sert plutôt des vernis à la bakélite. Dans ces deux emplois on utilise aussi les vernis à l'acétate de cellulose.

Les vernis celluloses présentent sur les vernis gras un certain nombre d'avantages ; ils séchent beaucoup plus vite, en moyenne vingt-cinq fois plus vite ; ils sont beaucoup plus résistants et plus souples à la fois ; ils ne s'écaillent pas par un choc ; la réparation d'un accident est beaucoup plus facile. Ils supportent l'action de la chaleur sans se boursoufler (pour les meubles) ; ils sont beaucoup plus faciles à appliquer et ne nécessitent pas d'ouvriers

spécialistes pour leur emploi. Au lieu de les appliquer à la brosse, on les pulvérise au moyen d'air comprimé dans des vaporisateurs, dits pistolets.

Vernis genre bakélite. — On utilise des dissolutions dans l'alcool de produits de condensation du genre phénol-formaldéhyde, à la première phase. On peut les employer comme de simples vernis à l'alcool ; en les laissant sécher, on obtient un très beau brillant ; mais, si on soumet les objets ainsi préparés à la cuisson dans un bakéliseur, on obtient un vernis qui résiste à la plupart des agents chimiques, et qui est un très bon isolant électrique. Il est de plus très dur, si bien qu'il ajoute à la solidité du support sur lequel il est posé ; en couche mince il suffit d'un passage dans une étuve ou de l'action d'un fer chaud.

Appliqués sur le bois, ces vernis permettent d'obtenir des enduits aussi durs que la laque de Chine. Ils rendent le carton absolument imperméable, ce qui permet d'en faire des récipients de tous genres ; en Australie, on aurait même utilisé des boîtes de conserves en carton bakélité.

On les a employés également sur métaux, pour rendre ceux-ci inattaquables aux divers produits chimiques : cuves et fûts en fer, et même wagons-réservoirs, cuves de fermentation, matériel pour la fabrication de la soie artificielle à la viscosité.

On a utilisé leurs propriétés isolantes pour imprégner des feuilles et des tubes de carton et de papier qui sont utilisés dans l'industrie électrique ; on peut constituer les cartons en réunissant plusieurs feuilles de papier vernies à la bakélite et cuites sous pression.

Il faut signaler enfin l'utilisation toute récente, dans les vernis ordinaires, des résines synthétiques additionnées de colophane et qui sont dites « Albertols ». Ces résines sont solubles dans l'alcool, le benzol, l'huile de lin et l'essence de térébenthine, ce qui permet de les employer

dans les vernis gras ; on fabrique, entre autres, en Allemagne, un produit dit « ML » qui est un excellent succédané de la gomme kauri ; il se dissout rapidement dans l'huile de lin en donnant un vernis très pâle.

PELLICULES ET FILMS PHOTOGRAPHIQUES

Dès 1881, on a songé à utiliser le celluloïd comme support des émulsions photographiques ; la fabrication des pellicules photographiques a pris rapidement une assez grande extension, surtout en Amérique, mais la mise au point du cinématographe et le développement considérable qu'il a pris, ont donné à l'industrie des films une importance très grande.

Les films et pellicules comprennent le support et l'émulsion ; le support est à base de nitrocellulose ou d'acétate de cellulose ; on essaye l'utilisation du nitroacétate et des éthers-oxydes de la cellulose, mais ils ne sont pas encore sortis de la période des essais. On avait songé à employer la gélatine, la caséine et la cellulose venant de la viscosse, mais aucune de ces matières n'a donné satisfaction, elles sont trop perméables à l'eau, malgré divers perfectionnements, et elles se déforment dans les bains de développement et fixage. La fabrication du support n'a pas pu se réaliser par tranchage de feuilles dans des blocs de celluloïd, ni par découpage continu de blocs cylindriques, la surface obtenue ne prenant pas une transparence suffisante, quelque moyen qu'on emploie pour faire disparaître les stries produites par le couteau.

On prépare un collodion de l'éther cellulosique. Avec a nitrocellulose, dont la teneur en azote est comprise entre 11,5 et 12 p. 100, on emploie principalement, comme dissolvant, les alcools méthylique ou éthylique mélangés à l'éther, les acétates de méthyle ou d'éthyle, l'acétone ; et, comme assouplissant, presque uniquement le camphre.

Le collodion contient 10 à 20 p. 100 de nitrocellulose et 3 à 5 p. 100 de camphre. Pour l'acétate de cellulose, on utilise surtout l'acétone, le formiate et l'acétate de méthyle, comme solvants ; comme assouplissant, on emploie des solvants lourds : triacétine, phtalate de méthyle, etc. Le collodion est préparé dans un malaxeur, avec agitateur.

Lorsque la dissolution est terminée, il est nécessaire de filtrer les collodions, car ils doivent être parfaitement limpides. Cette filtration se fait sous pression, en obligeant le collodion à passer au travers d'une couche de ouate maintenue entre des toiles fines dans un filtre à plateaux.

Après filtrage, le collodion contient des bulles d'air qu'on chasse en chauffant les réservoirs où il est entreposé ; on laisse généralement le collodion mûrir pendant un certain temps. On peut aussi suppléer à la filtration par une décantation après repos prolongé.

On pourrait obtenir le film, soit par coagulation du collodion, soit par évaporation du solvant, c'est ce dernier procédé qui est seul employé ; le coulage du collodion se fait, soit par procédé discontinu, soit par procédé continu. Dans le premier cas, on procède à l'étendage du collodion sur des glaces parfaitement planes et bien nivelées, ayant un mètre de largeur et jusqu'à 5 m de longueur, mises bout à bout, jusqu'à faire 50 à 60 m, les intervalles étant bouchés par un mastic spécial. Un mécanisme approprié muni d'une trémie réglable permet de répandre le collodion en épaisseur uniforme sur toute la longueur de la table ; une fois le coulage terminé, on couvre la table pour provoquer un courant d'air, afin d'activer le séchage qui se fait en cinq ou six heures pour la nitrocellulose et au moins douze heures pour l'acétate. On procède souvent à l'émulsionnage sur place ; puis on enroule la pellicule obtenue et, après découpage, on soude les unes aux autres

les bandes qui doivent former un film. Ce procédé est de moins en moins employé.

Dans le procédé continu, la trémie d'écoulement est fixe et verse le collodion soit sur un ruban métallique sans fin tournant entre deux poulies, soit sur la jante d'une roue d'un diamètre de 3 à 4 m. Le mouvement est suffisamment lent pour que la pellicule ait atteint une résistance suffisante au moment de quitter la surface de coulée. Cette surface est constituée par une tôle de nickel ou de cuivre nickelé ou argenté et parfaitement polie. A la suite de la surface de coulée, le film passe sur des cylindres chauffés, qui achèvent le séchage (fig. 21).

Toutes ces opérations doivent se faire dans des ateliers rigoureusement propres, pour éviter le dépôt des poussières ; les machines sont souvent placées dans des carters transparents.

