

A. CHAPLET

Les Soies

Artificielles

SECONDE ÉDITION

Entièrement remaniée et
considérablement augmentée

GAUTHIER-VILLARS & C^e

Imprimeurs-Libraires

55, Quai des Grands-Augustins

PARIS — 1926

The Kellner - Partington

Paper Pulp Co Ltd

A/S BORREGAARD, SARPSBORG

NORVÈGE

LA MEILLEURE

Cellulose pour

Soie artificielle

LA PLUS GROSSE PRODUCTION DU MONDE

USINES

en NORVÈGE, SUÈDE, AUTRICHE, etc.

Agents exclusifs pour FRANCE et ESPAGNE

FALCHENBERG & MERCIER

25, Boulevard Malesherbes, PARIS

TÉLÉPHONE : ELYSÉES 31-71

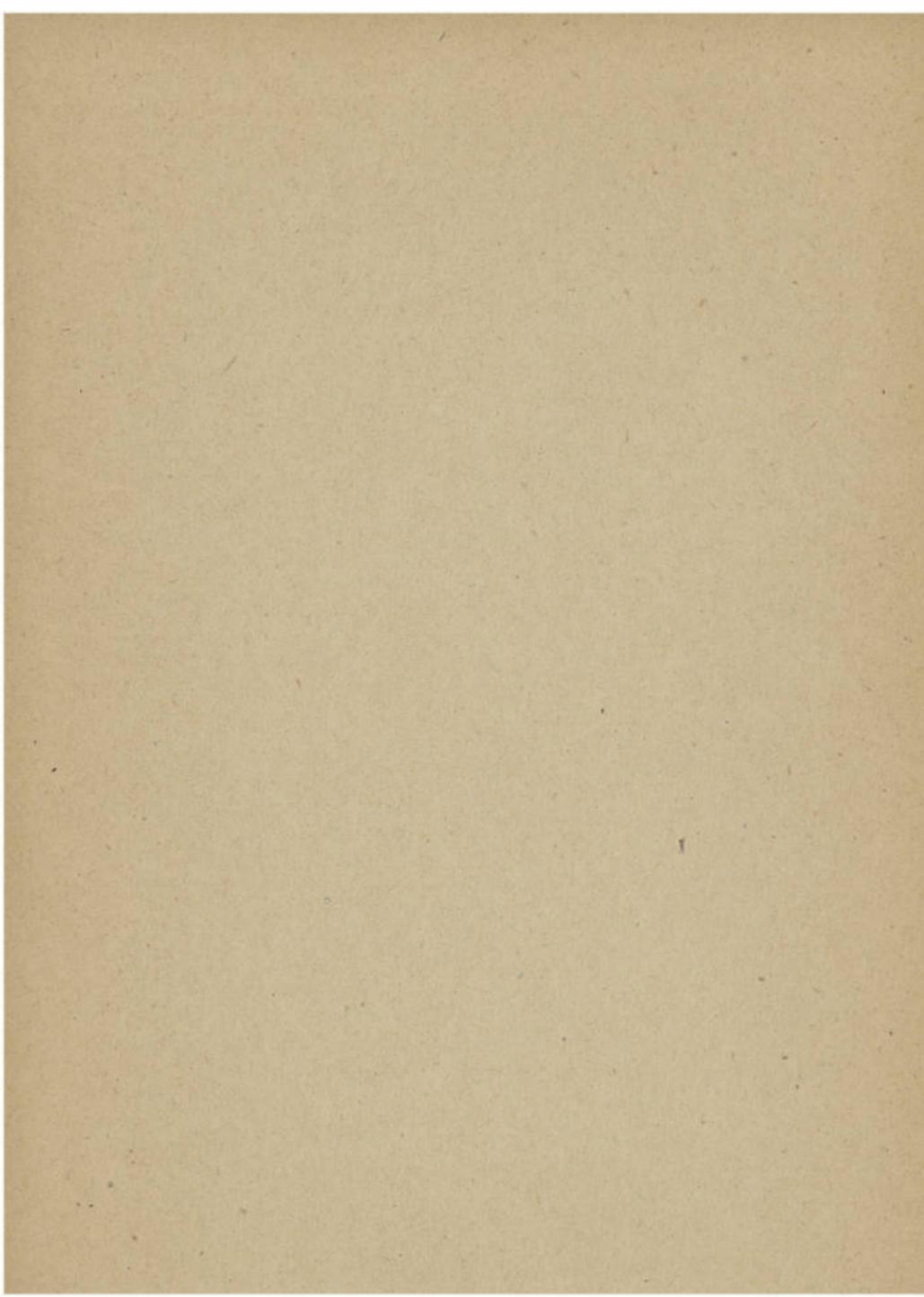
— — 47-39

TÉLÉGR. : MERCIFAL-PARIS

34

286





Hommage des Éditeurs

Les Soies

Artificielles

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

75250 — Quai des Grands-Augustins, 55

IRHIS / LILLE 3
FONDS SOCIÉTÉ
INDUSTRIELLE

Fg 359

A. CHAPLET

Les Soies



Artificielles

SECONDE ÉDITION

: Entièrement remaniée et :
considérablement augmentée

GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

Imprimeurs-Libraires

55, Quai des Grands-Augustins

PARIS — 1926

DU MÊME AUTEUR :

TECHNOLOGIE TEXTILE :

Les apprêts. In-8, Paris 1914.

Le mercerisage. In-8, Paris 1919.

Blanchiment. In-8, Paris 1926. *Seconde édition.*

Les Arts textiles. In-12, Paris 1918. *Seconde édition.*

CHIMIE :

A B C de la Chimie. In-12, Paris 1923.

Les Industries chimiques modernes. In-12, Paris 1919. *Seconde édition.*

Recettes du Laboratoire. In-12, Paris 1921. *Troisième édition.*

Pour le chimiste. In-12, Paris 1925.

PRÉFACE.

A tous points de vue, la fabrication des soies artificielles mérite l'intérêt de tout technicien qui s'intéresse au mouvement industriel et aux progrès scientifiques.

Il s'agit d'une invention bien française. — C'est un illustre savant français, De Réaumur, qui par la plus étonnante prescience décrit en quelques lignes, au milieu du dix-huitième siècle, le principe de la fabrication que réalisent plus tard, quand le permettent les progrès scientifiques et industriels alors réalisés, deux autres français, De Chardonnet et Despeissis. L'un gagne des millions, l'autre meurt pauvre : chacun a créé une méthode qui, par la suite, s'affirmera parmi les meilleures.

Il s'agit d'un type admirable de synthèse industrielle. — Qu'on réfléchisse au compliqué, à l'incertain, au coûteux, au long du procédé qui consiste à cultiver le mûrier, à nourrir de ses feuilles les chenilles du bombyx, à tuer les chrysalides, à dévider les cocons. Qu'on pense semblablement au simple, au commode, à l'élégance, à la sûreté de la méthode consistant à dissoudre et à filer des brins de coton trop courts pour être utilisables en filature ! Désormais, plus à s'inquiéter des maladies du ver à soie, du chômage des magnananelles qui normalement travaillent quelques mois par an, du climat qui convient mal au mûrier ou au bombyx... N'est-ce pas admirable !

Il s'agit d'un merveilleux exemple de progrès industriel. — Il était déjà superbe d'avoir obtenu les premières soies artificielles. Pourtant comme elles étaient de médiocre qualité ! Elles n'avaient ni le léger ni le moelleux, ni le solide de la vraie soie. Mouillées, elles perdaient toute ténacité. Essayait-on de les teindre dans un bain bouillant..., elles se transformaient en une sorte de gluante colle. Or, d'année en année, la solidité s'est affirmée, toutes les propriétés se sont améliorées. Aujourd'hui les soies artificielles valent presque les soies naturelles. Demain, assurément elles vaudront mieux !

Il s'agit enfin d'une production économique énorme. — Déjà dans leur ensemble, les industries textiles s'affirment d'importance comparable aux industries de l'alimentation, des transports, du logis. Or la production des soies artificielles a suivi une progression étonnante par sa régularité, par l'insoupçonné de sa constante augmentation. En quelques années à peine, les usines américaines, par exemple, décuplent leur puissance et elles ne parviennent pas à satisfaire aux demandes. Plusieurs procédés se concurrencent : aucun ne supprime les autres, tant le marché est vaste et les possibilités illimitées.

Dans ces conditions, il était tout naturel que s'épuise en quelques années, malgré tant d'imperfections et tant de sommaire, le petit Ouvrage qu'au cours des dernières années d'avant-guerre, nous consacrons avec un ami à la fabrication des soies artificielles. Nous sommes heureux de pouvoir donner aujourd'hui une nouvelle version du même Travail avec la possibilité d'être plus complet, de mieux décrire principes et détails de fabrication, de faire place aux descriptions de perfectionnements nouveaux et de méthodes modernes.

Nous avons conservé souvent le texte de la première édition, mais en le remaniant, en y ajoutant beaucoup, en refondant complètement les Chapitres consacrés à des techniques absolument changées depuis quelques années, comme c'est le cas pour l'industrie des acétocelluloses par exemple. Nous avons conservé les descriptions, d'ailleurs toujours extrêmement succinctes, de méthodes surannées ou de procédés qui n'eurent vraisemblablement jamais d'existence que sur les textes de brevets. Mais tant d'idées sont bonnes qui, quelque jour, reprises et remises au point, pourront mener au succès qui menèrent jadis à la déroute.... Au reste, pour le technicien, les questions d'antériorités ont tant d'importance qu'on ne saurait jamais trop le documenter là-dessus.

Nous avons ajouté au programme de notre première édition une étude sommaire sur la fabrication directe des étoffes artificielles : l'industrie n'est encore qu'embryonnaire sans doute, mais ses possibilités de développement à venir sont énormes.

Dans un Ouvrage de ce genre, encore que prenant soin de bannir tout appareil, inutilement savant, de chimie organique trop rébarbative ou de mécanique trop spécialisée, il nous était indispensable de supposer notre lecteur au courant des notions élémentaires de la chimie industrielle et des arts textiles. Au cas où certaines pages du présent Volume sembleraient à d'aucuns d'une lecture difficile, il serait aisé d'acquérir les connaissances nécessaires pour supprimer toute difficulté. On lira dans ce cas les petits volumes que nous publiâmes pour initier à la chimie les curieux des choses de la Science et de l'Industrie : *ABC de*

la Chimie (in-16, Paris, 1923), petit livre très élémentaire et *Les Industries chimiques modernes* (in-12, 2^e édition, Paris, 1920). Pour ce qui concerne filature, tissage, origine et propriétés des fibres diverses, voir l'Ouvrage que nous écrivîmes avec M. Lemaire, sur *Les Arts textiles* (in-12, 2^e édition, Paris, 1921). Nous nous excusons de recommander ainsi nos Ouvrages plutôt que d'autres; mais il nous semble tout naturel de conseiller aux lecteurs du présent Traité des Volumes écrits de la même manière, un peu dans le même esprit.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
PRÉFACE.....	V
TABLE DES MATIÈRES.....	VII
CHAPITRE I : Généralités. — Soie naturelle. Premières soies artificielles (celluloses et composés cellulosiques).....	1
CHAPITRE II : Soies aux solvants cupro-ammoniacaux. — Solvants. Matières premières. Dissolution, filature et coagulation.....	19
CHAPITRE III : Soies de viscose. — Xanthates cellulosiques. Préparation et dissolution des celluloses. Épuration et maturation. Filature et coagulation.....	39
CHAPITRE IV : Soies de nitrocelluloses. — Choix et préparation des matières premières. Nitration et dissolution. Filtration et filature. Coagulation et dénitration. Récupération.....	73
CHAPITRE V : Soies d'acétocelluloses. — Composition et propriétés des acétocelluloses. Préparation, dissolution, filature.....	114
CHAPITRE VI : Soies de protéine. — Soies de gélatine, de caséine, d'albumine, de matières végétales diverses.....	130
CHAPITRE VII : Appareillage. — Matériel de nitrage, de malaxage, de filtration. Filières et bacs à filer. Dispositifs de coagulation et lavage.....	143
CHAPITRE VIII : Blanchiment, teinture, apprêt. — Traitement des diverses sortes de soies. Teinture des soies acétylées. Apprêts renforçants et autres.....	187
CHAPITRE IX : Propriétés des soies artificielles. — Différenciation des diverses soies. Étude microscopique. Ténacité et résistance à l'eau.....	201

	Pages.
CHAPITRE X : Économie et Statistique. — Emploi des soies artificielles. Production mondiale. Commerce. Renseignements financiers.....	219
CHAPITRE XI : Tissus artificiels. — Moulage des solutions cellulosiques en étoffes. Formation directe d'étoffes feutrées.....	233
BIBLIOGRAPHIE.....	249
INDEX ALPHABÉTIQUE.....	251



LES SOIES ARTIFICIELLES

CHAPITRE I.

GÉNÉRALITÉS.

La soie naturelle. — C'est, paraît-il, 3000 ans avant l'ère chrétienne que les Chinois apprirent à utiliser la soie des cocons du *Bombyx mori*. Après nous avoir été longtemps importée de l'Orient, la soie indigène fit son apparition en Italie d'où l'on s'efforça de l'introduire en France. De Louis XI à Henri IV, il fut rendu de nombreux édits encourageant la sériculture naissante. Colbert réussit à l'implanter définitivement; on introduisit ensuite, sous Louis XV, la variété à soie blanche. Très prospère, l'élevage des vers à soie ne produisait pas moins de 6 millions de kilogrammes en 1788. Après la tourmente révolutionnaire, il prit un essor considérable pour atteindre son apogée en 1830, où l'on récolta en France, 26 000 tonnes d'une valeur de 130 000 000 de francs : le dixième de la consommation mondiale. La pébrine, terrible maladie des chenilles du *Bombyx*, fit reculer cette quantité à 4000 tonnes (1865). Elle est relevée actuellement à 8 000 000 de kilogrammes de cocons; la production mondiale atteignant 50 000 000 de kilogrammes de soie.

Bien que l'on produise dans certaines régions extrêmement orientales, des soies « sauvages » (tussah et similaires)

provenant de cocons produits par des chenilles qui évoluent et se reproduisent à l'état naturel, la presque totalité de la soie naturelle provient des établissements d'élevage ou *magnaneries*.

La « graine » constituant les œufs des vers à soie est conservée, d'année à autre, dans des conditions convenables de température et d'humidité. On les fait varier au moment de la pousse des premières feuilles de mûrier, pour amener l'éclosion des larves. Celles-ci ont 3^{mm} de long sur 0^{mm}, 5 de diamètre; nourries exclusivement des indispensables feuilles, elles s'accroissent et se développent en subissant successivement quatre mues. La chenille, arrivée à sa taille maximum (8-9^{cm} de longueur, 4-5^g), cesse alors de manger, grimpe sur des branchages disposés *ad hoc* et commence à sécréter la soie en décrivant de la tête des ∞ qui se superposent et se juxtaposent jusqu'à formation d'un cocon.

Toutes les chenilles, les phryganes, d'autres insectes encore, produisent de la matière soyeuse en plus ou moins grande abondance; elle leur sert à s'attacher aux feuilles, à se construire une retraite, à se suspendre, enfin à se tisser un cocon. La soie est produite par certaines glandes salivaires modifiées et ne sécrétant plus un liquide digestif, mais une substance tenace qui s'étire en fils se solidifiant au contact de l'air et de l'eau; ce sont les *glandes séricigènes*. Elles se composent d'une paire de tubes terminés en *cæcums* et de longueur variable chez les différentes espèces; chez les vers à soie, elles s'étendent sur toute la longueur et, après la dernière mue, remplissent exclusivement les quatre ou cinq premiers anneaux du corps. Les canaux déférents de chaque système se réunissent dans la tête et un conduit commun, qui vient déboucher dans la lèvre inférieure par un tubercule mobile, ou trompe formant une véritable *filière*.

Sur ce tube, se trouve une paire de petites glandes

sécrétant une matière visqueuse qui accole et réunit les deux fils à leur passage; ils sont ainsi englobés d'un vernis protecteur qui les rend presque inaltérables : le *grès*.

Quand les cocons de vers à soie sont terminés, les magnanelles en trient un certain nombre pour les besoins de la reproduction et traitent les autres par un étuvage à 70-80° C. La chaleur tue la chrysalide; on évite ainsi que, devenue papillon, elle ne troue le cocon, dès lors presque inutilisable.

Les cocons, immergés dans l'eau chaude, sont *battus* à l'aide d'un balais de bruyère fine, les filaments emmêlés de l'extérieur se détachent et l'on peut prendre le *bon brin* de chaque cocon. On réunit, selon les cas, trois à quinze fils élémentaires et les enroule sur un dévidoir, les cocons se déroulent à mesure; quand l'un d'eux est épuisé (¹), on ajoute au faisceau le fil d'un cocon nouveau. Toutes ces manipulations sont très difficiles et demandent une grande habileté.

Le fil ainsi obtenu est ensuite *décreusé* dans un bain de savon bouillant (30 pour 100), où on le plonge et l'agite pendant 10 ou 20 minutes. On tord à la cheville, puis *cuil* 1 heure dans un bain de savon à 15 pour 100. On peut également décreuser par traitement dans un bain bouillant de soude caustique à 12 pour 100, mais on risque d'attaquer la soie.