Sur le support terminé, il faut assurer l'adhérence de la couche d'émulsion, qui aurait tendance à se séparer ; c'est ce que l'on appelle le substratage en terme de métier. On atteint ce but en déposant sur le support une mince couche de nitrocellulose ou de gélatine ; ce dépôt se fait, soit en passant le film dans le collodion, soit en appliquant celui-ci au moyen d'un rouleau.

Le film reçoit alors la couche d'émulsion sensible dans des appareils à l'abri de la lumière, et il est séché dans les mêmes conditions.

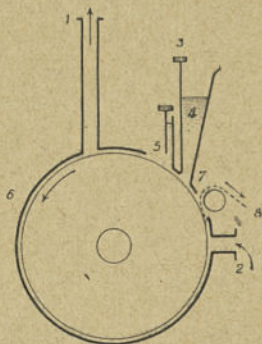


Fig. 21. — MACHINE A COULER LES FILMS (schéma).

1, aspiration des vapeurs de solvants. — 2, arrivée d'air chaud. — 3, trémie réglable. — 4, collodion. — 5, couteau réglant l'épaisseur. — 6, gaine de recueillement des vapeurs. — 7, lame flexible (pour éviter les coulées en arrière). — 8, vers les cylindres sécheurs.

On travaille généralement le film en largeur de 60 cm ; c'est seulement après qu'il a été émulsionné qu'on le découpe en bande de 35 mm de largeur et qu'on pratique sur les bords les perforations, qui serviront à l'entraînement, dans les appareils de prise de vue et de projection.

Les films sont essayés non seulement au point de vue photographique, mais encore au sujet de leur résistance à la traction, au pliage et à l'arrachement des perforations. Il convient naturellement de choisir les matières premières pour qu'elles permettent d'obtenir les résistances cherchées. Le film a une épaisseur de 0,13 mm, en moyenne.

Il convient de noter qu'en principe, l'emploi des films à la nitrocellulose est interdit à Paris ; plusieurs villes de France et pays étrangers ont prononcé la même interdiction. Mais on a dû surseoir à l'application de cette décision, en raison des défauts que présentent encore les films à l'acétate ; ils sont beaucoup plus coûteux et plus cassants que les films à la nitrocellulose. L'acétate étant moins stable, à la longue, l'émulsion est attaquée par les vapeurs d'acide acétique. D'autre part, on a réalisé dans les appareils de projection des dispositifs de sécurité, qui donnent de grandes garanties contre l'inflammation des films.

On fabrique, par coagulation, des pellicules très minces en viscosse, pour servir à envelopper les denrées alimentaires et autres et des pellicules épaisses pour remplacer les vitres et le mica dans beaucoup d'applications. Ces feuilles sont trop sensibles à l'eau pour pouvoir être utilisées en films cinématographiques.

Cuir artificiels et cuir factices. — On a songé à suppléer au cuir et surtout à utiliser les nombreux déchets que laisse son emploi.

On a proposé de traiter les déchets de cuir par les

acides, les alcalis ou les bases alcalino-terreuses à chaud, après déchiquetage et mélange ou non avec des colles de gélatine et des matières fibreuses : déchets de coton ou d'autres textiles ; le tout est cuit et soumis à la pression pour l'agglomérer ; la masse obtenue est tranchée en feuilles employées à la place du cuir dans plusieurs de ses usages.

On a proposé de traiter la gélatine, la caséine et autres albuminoïdes par une substance tannante, puis de dissoudre la masse obtenue dans l'ammoniaque ; le liquide sert à imprégner des tissus sur lesquels le produit employé se fixe par évaporation ; on peut donner l'épaisseur désirée par plusieurs applications.

Enfin, on a fabriqué, à l'aide d'enduits cellulosiques déposés sur tissus, des imitations de cuir qui sont très employées, en particulier pour la garniture des voitures automobiles, des sièges et coussins, etc. On emploie la solution de xanthate de cellulose, d'où on fait coaguler la cellulose sur un tissu, de la même façon que dans la fabrication de la soie viscosse. Mais les cuirs artificiels les plus utilisés sont à base de nitrocellulose. Sur des tissus aussi lissés que possible, et bien séchés, on étend une composition formée d'une solution à 20 p. 100 environ de nitrocellulose dans l'alcool, la benzine, l'acétone, l'acétate de méthyle, additionnée de camphre ou de plastifiants, d'huile de ricin et de couleurs minérales, suivant la teinte que l'on veut obtenir. Cet enduisage se fait au moyen de machines assez simples, qui laissent couler la pâte sur la toile animée d'un mouvement de translation ; la composition est séchée, puis elle est calendrée à chaud, soit entre des cylindres gravés, soit à la presse, pour lui donner le grain du cuir que l'on veut imiter. On peut vernir ensuite la surface avec un vernis à la nitrocellulose, ou produire toutes sortes d'effets de coloration ou d'irisation. On emploie quelquefois des déchets de films comme nitro-

cellulose, et on fabrique aussi des cuirs artificiels avec de l'acétate de cellulose, en se servant des plastifiants habituels à la place de l'huile de ricin. On appelle, en général, cuirs factices, les produits faits avec des déchets de cuir, et cuirs artificiels, ceux à base d'éthers cellulose-siques. On fait de la même façon des imitations de tissus tels que les soies brodées.

Vernissage des cuirs. — Les cuirs vernis se préparaient au moyen de vernis à l'huile de lin colorés, appliqués en cinq ou six couches, longues à sécher, et qui donnent un vernis cassant.

On a songé à remplacer ces vernis par du collodion ; pour la première couche, le collodion contient à peu près autant d'huile de ricin que de nitrocellulose, puis pour la deuxième couche, la moitié seulement, et pour la couche superficielle il ne contient plus d'huile. Le séchage est beaucoup plus rapide, et le vernis obtenu est beaucoup plus souple et plus résistant que celui fait avec des vernis à l'huile de lin.

Linge lavable. — On a fabriqué du linge dit américain, surtout des faux-cols et des manchettes, en comprimant deux feuilles de celluloid blanc contre les deux faces d'une toile et en imprimant, par pressage à chaud, un relief qui imite le grain et les coutures de la toile. Ce linge a l'inconvénient d'être froid sur la peau, de devenir assez coupant, de jaunir par l'usage, et surtout d'être dangereux par son inflammabilité ; de graves accidents ont eu lieu.

On a perfectionné l'imitation en imprégnant le linge empesé avec des collodions incolores qui rendent le linge imperméable tout en lui laissant son aspect. On emploie plutôt l'acétate de cellulose maintenant, en raison des inconvénients cités pour la nitrocellulose.

Perles et nacres artificielles. — Pendant longtemps, on a fabriqué des perles fausses en enduisant l'intérieur

de petites boules de verre creuses, d'un vernis à base de gélatine et d'essence d'Orient.

Maintenant, on utilise des sphères de verre pleines percées d'un canal et qu'on vernit extérieurement. On a d'abord songé à utiliser le vernis habituel qui était recouvert d'une couche de vernis nitrocellulosique à l'acétate d'amyle, mais on est arrivé à enlever l'eau de l'essence d'Orient, et à mélanger celle-ci au collodion, ce qui supprime l'emploi de la gélatine. On trempe les perles dans ce produit et, ensuite, on les passe dans un vernis irisant ; l'un des vernis est à base de nitrocellulose, l'autre à base d'acétate ; on obtient ainsi des imitations vraiment surprenantes.

En incorporant de l'essence d'Orient dans du celluloid, on obtient une superbe imitation de la nacre ; c'est la nacrolaque, réalisée par M. Paiseau. Cette substance peut remplacer la nacre dans tous ses usages et même recevoir d'autres applications en raison des facilités de soudures qu'elle présente et du fait qu'on peut l'obtenir en dimensions quelconques.

Isolants électriques. — Le développement de l'électricité et de ses applications a nécessité la recherche de matières isolantes pour fabriquer tout l'appareillage nécessaire. On a eu recours à toutes les matières plastiques ; les produits bon marché sont faits au moyen de mélanges de brai, d'asphalte ou de ciments divers avec des charges minérales, talc, plâtre, amiante, etc. ; dans d'autres, on utilise la colophane ou la gomme laque comme agglomérant. Mais la matière par excellence est constituée par les résines synthétiques de condensation que l'on utilise sous forme de vernis (comme nous l'avons indiqué pour les papiers et cartons) ou en masse, avec addition de charges, pour les appareils. On se sert de résines à la première ou deuxième phase, qui sont broyées et mélangées à la charge, puis moulées à chaud et durcies sous presse

ou au bakéliseur. En opérant avec des produits bien déshydratés et sans charge, on peut avoir des masses transparentes. La résine provenant de la condensation de la glycérine avec l'anhydride phtalique, dite glyptal, permet d'obtenir, avec du mica comme charges, des produits à très haut pouvoir isolant.

APPENDICE

Les renseignements qui sont donnés sur les différents solvants, qui peuvent être employés avec les éthers de la cellulose, sont épars dans un grand nombre de documents ; nous avons cru intéressant de donner, en appendice, un tableau aussi complet que possible de ces produits, avec indication de leurs noms commerciaux et de leur utilisation.

SOLVANTS LÉGERS

Noms scientifiques	Formules	Noms commerciaux	Points d'ébullition sous 760 mm.	Dissolvants de:
Alcool méthylique	CH^3OH		65°	Nitrocellulose.
— éthylique	$\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$	Méthynol, spiritogène, spiritol losungmittel 13, avec acétate de méthyle.	78°	(Indirect),
Acétate de méthyle	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{CH}^3$	Ansol (en mélange).	56°	Nitrocellulose et acétate de cellulose.
— d'éthyle	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{C}^2\text{H}^5$	Calcitone, avec l'acétone en mélange solvant E 13.	74°	Nitrocellulose
— de propyle	$\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2\text{C}^2\text{H}^5$	Paracétate.	101°	—
— de butyle	$\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2\text{C}^4\text{H}^9$	Butanolacétate.	121°	—
d'isobutyle	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{C}^4\text{H}^9$	Tamosol J.	116°	—
d'isoamyle	$\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{C}^5\text{H}^{11}$	Pentacétate.	138°	—
Carbonate diéthylique	$\text{CO}^2\text{C}^4\text{H}^{10}$	Diatol, en fine.	126°	—
— d'éthyle et de butyle	$\text{CO}^2\text{C}^6\text{H}^{14}$		135°-175°	—
Formiate de méthyle	$\text{CHO}^2\text{C}^2\text{H}^5$	Formosol.	32°	—
— d'éthyle	$\text{CHO}^2\text{C}^4\text{H}^9$		54°	—
— de butyle	$\text{CHO}^2\text{C}^4\text{H}^9$		106°	—
— d'amyle	$\text{CHO}^2\text{C}^5\text{H}^{11}$		110°	—
Éther éthylique	$\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$		35°	(Indirect.)

Acétone	C ⁶ H ¹⁰ O	Méthylacétone, avec acé- tate de méthyle.	55°	Nitrocellulose et acétate de cellulose.
Bioxyde d'éthylène	C ⁴ H ⁸ O ²	Dioxane.	100°	—
Cyclobutanone	C ⁴ H ¹⁰ O	Butanone.	98°	—
Diéthylcétone	C ⁶ H ¹⁰ O		101°	—
Méthyléthylcétone	C ⁴ H ⁸ O		77°	Nitro et acé- tate de cellu- lose.
Propionate d'éthyle	C ⁵ H ¹⁰ O ²		99°	Nitrocellulose.
Propionate de butyle	C ⁷ H ¹⁴ O ²	Chlorylène, comédol, trié- line.	150°	Nitrocellulose.
Trichloréthylène	C ² HCl ³		87°	Acétate de cel- lulose.

SOLVANTS LOURDS

Acétate de cyclohexanol	C ⁸ H ¹⁴ O ²	Adroñolacétate, diaphanol, hexalinéacétate, sextate.	173°	Nitro et acé- tate de cel- lulose.
— de méthylcyclohexanol...	C ⁹ H ¹⁶ O ²		175°-190°	—
Acétylacétate d'éthyle	C ⁶ H ¹⁰ O ³	Méthylhexanilacétate.	181°	Nitrocellulose.
		Alexipon, escon, salacétol, salantol.	237°	—
Benzoate de méthyle	C ⁸ H ⁸ O ²		212°	—
— d'éthyle	C ⁹ H ¹⁰ O ²		248°	—
— de butyle	C ¹¹ H ¹⁴ O ²		419°	—
Butyrate d'éthyle	C ⁹ H ¹² O ²			

SOLVANTS LOURDS (suite).

Noms scientifiques	Formules	Noms commerciaux	Points d'ébullition sous 760 mm.	Dissolvants de:
Butyrate d'isoamyle	$C^9H^{18}O_2$		163°	Nitrocellulose.
— de benzyle	$C^{11}H^{14}O_2$		240°	
Butyrene	$C^7H^{14}O$		143°	
Cyclohexanol	$C^6H^{12}O$	Adronal, hexaline, anol, sextol.	161°	
Méthylcyclohexanol	$C^7H^{14}O$	Méthyladronal, heptaline, hydroline, méthylhexaline.	173°	
Cyclohexanone	$C^6H^{10}O$	Anone, sextone.	155°	Nitro et acétate de cellulose.
Méthylcyclohexanone	$C^7H^{12}O$	Méthylanone.	167°	
Diacétone alcool	$C^8H^{12}O_2$	Dial, pyranton.	165°	
Glycol éthylénique:				
— éthylique	$C^2H^8O_2$		125°	Nitrocellulose.
— propylique	$C^4H^{10}O_2$		135°	
— isopropylique	$C^5H^{12}O_2$		150°	
— isobutylique	$C^6H^{14}O_2$		144°	
— isoamylique	$C^7H^{16}O_2$	Cellosolve, losungmittel GA	159°	
			181°	