Les fibres soyeuses se composent de deux parties bien distinctes : les brins élémentaires, et le vernis ou *grès* qui les recouvre; la partie centrale essentielle est composée de *fibroïne* insoluble dans les dissolvants neutres et dans l'acide acétique, soluble dans les alcalis caustiques, les

(¹) Selon les variétés, les cocons contiennent de 200-500^m (races exotiques) à 600-800^m (races françaises et italiennes) de fil, d'un diamètre de 20 à 30 millièmes de millimètre.

acides forts concentrés, le chlorure de zinc, le réactif de Schweitzer qui dissout le coton et l'oxyde de nickel ammoniacal qui ne le dissout pas. Elle absorbe très facilement les sels métalliques en augmentant notablement de poids (jusque 1000 pour 100), propriété utilisée dans la *charge* des soies. Elle brûle avec une odeur de corne grillée.

Le grès se compose de principes azotés albuminoïdes coagulables par la chaleur, de matières azotées solubles dans l'eau bouillante, de matières grasses et résineuses. On suppose le grès et la fibroïne analogues aux produits épidermiques, tels que corne, cheveux et laine, dont la nature est voisine des albumines et de la gélatine, sans d'ailleurs être autrement fixé sur leur constitution. Leurs compositions ne sont pas toujours identiques et leurs teneurs respectives varient selon la provenance des soies.

L'invention des soies artificielles. — Nous avons tenu à rappeler dans ses grandes lignes la technique de production des soies naturelles parce que c'est le mécanisme de cette production qui inspira la découverte des soies artificielles. Le « préinventeur » de ces produits est un savant naturaliste, de Réaumur.

Voici ce qu'après la description du *Bombyx*, il écrivait, en 1734, dans son histoire des insectes :

«... Une autre vuë... que la nature semble nous donner ici, c'est que la soye n'étant qu'une gomme liquide qui se dessèche, ne pourrions-nous pas nous-mêmes faire de la soye avec nos gommés et nos résines ou avec leurs préparations? Cette idée, qui pourroit d'abord paroître chimérique, ne semblera pas telle lorsqu'on viendra à l'approfondir. Nous sommes déjà parvenus à faire des vernis qui ont les qualités essentielles de la soye : les vernis chinois et ceux qui les imitent ne craignent aucun dissolvant,

l'eau n'a aucune prise sur eux, des degrés de chaleur plus grands que ceux auxquels nos étoffes sont exposées ne sauraient les altérer. Si nous avons des fils de vernis, nous en pourrions faire des tissus qui, par leur éclat et leur solidité, imiteraient ceux de la soye qui n'aurait pas plus de valeur, car les bons vernis bien secs ne sentent rien. Mais comment tirer ces vernis-fils ? Nous devons peut-être désespérer de les tirer en fils aussi fins que le sont ceux des vers à soye, mais ce degré de finesse ne leur est pas nécessaire, et il ne doit pas paraître impossible ni de les filer, ni de les filer assez fins quand on pense jusqu'où l'art peut aller (1). »

De Réaumur donnait en exemple, à l'appui de sa thèse, les filaments obtenus en étirant le verre, qui peuvent, en effet, être considérés comme premier type de soie artificielle réellement fabriquée.

On peut citer parmi les promoteurs de l'industrie des soies artificielles — encore qu'il ne s'agisse dans le cas que d'une soie, pour ainsi dire, mi-artificielle — le sieur Dubet « écuyer de la ville de Châteauroux », qui publiait à la fin du XVIII^e siècle un curieux Ouvrage (2) pour préconiser l'utilisation des vers à soie eux-mêmes ou plutôt de la matière gommeuse leur servant à sécréter les fils du cocon, pour former directement un lien soyeux. Voici une des méthodes mentionnées par Dubet :

« J'ai pris des vers dans leur point de maturité. Dès qu'ils commencent à placer les premiers fils, je les ai jetés dans le vinaigre : cet acide les fait mourir très promptement. Quelques heures après, j'ai ouvert ces vers, j'en

(1) DE RÉAUMUR, *Mémoires pour servir à l'histoire des insectes*, Paris, 1734.

(2) *La Muriométrie, instruction nouvelle sur le lever de la soie*. A. Lausanne, 1770.

ai extrait les deux réservoirs soyeux. Je les ai étendus (étirés) séparément avec la main par les deux extrémités et de chacun j'ai retiré un fil d'environ trois pieds de longueur. »

On voit qu'il s'agit, en fait, non d'une soie, mais d'un filament du genre de ceux dits « crins de Florence ». Il n'était pas moins intéressant de signaler le fait. Nous reviendrons sur l'obtention artificielle des crins avec les glandes séricigènes du ver à soie lors de notre étude consacrée aux soies artificielles à base de matières protéiques. Au reste, Dubet proposait de généraliser sa méthode pour produire des filaments très fins. « Mes observations n'ont fait apercevoir la possibilité de filer nos soies dans leur état de gomme avant qu'elles soient réduites à la forme sous laquelle nous sommes habitués de les travailler. » L'inventeur ne semble pas avoir d'ailleurs réussi à obtenir de la soie véritable, car il conclut : « Je n'abandonne point le projet de filer les vers au lieu de cocons et de mettre à profit toute la matière soyeuse dont nous perdons une partie considérable ».

Mais ce ne fut que par l'emploi de la cellulose, constituant essentiel de toutes les fibres végétales, et dont on connaît les propriétés textiles : ténacité, souplesse, que l'on obtint les véritables premières soies artificielles. En effet, l'aspect brillant de la soie ne tient pas à sa composition particulière, mais à la forme extérieure des brins élémentaires, beaucoup plus parfaitement ronds et lisses que ceux des autres textiles. Or, en dissolvant les fibres irrégulières de la cellulose naturelle, et les façonnant ensuite à travers des filières convenables, on peut obtenir des fibres lisses et continues comme celle de la soie.

Restée longtemps dans l'oubli, l'idée de de Réaumur fut reprise par Andermars, de Lausanne, qui, en 1855, prenait

un brevet (E. P., n° 283) pour la production de la soie artificielle. Son procédé consistait à réduire en pâte de jeunes branches de mûrier, à purifier cette pâte, à la blanchir, à la transformer en nitrocellulose ensuite dissoute dans un mélange d'alcool et d'éther, à ajouter à cette solution une solution éthérée de caoutchouc, préalablement traitée par l'ammoniaque, et à transformer en fils la liqueur ainsi obtenue. Pour réaliser cette dernière opération, Andermars se servait d'une simple pointe d'acier. Trempée dans le mélange, puis retirée, cette pointe entraînait un fil visqueux qui se desséchait rapidement et qu'on enroulait autour d'une bobine : mode de filature évidemment inemployable industriellement. D'ailleurs le procédé ne fut jamais appliqué en grand. Il n'est pas moins vrai qu'Andermars doit être considéré comme le véritable inventeur des soies artificielles. Mais l'invention et la mise au point pratique sont souvent si loin l'une de l'autre, que le metteur au point a souvent mérite égal à celui de l'originateur.

Après l'essai d'Andermars, l'idée de de Réaumur retomba dans l'oubli. Elle en fut tirée d'abord par Crookes et Weston (E. P., 1882), Swan (D. R. P., 1884), Swinburne (E. P., 1884), Wynne et Powel (E. P., 1884) qui, dans un autre ordre d'idées, se mirent à fabriquer des fils pour lampes à incandescence en transformant en fil une solution de nitrocellulose et imprégnant de terres rares les fils ainsi obtenus.

C'est en 1884 également que H. de Chardonnet, après de longs et multiples essais (il avait, dès 1878, exposé quelques échantillons de soie fabriquée artificiellement), décrit la fabrication d'une véritable soie artificielle obtenue par le passage du collodion dans un tube capillaire, puis évaporation à l'air du liquide éthéro-alcoolique; nous reproduisons *in extenso* la Note qui fut déposée à cette

époque à l'Académie des Sciences sous le titre : *Sur une matière textile artificielle ressemblant à la soie.*

« On fait une dissolution de 3^g de cellulose nitrée dans 100-150^{cm³} d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther. On ajoute 2^{cm³},5 d'une solution alcoolique filtrée, au dixième, de protochlorure de fer sec du commerce, ou de protochlorure d'étain. Le tout est filtré dans un appareil fermé à l'abri de toute évaporation.

» Cette liqueur est placée dans un réservoir vertical portant au bas un bec de chalumeau horizontal. Cette tuyère, en verre étiré ou en platine, forme un cône aigu : l'ouverture doit être de 0^{mm},1 à 0^{mm},2 ; l'épaisseur du bord ne doit pas excéder 0^{mm},1. Ce chalumeau débouche dans une cuve pleine d'eau acidulée par 0,5 pour 100 d'acide nitrique monohydraté.

» Le niveau étant dans le réservoir de quelques centimètres plus haut que dans la cuve, l'écoulement se produit facilement. La veine fluide prend immédiatement de la consistance dans l'eau acidulée, et peut être tirée dehors par un mouvement uniforme. Le fil ainsi formé doit être séché rapidement durant son trajet à travers un espace où circule un courant d'air sec non chauffé et peut être enroulé dès qu'il est sec. Le fil ainsi obtenu est gris ou noir. On peut introduire un grand nombre de substances colorantes solubles dans la solution éthérée et obtenir des fils de toutes couleurs.

» Le nouveau fil est transparent, souple, cylindrique ou aplati ; l'aspect, le toucher sont soyeux ; le diamètre est de 12-20^µ. La charge de rupture est de 20-25-30^{kg} par millimètre carré. Il brûle sans que le feu se propage ; chauffé en vase clos, il se décompose lentement. Il est inattaquable par les acides et les alcalis de moyenne concentration, par l'eau froide ou chaude. Insoluble dans

l'alcool, l'éther, il se dissout dans l'alcool éthéré et l'éther acétique.

» On peut rapprocher plusieurs de ces filières, tirer un fil multiple et obtenir des trames et des organins immédiatement utilisables. Les brins, réunis au sortir des bees, adhèrent assez fortement pour cela; d'ailleurs, on peut ajouter dans le liquide de la cuve tel adhésif ou tel apprêt qu'on voudra. Le groupement de plusieurs fils offre aussi l'avantage de remédier aux accidents de filage. »

La période d'essais fut suivie d'une véritable fabrication industrielle. A l'exposition de 1889, les échantillons de de Chardonnet furent très remarquables. Après une réserve justifiée par la solidité médiocre des premiers produits, le tissage employa la nouvelle fibre.

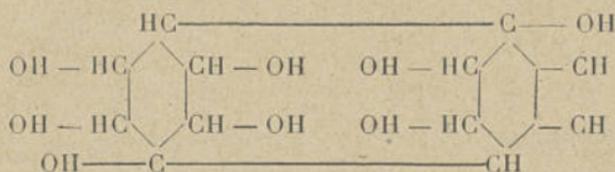
La cellulose et ses dérivés chimiques. — Les parois des cellules et fibres qui constituent le squelette de tous les végétaux, sont composés en grande partie de cellulose; matière que l'on retrouve aussi dans l'enveloppe et les muscles de certains animaux inférieurs. La consistance et l'état d'agrégation en sont très variables : de la cellulose des gemmules à celle des noyaux de fruits, il y a toute une série de produits cellulosiques d'apparences diverses. Tandis que le coton blanchi, la moelle de sureau, par exemple, sont constitués par de la cellulose presque pure, la plupart des tissus ligneux sont à base de *lignocelluloses* et de nombreuses fibres contiennent des *pectocelluloses*.

La cellulose pure est blanche, inodore, insipide. Sa densité est de 1,525. Elle se compose de 44,2 pour 100 de carbone, de 6,3 pour 100 d'hydrogène, de 49,5 pour 100 d'oxygène, ce qui correspond à la formule brute $C^6H^{10}O^5$, analogue à celle de la fécule : c'est un hydrate de carbone. En fait, sa constitution complexe est encore mal connue.

Voici en effet les symboles par lesquels la représentent divers chimistes qui se sont longuement occupés d'elle :

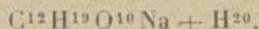
Eder.....	(C ⁶ H ¹⁰ O ⁵) ²
Lunge.....	(C ⁶ H ¹⁰ O ⁵) ⁴
Mendeleïef.....	(C ⁶ H ¹⁰ O ⁵) ⁸
Skramp.....	(C ⁶ H ¹⁰ O ⁵) ³⁴
Nostukof.....	(C ⁶ H ¹⁰ O ⁵) ⁴⁰

Pour expliquer les phénomènes de formation des dérivés chimiques celluloses, on peut se contenter de la formule relativement simple qu'a donné Lunge et du schéma qu'adoptèrent Cross-Bevan :

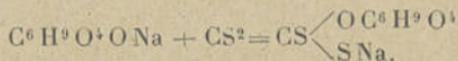


Ce qui donne un maximum de quatre fonctions alcooliques (OH) pouvant être étherifiées. Dans ces conditions, rien que de très naturel à l'existence de nombreux composés dérivés de la cellulose. Les principaux sont :

Hydracelluloses formées sous l'influence des alcalis : plongé dans une lessive concentrée de soude caustique, le coton se rétracte, s'hyalinise et forme des combinaisons du type

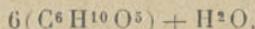


qui sont détruites par l'eau, en laissant le coton « mercerisé ». Cet *alcali-cellulose*, traité par le sulfure de carbone, se transforme en thiocarbonate ou *xanthale cellulosique*



C'est le principe de la fabrication des « viscoses ». En régénérant la cellulose des solutions de ces produits, on a des hydracelluloses, $C^{12}H^{20}O^5$, H^2O , dont l'eau ne se sépare que vers 160° .

Hydrocelluloses résultant de l'action des acides minéraux forts sur la cellulose. On sait que l'acide sulfurique fort, par exemple, gélatinise la cellulose, propriété mise à profit dans la préparation du parchemin végétal. En laissant la cellulose se dissoudre, on obtient un précipité par addition d'eau : c'est une cellulose hydrolysée, comme aussi celle résultant de l'action sur les fibres cellulosiques de nombreux acides : acides nitrique et phosphorique en bains concentrés, acide chlorhydrique gazeux, acides oxalique, citrique, tartrique, en solutions aqueuses très chaudes. Il semble que la composition de la plupart des produits ainsi obtenus soit du type



Oxycelluloses qui prennent naissance sous l'action des bains d'hypochlorites employés en blanchiment, le terme extrême de l'oxydation étant $C^6H^{10}O^6$, composé soluble dans les lessives alcalines faibles. On obtient d'ailleurs les oxycelluloses par force autres agents : acide chromique, permanganate de potasse, acide chlorhydrique, acide nitrique, etc.

Nitrocelluloses fabriquées en quantités énormes pour la préparation subséquente du celluloïde, des explosifs pyroxylés, des soies artificielles, en nitrant le coton plongé en bains d'acides sulfurique et nitrique concentrés. En variant les conditions de la nitration, on peut obtenir diverses nitrocelluloses à taux d'azote variant fortement : nous représentons, d'après Clément et Rivière, les caracté-

ristiques de ces divers composés, qu'il est d'ailleurs impossible de bien caractériser et d'isoler les uns des autres :

Composition.	Teneur en azote pour 100.
1. $C^{24}H^{28}O^8(O.NO^2)^{12}$	14,17
2. $C^{24}H^{29}O^9(O.NO^2)^{11}$	13,50
3. $C^{24}H^{30}O^{10}(O.NO^2)^{10}$	12,75
4. $C^{24}H^{31}O^{11}(O.NO^2)^9$	11,96
5. $C^{24}H^{32}O^{12}(O.NO^2)^8$	11,11
6. $C^{24}H^{33}O^{13}(O.NO^2)^7$	10,18
7. $C^{24}H^{34}O^{14}(O.NO^2)^6$	9,15
8. $C^{24}H^{35}O^{15}(O.NO^2)^5$	8,02
9. $C^{24}H^{36}O^{16}(O.NO^2)^4$	6,79
10. $C^{24}H^{37}O^{17}(O.NO^2)^3$	5,30
11. $C^{24}H^{38}O^{18}(O.NO^2)^2$	3,80
12. $C^{24}H^{39}O^{19}(O.NO^2)$	2,02

Propriétés. — 1. Soluble dans l'acétone. — 2. Soluble dans l'acétone et l'acétate d'amyle. Insoluble dans l'éther et le mélange alcool-éther. — 3. Soluble dans l'acétone, l'éther acétique, l'acétate d'amyle. Insoluble dans l'éther et dans le mélange éther-alcool. — 4 et 5. Solubles dans l'éther, l'acétone, l'acétate d'amyle, le mélange alcool-éther. — 6. Soluble dans l'acétone. Insoluble dans l'éther. — 7. Gélatinisé par l'acétone et l'acétate d'amyle. Insoluble dans l'éther et le mélange éther-alcool. — 8 à 12. Insolubles.