Glycol propylénique :				
Éther méthylique	$C^2H^{10}O^2$	Losungmittel GAC.	123°	Nitrocellulose.
— éthylque	$C^2H^{12}O^2$		433°	—
— propylique	$C^2H^{14}O^2$		150°	—
— isobutylique	$C^4H^{14}O^2$		141°	—
— isopropylique	$C^7H^{16}O^2$		161°	—
— isoamylique	$C^8H^{18}O^2$		183°	—
Acétate de méthylglycol	$C^2H^{10}O^3$	Losungmittel CMC.	130°-145°	—
— d'éthylglycol	$C^4H^{12}O^3$	Acétate de cellosolve.	150°-160°	Nitro et acé-
Éthylacétanilide	$C^{10}H^{13}NO$	Mannol.	258°	tate de cellu-
Formiate de benzyle	$C^8H^8O^2$		202°	lose.
Furfural	$C^5H^4O^2$		71°	—
Lactate de méthyle	$C^4H^6O^3$		145°	—
— d'éthyle	$C^6H^{10}O^3$	Actylol, estisol, ensolvant,	154°	—
— de butyle	$C^7H^{14}O^3$	solactol.		—
Méthylacétanilide	$C^9H^{11}NO$	Butactol.	245°	—
Oxalate diéthylique	$C^8H^{10}O^4$	Éthol.	186°	—
— dibutylique	$C^{10}H^{18}O^4$	Oxalol.	245°	—
— diamylique	$C^{12}H^{22}O^4$		265°	—
Oxyde de métyyle	$C^6H^{10}O$		130°	—
Pentachloréthane	C^2HCl^5		159°	Nitro et acé-
Propionate d'amyte	$C^8H^{16}O^2$		160°	tate.
— de benzyle	$C^{10}H^{12}O^2$		220°	Nitrocellulose.
Tétrachloréthane	$C^2H^2Cl^4$	Westron.	147°	Acétate de cel-
				lulose.

PLASTIFIANTS

Noms scientifiques	Formules	Noms commerciaux	Points d'ébullition sous 760 mm.
Acétate de benzyle	$C^9H^{10}O^2$	Plastoline I.	304°
Benzoate de benzyle	$C^{14}H^{12}O^2$	Péridine, peruscabine, spasmodine, ergol.	323°
— de phénylé	$C^{13}H^{10}O^2$	Agfa-fixateur.	314°
Lactate de benzyle	$C^{10}H^{12}O^4$	Plastoforme I.	130°(5 $\frac{m}{m}$)
Salicylate de benzyle	$C^{14}H^{12}O^3$	Plastoforme II.	205°
Alcool benzylique	C^7H^8O	Mittel AHN.	306°
Benzophénone	$C^{13}H^{10}O$	Ergol.	219°
Alcool phényléthylique	$C^8H^{10}O$	Erganol.	202°
Acétophénone	C^8H^8O		209°
Camphre	$C^{10}H^{16}O$		260°
Diphénylméthane	$C^{13}H^{12}$		345°
Éther benzylbenzoïque	$C^{14}H^{12}O^2$		298°
— benzylique	$C^{14}H^{14}O$		230°
Glycol tétraéthylénique	$C^8H^{18}O^5$		(25 $\frac{m}{m}$)
— triéthylénique	$C^6H^{14}O^4$		290°
Oxyde de phénylé	$C^{12}H^{10}O$		260°

Phosphate triphénylique	$C^{18}H^{15}PO_4$	Lindol.	320°
— tricrésylique	$C^{21}H^{21}PO_4$	Palatinol B, fermine, grundlage, solvarome.	340°
Phtalate diméthyllique	$C^{10}H^{10}O_4$	Palatinol A, anozol, néan-tine, solvarol, solvéol, suresnol.	282°
— diéthyllique	$C^{12}H^{14}O_4$	Palatinol C, élaol.	298°
— dibutylique	$C^{16}H^{22}O_4$	Palatinol J.C.	335°
— diisobutylique	$C^{16}H^{22}O_4$	Plastifiant PM, Weichhal-tungsmittel PM.	235°
— diamylique	$C^{18}H^{26}O_4$	Plastifiant PA, Weichhal-tungsmittel PA.	(23 $\frac{\%}{\%}$)
— de méthylglycol	$C^{14}H^{16}O_6$		230°
— d'éthylglycol	$C^{16}H^{22}O_6$		(10 $\frac{\%}{\%}$)
Tartrate de butyle	$C^{12}H^{22}O_6$		300°
Salicylate d'isoamyle	$C^{12}H^{16}O_3$	Plastoline II.	208°
Toluène sulfanilide	$C^{13}H^{12}O_2NS'$	Neu-camphrosal, Mittel PI, plastomoll P, cellulod.	(13 $\frac{\%}{\%}$)
Triacétate de glycérine	$C^9H^{14}O^6$	Triacétine, diéthylène.	259°
Diéthylidiphénylurée	$C^{17}H^{20}ON^2$	Mollit I, Zentralit.	325°
Butyrate de butyle	$C^8H^{16}O^3$	Butol, impur.	175°
Méthyladipate de méthylcyclo-hexyle	$C^7H^{11}(C^7H^{13}O^2)^2$	Sipaline MOM.	22° (12 $\frac{\%}{\%}$)

BIBLIOGRAPHIE

Parmi les nombreuses publications sur les *soies artificielles*, les *matières plastiques* et leurs *matières premières*, nous avons fait un choix de celles qui peuvent permettre au lecteur de trouver les compléments qui l'intéresseront ; les techniciens y trouveront d'ailleurs des bibliographies plus complètes, qui dépasseraient le cadre de cet ouvrage :

I. **Sur l'ensemble.** — *La cellulose*, par CLÉMENT et RIVIÈRE (Béranger, Paris, 1920). — *Matières plastiques et soies artificielles*, par CLÉMENT et RIVIÈRE (Baillièrè, Paris, 1924). — *Fabrication des matières plastiques*, par FRITSCH (Desforèges et Girardot, Paris, 1926). — *Nitrocellulose Industry*, par WORDEN (2 vol., Constable, Londres, 1912). — *Technology of cellulose esters*, par WORDEN (10 vol., Spon, Londres, 1926).

II. **Sur la cellulose.** — *Cellulose*, par CROSS et BEWAN (Londres, 1895) et *Recherches and cellulose*, par CROSS et BEWAN (Londres, 1900-1905-1910-1915). — *Traductions françaises de « Cellulose »* (Paris, 1895) et *« Recherches sur la Cellulose »* (Béranger, Paris, 1917). — *Cotton Cellulose its chemistry and technology*, par A. J. HALL (Benn, Londres, 1924). — *Lehrbuch der Cellulosechemie (Traité de la chimie de la cellulose)*, par Emil HEUSER (1927). — *Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter (la chimie de la cellulose et des corps qui y sont associés)*, par J. KURT HESS, J. R. KATZ et R. HALLER (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1928). — *Chemische Technologie der Cellulose und die Cellulosine (la technologie chimique de la cellulose et la cellulosine)*, par V. GRAFFE (Vienne, 1928).

III. **Sur la nitrocellulose.** — *Poudres et explosifs*, par VENNIN Béranger, 1914; — *La chimie des explosifs*, par VÉROLA (Colin,

Paris, 1922). — *Explosifs, poudres et gaz de combat*, par PASCAL (Hermann, Paris, 1925). — *La nitrocellulose et le celluloid*, par DUBOSQ (Cilliard, Paris, 1923). — *Revue Générale des Matières Plastiques* (Paris), articles de M.M. BRÉGUET (1926, nos 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11 et 1927, nos 2, 6 et 8); PAYRAS (1925, nos 1, 2, 3, 4; 1926, nos 1, 3, 10; 1928, nos 9; 1929, nos 3, 5, 7, 8). — RECLUS (1926, nos 5, 8, 9, 10; 1927, nos 1, 3, 5, 7, 8, 11; 1928, nos 1, 4, 6, 7 et 9); SAUZAY (1925, nos 6 et 7); GABILLION (1926, nos 2 et 8; 1927, nos 1, 2, 4 et 5).

IV. **Sur l'acétate de cellulose.** — Articles de M. DESCHIENS, dans la *Revue des Produits Chimiques* (1920, avril; 1921; 1926, février, mars et novembre; 1927, janvier), *Chimie et Industrie* (1920, mai; 1926, janvier), *Revue Générale des Matières Plastiques* (1925, nos 4, 6, 8 et 9; 1926, nos 2, 5, 6 et 7; 1927, nos 4, 5, 7 et 8).

V. **Sur les éthers des acides gras.** — GAULT, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* (1923 et 1924, vol. 177 et vol. 179). *Bulletin de la Société Chimique de France* (1923 et 1924).

VI. **Sur les algues.** — *Les algues marines et leurs emplois*, par V. VINCENT (Baillièrre, Paris, 1924). — Articles de M. M. GLÆSS, *Chimie et Industrie* (1920, mars), et DESCHIENS, *Chimie et Industrie* (1925, mai), *Revue Générale des Matières Plastiques* (1926, septembre).

VII. **Sur les résines synthétiques.** — *Die Künstlichen Hartze (les résines synthétiques)*, par J. SCHEIBER et SAENDIG (Wissenschaftliche Verlags Stuttgart, 1929). — *Revue des Produits Chimiques*, articles de FRYDLENDER (1928, mars, avril, septembre).

VIII. **Sur le linonéum.** — *La linoxine et le linonéum*, par A. D. LUTTRINGER (Paris, 1928).

IX. **Sur les vernis celluloseux.** — *Laques et Vernis*, par MARGIVAL (Desforges, Girardot, Paris, 1928). — *Enduits celluloseux* par MAIN (Gauthier-Villars, Paris, 1930). — *Celluloses ester varnishes*, par F. SPROXTON (E. Benn, Londres, 1925), traduit en allemand, en français, *Vernis et émaux celluloseux*, par Tissot, d'après l'allemand (Dunod, Paris, 1929). — *Pyroxylin Enamels and Laquers (Émaux et vernis à base de pyroxyline)*, par Samuel P. WILSON (Londres, 1927 et Van Nostrand, New-York, 1927), traduit en allemand (Berlin, 1928). — *A survey of nitrocellulose*

laquers (aperçu sur les vernis à la nitrocellulose), B. V. BROWN et F. M. CRAWFORD (The Chemical Catalogue, New-York, 1928). — Articles de M. M. FRYDLENDER, dans la *Revue des Produits Chimiques* (1925, septembre; 1926, septembre-décembre; 1927, mai, juin, juillet; 1928, juillet, août; 1929, janvier, février, avril, juillet, août, septembre). RENESTRAT, dans la *Revue de Chimie Industrielle* (1928, nos 442 et 443).

X. Sur les soies artificielles. — *Les soies artificielles*, par CHAPLET (Gauthier-Villars, Paris, 1926). — *La soie artificielle*, par GUENEAU (Les Presses universitaires, Paris, 1928) (ouvrage traitant du point de vue économique). — *La fabrication de la soie artificielle par le procédé viscose*, par R. MORTGAT (Édition Textile, Paris, 1930). — *The manufacture of artificial silk with special référence of the viscose process (Fabrication de la soie artificielle avec étude spéciale du procédé à la viscose)* par WHEELER (Londres, 1928), traduit en français par H. Tatu (Dunod, Paris, 1930). — *Die Viscose Kuntseidefabrik, ihre Maschinen und Apparate (la fabrication de la soie à la viscose, machines et appareils utilisés)*, par E. WURTZ (Leipzig, 1928). — *Kuntseide*, par O. FAUST (Steinkopft, Leipzig, 3^e édition, 1928), traduit en anglais par Fylemann (Londres, 1929). — *Artificial Silk*, par REINTHALER, traduit en anglais par Rowe (Chapmann and Hall, Londres, 1928). — *Das Kuntseiden Taschenbuch (Manuel de la soie artificielle)*, par STADLINBERG, Leipzig, 1929, 1^{re} édition; 1930, 2^e édition). — *Die Kuntseide*, par HOTTENROTH (Hirzel, Leipzig, 1930, 2^e éd.), traduit en anglais par FYLEMANN (Londres, 1928). — *Chemische und physikalische Technologie der Kuntseiden (Technologie chimique et physique de la soie artificielle)*, par WELTZIEN et GÖTZE (Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, 1930) et dans la *Revue de Chimie Industrielle*, les articles de M. M. GRANDMOUGIN (1927, nos 421, 422, 423, 427, 428, 430, 431, 432), STEPHEN JAMY (1929, nos 447, 449, 451, 453, 456; 1930, nos 457, 458, 460, 461, 463, 465), J. V. G. 1928, nos 433, 435, 437, 438, 440, 441, 442; 1929, nos 448, 450, 452, 455).

XI. Sur la récupération des solvants. — *La récupération des solvants volatils*, par ROBINSON (Chemical Catalogue, New-York, 1925), traduit en français par GENIN (Dunod, 1929).

TABLE DES MATIÈRES

Préface	1
---------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Matières premières pour la fabrication des soies artificielles
et matières plastiques.

CHAPITRE PREMIER

Cellulose	4
-----------------	---

CHAPITRE II

Éthers de la cellulose	14
------------------------------	----

Nitrocellulose, 16. — Acétate de cellulose, 46. — Acéto-
nitrates de cellulose, 65. — Autres éthers de la cellu-
lose, 67.

DEUXIÈME PARTIE

Soies artificielles.

CHAPITRE PREMIER

Généralités et appareillage	73
-----------------------------------	----

Généralités, 73. — Appareillage général, 73.

CHAPITRE II

Étude des diverses soies	90
--------------------------------	----

Soie à la nitrocellulose, 90. — Soie au cuivre, 94. — Soie à la viscosse, 100. — Soie à l'acétate de cellulose, 109. — Autres soies et textiles artificiels, 112. — Schappe, 115.

CHAPITRE III

Propriétés et emplois des soies artificielles	119
---	-----

Propriétés, 119. — Emplois, 124.

TROISIÈME PARTIE

Matières plastiques.