Acélocelluloses obtenues en soumettant la cellulose à l'action de divers agents étherifiants (anhydride acétique, chlorure d'acétyle, etc.) en présence de divers adjuvants déshydratants. Il existe toute une série de composés ayant des degrés divers d'acétylation et les produits commerciaux, qu'on caractérise par leur titre acétique, sont des mélanges de plusieurs des composés dont nous donnons ci-après la liste :

Composition.	Teneur en acide acétique pour 100.
1. $(\text{CH}^3 \text{COO})^{12} \text{C}^{24} \text{H}^{28} \text{O}^8$	62,5
2. $(\text{CH}^3 \text{COO})^{11} \text{C}^{24} \text{H}^{29} \text{O}^9$	59,1
3. $(\text{CH}^3 \text{COO})^{10} \text{C}^{24} \text{H}^{30} \text{O}^{10}$	56,2
4. $(\text{CH}^3 \text{COO})^9 \text{C}^{24} \text{H}^{31} \text{O}^{11}$	52,6
5. $(\text{CH}^3 \text{COO})^8 \text{C}^{24} \text{H}^{32} \text{O}^{12}$	48,7
6. $(\text{CH}^3 \text{COO})^4 \text{C}^{24} \text{H}^{36} \text{O}^{16}$	29,4
7. $(\text{CH}^3 \text{COO})^2 \text{C}^{24} \text{H}^{38} \text{O}^{18}$	14,7

1. Insolubles dans le chloroforme, le tétrachloréthane, l'acétone. —
2 et 3. Insolubles dans l'acétone, l'acétate de méthyle, l'éther acétique.
— 6 et 7. Insolubles dans tous les solvants usuels.

2 et 3. Solubles dans le chloroforme, le tétrachloréthane, le formiate
de méthyle. — 4. Soluble dans le chloroforme, le tétrachloréthane, le
formiate de méthyle, l'acétone.

En outre, il existe une riche variété de dérivés divers
sans importance industrielle pour le présent; voici les plus
importants avec leurs caractéristiques essentielles :

Noms.	Composition.
1. Sulfate de cellulose..	$\text{C}^6 \text{H}^8 \text{O}^3 (\text{SO}^4)^2 (?)$
2. Formiates de cellulose.	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{H} . \text{COO}) \text{C}^6 \text{H}^9 \text{O}^4 \\ (\text{H} . \text{CO O})^7 \text{C}^{24} \text{H}^{33} \text{O}^{13} \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$
3. Butyrate de cellulose.	(?)
4. Benzoates de cellulose.	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}^6 \text{H}^5 - \text{CO O}) \text{C}^6 \text{H}^9 \text{O}^4 \\ (\text{C}^6 \text{H}^5 \text{CO O})^2 \text{C}^6 \text{H}^8 \text{O}^3 \\ (\text{C}^6 \text{H}^5 \text{CO O})^3 \text{C}^6 \text{H}^7 \text{O}^2 \end{array} \right.$
5. Phénylcellulose.	—
6. Acétonitrocellulose.	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}^3 \text{COO})^7 (\text{NO}^3) \text{C}^{24} \text{H}^{32} \text{O}^{12} \\ (\text{CH}^3 \text{COO}) (\text{NO}^3)^8 \text{C}^{24} \text{H}^{31} \text{O}^{11} \end{array} \right.$
7. Butyronitrocellulose	$\text{C}^{24} \text{H}^{28} \text{O}^8 (\text{NO}^3) (\text{CH}^3 (\text{CH}^2)^2 \text{CO O})^{11}$

Préparation. — 1. Action de l'acide sulfurique. — 2. Action de l'acide formique en présence d'un catalyseur. — 3. Action de l'acide butyrique en présence de catalyseurs. — 4. Action du chlorure de benzoyle, de la soude et de la pyridine. — 5. Action d'un bain d'acide sulfurique et benzine. — 6. Nitration en présence d'agent acétylant. — 7. Action de l'anhydride butyrique sur la nitrocellulose.

Propriétés. — 1. S'hydrolysent très vite; inusité. — 2. Coûtent chers, on les a essayés pour fabriquer des matières plastiques. — 3. Solubles dans le chloroforme, l'acétone, pas encore d'application en raison du prix élevé. — 4. Prix élevé empêchant tout emploi industriel. — 5. Sans intérêt industriel. — 6. Stables et plus ou moins solubles dans l'acétone, le chloroforme. — 7. Pas d'application pratique.

Nous verrons que la plupart des dérivés cellulosiques servent, tout au moins pour des essais de laboratoire, à la préparation des soies artificielles. Comme il faut tout d'abord les dissoudre, les questions de solubilité ont une grande importance. C'est pourquoi nous avons pensé utile de condenser les renseignements, relatifs aux nombreux solvants des dérivés cellulosiques, en tableau (*voir* p. 16). Nous reviendrons d'ailleurs plus longuement sur les plus importants de ces solvants au cours de l'étude des divers genres de soies artificielles.

Propriétés de la cellulose. — Au point de vue SOLUBILITÉ, tous les dissolvants neutres sont sans action sur la cellulose. Seuls certains réactifs métalliques la dissolvent en formant des hydrates cellulosiques gélatineux, où la proportion d'eau atteint 80 pour 100 du poids du composé.

Le plus simple de ces dissolvants est le *chlorure de zinc* en solution concentrée aqueuse (40 pour 100 $Zn Cl^2$). On fait digérer le coton à dissoudre entre 60 et 80°C., puis on chauffe au bain-marie à 100°C. en agitant et remplaçant l'eau évaporée, on obtient finalement un sirop homogène. Pro-

posé pour la fabrication des soies artificielles (D. R. P., 1878) le procédé ne fut jamais employé pratiquement.

L'action de l'*oxyde de cuivre ammoniacal* a été signalée par Schweitzer; comme précédemment, il y a gonflement des fibres, formation d'hydrates gélatineux devenant peu à peu solubles. Le réactif de Schweitzer se prépare en traitant la tournure de cuivre par l'ammoniaque concentrée, tout étant brassé par une arrivée inférieure de bulles d'air, pour faciliter la dissolution. La cellulose s'y dissout à raison de 5 à 10 pour 100 du poids de la solution, à l'état d'oxycellulose; la digestion se fait à froid (1 partie de coton par 10-20 de solvant). On l'en précipite par l'addition d'acides ou d'agents neutres déshydratants. C'est Despeissis (B. F., 1890) qui préconisa ce mode de dissolution pour l'obtention de solutions destinées à la filature: ses imitateurs rendirent le procédé pratique et nous verrons qu'il est très employé maintenant.

Au point de vue RÉSISTANCE AUX AGENTS ÉPURANTS divers, notons que la cellulose subit sans inconvénient l'action des *alcalis*: on sait que le traitement par les lessives concentrées de soude caustique, constitue le mercerisage; on emploie dans le blanchiment du coton des solutions à 3-4° B., agissant à chaud sous pression de 3-4^{atm} sans que la fibre soit altérée. A concentration et température suffisantes, la cellulose est cependant attaquée et convertie en dérivés solubles. Du coton traité successivement trois fois par des lessives contenant 8 pour 100 de Na²O, et sous une pression de 10^{atm}, perd 59 pour 100 de son poids (H. Tauss).

Les *acides* forts concentrés attaquent la cellulose; mais, très dilués, ils sont couramment employés dans les industries du blanchiment: on doit toutefois les éliminer parfaitement avant séchage.

Solvants des éthers cellulosiques.

Noms.	Symboles.	Densités à 15°.	Températures		Chaleur spécifique à 20°.	Tension de vapeur à 20°.	Chaleur latente de vaporisation.
			d'ébul- lition.	de fusion.			
1. Benzine.....	C ⁶ H ⁶	0,895	80	6	0,419	76 ^{mm}	92,9 ^{cal}
2. Sulfure de carbone.....	CS ²	1,268	46	-112	0,157	298	86,7
3. Alcool éthylique.....	C ² H ⁶ O	0,794	78	»	»	»	»
4. Alcool méthylique.....	CH ³ O	0,789	66,5	»	»	»	»
5. Alcool benzylique.....	C ⁶ H ⁵ -CH ² -OH	1,041	206	»	»	»	»
6. Ether.....	C ⁴ H ¹⁰ O	0,72	34,5	-31	»	»	»
7. Dichloréthylène.....	C ² H ² Cl ²	1,278	54	»	0,270	205	71
8. Trichloréthylène.....	C ² HCl ³	1,471	87	-73	0,223	56	56
9. Perchloréthylène.....	C ² Cl ⁴	1,624	119,7	-19	0,216	17	51,6
10. Tétrachloréthane.....	C ² H ² Cl ⁴	1,601	146,7	-36	0,268	»	54,4
11. Pentachloréthane.....	C ² HCl ⁵	1,648	160,8	-22	0,266	7,7	44,5
12. Tétrachlorure de carbone.	C ² Cl ⁴	1,605	76,4	»	0,205	80,5	46,35
13. Chloroforme.....	CHCl ³	1,49	61,2	-70	0,236	160	71
14. Acétate de mentyle.....	C ¹⁰ H ¹⁸ O ²	0,949	55	»	»	»	»

13. Chloroforme.....	CHCl ³	1,49	61,2	— 70	0,236	160	71
14. Acétate de mentyle.....	C ¹⁰ H ¹⁸ O ²	0,5949	55	»	»	»	»
16. Acétate d'éthyle.....	C ⁴ H ⁸ O ²	0,905	74	»	»	»	»
17. Acétate d'amyle.....	C ⁷ H ¹⁴ O ²	0,857	137	»	»	»	»
18. Éther éthylacétique.....	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}^3\text{CO.CH}^2 \\ \text{CO OC}^2\text{H}^5 \end{array} \right\}$	1,025	181	»	»	»	»
19. Eugénol.....	C ¹⁰ H ¹² O ²	1,077	247	»	»	»	»
20. Triacétine.....	C ⁹ H ¹⁴ O ⁶	1,160	258	»	»	»	»

Propriétés dissolvantes. — 4. Dissout les nitrocelluloses, surtout mélangées d'éther. — 5. Dissout bien nitro et acétocelluloses. — 7. Dissout à chaud les acétocelluloses quand on ajoute de l'alcool. — 10. Excellent solvant des acétocelluloses surtout additionné d'alcool ou mélangé à son volume d'alcool. — 11. Excellent solvant des acétocelluloses. — 12. Excellent dissolvant des natures grasses. — 13. Dissout bien les acétocelluloses surtout si mélangé d'alcool méthylique. — 14. Excellent dissolvant des nitrocelluloses et acétocelluloses. — 15. Dissout très bien nitro et acétocelluloses. — 16. Dissout les nitrocelluloses et avec de l'alcool les acétocelluloses. — 17. Dissout les nitrocelluloses mais non les acétocelluloses. — 18. Dissout très bien nitro et acétocelluloses. — 19 et 20. Bons dissolvants des nitro et acétocelluloses.

Applications. — 4. Fabrication des soies artificielles, du collodion. — 5. Sert à préparer des vernis celluloses. — 7. Sert dans les industries des parfums et des huiles, pour le dégraissage. — 10. Employé à la confection du vernis de caoutchouterie. — 13. Inutilisé en raison de ses propriétés anesthésiques. — 14. Sert à abriquer les soies artificielles, les films, les décupants pour peinture. — 15. Sert à faire les vernis celluloses. — 18, 19 et 20. Servent à faire des vernis pour apprêt textile.

Nous avons, en énumérant les composés divers de la cellulose, mentionné d'autres propriétés : nous n'avons donc pas à revenir sur le sujet, les limites de notre Ouvrage nous obligeant à borner notre énumération aux seules propriétés de la cellulose qu'il est indispensable de connaître en soierie artificielle.

CHAPITRE II.

SOIES AUX SOLVANTS CUPRO-AMMONIACAUX.

Les solvants cupriques de la cellulose. — Schweitzer, puis Mercer, observèrent l'action de la liqueur cupro-ammoniacale sur la cellulose. Ce dernier utilisait de l'ammoniaque à 22°. Cette solution ammoniacale était saturée d'hydrate d'oxyde de cuivre à froid, et diluée de trois fois son volume d'eau distillée. La cellulose pure, mise en contact avec ce liquide, se dissout d'ailleurs à très faible pourcentage.

Ainsi les solutions cupro-ammoniacales attaquent les celluloses à froid, en présence d'un excès d'ammoniaque, en formant des *hydracellulosates de cuivre* qui se dissolvent.

Pour obtenir une attaque rapide de la cellulose, il est nécessaire de la transformer en hydracellulose par un mercerisage préalable dans la soude caustique. Les liqueurs cupro-ammoniacales les plus actives sont préparées à l'aide de l'oxyde de cuivre, du carbonate de cuivre ou du cuivre métallique.

Celles qui sont préparées par la décomposition d'un sel de cuivre à acide fort, comme le sulfate de cuivre, par exemple, par un excès d'ammoniaque (*eau céleste*), agissent moins énergiquement.

On peut préparer les solutions cupro-ammoniacales à l'aide des hydrates de cuivre ou des carbonates de cuivre, en faisant digérer ces corps dans l'ammoniaque à 20°.

Si l'on emploie le cuivre métallique (en feuilles minces),

on introduit le métal dans la solution d'ammoniaque, et l'on fait passer un courant d'air ou d'oxygène par aspiration. Quelquefois, on effectue en même temps la dissolution de la cellulose, en soumettant le métal mélangé intimement avec la cellulose, à l'action de l'ammoniaque, et faisant barboter un courant d'oxygène dans le liquide.

Le contact d'un métal électro-négatif par rapport au cuivre, ou l'action d'un courant électrique, passant dans le liquide ammoniacal, le cuivre étant en communication avec le pôle négatif et l'autre métal avec le pôle positif, facilite l'attaque du cuivre.

La solution cupro-ammoniacale, préparée à l'aide de carbonate cuivrique, dissous à saturation dans une solution aqueuse d'ammoniaque à 16-18 pour 100, attaque la cellulose comme les précédentes à froid.

Ces faits, bien connus des chimistes, étaient pourtant demeurés sans notable application pratique quand, en 1890, Despeissis fit breveter l'utilisation des solutions cellulose-cupro-ammoniacales pour la préparation de ces mêmes soies artificielles qui, à l'Exposition de 1889, avaient si fortement attiré l'attention du public.

« Comme il arrive parfois aux inventeurs, fait observer à ce propos M. Delpech (*Technique moderne*, 1914), Despeissis ne profita point de son importante découverte; après avoir semé, il eut le désagrément de voir d'autres que lui récolter.

» Au point de vue technique, il est tout à fait étonnant que Despeissis ait pu, en se basant simplement sur des essais de laboratoire, arriver à donner dans un brevet une idée aussi juste et aussi complète d'un nouveau procédé industriel, en faisant même entrevoir la possibilité de fabriquer des produits nouveaux. Le procédé, si génialement indiqué par Despeissis, a été l'objet d'un nombre considé-

rable de brevets et, ce qui est plus intéressant, fut le point de départ d'une nouvelle industrie très florissante, celle de la fabrication de la soie au cuivre.

» Quel que soit le mérite des inventeurs, il est bon de constater, une fois de plus, que, dans toute invention, l'inspiration ne constitue qu'une faible part de la besogne nécessaire pour mettre au point un nouveau procédé de fabrication. C'est le cas de rappeler ce mot d'Edison : « dans toute invention il y a 10 pour 100 d'inspiration et » 90 pour 100 de transpiration ». Ceci n'est pas pour diminuer le mérite de Despeissis qui, certainement, a dû fournir un travail considérable pour déterminer dans son laboratoire les conditions de fabrication, tout au moins approximatives, de la soie au cuivre. S'il a fallu plus de dix ans de recherches et d'efforts pour arriver à fabriquer régulièrement la soie au cuivre, cela est certainement dû aux difficultés, toutes spéciales, que présente l'application du procédé. »

De fait, Despeissis, sans doute découragé par ses premiers essais, ou peut-être faute de ressources, ne donna pas suite à ses premières idées et, deux ans après la délivrance, le brevet tombait dans le domaine public, abandonné par l'inventeur qui n'avait pas payé la taxe annuelle. Et c'est seulement plusieurs années après la découverte que l'idée devait être reprise avec succès dans le brevet Pauly (B. F., 1897) dont la nouveauté consiste en l'action d'une basse température, pour faciliter la dissolution de la cellulose. Le solvant se prépare en faisant barboter de l'air dans de l'ammoniaque contenant du cuivre métallique, parcouru par un courant électrique. Bientôt furent créées les usines d'Izieux, de Givet, d'Elberfeld, d'Aix-la-Chapelle, et l'industrie devait prendre un énorme développement. En Angleterre, Thiele monta une petite usine où l'on

produisit des soies artificielles beaucoup plus fines que celles alors sur le marché, mais elles étaient moins brillantes, et la fabrication dut être abandonnée.

Matières premières. — On a proposé l'emploi des pâtes de cellulose pour papeterie, de substances spéciales comme les balles de riz (C. A. 10723 de Friedrich au B. F. 400 321).

En fait, comme le remarque Delpech, les qualités de la fibre initiale influent naturellement sur celles du produit final : si l'on veut obtenir de la soie ou des pellicules résistantes, il est nécessaire d'employer du coton non altéré et bien mûr. La longueur des fibres importe peu, pourvu toutefois que la matière ne soit pas poussiéreuse. Le coton le meilleur pour ce genre d'industrie est le Jumel, mais les déchets de peigneuses conviennent parfaitement.

Le coton brut contient environ 8 pour 100 de matières grasses. qu'il est indispensable de séparer par un traitement en autoclave qui dure 4 heures : 270^{kg} de coton brut sont traités par 3500 litres d'eau, additionnés de 88^{kg} de soude caustique et de 55^{kg} de carbonate de soude (Solvay). La lessive, à la température de 120° C., circule constamment à travers la masse de coton, sous l'action d'une pompe extérieure.