CHAPITRE PREMIER

Étude des matières plastiques industrielles....	127
---	-----

Généralités, 127. — Matières plastiques à base de produits naturels, 128. — Matières plastiques artificielles, 153. — Celluloïd, 153. — Celluloïds ininflammables, 161. — Résines artificielles, 164. — Noms commerciaux des diverses matières plastiques, 174.

CHAPITRE II

Applications des matières plastiques	177
--	-----

Vernis, 178. — Pellicules et films photographiques, 183.

APPENDICE. — Tableau des solvants	191
---	-----

BIBLIOGRAPHIE	199
---------------------	-----

COLLECTION ARMAND COLIN

Directeur : Paul MONTEL, Professeur à la Sorbonne

Chaque volume in-16, broché ou relié.

“Vulgariser sans abaisser”

- N° 1. **Rayonnement** (Principes scientifiques de l'Éclairage) (2^e édition), par A. BLANC, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen (35 figures).
- N° 2. **La Construction du Vaisseau de guerre**, par E. JAMMY, Ingénieur en chef aux Forges et Chantiers de la Méditerranée (183 figures, 4 planches hors texte).
(Ouvrage couronné par la Ligue maritime et coloniale française.)
- N° 3. **Cinématique et Mécanismes**, par R. BRICARD, Professeur à l'École Centrale et au Conservatoire des Arts et Métiers (79 figures).
- N° 4. **L'École classique française** : Les doctrines et les hommes (1660-1715) (2^e édition), par A. BAILLY, Professeur au Lycée Pasteur.
- N° 5. **Éléments d'Agriculture coloniale** : **Plantes à huile**, par Yves HENRY, Inspecteur général de l'Agriculture aux Colonies (35 figures).
- N° 6. **Télégraphie et Téléphonie sans fil** (7^e édition), par C. GUTTON, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy (107 figures).
- N° 7. **Théorie cinétique des Gaz** (2^e édition), par E. BLOCH, Professeur à la Sorbonne (7 figures).
- N° 8. **Traité pratique de Géométrie descriptive**, par J. GEF-FROY, Ingénieur des Arts et Manufactures (248 figures).
- N° 9 - 10. **Statique et Dynamique** (Tomes I et II), par H. BÉGHIN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille (226 figures).
- N° 11. **Éléments d'Électricité** (3^e édition), par Ch. FABRY, Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne (70 figures).
- N° 12. **La Fonte** (Élaboration et Travail), par le Colonel J. ROUELLE (29 figures).
- N° 13. **L'Hérédité**, par Et. RABAUD, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris (34 figures).
- N° 14. **Principes de l'Analyse chimique**, par V. AUGER, Professeur de Chimie analytique à la Sorbonne (11 fig.).

- N° 15. **Les Pyrénées** (2^e édition), par M. SORRE, Maître de Conférences à la Faculté des Lettres de Bordeaux (3 cartes).
- N° 16. **Chimie et Fabrication des Explosifs**, par P. VEROLA, Ingénieur en chef des Poudres (9 figures).
- N° 17. **La Révolution française**, par A. MATHIEZ, Chargé du cours d'histoire de la Révolution française à l'Université de Paris. Tome I : *La Chute de la Royauté* (3^e édition).
- N° 18. **Les grands Marchés des Matières premières** (5^e édition), par F. MAURETTE, Chef de la Division Scientifique du Bureau international du Travail (S. D. N.) à Genève (8 cartes et 3 graphiques).
- N° 19. **L'Industrie du Fer en France**, par J. LEVAINVILLE, Docteur de l'Université de Bordeaux (4 cartes).
(Ouvrage couronné par la Société de Géographie de Paris.)
- N° 20. **L'Acier** (Élaboration et Travail) (2^e édition), par le Colonel J. ROUELLE (45 figures).
- N° 21. **Le Droit ouvrier** (Tableau de la Législation française actuelle) (2^e édition), par G. SCELLE, Professeur à la Faculté de Droit de Dijon.
- N° 22. **Les Maladies dites Vénériennes**, par le D^r P. RAVAUT, Membre de l'Académie de Médecine, Médecin de l'Hôpital Saint-Louis (22 figures).
(Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Béliou.)
- N° 23. **La Houille blanche** (2^e édition), par H. CAVAILLÈS, Professeur au Lycée de Bordeaux (8 cartes et 4 figures).
- N° 24. **Propriétés générales des Sols en Agriculture**, par G. ANDRÉ, Membre de l'Institut, Professeur à l'Institut Agronomique.
- N° 25. **Vue générale de l'Histoire d'Afrique** (2^e édition), par G. HARDY, Directeur de l'École Coloniale.
- N° 26. **Les Instruments d'Optique** (2^e édition), par H. PARISELLE, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille (82 figures).
- N° 27. **Le Naturalisme français**, par P. MARTINO, Doyen de la Faculté des Lettres d'Alger.
- N° 28. **Théorie du Navire** (Tome I), par M. LE BESNERAIS, Ingénieur en chef du Génie Maritime (61 figures).
- N°s 29 - 30. **Éléments de Paléontologie** (Tomes I et II), par L. JOLEAUD, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris (93 figures).
- N° 31. **Le Ballon, l'Avion, la Route aérienne**, par M. LARROUY, Ingénieur de l'École Supérieure d'Aéronautique (25 figures).
- N° 32. **La Société Féodale** (2^e édition), par J. CALMETTE, Professeur à l'Université de Toulouse.

- N^o 33. **Les Bois coloniaux**, par H. LECOMTE, Membre de l'Institut, Professeur au Muséum (28 figures).
- N^o 34. **Probabilités, Erreurs** (3^e édition), par Émile BOREL, Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne, et R. DELTHEIL, Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse (10 figures).
- N^o 35. **Physique du Globe** (2^e édition), par Ch. MAURAIN, Doyen de la Faculté des Sciences de Paris (21 figures).
- N^o 36. **L'Atmosphère et la prévision du Temps**, par J. ROUCH, Professeur à l'École Navale (36 figures).
- N^o 37. **Les Méthodes actuelles de la Chimie** (2^e édition), par P. JOLIBOIS, Professeur à l'École Supérieure des Mines (45 figures).
- N^o 38. **Les Coopératives de consommation en France**, par Bernard LAVERGNE, Professeur à la Faculté de Droit de Nancy.
- N^o 39. **La Grande Guerre** (1914-1918), par le général THEVENET, ancien Gouverneur de Belfort (15 cartes).
- N^o 40. **Mines et Torpilles**, par Henri STROH, Ingénieur en chef de la Marine (40 figures).
- N^{os} 41, 42, 43. **Chimie minérale** (3 volumes) (2^e édition), par H. COPAUX, Professeur à l'École de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, et H. PÉROTT, Sous-Chef de travaux pratiques à l'École de Physique et de Chimie.
- N^o 44. **Éléments de Géométrie analytique**, par A. TRESSE, Docteur ès sciences, Inspecteur général (91 figures).
- N^o 45. **Le Félibrige**, par Émile RIPERT, Professeur à la Faculté des Lettres de l'Université d'Aix-Marseille.
- N^o 46. **Le Blocus et la Guerre sous-marine**, par A. LAURENS, Capitaine de Vaisseau, Chef de la Section historique de l'État-Major de la Marine.
- N^{os} 47 - 48. **Alternateurs et Moteurs synchrones** (Tomes I et II), par E. ROTH, Ingénieur en chef de la Société Alsacienne de Constructions électriques de Belfort (167 figures).
(Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Hébert.)
- N^o 49. **Éléments d'Agriculture coloniale : Plantes à fibres**, par Yves HENRY, Inspecteur général de l'Agriculture aux Colonies (55 figures).
- N^o 50. **Astronomie générale**, par Luc PICART, Directeur de l'Observatoire de Bordeaux (42 figures).

- N^o 51. **L'Après-guerre et la Politique commerciale**, par Cl. GIGNOUX, Rédacteur en Chef de la *Journée Industrielle*, ancien chargé de Cours à la Faculté de Droit de Nancy. (*Ouvrage couronné par la Société de Géographie Commerciale.*)
- N^o 52. **La Révolution française**, par A. MATHIEZ, Chargé de cours d'histoire de la Révolution française à l'Université de Paris. Tome II : *La Gironde et la Montagne* (3^e édition).
- N^o 53. **L'Angleterre au XIX^e siècle, son évolution politique**, par Léon CAHEN, Professeur au Lycée Condorcet.
- N^o 54. **Balistique extérieure**, par J. OTTENHEIMER, Ingénieur principal d'Artillerie navale (48 figures).
- N^o 55. **Piles et Accumulateurs électriques** (2^e édition), par L. JUMAU, Ingénieur (76 figures).
- N^o 56. **Les Alpes françaises** (2^e édition), par R. BLANCHARD, Professeur à l'Université de Grenoble (15 cartes).
- N^o 57. **Les Courants alternatifs** (2^e édition), par Pierre SÈVE, Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille (127 fig.). (*Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Hébert.*)
- N^o 58. **Rome et les Lettres latines**, par A. DUPOUY, Professeur au Lycée Michelet.
- N^o 59. **Théorie du Navire** (Tome II), par M. LE BESNERAIS, Ingénieur en chef du Génie Maritime (33 figures).
- N^o 60. **Calculs numériques et graphiques** (2^e édition), par Émile GAU, Directeur de l'Enseignement en Tunisie (33 figures).
- N^o 61. **Les Industries de la Soie en France**, par P. CLERGET, Directeur de l'École de Commerce de Lyon (10 graphiques, 15 tableaux statistiques).
- N^o 62. **Les Industries de fixation de l'Azote**, par Marcel GUICHARD, Professeur à la Sorbonne (21 figures).
- N^o 63. **Le Saint-Siège, l'Église catholique et la Politique mondiale** (2^e édit.), par Maurice PERNOT, Agrégé de l'Université, ancien Membre de l'École française de Rome.
- N^o 64. **La France économique et sociale au XVIII^e siècle**, par Henri SÉE, Professeur honoraire à l'Université de Rennes.
- N^o 65. **Les Submersibles**, par G. RABEAU, Ingénieur du Génie Maritime, et A. LAURENS, Chef de la Section historique de l'État-Major de la Marine (44 figures).
- N^o 66. **Les Doctrines économiques en France depuis 1870** (2^e édition), par G. PIROU, Professeur à la Faculté de Droit de Paris.
- N^o 67. **Introduction à la Géologie** (2^e édit.), par J. LEUBA, Docteur ès sciences (60 figures).
- N^o 68. **La Renaissance des Lettres en France, de Louis XII à Henri IV**, par J. PLATTARD, Professeur à la

- N° 69. **Parnasse et Symbolisme** (2^e édition), par P. MARTINO, Doyen de la Faculté des Lettres d'Alger.
- N° 70. **Les Moteurs à explosion**, par E. MARCOTTE, Ingénieur (I. C. F.), Professeur à l'École spéciale des Travaux publics (61 figures).
(Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix Trémond.)
- N° 71. **Le Magnétisme**, par P. WEISS, Correspondant de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, et G. FOEX, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg (69 figures).
- N°s 72-73. **Éléments de Calcul différentiel et de Calcul intégral** (Tomes I et II) (2^e édition), par Th. LECONTE, Directeur de l'Enseignement de la Seine, et R. DELTHEIL, Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse.
- N° 74. **Peuples et Nations des Balkans**, par Jacques ANCEL, Professeur au Collège Chaptal et à l'École des Hautes Études Commerciales (3 cartes).
(Médaille d'or de la Société de Géographie.)
- N° 75. **Transport de l'Électricité**, par René COUFFON, Ingénieur des Arts et Manufactures (45 figures).
- N° 76. **Les Alpes, Géographie générale**, par Emm. DE MARTONNE, Professeur à la Sorbonne (24 cartes ou graphiques).
- N° 77. **Les Moteurs à combustion**, par E. MARCOTTE, Ingénieur (I. C. F.), Professeur à l'École Spéciale des Travaux publics (37 figures).
(Couronné par l'Académie des Sciences, Prix Trémond.)
- N° 78. **La Transformation de l'énergie électrique : I. Transformateurs**, par R. CARTON, Ingénieur E.M.I., et P. DUMARTIN, Ingénieur A. et M.I.E.G. (39 figures).
- N° 79. **Les Origines du Capitalisme moderne** (2^e édition), par Henri SÉE, Professeur honoraire à l'Université de Rennes.
(Recommandé par le Comité France-Amérique.)
- N° 80. **Balistique intérieure**, par J. OTTENHEIMER, Ingénieur principal d'Artillerie navale (37 figures).
- N° 81. **La Pensée française au XVIII^e siècle** (2^e édition), par Daniel MORNET, Professeur à la Sorbonne.
- N° 82. **Mesures Électriques**, par Jean GRANIER, Ingénieur, Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Montpellier (85 figures).
- N° 83. **La Littérature italienne**, par Th. LAIGNEL, Professeur agrégée d'italien au Lycée de jeunes filles de Lyon.
- N° 84. **L'Organisation scientifique du Travail**, par Georges BRICARD, Ingénieur en chef du Génie Maritime (34 fig.).