Quand le coton est bien hydrophilisé, on le soumet à l'opération du blanchiment : ce traitement provoque une première altération, légère et très modérée, de la fibre qui, traitée par un oxydant (hypochlorite de chaux), devient plus soluble dans l'ammoniaque. Le coton, provenant de l'autoclave, est introduit dans 4000 litres d'eau contenant 1^g de chlore actif par litre; après 5 heures de contact, on vide la cuve et on la remplit à nouveau d'eau. On ajoute ensuite 5 litres d'acide sulfurique à 62° B.; cet acide, en décomposant les traces restantes d'hypochlorite, provoque un dégagement de chlore qui complète l'épanouisse-

ment de la fibre. On lave ensuite abondamment et l'on essuie, de manière à obtenir un produit contenant finalement 40 pour 100 d'eau. Le coton humide, ainsi préparé, doit être dissous aussitôt que possible, si l'on ne veut pas voir varier ses qualités de solubilité.

Si, au lieu de blanchir le coton au chlore, on opère avec une dissolution très étendue de permanganate de potasse acide, on produit une simple destruction des matières colorantes, sans épanouissement de la fibre; la cellulose ne se dissout alors que péniblement dans l'ammoniaque de cuivre.

Dans un grand nombre de procédés, la cellulose, nettoyée et blanchie, est transformée en hydrocellulose par mercerisage; Benberg (D. R. P. 162 866) effectue le mercerisage en présence d'un sel de cuivre; on traite ensuite l'ammoniaque pour dissoudre la masse.

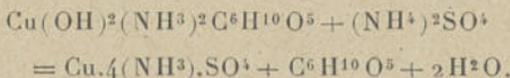
Dissolution de la cellulose. — Sous l'influence particulière de l'ammoniaque de cuivre (liqueur de Schweitzer), la cellulose de coton se gonfle énormément jusqu'à donner une espèce de solution très visqueuse, susceptible de refournir par coagulation une hydrocellulose compacte et élastique. La solution cupro-ammoniacale de cellulose ne se conserve qu'à une température inférieure à 15° C.; au delà, au bout d'un temps plus ou moins long suivant la température, il y a désagrégation complète de la cellulose qui se transforme en produits non colloïdaux.

Lors de la préparation de la solution cellulosique, on observe que les variations suivantes de température reviennent régulièrement : lorsque l'on réunit le sel de cuivre et la liqueur alcaline, ce mélange montre toujours une température de 20-30° C., peu importe la température à laquelle se fait le mélange. Quand on ajoute l'ammoniaque à ce mélange, la température s'abaisse d'environ

5-10° C. L'addition de cellulose à ce dernier mélange produit un nouvel abaissement de température, si bien qu'après transformation de la cellulose en une solution visqueuse, la température moyenne est de 10-14° C., sans qu'il y ait lieu de refroidir les mélanges.

Friedrich (D. R. P., 1905) recommande de n'introduire le coton dans le solvant que par petites quantités, ajoutées successivement peu à peu : on économiserait ainsi une certaine quantité de réactif. Dans le même but, Linkmeyer (B. F., 1904) traite la cellulose par un liquide cupro-ammoniacal faible, où elle se gonfle sans se dissoudre; elle se dissout beaucoup plus facilement ensuite dans le réactif.

On peut aussi, pour obtenir des solutions plus concentrées (10 pour 100 au lieu de 8 pour 100 maximum), imbiber d'abord le coton d'ammoniaque, puis ajouter ensuite le cuivre à l'état d'hydroxyde en pâte (Hanauer Kunstseide Fabrik, D. R. P. 222 873). La coagulation aurait lieu d'après l'équation



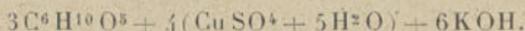
De cette façon, les filaments formés seraient exempts de cuivre et d'ammoniaque, par suite de la formation de sels de cuivre tétramine, éliminés par lavage à l'eau légèrement acétifiée.

Leccœur (B. F., 1906) emploie, pour préparer le solvant l'hydrate d'oxyde cupro-ammoniacal « colloïdal »; on éviterait ainsi la formation de nitrates aux dépens de l'ammoniaque.

Dreaper (E. P., 1905) remplace le sulfate de cuivre par le carbonate du même sel, procédé breveté déjà par la soie parisienne; Traube (D. R. P., 1911) remplace l'ammoniaque du réactif de Schweitzer par des alkylamines, qui donne-

raient des solutions plus concentrées, visqueuses et inaltérables.

D'après E.-W. Friedrich (B. F. 372 002), on peut employer une quantité d'ammoniaque notablement inférieure à celle généralement nécessaire, la quantité d'ammoniaque pouvant être réduite de 50 pour 100. Il suffit, pour cela, de mélanger 250^g de cellulose hydratée avec assez de sulfate de cuivre d'après le rapport déterminé par la formule



La cellulose ainsi préparée est divisée en quatre parties égales. On fait dissoudre une de ces parties dans 250^{cm³} de liquide ammoniacal à 18° ou 20° B. A la solution ainsi obtenue, on ajoute peu à peu les trois autres parties, en additionnant en même temps une nouvelle quantité de 250^{cm³} du même liquide ammoniacal, que l'on répartit sur les différentes parts de la cellulose, de telle façon que le liquide ammoniacal soit dilué avec de l'eau, dans une mesure plus grande à chaque part suivante. Finalement, la quantité totale du liquide doit représenter 1 litre. On doit veiller, pour la dernière part, à ce que le liquide ammoniacal soit encore dilué dans le rapport (*eau : liquide ammoniacal* = 1 : 1 à 1 : 3/4); l'emploi d'un liquide ammoniacal plus faible, pouvant produire facilement une coagulation de la solution. La solution obtenue est filtrée sur une toile métallique dont le nombre de mailles par centimètre carré est de 160 à 180. On obtient alors un liquide visqueux et stable, parfaitement approprié à la fabrication de fils.

Pauly (D. R. P. 58 642) préconise l'emploi de solutions contenant :

Cuivre.....	15 ^g
Ammoniaque.....	150
Cellulose.....	45
Eau.....	1000

On fait digérer à froid, pendant une huitaine de jours, la cellulose dans la mixture cupro-ammoniacale. Avant de procéder à la dissolution, Lecœur (D. R. P. 185 294) préconise une épuration du solvant par dialyse pour enlever les cristalloïdes.

Dès 1891, Prud'homme avait indiqué l'emploi de la soude caustique pour faciliter la dissolution de la cellulose dans le réactif cupro-ammoniacal; nous avons vu que la transformation préalable en nitrocellulose, par mercerisage, était souvent pratiquée sur le coton destiné à la dissolution ultérieure. Ce mercerisage fut revendiqué par Bronnert, Fremery et Uiban (D. R. P., 119 098) pour préparer des solutions de filature. On imagina (Prud'homme, B. F. 344138) de soumettre simultanément la cellulose à l'action des deux réactifs, ou d'ajouter au coton d'abord de la soude caustique et de l'ammoniaque, puis du solvant cuprique (Thiele, B. F., 1900), l'action de la soude caustique pouvant coexister avec celle de l'ozone barbotant dans le bain (Crumière, U. S. P. 908 745).

Linkmeyer (D. R. P. 183153) gonfle les fibres par une solution peu concentrée d'oxyde de cuivre ammoniacal renfermant de la soude, puis il les dissout avec une même solution plus concentrée.

Voici quelles sont les proportions indiquées par Prud'homme :

Sulfate cuprique (en solution dans	
30 ^{cm} ³ d'eau).....	10 ^g
Ammoniaque à 21°B.....	80 à 100 ^g
Soude caustique à 40°.....	13 ^g

On peut soit ajouter le cuivre du mélange des alcalis, soit ajouter la soude en dernier.

Dans la préparation des solutions de cellulose à l'oxyde de cuivre ammoniacal, servant à la fabrication de produits

cellulosiques artificiels, il est désirable que la solution renferme le moins possible d'ammoniaque, car l'ammoniaque exerce un effet nuisible sur les propriétés des produits dont elle doit être éliminée ultérieurement. Cependant, la présence dans la solution d'une quantité déterminée d'ammoniaque, est nécessaire pour maintenir en dissolution le cuivre et la cellulose; d'autre part, le pouvoir de la solution cupro-ammoniacale pour dissoudre la cellulose, augmente avec la teneur en cuivre de cette solution.

M. B. Borzykrowsky (B. F. 450 193) a cherché à enrichir autant que possible en cuivre, les solutions à l'oxyde de cuivre ammoniacal, préparées de la manière connue, sans augmenter pour cela leur teneur en ammoniaque. Le moyen tout indiqué pour arriver à ce résultat consisterait à ajouter simplement à la solution une quantité plus grande d'oxyde hydraté de cuivre, mais ce dernier n'est que très peu soluble dans cette solution, et il reste en majeure partie à l'état non dissous, si l'on ajoute à la solution l'oxyde de cuivre ammoniacal préparé.

On arrive au résultat par un moyen détourné qui consiste à préparer au sein de la solution l'hydrate enrichissant, cas dans lequel l'hydrate s'incorpore sans aucune difficulté à la solution. Dans ce but, on ajoute à la solution à enrichir du sulfate de cuivre et une quantité équivalente d'alcali, tous deux en solution aqueuse. Il se produit alors, d'après la réaction connue, du sulfate alcalin et de l'oxyde hydraté de cuivre libre; ce dernier se dissout instantanément dans la solution à l'oxyde de cuivre ammoniacal et produit ainsi l'enrichissement voulu.

En opérant ainsi, on peut obtenir une solution de cellulose très concentrée et, au moyen de cette solution, des soies d'une consistance irréprochable et d'un bel aspect. Comme exemple de proportion à employer, l'auteur conseille de mélanger dans un agitateur 50^{kg} d'oxyde de cuivre

ammoniacal (poids spécifique 1000 à 1004) et 17^{ks} d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (27^g par litre d'eau), puis on ajoute 10^{ks} d'une lessive de soude à 15 pour 100; après une courte agitation, on ajoute à 800 litres de ce mélange environ 107^{ks} de cellulose sèche.

On sait que la dissolution de la cellulose dans les réactifs cupro-ammoniacaux doit être effectuée à basse température, au moins lorsqu'on désire obtenir des solutions très concentrées : ceci tout simplement pour que se dépose le sulfate ammoniacal. Les usines de Haën (D. R. P., 1911) ont constaté qu'on pouvait opérer à la température ordinaire, à condition d'employer des lessives de potasse; le sulfate formé se déposait alors sans qu'il soit nécessaire de réfrigérer. On fait dissoudre environ 30^{ks} de sulfate cuprique dans 10^{ks} d'ammoniaque à 25 pour 100, puis on ajoute de la potasse jusqu'à non-formation de précipité.

Pour éviter des pertes (?) de cellulose, les usines de soie artificielle du Nord (B. F. 437 815, 1911) n'ajoutent la soude aux bains dissolvants qu'après imprégnation des fibres. Par exemple, dans 100^g d'eau et 100^g d'ammoniaque, contenant en dissolution du sulfo-acétate cuprique et du carbonate sodique, on met 14^g d'ouate. Au bout d'une demi-heure environ, on ajoute à la masse gélatinisée 10^g d'eau dans laquelle on fit dissoudre 3^g de soude caustique.

Des solutions très concentrées de cellulose sont obtenues par Lehner (U. S. P. 986 017) par dissolution dans l'ammoniaque d'un mélange pulvérisé de cellulose et de chlorure de cuivre. On peut aussi ajouter, alternativement, de petites quantités de chlorure cuprique et de cellulose à une solution ammoniacale saturée d'oxyde cuprique et de cellulose.

Afin de pouvoir préparer les solutions cellulosiques cupro-ammoniacales sans réfrigération, on peut leur ajouter divers stabilisants tels que sucre, dextrine, sels organiques.

Les usines de Haën (D. R. P., 1911) emploient dans ce but des matières pailleuses quelconques, presque sans valeur, qui sont dissoutes dans la soude caustique servant à préparer la solution cupro-ammoniacale. Par exemple, on fait digérer pendant une demi-heure 45^{kg} de lessive sodique caustique à 21° B. avec 1^{kg} de balles de céréales, puis on ajoute le liquide à une solution de 25^{kg} de sulfate cuprique dans 90^{kg} d'ammoniaque. On peut ensuite faire dissoudre la cellulose.

Pour faciliter la facile filature des solutions cupro-ammoniacales de cellulose, Bechtel (U. S. P. 988 430) y ajoute du ricinoléate sodique.

Galibert a proposé d'ajouter à la cellulose dissoute dans les cupro-ammoniacaux, une quantité relativement élevée de déchets de soie véritable. (de manière que le mélange contienne environ 15 pour 100 d'azote). On obtiendrait ainsi des liquides filables très concentrés.

Une sorte de sténosage est pratiqué par Homberg (U. S. P. 983 139) en ajoutant environ 2 pour 100 de formol aux solutions cellulosiques cupro-ammoniacales.

Dans le procédé P. Friedrich (B. F. 404 372), au lieu des hydrates de carbone, précédemment employés, on utilise des alcools polyatomiques (mannite et dextrine). On dissout 4000^g de sulfate de cuivre dans 1500^{cm³} d'eau, puis on ajoute 2410^{cm³} de lessive de soude à 38° B. et 1000^{cm³} d'eau. On introduit alors 20^g de dextrine, qui est retenue par l'hydrate d'oxyde de cuivre naissant. On ajoute 200^g fibres de coton découpées. A l'aide d'un filtre-pressé, on sépare la pâte fibreuse qui renferme l'hydroxyde de cuivre et le coton, et l'on ajoute 1000^{cm³} d'ammoniaque; on obtient en peu de temps des solutions homogènes qui conviennent pour produire les fils les plus fins. Une solution renfermant 8 à 9 pour 100 de cellulose suffit pour la production de fils brillants.

Pratiquement, tous ces procédés ne sont d'ailleurs point

employés. On en jugera d'après la description suivante de la fabrication usuelle que nous empruntons à M. Delpech.

Les lames de cuivre sont entassées en excès dans une grande colonne en fer, remplie d'ammoniaque à 22°, par le fond perforé de laquelle arrive un puissant courant d'air. On envoiè, dans la colonne, de l'air refroidi, à raison de quarante fois le volume d'ammoniaque en dissolution. La température de la colonne doit toujours rester inférieure à 3° C., afin d'éviter la dissociation de l'ammoniaque de cuivre en oxyde cuprique noir inactif. Quand l'opération a été bien conduite, la liqueur doit contenir par kilogramme, 31^g d'oxyde de cuivre et 14,5 pour 100 d'ammoniaque.

La liqueur, obtenue par l'action de l'air sur le cuivre et l'ammoniaque concentrée, a l'inconvénient de coûter fort cher; comme elle a un grand pouvoir dissolvant sur la cellulose, on la mélange avec une seconde liqueur moins active, mais meilleur marché, que l'on obtient en faisant réagir la soude et l'ammoniaque sur le sulfate de cuivre.

Industriellement, on fait agir la soude sur un mélange constitué par 170 litres d'ammoniaque à 20 pour 100, additionné d'abord de 55 litres d'eau, puis de 400 litres de solution à 1,150 de sulfate cuprique et enfin de 1000 litres de la liqueur de colonne; à ce premier mélange, on en ajoute un second contenant 150 litres d'eau et 150 litres de soude à 1,210. On obtient ainsi 2000 litres d'une solution pouvant dissoudre 200^{kg} de coton préparé (à 40 pour 100 d'eau).

Il est indispensable de mélanger les solutions suivant l'ordre indiqué; si, dans la solution de sulfate de cuivre, on introduisait la soude avant l'ammoniaque, on obtiendrait un précipité qui ne se redissoudrait plus dans l'ammoniaque.

Toutes ces opérations doivent, d'autre part, se faire à une température voisine de 0°; la dissolution de la cellulose est complète après 7 ou 8 heures de malaxage.

On doit régler l'opération pour avoir une solution qui « file » bien et l'on en contrôle la marche par des essais au compte-gouttes ou par prise d'essai avec un bâtonnet : avec de l'expérience, en voyant la façon dont le liquide coule le long du bâtonnet, on peut apprécier ce degré de viscosité de la solution. Au moment où ce degré est obtenu, il faut procéder de suite à la filature.

Coagulation. — Les soies de solvant cupro-ammoniacal sont filées dans un bain de liquide coagulant : en principe, tout liquide décomposant l'ammoniaque de cuivre peut être employé, ce qui ouvre un champ très vaste. Pratiquement, on se sert surtout d'eau fortement acidulée par l'acide sulfurique, de façon que le bain soit assez concentré (plus de 25 pour 100) pour donner un fil résistant sans toutefois risquer de brûler le fil (plus de 60 pour 100). Les ouvriers expérimentés savent d'ailleurs déterminer la concentration des bains avec une suffisante exactitude, en notant la manière dont les fils cassés sont disposés dans le liquide, en fonction de la densité.

De très nombreuses variantes à la composition des bains coagulants furent proposées par divers techniciens.

Linkmeyer (B. F., 1905) les soumet auparavant à l'action du vide; une partie de l'ammoniaque étant ainsi éliminée, on peut employer des bains plus dilués. Lecœur (B. F., 1906) remplace les coagulants acides par des solutions de bisulfates. On a proposé encore l'emploi de glycérine acidulée ou alcalinisée (B. F., Soie nouvelle, 1906) et l'addition aux solutions de sucre ou de glucose (Boucquey, B. F., 1906), ce qui donnerait des fils plus souples.

Pour obtenir des fils très fins avec des filières de diamètre le plus élevé possible — ce qui permet de réduire la pression — on peut étirer le fil à sa sortie du récipient; encore faut-il pour cela qu'il conserve une certaine plasticité.

Thiele (B. F., 1902) évite une coagulation trop brusque en employant un bain à précipitation lente, formé d'une solution de graisse dans l'éther, la benzine, le tétrachlorure de carbone. W. Krant (D. R. P., 1905) fait subir l'étirage dans un premier bain (solution de carbonate de soude) et achève la coagulation dans un second.

Bronnert (D. R. P., 1912) préconise pour coaguler les soies de solutions cupro-ammoniacales, une lessive faible et chaude de soude caustique contenant un peu de lactate sodique : ce sel permettrait de réduire de beaucoup la teneur en alcali.

La coagulation des solutions celluloses cupro-ammoniacales est faite par les usines de Haën, dans une solution légèrement alcaline de nitrate renfermant un sel nitreux.

Divers coagulants à base de formiate, de sulfite et d'arséniate de soude, sont préconisés, qui empêchent de produire une sorte de précipitation partielle des solutions celluloses cupro-ammoniacales à l'état d'oxycellulose. On emploie par exemple un mélange de :

Lessive de soude caustique à 22°.....	30	kg
Nitrate de soude.....	25	
Arsénite de soude.....	15	
Eau.....	30	

on obtient ainsi, d'après de Haën (D. R. P., 1912), une augmentation d'élasticité de 150 à 225, la comparaison étant faite avec les mêmes solutions celluloses coagulées simplement dans des solutions acides.

Citons encore, d'après le même auteur, les formules suivantes (C. A. 15861, 1912) :

	A.	B.
Lessive de soude à 22°.....	30	30
Nitrate de soude.....	25	25
Formiate de soude.....	15	»
Sulfite de soude.....	»	10
Eau.....	30	35

L'emploi du glucose dans les bains de coagulation (E. P. 27707) provoque une réduction du cuivre, qui se dépose sous forme d'une boue rougeâtre d'oxydure : cela rend facile la récupération et cela permet de voir les fils à travers la masse du liquide, lequel cache les fils quand il reste bleu.

Legrand (B. F. 445896), pour obtenir une coagulation régulière des fils de solutions cupro-ammoniacales, ajoute aux bains 4 pour 100 d'une solution concentrée, de diastase. Pour augmenter le brillant des fils provenant de solutions cellulosiques cupro-ammoniacales, J. Delpech (B. F. 437014, 1911) ajoute aux coagulants alcalins, employés d'ordinaire, un peu de dextrine.

Un procédé, breveté par les Glanzstoffabriken, consiste à filer la solution de cellulose dans une solution de soude à 40 pour 100 Na OH et 8 pour 100 de sucre, maintenue à 54° C. Il se forme, par l'action du sucre sur l'ammoniaque de cuivre, un composé colloïdal qui a la propriété de permettre à la cellulose de se coaguler lentement; les fils secs gardent donc une élasticité de 20 à 25 pour 100, presque égale à celle de la soie naturelle.

Pour laver et décuivrer rapidement et complètement la soie, les crins, crinols et matières plastiques de cellulose au cuivre, Crumière (B. F. 375827), décrit un procédé électrolytique, consistant à placer la soie, le crin ou les matières plastiques, dans une cuve renfermant un liquide dissolvant, par exemple, un acide. On fait passer le courant électrique dans ce liquide, au moyen de deux électrodes métalliques appropriées, la cuve pouvant servir de cathode. Par le passage du courant, le fil de soie ou le crin, en bobines ou en écheveaux, ou les matières plastiques de cellulose, colorés en bleu par le cuivre, se décolorent. Le cuivre rentre en dissolution dans le liquide, dont

la force dissolvante est augmentée et se dépose sur la cathode.

On obtient ainsi très rapidement et complètement, avec une quantité minimale de liquide mise en œuvre, l'élimination du cuivre de la masse des fils, crins ou matières plastiques. Il s'opère en même temps qu'un lavage parfait, un dépôt, et la récupération complète du métal, avec une faible dépense totale d'énergie électrique et de main-d'œuvre (Beltzer).

Vermeesch (U. S. P. 83 6620) précipite les solutions par une solution aqueuse d'acide glycérylmonosulfonique additionnée de glycérine, puis il traite les fils pour le lavage d'abord par une solution de sel commun, puis par une solution de bisulfate sodique.

Certains procédés de coagulation consistent en l'emploi de lessives sodiques assez concentrées (D. R. P., Meister Lucius et Bruning, 1904) qui, jouant à la fois le rôle de coagulant et de mercerisant, augmente la force et le brillant des fils; ainsi que le remarque Linkmeyer (B. F., 1904), l'action est à rapprocher absolument des procédés de similisage du coton ⁽¹⁾.

Aussi l'invention n'étant que l'application d'un procédé connu, un grand nombre de brevets furent pris qui n'ont avec les précédents que de très petites différences : Vereinigte (B. F., 1905), Fremery (U. S. P., 1905), Boucquoy (B. F., 1906), etc.

La similitude entre l'action des bains coagulants à base de soude caustique et celle des liquides mercerisants, conduisit à faire intervenir la *tension* des fils traités par ces réactifs. Linkmeyer avait constaté que le séchage, sous tension, des fils de soie mercerisée leur donnait un « brillant extraordinaire »; avec Pollack (B. F. 350 888, 1905),

(1) Cf. Notre Ouvrage, *Le mercerisage et les machines à merceriser*.

il fait breveter l'emploi de tension après l'immersion dans la soude sur le fil encore sec; puis enfin, imitant absolument les procédés de mercerisage, il fait subir au fil une tension pendant l'action du bain de soude caustique.

Lavage, finissage. — Les bobines de fil venant d'être coagulé subissent ensuite un lavage à l'eau, puis un lavage prolongé à l'eau acidulée par l'acide acétique ou par l'acide formique, avec addition d'une petite quantité d'ammoniaque. On a donné sur la composition de tels bains les chiffres suivants :

Acide acétique à 80 pour 100	30 ^g	»
Acide formique	»	30 ^g
Ammoniaque	30 ^g	»
Eau	140 ^l	125 ^l

On reconnaît que les soies sont suffisamment lavées en laissant tomber, dans la dernière eau de lavage, un peu d'une solution aqueuse de chlorure barytique : il ne doit se produire aucun trouble. Il importe, pour avoir des belles soies, de n'employer au lavage que des eaux peu calcaires, qui, s'il y a lieu, subissent une épuration dans un des nombreux appareils épurateurs industriels. Le lavage est suivi d'un savonnage que Foltzer conseille de donner dans un bain composé de :

Savon de Marseille	5 ^{kg}
Ammoniaque	4 ^l
Borax	50 ^g
Eau	1250 ^l

On manœuvre les soies dans le bain chauffé vers 50°C., puis on procède au séchage, à basse température (60°C.), en opérant à plus haute température; il se produit en effet sur les fibres des taches rouge-brun.

Au bout d'une vingtaine d'heures, les fils secs sont humidifiés par exposition de quelques heures (pour rendre leur dévidage plus facile) dans un bâtiment dont l'air est saturé de vapeur d'eau.

Soies préparées avec des solvants divers de la cellulose. —

Outre le réactif de Schweitzer, d'autres réactifs peuvent dissoudre la cellulose. D'ailleurs, il suffirait de la gélatiser pour obtenir à la rigueur des mixtures propres au filage. Aussi de nombreux essais furent-ils faits dans le but de préparer des soies artificielles par divers solvants; aucun d'ailleurs de ces procédés n'eut industriellement de succès. Néanmoins, il est intéressant de les passer en revue rapide.

Les Vereinigten Kunsteide Fabriken (B. F. 323 475) préparent leur solution en dissolvant d'abord 10 parties de coton dans 100 parties d'*acide sulfurique* ($d = 1,55$), la masse est projetée dans l'eau et la cellulose acide précipitée est lavée, puis dissoute dans 100 parties de lessive de soude ($d = 1,12$). On file dans un bain coagulant acide.

Langham incorpore à la cellulose 33 pour 100 d'*acide phosphorique* monohydraté, puis successivement différents autres mélanges d'acides phosphorique et sulfurique. Après malaxage suffisant, le tout est transformé en un sirop facile à étirer en fils. Il est à noter que non seulement la cellulose, soumise à un tel traitement, doit perdre ses qualités textiles, mais que ce malaxage, en présence d'acides forts, peut transformer une partie des fibres en glucose.

Les cotons fortement chlorés se dissolvent en partie dans la *soude caustique* des lessives mercerisantes (Thomas et Prévost). L'oxycellulose formée est donc soluble dans la soude caustique. En triturant longtemps de la cellulose finement divisée avec des lessives concentrées de potasses et de soude caustique, on obtient une solution visqueuse pouvant être filée. Par coagulation dans un bain acide, on

obtient des soies de cellulose régénérée semblables aux autres soies artificielles (Beltzer).

Le *chlorure de calcium* permet d'obtenir des solutions de cellulose. Par évaporation, on obtient un résidu transparent, résistant et élastique. Les solutions alcooliques d'acétates, de sulfocyanure d'ammonium sont aussi des solvants très énergiques des celluloses nitrées. Toutes les solutions obtenues ainsi ne sont pas assez visqueuses pour pouvoir être filées; elles deviennent fluides par chauffage, mais en refroidissant, on n'obtient plus qu'une matière friable.

On doit à Wilson, puis à Wynne et Powel, les premières tentatives industrielles de fabrication de la soie artificielle par filature d'une solution de cellulose dans le *chlorure de zinc* (E. P., 1884). Selon Cross et Bevan, une solution de chlorure zincique, dans son double poids d'acide chlorhydrique, peut dissoudre les celluloses de toutes sortes sans modifier sensiblement leur constitution (*Chemical News*, 1891); Wynne et Powel emploient une solution de densité 1,8, bien exempte d'oxychlorure, additionnée ou non de chlorures alumino-terreux et agissant à la température de 100°, on lui fait dissoudre 5-6 pour 100 de son poids de cellulose. On peut substituer au chlorure de zinc l'iodure ou les chlorure et bromure de bismuth. Le fil est coagulé par l'action de l'alcool, de l'éther et de l'acide acétique, de l'ammoniaque, de la glycérine.

Dreaper et Tompkins (E. P., 1897) ont utilisé également le chlorure de zinc, mélangé avec 5 pour 100 chlorure de calcium, qui facilite la dissolution et donne plus de ténacité aux fils pour dissoudre la cellulose; on doit chauffer pour obtenir, après gonflement des fibres, leur dissolution complète. On file dans un bain d'alcool ou d'acétone. Ces fibres obtenues ainsi sont très peu solides et n'ont guère

été utilisées que pour la fabrication des filaments de lampes à incandescence.

Pour augmenter la solidité des fils obtenus par solution dans le chlorure de zinc, Bronnert (D. R. P., 1896) transforme la cellulose en hydrocellulose par mercerisage, pendant 1 heure, dans une solution concentrée de soude caustique; ensuite les fibres sont blanchies, de préférence à l'aide d'une solution de chlorure de sodium électrolysé, à 2^e de chlore par litre, ou à défaut par le chlorure de chaux ou l'eau oxygénée. Le blanchiment peut, à volonté, avoir lieu avant mercerisage.

Il importe de ne pas sécher le coton ainsi traité; après lavage, il est essoré, découpé et dissous directement à froid, dans une solution concentrée de chlorure de zinc. On obtient ainsi en quelques heures des solutions concentrées (jusque 8 pour 100 de cellulose) se filant sous faible pression; elles doivent être conservées à froid pour éviter une décomposition ultérieure qui diminuerait ou même détruirait complètement la filabilité.

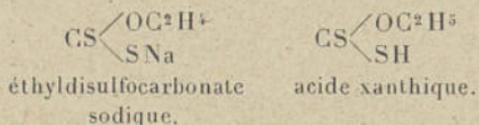
Hoyne (U. S. P., 1898) préconise comme solvant de cellulose, outre le chlorure de zinc, le nitrate ou d'autres sels basiques du même métal. La filature a lieu dans un bain d'alcool méthylique, après quoi, on lave et l'on fait sécher sous tension.

Notons enfin que, selon Dubosc (*Bull. Société industrielle de Rouen*, 1905), on pourrait obtenir des solutions cellulosiques ressemblant au collodion en faisant agir à chaud les solutions aqueuses de sulfocyanures alcalins: le fait paraît n'avoir pas eu d'applications industrielles.

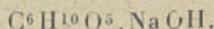
CHAPITRE III.

SOIES DE VISCOSE.

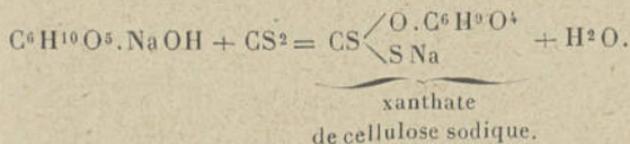
Les xanthates cellulosiques. — Le sulfure de carbone se combine aisément aux alcoolates alcalins, pour former des sulfocarbonates contenant un radical alcoolique, composés souvent désignés sous le nom de *xanthates* parce qu'on les peut considérer comme formés par un hypothétique acide xanthique :



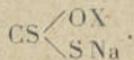
Considérant la cellulose comme un composé à radical alcoolique, Cross et Bevan parvinrent à préparer un xanthate cellulósique. La cellulose, fait à ce propos remarquer M. Beltzer (*Revue de Chimie industrielle*, 1910), étant de la forme $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$, si l'on prépare la cellulose sodique en la traitant par la soude caustique, on obtient le corps :



En traitant cet alcali-cellulose par le sulfure de carbone, la réaction est :



Si l'on désigne par X, le résidu cellulosique xanthogénique *cellulosyl* ($C^6 H^9 O^3$), qui correspond à la cellulose (moins OH), comme le résidu *éthyl* $C^2 H^5$ correspond à l'alcool $C^2 H^6 O$ (moins OH), on forme le cellulosate de sodium d'après la formule $C^6 H^9 O^3 - ONa$ ou $X - ONa$ comme l'alcoolate $C^2 H^5 - ONa$. L'alcali-cellulose xanthique peut donc se représenter par le schéma :



Pratiquement, les meilleures proportions à employer pour la réaction, sont les suivantes : une molécule de *cellulose simple* ($C^6 H^9 O^3 - OH$), deux molécules de soude caustique, ($2 Na OH$) une molécule de sulfure de carbone et 30 à 40 parties d'eau :

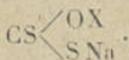
$$C^6 H^9 O^3 = 162,$$

$$2 Na OH = 2 \times 40 = 80,$$

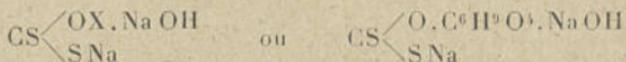
$$CS^2 = 76,$$

$$30 \text{ à } 40 \text{ de } H^2 O = 540 \text{ à } 720.$$

Le composé résultant de cette réaction ou *xanthate alcalin de cellulose*, se dissout parfaitement dans l'eau en donnant une solution visqueuse, appelée *viscose*. Nous remarquons qu'en suivant ces proportions, on emploie une quantité double d'hydrate de sodium de celle nécessaire pour former le xanthate de cellulose précédent :



La seconde molécule de $Na OH$ intervient pour l'hydrolyse de la cellulose, de sorte que le xanthate produit serait



Quoique ce xanthate se dissolvent bien dans l'eau, il se dissocie cependant si l'on étend outre mesure la solution, et la cellulose se précipite.

D'après Stearn, on prépare une bonne dissolution de cellulose en procédant comme il suit :

On imprègne fortement 50^{kg} de pâte de bois bien blanche et très pure, avec une lessive de soude caustique froide

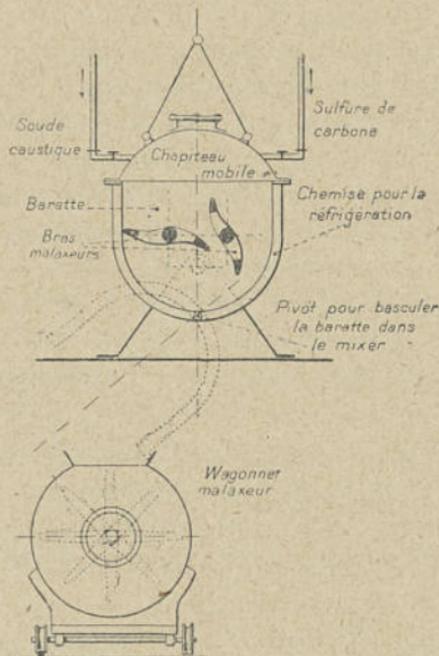


Fig. 1. — Schéma d'une installation pour préparer la viscose.

à 24°-25° B., en excès. On laisse macérer, puis on exprime le magma à la presse hydraulique, jusqu'à obtenir à peu près 150^{kg} d'alcali-cellulose. On laisse cette pâte en vase clos, pendant 48 heures, de façon à obtenir une pénétration intime de l'alcali dans les fibres.

On la traite ensuite dans un vase clos à double enve-

loppe, par 30 à 35^k de sulfure de carbone, en malaxant constamment pendant 5 heures, à 30° C., et en refroidissant ensuite à l'aide d'une circulation d'eau froide dans la double enveloppe de l'appareil.

Après ce temps, la réaction est complète; on expose le produit à l'air ou dans des appareils spéciaux.

On dissout alors la matière visqueuse, dans une lessive de soude caustique froide, contenant 27^k de soude en plaques, pour 150 litres d'eau.

On malaxe cette pâte jusqu'à ce qu'on obtienne une dissolution bien nette et bien homogène.