- N^{os} 85-86. **Les Courants de la Pensée philosophique française** (Tomes I et II), par A. CRESSON, Professeur de Philosophie au Lycée Condorcet.
- N^o 87. **Principes de l'Électrochimie** par J. PONSINET, Ingénieur des Manufactures de l'État (35 figures).
- N^o 88. **Syndicats et Coopératives agricoles**, par Michel AUGÉ-LARIBÉ, Secrétaire général de la Confédération nationale des Associations agricoles.
- N^{os} 89-90. **La Tuberculose**, par le D^r Édouard RIST, Médecin de l'Hôpital Laënnec et du Dispensaire Léon Bourgeois. Un volume double (25 figures et 6 graphiques).
- N^o 91. **Les Expériences monétaires contemporaines** (2^e édit.), par George-Edgar BONNET, Directeur général adjoint de la C^{ie} du Canal de Suez.
(Couronné par l'Académie des Sciences morales et politiques ;
Recommandé par le Comité France-Amérique).
- N^o 92. **Histoire de la Langue Allemande**, par E. TONNELAT, Professeur à la Faculté des Lettres de l'Université de Strasbourg (1 carte hors texte).
- N^o 93. **La Révolution française**, par A. MATHIEZ, Tome III : *La Terreur* (2^e édition).
- N^o 94. **La Cinématographie**, par Lucien BULL, Sous-Directeur de l'Institut Marey (36 figures).
- N^o 95. **La Littérature française contemporaine : Poésie, Roman, Idées** (3^e édition), par André BILLY.
- N^o 96. **La Vie de la Cellule végétale**. Tome I, par R. COMBES, Maître de Conférences à la Sorbonne (16 figures).
(Couronné par l'Académie des Sciences, Prix de Parville.)
- N^o 97. **Psychologie expérimentale**, par Henri PIÉRON, Professeur au Collège de France et à l'Institut de Psychologie (11 figures ou graphiques).
- N^o 98. **La Civilisation athénienne**, par P. CLOCHÉ, Professeur à la Faculté des Lettres de Besançon (15 fig., 1 carte).
- N^o 99. **Appareils et Méthodes de Mesures mécaniques**, par le Lieutenant-Colonel J. RAIBAUD, Chef des Travaux pratiques de Mécanique à l'École Polytechnique (87 fig.).
- N^o 100. **L'École romantique française : les doctrines et les hommes**, par Jean GIRAUD.
(Couronné par l'Académie française, Prix Montyon.)
- N^o 101. **Éléments de Thermodynamique**, par Ch. FABRY, Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne (39 figures).
- N^o 102. **Introduction à la Psychologie collective**, par le D^r Charles BLONDEL, Correspondant de l'Institut, Professeur à la Faculté des Lettres de Strasbourg.

- N^o 103. **Nomographie**, par M. FRÉCHET, Directeur de l'Institut de Mathématiques à la Faculté des Sciences de Strasbourg, et M. ROULLET, Ingénieur, Professeur à l'École nationale technique de Strasbourg (79 figures).
- N^o 104. **L'Ancien Régime et la Révolution russes**, par Boris NOLDE, ancien Professeur à la Faculté de Droit de Pétrograd.
(*Couronné par l'Académie des Sciences morales et politiques.*)
- N^o 105. **La Monarchie d'Ancien Régime en France, de Henri IV à Louis XIV**, par Georges PAGÈS, Professeur d'Histoire moderne à la Faculté des Lettres de Paris.
- N^o 106. **Le Théâtre français contemporain**, par Edmond SÉE.
- N^o 107. **Hygiène de l'Européen aux Colonies**, par le D^r Charles JOYEUX, Prof. agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.
- N^o 108. **Grammaire descriptive de l'Anglais parlé**, par Joseph DELCOURT, Docteur ès lettres, Professeur au Lycée Pasteur.
- N^o 109. **La Vie de la Cellule végétale. Tome II**, par R. COMBES, Maître de Conférences à la Sorbonne (13 figures).
(*Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences, Prix de Parville.*)
- N^o 110. **La Formation de l'État français et l'Unité française, des Origines au milieu du XVI^e siècle**, par G. DUPONT-FERRIER, Professeur à l'École Nationale des Chartes.
(*Couronné par l'Académie des Sciences morales et politiques.*)
- N^o 111. **Nos Grands Problèmes Coloniaux**, par Georges HARDY, Directeur de l'École Coloniale.
(*Couronné par l'Académie des Sciences morales et politiques.*)
- N^o 112. **Le Calcul vectoriel**, par Raoul BRICARD, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers et à l'École Centrale des Arts et Manufactures.
- N^o 113. **Ondes et Électrons**, par Pierre BRICOUT, Docteur ès sciences, Répétiteur à l'École Polytechnique.
- N^o 114. **La Littérature en Russie**, par Jules LEGRAS, Professeur à l'Université de Dijon.
(*Couronné par l'Académie française, Prix Bordin.*)
- N^o 115. **Essences naturelles et Parfums**, par Raymond DELANGE, Chef des Services scientifiques des Fabriques de Laire.
- N^o 116. **La Formation de l'Unité Italienne**, par Georges BOURGIN, Ancien membre de l'École française de Rome, Archiviste aux Archives nationales.
(*Ouvrage couronné par l'Académie française.*)

- N° 117. **La Justice pénale d'aujourd'hui**, par H. DONNEDIEU DE VABRÈS, Professeur à la Faculté de Droit de Paris. (Recommandé par le Comité du Livre français France-Amérique.)
- N° 118. **Les grands courants de la Pensée antique**, par A. RIVAUD, Prof. à la Sorbonne, Corresp. de l'Institut.
- N° 119. **Les Systèmes philosophiques**, par A. CRESSON, Professeur de Philosophie au Lycée Condorcet.
- N° 120. **Les Rayons X**, par Jean THIBAUD, Docteur ès sciences, Ingénieur E. S. E., Directeur adjoint au Laboratoire de Physique des Rayons X (Ecole des Hautes-Etudes).
- N° 121. **Les Quanta**, par Georges DÉJARDIN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon (34 figures).
- N° 122. **Les Anciennes Civilisations de l'Inde**, par Gaston COURTILLIER, Chargé de Conférences à la Faculté des Lettres de Strasbourg.
- N° 123. **Couleurs et Pigments des Êtres vivants**, par le Docteur Jean VERNE, Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.
- N° 124. **Pétroles naturel et artificiels**, par J.-J. CHAR-TROU, Ingénieur à la Compagnie française des Pétroles.
- N° 125. **La Téléphonie**, par Robert DREYFUS, Ingénieur des Postes et Télégraphes.
- N° 126. **L'Islam**, par Henri MASSÉ, Professeur à l'École des Langues orientales.
- N° 127. **Principes de Psychologie appliquée**, par le D^r Henri WALLON, Directeur à l'École des Hautes-Études, Professeur à l'Institut de Psychologie de l'Université de Paris.
- N° 128. **La Belgique contemporaine (1780-1930)**, par Franz VAN KALKEN, Professeur à l'Université de Bruxelles.
- N° 130. **La Thérapeutique moderne**, par le D^r G. FLORENCE, Prof. agrégé à la Faculté de Médecine de Lyon.
- Nos 132-133. **La Musique contemporaine en France**, par René DUMESNIL (*Tomes I et II*).
- N° 134. **Le Sommeil**, par le Docteur J. LHERMITTE, Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.
- N° 135. **Constitution et Gouvernement de la France**, par L. TROTABAS, Prof. à la Faculté de Droit de Nancy.
- N° 136. **Les Problèmes de la Vie mystique**, par A. BASTIDE, Professeur au Lycée de Valence.
- N° 138. **Théorie mathématique des Assurances**, par H. GALBRUN, Actuaire de la Banque de Paris et des Pays-Bas.