La cellulose possédant plusieurs fonctions alcooliques, on entrevoit le nombre considérable de composés xanthiques qu'elle peut engendrer. D'autre part, la cellulose se présente dans la nature sous des formes plus condensées que celle précédente $C^6 H^{10} O^5$. Habituellement, on représente celle-ci par la forme générale $(C^6 H^{10} O^5)^n$ où l'exposant n peut devenir très grand. Il y a donc de nombreux xanthates cellulosiques, qu'il est impossible d'identifier et de séparer : c'est ce qui explique l'instabilité des masses servant à préparer la viscose et la possibilité des phénomènes connus sous le nom de *maturalion*.

Beltzer suppose que, sous l'action de la température, le xanthate en solution passe successivement par plusieurs phases :

Phase primaire.	$CS \begin{cases} O.C^6 H^9 O^4 \\ SNa \end{cases}$	} Soluble dans l'eau.
Seconde phase..	$CS \begin{cases} O.C^{12} H^{19} O^9 \\ SNa \end{cases}$	
Troisième phase.	$CS \begin{cases} O.C^{18} H^{29} O^{14} \\ SNa \end{cases}$	} Phase plus propice à la formation des fils.
Quatrième phase	$SS \begin{cases} O.C^{24} H^{39} O^{19} \\ SNa \end{cases}$	

} Insoluble dans l'eau et les acides, soluble dans les fortes lessives sodiques caustiques.

Matières premières. — On peut employer la cellulose sous toutes ses diverses formes naturelles; le coton blanchi donne d'excellents résultats, mais on peut obtenir, à meilleur marché, une cellulose suffisamment pure avec les chiffons, les papiers réduits en pâte dans une *pile défileuse* du genre de celles employées dans la fabrication du papier. Les chiffons y sont déchirés, par passage entre les couteaux d'une platine fixe et ceux fixés à la périphérie d'un tambour rotatif; pendant l'opération, on rapproche de plus en plus les couteaux mobiles de la platine jusqu'à division suffisante des fibres. La pâte obtenue étant parfaitement homogène, se laissera imprégner dans toutes ses parties par la solution de la soude caustique.

Cross est parvenu à utiliser les celluloses plus impures par l'action, après broyage, d'une solution faible d'acides minéraux. Non seulement le traitement élimine les impuretés, mais il transforme la cellulose et facilite l'action ultérieure de la soude, qu'il suffit dès lors d'employer en plus faible quantité. On pourrait opérer de trois façons différentes :

1^o On traite la cellulose, à l'ébullition, pendant 1 heure par les acides chlorhydrique ou sulfurique à 2 pour 100; ou bien encore on chauffe jusqu'à obtention de la modification friable de la cellulose (épaillage).

2^o La cellulose est trempée dans les acides étendus, puis turbinée et mise à sécher à 60-80°. Pendant le séchage, la cellulose se transforme.

3^o La matière cellulosique est mise à digérer à une température de 120-140°, dans un digesteur, avec environ 5 fois son poids d'eau acidulée à 1 pour 100 d'acide sulfurique ou 0,5 pour 100 d'acide chlorhydrique. Le produit obtenu est ensuite lavé.

Pratiquement, on emploie le plus souvent, pour la préparation des pâtes viscosées, de la pâte de bois bisulfitée

blanchie contenant 10 à 12 pour 100 d'humidité. Pourtant il semble que, pour l'obtention de produits extra, on doive préférer le coton. Voici à ce sujet les curieuses constatations que le regretté M. Beltzer voulut bien nous communiquer comme conclusion de ses très intéressantes expériences; pour concerner la préparation des pellicules de viscose, elles ne sont pas moins intéressantes au point de vue fabrication des soies artificielles :

« Des essais comparatifs de coagulation à l'air, en lames minces, de viscoses de concentrations convenables, préparées les unes avec du coton et les autres avec de la pâte de bois, ont donné des pellicules absolument dissemblables. Les pellicules, obtenues avec la viscosité de coton, sont formées en grande partie d'un enchevêtrement de filaments très bien formés et très fins, analogues aux fibres longues du coton, tandis que celles obtenues avec la viscose de pâte de bois, m'ont donné une pellicule ténue et homogène sans filaments. Ce fait m'a conduit à penser que la structure de la cellulose était analogue à celle de certains corps chimiques, et qu'on pouvait la classer en cellulose amorphe et cellulose cristallisée, cette dernière représentant l'état fibreux.

» Il est très curieux, tout au moins, de constater que la cellulose fibreuse se régénère telle que, dans certaines conditions, de ses solutions concentrées, étendues en pellicules minces. »

Girard a préconisé (B. F. 443 897, 1912) par l'obtention de produits particulièrement tenaces, l'épuration des pâtes de bois par lavage avec un solvant des résines (alcools usuels, acétone, tétrachlorure de carbone, ou trichlorure d'éthylène), dans un appareil permettant le lavage méthodique et la récupération des solvants.

Préparation des matières cellulosiques. — Quelle que soit

sa nature, la matière première cellulosique doit d'abord subir une sorte d'intensif mercerisage. On emploie des quantités de soude caustique et de cellulose, correspondant respectivement aux poids de 1^{mol} cellulose ($C^6 H^{10} O^5 = 162$) et 2^{mol} soude ($2 Na OH = 80$). La lessive sodique employée étant à 20 pour 100, on en mélange 3 parties avec 1 partie de pâte de bois; quantité se réduisant à 1,5 avec la cellulose traitée selon le procédé Cross.

Sous l'action de la soude, les fibres se gonflent en une sorte de pâte visqueuse; il se forme des grumeaux dont le centre, n'étant pas au contact de la solution, reste inaltéré. Aussi doit-on soumettre la masse à l'action d'une meule ou de puissants agitateurs. On emploie, pour cela, un malaxeur contenant deux arbres verticaux, porteurs de couteaux métalliques et animés d'un mouvement rotatif en sens inverse, de telle sorte que la masse soit constamment divisée. La viscosité du mélange fait que la mise en mouvement de l'agitateur nécessite une force considérable. Aussi a-t-on préconisé l'emploi de meules tournant sur une auge circulaire avec couteaux ramasseurs, du type employé autrefois pour la pulvérisation des poudres.

On pourrait supprimer toute agitation en traitant la cellulose par un grand excès de solution mercerisante (1 partie de pâte à papier et 10 parties de solution sodique à 20 pour 100). La cellulose est placée dans un récipient cylindrique vertical, mouillée avec $\frac{1}{3}$ de la solution sodique, brassée, puis mélangée au reste de la lessive. On continue à mélanger pendant 1 heure, puis on laisse au repos pendant une douzaine d'heures environ. On décante alors la solution de soude par une robinet inférieur, puis on presse la masse à l'aide d'un piston formé de plaques métalliques percées de trous. Ce dernier procédé a l'inconvénient de nécessiter une dépense supplémentaire de soude, qui ne suffit pas à compenser l'économie de force motrice;

aussi n'est-il pas employé. La lessive récupérée se carbonate en effet très facilement et devient vite impropre à de nouvelles opérations. Il importe, en effet, que la teneur en carbonate des lessives caustiques ne dépasse pas 3 p. 100, sans quoi, l'attaque de la cellulose se fait plus qu'imparfaitement.

Dans les usines américaines, on prépare l'alcali-cellulose dans des bacs de grès avec armatures extérieures en fer. On dispose les feuilles en pâte de bois, au nombre d'environ 15 ou 20, entre des plaques en métal inattaquables, généralement en alliage genre Monel (1). L'ensemble forme une sorte de filtre-presse, permettant d'exercer par la suite une pression hydraulique. On fait arriver de la lessive de soude caustique à 17,5 pour 100 de manière à bien baigner toutes les feuilles. Le trempage dure environ 1 heure et demie, la température étant de 18 à 20° C. Vers la fin du traitement, on fait couler la lessive dont le titre s'est un peu affaibli, et on la ramène à 27,5 pour 100 par addition de lessive plus concentrée. On procède ensuite à la pression dans les bacs mêmes jusqu'à ce que les gâteaux contiennent environ trois fois plus de soude que de cellulose. Ce sont ces gâteaux, broyés en petits fragments, qu'on laisse « mûrir » par séjour dans une chambre chauffée, vers 18-20° C., pendant une soixantaine d'heures.

La soude caustique servant à préparer la viscosse doit répondre aux spécifications suivantes :

	Pour 100.
Na OH.....	97 minimum
CO ³ Na ²	1 maximum
Na Cl.....	1,25 »
Fe et Cu combinés.....	0,01 »

(1) Dont on trouvera la composition dans notre brochure *Tous les alliages*, publiée en 1925.

En effet, la présence de trop fortes quantités de sel marin dans les solutions concentrées de viscose, provoque un trouble, et s'il y a trop de carbonate sodique, les bains coagulants acides provoquent un dégagement gazeux qui amène des irrégularités dans le filage.

La Société Technochemia (D. R. P., 1919), dans le but de réduire la dépense en sulfure de carbone, préconise le lavage des pâtes de bois avec un bain d'acide chlorhydrique à 2 pour 100, agissant pendant 5 à 6 heures à 80° C.

Au lieu de préparer la viscose avec des alcali-celluloses on pourrait, selon Shrager et Lance (B. F. 471 471), en obtenir avec des celluloses traitées au préalable par l'acide sulfurique (volumes égaux d'eau et d'acide sulfurique, à 66° B.), puis lavée et essorée.

Pour faciliter les manipulations de la pâte de bois en feuilles, qui sert à préparer les solutions xanthocellulosiques, on emploie des cuves où les feuilles sont empilées avec interposition de plateaux métalliques perforés. Après action suffisante de la lessive sodique caustique, on évacue le liquide et l'on essore sans changer les feuilles de place, rien que par la marche du piston de presse hydraulique sur lequel est installée la cuve.

Généralement, voici d'après M. Brégeat, quelle est la marche maintenant employée pour préparer l'alcali-cellulose.

On traite la cellulose (1 partie) avec 5 parties de lessive de soude (à 17-18 pour 100 Na OH) pendant 48 à 72 heures, à la température ordinaire ou encore une partie de cellulose et 10 parties lessive (17-18 pour 100 Na OH) pendant 24 heures, dans un malaxeur genre Werner. Sous l'action de la soude, les fibres gonflent, mais le noyau n'étant pas attaqué, on broie soit dans un malaxeur (muni de deux arbres verticaux portant des couteaux métalliques et

animés d'un mouvement de rotation en sens inverse), soit avec des meules similaires à celles-utilisées pour les poudres noires.

On abandonne ensuite 48 à 72 heures cette cellulose imprégnée de soude à une température de 25-30°. Certaines usines, à Givet par exemple, et c'est, pensons-nous, le mode opératoire général, passent cette cellulose imprégnée de Na OH, à la presse hydraulique et à la centrifugeuse jusqu'à ce que la cellulose proprement dite (pâte de bois) ait retenu seulement trois fois son poids de lessive de soude. On abandonne ensuite 48 heures.

Préparation des solutions de viscosé. — L'alcali-cellulose étant introduit dans un malaxeur à double enveloppe (pour circulation d'eau échauffante ou réfrigérante), on ajoute 10 à 30 pour 100 de sulfure de carbone et l'on malaxe. Les appareils doivent être hermétiquement clos. Dans certaines usines, ils sont nickelés intérieurement. On malaxe pendant 3 ou 4 heures, la masse étant alors bien homogène et de teinte orangée. On élimine alors le sulfure de carbone par le vide et on le récupère.

Divers inventeurs proposèrent l'addition de produits divers aux pâtes viscosées. Bien que nul de ces procédés ne soit guère pratiquement appliqué, il est intéressant de mentionner les principaux.

Shrager et Lance (B. F. 453 652) ajoutent aux solutions mères, viscosées, des résinates de zinc ou de magnésium, qui, employés à faibles doses, en s'opposant au mouillage, empêchent la pénétration de l'eau et améliorent la solidité des fils mouillés.

Borzykowski (D. R. P., 1912) prétend rendre les soies viscosées plus solides en ajoutant aux solutions des petites quantités de bases nitroso-organiques.

Courtaulds ajoute aux solutions mères, à base de viscosé,

un peu d'oléate sodique (E. P., 18192). Il serait bon (B. F. 474 777) d'incorporer aux masses viscosées, pour neutraliser (?) une partie de l'alcali libre, des sels acides; par exemple :

Bisulfate sodique.....	10-15	} Pour 100 de poids de cellulose.
Bicarbonate sodique.....	8-12	
Biphosphate sodique.....	13-20	

Pour avoir des soies viscosées très fines, Bronnert (B. F. 515 491) incorpore aux dissolutions des mixtures à base de substances genre bakelite, constituées par des phénol-formols. On incorpore, par exemple, par quintal de viscosé :

Résine artificielle.....	1000 ^g
Soude caustique.....	360
Eau.....	4300

Le brevet von Heyde (D. R. P., 1911) préconise l'addition aux solutions viscosées, ainsi qu'aux bains caustiques servant à attaquer la cellulose, d'une petite quantité d'ammoniaque, ce qui permet d'obtenir des fils plus réguliers que ceux obtenus d'ordinaire.

Maturation. — C'est Stearn (B. F. 330 753, 1903), qui mit à profit l'instabilité des solutions de viscosé pour améliorer le produit par une *maturation* : cette opération est indispensable et on la pratique toujours avant de procéder au filage.

Cross et Bevan avaient déjà remarqué que, sous l'influence du temps, les solutions de viscosé se décomposaient spontanément. « Il se produit une gelée ou *coagulum* qui se contracte peu à peu en perdant de l'eau. La rapidité de cette concentration est variable : une teneur de la solution en cellulose, variant de 1 à 8 ou 10 pour 100, donne une con-

centration lente et régulière; au-dessus de 10 pour 100, le coagulum se contracte beaucoup moins, et au-dessus de 15 pour 100, il peut être considéré comme un hydrate de cellulose stable. » La contraction peut ainsi se poursuivre pendant une cinquantaine de jours.

Dans le procédé Stearn, on ajoute à la viscosse fournie par 100^{kg} de pâte de bois, 50^{kg} de soude caustique dissous dans 300 litres d'eau et agite.

« Le produit ainsi formé est un xanthate double de cellulose et de sodium, en solution dans un excès de soude caustique libre. Cette viscosse est d'abord facilement soluble dans l'eau, l'eau salée, la solution de soude caustique ou dans les acides faibles (lactique, acétique). Au bout d'un certain temps, le composé se scinde progressivement, la quantité de cellulose combinée restant constante, tandis que les corps dérivés directement du sulfure de carbone et de la soude caustique, tendent à se séparer et à former des combinaisons indépendantes de la cellulose.

» Pendant cette décomposition, la solubilité se modifie; dans la seconde phase, le composé est soluble dans l'eau, la soude caustique et les acides faibles, mais l'eau salée le précipite en masse gélatineuse. Dans la quatrième phase, il est insoluble dans l'eau et les acides faibles, mais reste soluble dans une solution de soude caustique. »

La maturation est proportionnelle à la température et au temps, habituellement elle est complète après un repos de 7 jours, à 15°C. On neutralise alors la soude par une addition de sulfate d'ammoniaque et obtient une masse gélatineuse, de composition constante, que l'on dissout (6 pour 100) et filtre comme les solutions de viscosse habituellement usitées.

Pratiquement, on laisse la viscosse mûrir après dissolution, l'opération était arrêtée quand un essai du visco-

simètre indique la possibilité de procéder au filage dans de bonnes conditions. L'essai, d'après Beltzer et Persoz (*Matières cellulosiques, Papiers et textiles artificiels*), peut être effectué sans viscosimètre spécial. Il suffit de remplir, avec la viscosse à essayer, un tube de verre de 3^{cm} de diamètre et 60 à 70^{cm} de haut. Deux traits, distants de 50^{cm}, sont marqués sur le tube. Après avoir placé le tube verticalement dans un bain d'eau, chauffé à 20° C., pour avoir une température constante, on fait tomber une bille de nickel de 6^{mm} de diamètre pesant 1^g, 020, dans la viscosse. Elle atteint une vitesse uniforme à son passage au premier trait et continue sa chute. Pour une viscosse de bonne viscosité, contenant 6 à 7 pour 100 de cellulose, la chute entre deux traits distants de 50^{cm} doit être de 16 à 17 secondes.

L'essai au viscosimètre peut encore s'opérer à l'aide d'un tube gradué, en laissant écouler la viscosse par un orifice de diamètre requis. Le temps nécessaire pour l'écoulement d'un certain volume donne encore le degré de viscosité.

D'autre part, on peut régler l'arrêt du mûrissement par un essai de coagulation dans une solution d'acide acétique à 50 pour 100. On fait écouler la viscosse en mince filet, dans la solution acide, et l'on agite doucement. Si la viscosse se dissout sans donner de coagulum, c'est qu'elle n'est pas encore mûre ou propre à être filée; si elle donne un filament continu et tenace, on peut l'employer de suite à la filature; enfin, si elle donne des filaments interrompus et cassants, c'est que la maturation est dépassée et qu'il s'est opéré une hydrolyse.

On peut considérer, fait observer à ce propos Beltzer (*Revue de Chimie industrielle*, 1910), qu'une viscosse non mûre, un xanthate de cellulose donne, par régénération avec les acides, une cellulose hydratée à faible degré; l'hydrate de cellulose régénéré d'une viscosse mûre à point

pour être filée, possède un degré d'hydratation plus élevé; enfin, l'hydrate de cellulose, régénéré d'une viscosité dont le point de maturation est dépassé, consiste surtout en hydrate mélangé avec une proportion plus ou moins grande d'hydrocellulose, suivant que les filaments sont plus ou moins cassants. Finalement, l'hydrolyse est complète et le coagulum, obtenu avec une viscosité trop mûre, devient pulvérulent; il est formé en majeure partie d'hydrocellulose et n'est plus filable.

L'hydratation des celluloses est le premier terme qu'on constate dans la gélatinisation des celluloses; il existe plusieurs degrés d'hydratation au fur et à mesure que la pseudo-solution s'effectue et avance en âge. Dans la suite, un commencement d'hydrolyse a lieu et finalement l'hydrolyse est complète; les hydracelluloses ou hydrates de cellulose, qu'on peut coaguler sous forme plastique, ténue et solide, se transforment peu à peu en hydrocelluloses, de sorte que les coagulum obtenus par floculation, contiennent des mélanges d'hydrate et d'hydrocelluloses de plus en plus chargés en hydrocelluloses et, par conséquent, moins tenaces. Finalement, on obtient un précipité floconneux d'hydrocellulose presque pure.

En résumé, dans le début du mûrissement, la cellulose s'hydrate et la solution (à point au viscosimètre), peut être filée avantageusement; elle peut fournir un gel fibreux et tenace; plus tard, la cellulose s'hydrolyse et ne donne plus que des précipités floconneux et pulvérulents. Un excès de lessive caustique dans la solution xanthique hâte l'hydrolyse de la cellulose; pour obtenir de bons filaments tenaces et élastiques, il faut préparer des solutions cellulosiques contenant le moins de soude possible.

Le mûrissement des liqueurs viscosées peut être contrôlé par l'emploi d'oxydants. Courtauld, Glover et Wilson (E. P. 13 055) ont préconisé le peroxyde sodique, ainsi que

certain catalyseurs comme les hydrates de fer ou de métal (E. P. 14 675).

Le mûrissement normal des solutions xanthocellulosiques se fait d'ordinaire par 7 ou 8 jours de repos, à 15° environ. Cela est indispensable pour obtenir de bons résultats avec les coagulants normaux, qui sont des solutions de sels ammoniacaux. On peut, d'après von Heyden (B. F. 446 449, 1912) réduire à 72 heures la durée du mûrissement, à condition d'employer des coagulants acides. Par exemple, une solution saturée de sulfate sodique, additionnée de 10 pour 100 d'acide sulfurique ou de 3 pour 100 d'acide chlorhydrique.

Dans les usines américaines, on « xanthate » les alcali-celluloses mûris. Pour un atelier situé généralement au faite de l'usine, pour faire ensuite de l'écoulement par gravité, l'opération est effectuée dans des malaxeurs en forme de prisme à base polygonale, munis de regards en verre : c'est par là que l'on règle le malaxage, qui prend fin lorsque la masse devient rouge carotte foncé. Il faut environ 30 minutes de rotation, le sulfure de carbone étant ajouté peu à peu de manière que le mélange ne s'agglutine pas. Finalement, on dilue avec une lessive sodique et l'on coule en bacs de maturation où le séjour dure quelques jours pendant lesquels on pratique environ trois filtrations successives.

D'après Lenchs (*Chemiker Zeitung*, 1923), les phénomènes de maturation des solutions viscosées seraient d'ordre colloïdo-chimique plutôt que chimique : la viscosité devrait en effet, si la théorie Cross Bevan était juste, dégager au cours de la maturation des quantités croissantes d'hydrogène sulfuré et décroissantes de sulfure de carbone. Or il n'en est rien. Les méthodes de contrôle purement chimique (celle par exemple de la quantité d'alcali combiné) ne valent donc rien. Il faut, en conséquence, employer une

méthode physique, celles d'Hottenroth par exemple, qui mesure la vitesse de coagulation, ou la quantité de coagulant que nécessite une coagulation instantanée. Comme coagulant, le chlorure d'ammonium en solution aqueuse donne les meilleurs résultats. Pour déterminer le degré de maturation, il suffit d'ajouter 30^{cm³} d'eau distillée à une prise d'essai de 20^g, puis de titrer jusqu'à coagulation avec une solution de chlorure d'ammonium à 10 pour 100. On obtient des chiffres de ce genre :

	Solution.
	cm ³
1 ^{er} jour : viscosé peu mûre.....	13,1
2 ^e » ».....	12,5
3 ^e » viscosé presque mûre.....	11,2
4 ^e » ».....	10,1
5 ^e » viscosé juste à point (<i>chiffre normal</i>).	9,6
6 ^e » » ».....	8,2
7 ^e » viscosé mûre.....	7,8
8 ^e » ».....	6,7
9 ^e » viscosé trop mûre.....	5,2
10 ^e » ».....	4,7
11 ^e » viscosé coagulée.....	3,8

Boudinage. Épuration. — Avant le filage, la solution mûrie à point, est filtrée une seconde fois, puis passée dans un appareil à vide, pour la débarrasser des moindres traces de bulles d'air interposées. Des traces de gaz en suspension dans la liqueur causeraient la rupture du fil et rendraient impraticable le filage continu.

Pour extraire l'air interposé dans la solution, on fait couler celle-ci en couche mince, de façon qu'elle s'étale parfaitement. La Société française « La Viscose » emploie dans ce but un appareil spécial (B. F. 340 690), composé d'un cône tournant lentement à l'intérieur d'un récipient où l'on fait le vide. La solution arrive constamment sur le

cône où elle s'étale en couche mince et est malaxée par des spatules. Après dégagement complet de l'air et des vapeurs sulfureuses en excès, elle est ramassée par une nochière circulaire qui la conduit dans un récipient également soumis à l'action du vide.

On peut d'ailleurs extraire complètement les gaz de la viscosse en l'abandonnant au repos dans un bac privé d'air, mais l'opération est alors plus longue.

Le liquide est finalement amené aux appareils de filage, où la précipitation de la cellulose a lieu en neutralisant la soude caustique avec du sulfate d'ammoniaque par exemple. On comprime la solution purgée d'air, par les orifices capillaires de la filière, et les jets liquides sortant sont reçus de suite dans la solution de sulfate d'ammoniaque.

Dans certains cas on peut, avant la filature, opérer une purification plus sérieuse. En effet, les solutions visqueuses obtenues, quoique bien limpides, ont généralement une coloration brun jaune plus ou moins foncée. Elles contiennent une foule de produits sulfurés, qui peuvent nuire à la beauté du fil. Ces impuretés sont en général des sous-produits sulfurés, du carbonate de sodium, du sulfocarbonate de sodium, etc., qui se sont formés pendant l'attaque.

Il est quelquefois nécessaire de les éliminer avant le filage, de façon à ne pas troubler cette opération, car ces produits se précipiteraient en même temps que la cellulose par l'action du chlorure ou du sulfate d'ammoniaque et donneraient une teinte jaunâtre, en masquant le brillant des fils. On peut y parvenir de diverses façons (1) :

1° On dissout 100^{kg} de cellulose, transformée en viscosse, dans 1800^{kg} d'une lessive de potasse caustique à 25-26° B. On chauffe pour purifier à 60-80° C., en agitant constamment. On obtient alors des fils ou des pellicules

(1) D'après BELTZER, *Revue de Chimie industrielle*, 1910.

purifiées, limpides et incolores, par précipitation à l'aide du chlorure ou du sulfate d'ammoniaque.

2° On mélange 100^{kg} de viscosé à 10 pour 100 de cellulose, avec une dissolution de 10^{kg} de sel marin et 10^{kg} de bicarbonate de soude dans 100 litres d'eau. Onessore le produit obtenu, et on lave dans le panier d'uneessoreuse, avec une nouvelle solution de sel marin à 5 pour 100.

3° La viscosé est purifiée par une coagulation à une température fixe déterminée. L'opération s'effectue dans une bassine chauffée au bain-marie, munie d'agitateurs mécaniques. Pendant l'opération, la masse visqueuse est malaxée et triturée. Au moment de la prise en masse, on ajoute 10 litres de dissolution de sel marin à 5 pour 100 par 100 litres de viscosé. La masse se désagrège, on la recueille, on l'essore et on lave sur l'essoreuse. Pour que le lavage du coagulum soit bien effectué, il faut veiller à ce que la température de la masse ne dépasse pas 50°C. Ce coagulum ainsi purifié, est remis en dissolution dans une lessive de soude convenable, ou dans l'eau.

On peut encore purifier le coagulum de viscosé, par des lavages avec des solutions de sulfites ou de bisulfites alcalins ou alcalino-terreux. On obtient un produit décoloré qui peut s'employer avantageusement. Lorsque la viscosé est ainsi purifiée, on la remet en dissolution dans des lessives alcalines, de façon à obtenir un liquide bien homogène, transparent et incolore.

Naudin (U. S. P. 986 306, 1911) recommande de concentrer les solutions de viscosé en faisant bouillir dans un vide relatif suffisant pour que l'ébullition se produise vers 30-35°.

On peut décolorer la solution de viscosé en la soumettant, après filtration, à l'action de l'acide carbonique ou de l'acide acétique étendu; il y a dégagement d'hydrogène sulfuré

que l'on entraîne par un courant d'air. On peut encore employer le sulfite de sodium additionné d'oxyde de zinc (Bonavita et Olivier, U. S. P. 646 044), le sulfite ou le bisulfite de sodium (E. Ernst, U. S. P. 863 793), une solution d'anhydride sulfureux ou de sulfite de soude contenant un tiers de soude caustique. Il se forme des hyp-sulfites incolores.

Pour purifier le xanthate de cellulose, on peut le précipiter des solutions de viscose par l'addition d'alcool ou d'une solution saturée de sel marin (Cellulose Products Co, U. S. P. 717 355). On filtre, lave rapidement sur le filtre et redissout dans l'eau. Une coagulation à température déterminée permet également d'obtenir un produit plus pur (Société française de la viscose, B. F. 339 564). L'opération se fait dans des cuves chauffées par bain-marie et munies d'agitateurs mécaniques qui triturent et arrachent la masse coagulée; on ajoute, au moment de la coagulation, une solution de sel marin à 5 pour 100 dans la proportion de 25 pour 100, ce qui facilite la désagrégation de la masse.

La Société française de la viscose fit breveter, en 1906 (B. F. 374 123), un autre mode de concentration et purification simultanées des solutions de viscose. La matière, dissoute et filtrée, est introduite dans un récipient à double enveloppe, à malaxeur intérieur et à fermeture hermétique. On y fait un vide partiel et chauffe à 60° C. en malaxant. La solution de viscose est portée à l'ébullition, il se dégage de l'air, de la vapeur d'eau et des produits sulfurés volatils. Après une trentaine de minutes, le xanthate, très épais, est absolument privé d'air et ne contient plus de soufre inutilisé. On peut régler la concentration en ne faisant le vide que pendant quelques minutes, l'ébullition s'arrête aussitôt.

Au lieu de filtrer ces solutions viscosées, il suffirait, d'après les usines hollandaises Vennoot (B. F. 558436), d'émulsionner, avec 10 pour 100 de paraffine liquide,

la visqueuse venant d'être fabriquée, puis de soumettre l'émulsion obtenue à l'action centrifuge d'une turbine. On réaliserait en opérant ainsi : dissolution des impuretés dans le liquide organique émulsionnant, entraînement des impuretés par ce liquide, élimination des résines.

Coagulation et finissage. — On emploie souvent, comme bain coagulant agissant à la sortie même de la filière, une solution de sel ammoniac, de densité 1,05-1,06; la visqueuse est durcie instantanément; le fil doit rester en contact 6-12 heures dans le bain froid, puis être soumis quelques minutes à l'action de la solution bouillante. On lave ensuite successivement dans des bains d'eau bouillante, de solution de carbonate de sodium également bouillante, d'eau, d'hypochlorite de soude jusqu'à décoloration, d'eau, d'acide étendu. On lave une dernière fois à l'eau, essore et sèche sous tension.

On a proposé l'emploi de coagulants très nombreux; si nombreux que, pour les passer en revue, nous les classerons en quelques groupes.

Bains acides. — Ce sont soit des acides ou mélanges d'acides très dilués, soit des dissolutions salines acidulées.

L'*acide sulfurique* coûteux, donne de bons résultats (Vereinigte Kunstseide Fabriken, B. F. 323 574), mais il précipite le soufre en même temps que la cellulose qui est ainsi colorée en jaune. Il devient nécessaire de désulfurer les fils en les traitant à plusieurs reprises par un bain de sulfure de sodium (8 pour 100, $p = 60-80^{\circ}$), ou de sulfite de soude jusqu'à décoloration, on lave et sèche ensuite.

Max Müller (B. F. 365 776) ajoute à l'acide sulfurique employé un sel pour empêcher le dégagement de gaz qui nuirait au brillant. On peut, par exemple, faire dissoudre 40^{kg} de bisulfate de soude dans 60 litres d'eau et ajouter 7^{kg} d'acide sulfurique à 66 pour 100.

Boisson (B. F. 436 590) prétend avoir obtenu de bons résultats dans la coagulation des solutions xanthocellulosiques en substituant à un bain de bisulfate et d'acide sulfurique, par exemple, deux bains : 1^o bain de coagulation qui est une simple solution de bisulfate sodique; 2^o bain de renforcement, qui est de l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

On obtient d'excellents résultats, dans la coagulation des liquides xanthocellulosiques, en ajoutant un acide aux dissolutions salines. Mais il importe d'opérer dans certaines conditions minutieusement suivies. Ainsi les solutions salines saturées, additionnées d'acide sulfurique, ne donnent jamais de bons résultats; ainsi, dans une solution de bisulfate sodique contenant 20 pour 100 d'acide libre, les fils coagulés n'ont pas de brillant; avec une teneur abaissée à 6 pour 100, on obtient une coloration bleuâtre provenant d'un dépôt de soufre à la surface des fils; avec une teneur de 0,5 pour 100, la coagulation ne s'effectue que très lentement.

Les Vereinigte Kunstseide Fabriken (D. R. P., 1911) obtiennent de bons résultats avec un bain de coagulation saline acidulée, préparé en dissolvant 10 pour 100 de sulfate neutre dans l'eau, puis ajoutant environ 2-3 pour 100 d'acide sulfurique de densité 1,84.

Il semble bien prouvé qu'on améliore la ténacité du fil de viscose en s'arrangeant de manière à diminuer la brusquerie du passage milieu alcalin (solution mère), milieu acide (bain coagulant). On avait proposé de réaliser cela en diminuant, avant filature, l'alcalinité de la solution xanthocellulosique (U. S. P. 896 715). De Haën (B. F. 449 536) opère autrement : il diminue la durée de l'action du bain à l'acide sulfurique, par exemple, de manière que le fil qui sort demeure soluble dans l'eau. On peut cependant l'enrouler sur des bobines sans qu'il casse, ni que les brins

ne s'agglomèrent les uns aux autres. Finalement, les bobines sont immergées dans un bain d'eau acidulée par 5 pour 100 d'acide sulfurique, où les fils s'insolubilisent parfaitement.

Bronnert (B. F. 509 451) coagule les brins viscosés avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique et le bisulfite sodique : les fils ainsi traités conservent assez d'élasticité pour qu'on les puisse étirer au sortir du bain dans le but d'avoir plus de finesse. Voici, d'après une méthode semblable (B. F. 510 576), un exemple de composition de bain :

Bisulfate sodique.....	40 ^{kg}
Acide sulfurique.....	4 ^{kg}
Eau.....	60 ^l

Le même inventeur (B. F. 512 248) a fait breveter, dans le but d'obtenir des soies viscosées très fines, l'emploi de bains coagulants d'autant plus acides qu'on peut avoir des fils plus fins, l'emploi des solutions de sels ammoniacaux légèrement acidulés (B. F. 512 318 et 513 566). Voici des formules de composition des bains :

Sulfate d'ammoniaque (par litre) ..	145 ^g	370 ^g	600 ^g
Acide sulfurique (par litre).....	50 ^g	50 ^g	50 ^g
Grosseur des soies (en deniers)....	6,6	1,7	1,2

On peut aussi combiner à l'acide sulfurique des radicaux aromatiques; en particulier, employer du phénylsulfonate sodique (B. F. 515 260) pour rendre le coagulant également propre au traitement des soies provenant de solutions plus ou moins mûries. A noter aussi du même inventeur (B. F. 515 332) l'addition de chlorure mélangés ou non de sulfate à l'eau acidulée des coagulants; l'addition de glucose ou de glycérine (B. F. 516 091).

Verhave (D. R. P., 1914) préconise, pour coaguler les solutions viscosées, un bain acide contenant des sulfates très solubles, par exemple :

Sulfate de magnésie cristallisé.....	30 ^g
Sulfate sodique anhydre.....	16
Acide sulfurique.....	9
Eau.....	45

Mentionnons aussi la formule Mondon (B. F. 557 087) :

Acide sulfurique.....	5 ^{kg}
Acide chlorydrique.....	2
Sulfate de soude.....	28
Eau.....	65

Ce bain empêche la cristallation et il est d'un prix inférieur à celui des bains employés d'ordinaire.

Ernst (U. S. P. 792 888, 1905) fit breveter l'emploi d'un bain à base d'alcool méthylique, d'acide acétique et d'acétate de sodium.

La coagulation des solutions viscosées est effectuée par Petit (B. F. 461 900) en deux phases : on forme d'abord avec une solution saline acidulée un fil de xanthogénate soluble dans l'eau, puis le fil, qui est jaune, est insolubilisé et décoloré dans ce même bain, solution saturée de sel marin additionnée d'acide acétique (10 pour 100).

Les Vereinigte Kunstseide Fabriken (D. R. P., 1911) préconisent l'emploi des bains à l'acide formique pour coaguler les solutions xanthocellulosiques. A l'encontre des autres acides organiques usuels, l'acide formique, en agissant plus lentement que les acides minéraux, mais tout aussi activement transforme la viscosé en hydrocellulose, les fils obtenus de la sorte étant très brillants, parfaitement insolubles dans l'eau et très facile à dévider ou blanchir. On ajoute du formol commercial à une solution saturée de chlorure sodique jusqu'à ce que le liquide contienne 200^g d'acide formique par litre.

Coagulants alcalin set salins. — On emploie surtout les *sels ammoniacaux*.

Le bisulfite double sodo-ammoniacal est, selon Planchon (B. F. 474 727), un excellent coagulant pour les soies viscosées. On l'emploie en solutions aqueuses saturées, chauffées vers 35° C. Mentionnons l'emploi de sulfate et de bicarbonate d'ammoniaque (Ernst, U. S. P. 798 027).

Pour le traitement des soies viscosées, Kuttner (D. R. P., 1912) préconise l'emploi de deux bains coagulants : 1° d'abord une solution aqueuse de sulfate d'ammonium; 2° ensuite une solution acide, au bisulfate sodique de préférence.

Pour améliorer la qualité des soies viscosées, Kuttner (D. R. P., 1912) préconise l'emploi de solutions peu mûries, filées avec un coagulant contenant :

Bisulfate sodique.....	27 ^g
Sulfate sodique.....	12
Eau.....	61

Le bain doit être tiède (50° C.) et suivi d'un second bain bisulfaté à 1 pour 100 pour enlever l'excès de sel. Le lavage qui suit provoque une sorte de retrait des fils, dont la section devient polygonale et qui sont beaucoup plus brillants que les soies ordinaires viscosées, toujours un peu ternes lorsqu'on n'ajoute pas de glucose aux solutions mères.

Les pellicules cellulosiques sont préparées par Brandenberger (U. S. P. 981368, 1911) par l'action d'une solution de sulfate sodique agissant sur une mince couche de viscose dissoute. Une fois la coagulation ainsi produite, on fait passer la pellicule dans un bain d'acide fort très dilué, qui régénère la cellulose, puis on lave finalement avec soin à plusieurs eaux.

Les bains coagulants pour viscose peuvent être des solutions d'hyposulfites de soude, de potasse, d'ammoniaque (Brandenberger, B. F. 436 188, 1911); à l'action coagulatrice s'ajoute ainsi une action épurante, les hyposulfites dissolvant les polysulfures qui souillent la viscose.

Lange et Walther (D. R. P., 1913) coagulent la viscose avec des bisulfites d'aldéhydes comme les sulfoxylates.

Les solutions de sels à zinc (à 3 pour 100) peuvent aussi, selon Napper (U. S. P. 1045 731), servir à coaguler les solutions xanthocellulosiques.

Stearn, Westminster et Tophan (E. P. 16 607) emploient un bain à base de sels de fer, de zinc ou de manganèse, par exemple une solution de sulfate ferreux à 10°.

S.-W. Pettit (U. S. P., 1904-1906-1907) emploie les *vanadales alcalins*, qui ont l'avantage d'agir comme catalyseurs pour la polymérisation de la cellulose régénérée. « L'oxyde hydraté de vanadium agit comme oxydant lent, les hydrocelluloses, sous l'influence de ce « ferment », s'oxydent et se déshydratent. Par le séchage, les fils, ainsi traités deviennent moins perméables à l'eau et, par suite, plus solides au mouillé. »

E. Ernst (U. S. P. 863 793) emploie un bain coagulant à base de bisulfite de soude, agissant jusqu'à complète transformation de la viscose en cellulose. Muller emploie le bisulfate; la Société française de la viscose, des silicates ou albuminates de sodium ou de potassium (B. F. 361 319, 1905); on peut, dans le même but, ajouter ces mêmes produits aux bains usuels.

S. Pissarer (B. F. 357 056, 1905) précipite la viscose sortant des filières par un sel à base organique : aniline, naphthaline, pyridine. Il prétend obtenir ainsi des fils se lavant plus facilement; de plus, on pourrait, dans certains cas, teindre ainsi directement les fils (avec un sel d'aniline, puis un bain oxydant, par exemple).

Coagulants gazeux. — Leur emploi ne s'est pas pratiquement généralisé : aussi ne les mentionnons-nous que pour mémoire.

Un vaporisage en présence de gaz sulfureux fut indiqué par la General Artificial Silk Co (U. S. P. 759 332).

La coagulation par la vapeur d'eau fut préconisée par Stearn, les écheveaux sont soumis à un vaporisage d'une durée de 1 heure environ.

Un coagulant original des solutions viscosées est celui que préconise Brandenberger (B. F. 457 633). Il consiste à faire passer les fils dans une atmosphère, contenant 5 pour 100 au moins d'anhydride carbonique : pratiquement, les gaz résiduels de la combustion qui naturellement doivent être suffisamment refroidis.

Pratique de la coagulation. — Actuellement, on se sert dans la fabrique de soie viscosée de trois coagulants différents :

1^o Solution de chlorure sodique acidulée par l'acide chlorhydrique (B. F. 519 545, de Muller);

2^o Solution de bisulfate sodique acidulée par l'acide sulfurique;

3^o Solution de chlorure d'ammonium acidulée par l'acide chlorhydrique.

Comme appareil de filature, on emploie surtout le pot Topham.

Les écheveaux de viscosée venant d'être filés sont lavés avec un métier à pulvérisation d'eau et jusqu'à neutralité des eaux de lavage, constatée au méthylorange. On essore à la centrifugeuse, puis on fait sécher partiellement à l'étuve, à 60°C., sur des chevalets permettant de tendre les fils, ce qui améliore le brillant.

On désulfure avec une solution aqueuse de sulfure

sodique (1 pour 100) les écheveaux placés sur des « bâtons » en ébonite. Après un quart d'heure d'arrosage, on renouvelle un même traitement avec de l'eau, puis on procède au blanchiment par des pulvérisations avec un liquide hypochloré à 0^o,1 chlorométrique. On lave, on acide avec l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique (1 pour 100), on lave, on essore, on fait sécher sous tension.

D'intéressants travaux ont été faits par Bronnert sur le principe du filage des solutions viscosées.

L'auteur, après des expériences nombreuses, a pu déduire une loi générale qui donne les conditions pour la filature, à travers une ouverture de 0^{mm},1 de diamètre, de filaments de 8 deniers, avec une variation de dimension de 0,05 à 0,02 suivant la viscosité des solutions de viscose. Avec une vitesse de 40 à 45^m, il faut observer les trois conditions :

1^o Ouverture de 0^{mm},1 de diamètre pour la viscose ordinaire avec des variations en plus ou moins suivant la consistance de la viscose.

2^o Une alimentation de viscose à chacune de ces ouvertures suivant la grosseur du filament et la vitesse.

3^o Avoir le pourcentage minimum d'acide dans le bain, suivant la loi de la racine carrée, c'est-à-dire que le pourcentage d'acide doit être inversement proportionnel à la racine carrée des dimensions des filaments qui peuvent être filés dans les bains sous des conditions normales. Si l'on a déterminé par expérience le minimum d'acide pour un bain, on peut calculer la quantité d'avance d'acide pour une ouverture et une dimension données.

La présence de sels ammoniacaux dans un bain semble présenter une exception à la règle; mais, par dissociation, ces sels peuvent agir comme acide et, en effet, si l'on cal-

cule comme acide la moitié du sel ammoniacal, on retrouve la loi de la racine carrée.

Installations usinières. — Nous reproduisons, d'après Beltzer (*Revue de Chimie industrielle*, 1910), le schéma d'installation d'une fabrique de soie viscosa en notant que la réalisation doit comprendre certaines modifications. Par exemple, les ateliers « Xanthate » et « Mûrissement » seront, à cause des dangers d'explosion et d'incendie, isolés des autres ateliers, bien que construits en matériaux incombustibles : ciment armé, ou par du fer à remplissage en briques creuses. Dans les usines modernes, on emploie, pour la filtration, des « hypercentrifuges » plutôt que des filtres-presses, etc....

Atelier « lessives ». — Les cylindres de soude caustiques sont vidés et la soude, concassée à coups de marteau, est mise avec de l'eau dans un malaxeur mécanique (B, *fig. 1*) en sorte d'obtenir une lessive à 24-25° B. Une fois la dissolution faite, on laisse décanter un peu et l'on élève par un monte-jus (D, *fig. 1*) dans des bacs en charge où le liquide se refroidit et où la décantation se poursuit. Les boues de dépôt, de dissolvant et des bacs décanteurs, sont réutilisées : on les lave avec l'eau qui servira pour préparer les lessives.

Atelier « alcali ». — Des jaugeurs permettent de doser la quantité de lessive que l'on introduit dans les « déchiqueurs » métalliques (F, *fig. 1*) avec la pâte à papier au sulfite. Les proportions sont d'environ 225^{kg} de lessive sodique pour 50^{kg} de pâte de bois. On malaxe pendant environ une demi-heure, la température ne dépassant pas 30° C., après quoi la bouillie passe dans les presses du sous-sol. Les lessives qui s'écoulent (à 15 pour 100 Na OH) rentrent en fabrication.

Atelier « xanthate ». — L'alcali-cellulose, sortant des

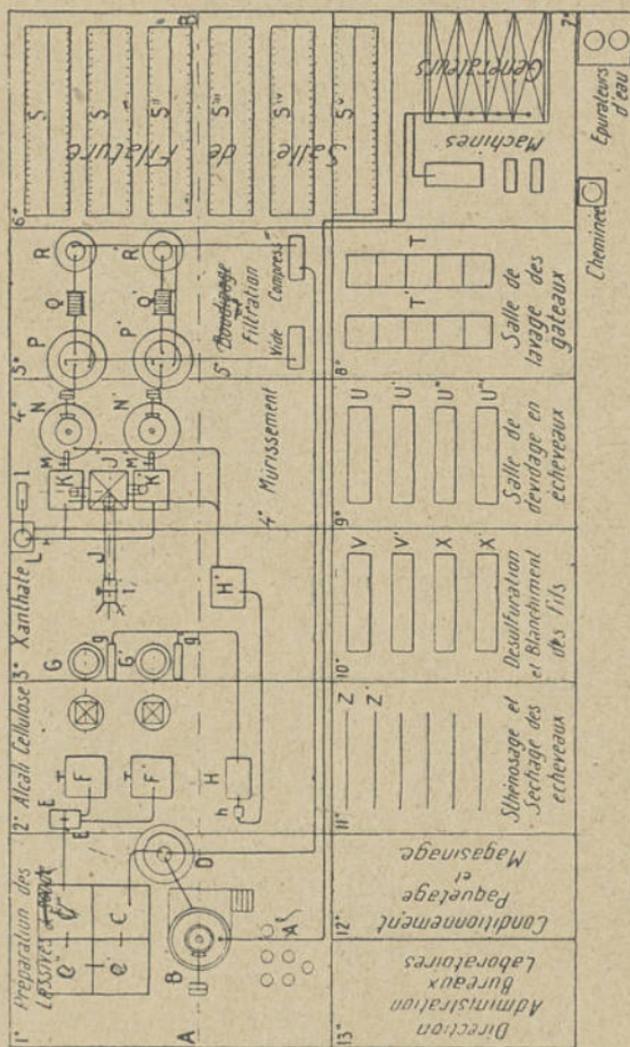


Fig. 2. — Plan d'une usine pour la fabrication des soies viscoses.

presses, ne doit contenir qu'un poids de soude à 18 pour 100

Na OH, double du poids de cellulose. Les tourteaux sont

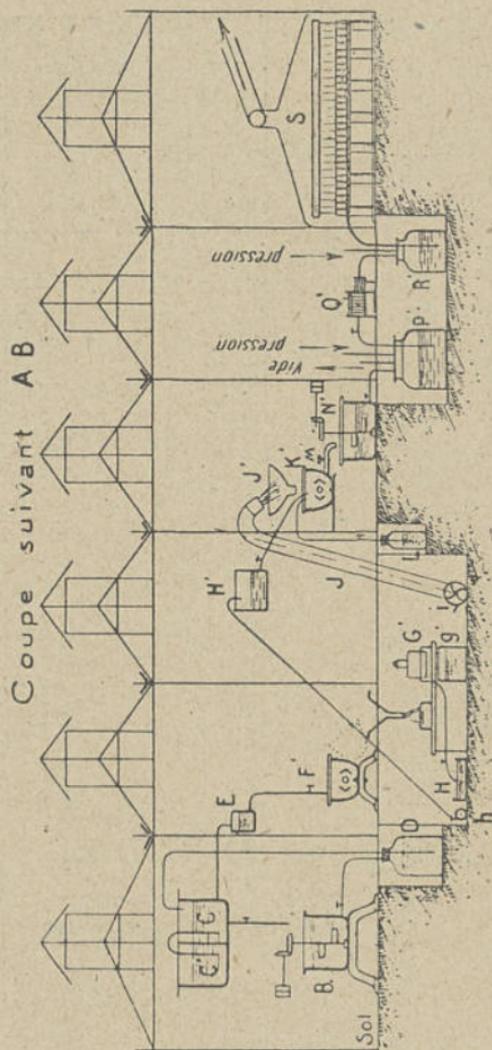


Fig. 3. — Élévation d'une usine pour la fabrication des soies viscoses.

déchetés, puis élevés dans des malaxeurs spéciaux

(K, *fig. 2*) où se fait le mélange avec le sulfure dans les proportions de 75^{kg} environ de sulfure de carbone pour 450^{kg} alcali-cellulose. Le malaxage dure environ 4 heures, la température ne devrait pas dépasser 20° C. On ajoute ensuite 425^{kg} environ de lessive sodique résiduelle du passage, et l'on malaxe encore un peu avant de verser dans les cuves de mûrissement.

Atelier « mûrissement ». — Les cuves dites « de mûrissement » sont en fonte, avec agitateurs mécaniques et double enveloppe pour régler la température. On commence par malaxer pendant une journée, à 25-30° C., pour homogénéiser et fluidifier la masse. Puis on ajoute peu à peu environ 2000 litres d'eau, à 15° C., en poursuivant le malaxage à la température de 25-30° C. jusqu'à mûrissement convenable. On contrôle la marche du mûrissement par essais viscosimétriques. Une fois le point convenable atteint, on refroidit vers 5° C. si la filature doit être immédiate, vers — 5° C. si la masse n'est pas utilisée de suite.

Atelier « filtration ». — La viscose, contenue dans de grands cylindres métalliques verticaux (P, *fig. 1*), est soumise à l'action du vide (740^{mm} de mercure). Les petites bulles d'air, englobées dans la masse, se rassemblent superficiellement en mousse épaisse : au bout de 3 à 4 heures, on fait tomber le vide et l'on procède au passage dans des filtres-presses. La viscose, désormais prête à être filée, se conserve dans des réservoirs placés dans le sous-sol, disposés en sorte qu'on puisse exercer à la surface du liquide une pression assez forte (5-6^{kg} par centimètre carré).

Atelier « filature ». — Les tables de filature (S, *fig. 1*) y sont disposées dos à dos et composées de leurs séries filières respectives.

La viscose des réservoirs R et R', est envoyée par la

pression de l'air, dans des tuyaux sur lesquels sont disposés les ajutages correspondant à des fitres individuels et aux filières.

Les filières sont généralement en platine; elles sont perforées d'orifices capillaires de $\frac{1}{10}$ de millimètre environ, au nombre de 18, suivant le nombre de brins qu'on veut assembler et le denier du fil qu'on veut obtenir.

La viscosse sort d'une façon continue par ces filières, en minces jets, qui viennent se coaguler immédiatement, au contact du bain de précipitation. A cet effet, les filières plongent dans une gouttière en bois garnie de plomb, contenant le bain de coagulation.

On emploie surtout, pour cette coagulation, une solution de bisulfate de soude à 40-45° B., $d = 1,5$, contenant 15 à 16 pour 100 $\text{SO}^2 \text{H}^2$; la température du bain varie entre 35° et 40° C.

Au contact du bain, les filaments de viscosse se coagulent en régénérant de la cellulose hydratée. Ces filaments sont, étirés par des dispositifs divers, soit par des bobines animées d'un mouvement de rotation, soit par le système des pots-bobines Topham. L'hydrogène sulfuré et autres gaz se dégageant, sont aspirés par une hotte surmontant chaque table et expulsés avec un ventilateur, soit dans l'atmosphère, soit dans un four pour désodoriser.

Atelier « lavage ». — Les bobines ou les gâteaux de fils provenant des boîtes Topham, sont disposés dans des bacs T et T' où un courant d'eau lent et régulier, débarrasse les fils des solutions acides qui les imprègnent. Le lavage est méthodique; les bacs changent successivement de rang dans la série. Les bobines lavées sont enlevées et mises à égoutter ou à sécher à l'air. On les dévide en les retordant légèrement, et on les renvide sur de petites bobines.

Ces bobines à leur tour sont dévidées et les fils sont retordus plus fortement en se réenvidant encore sur d'autres bobines.

Les gâteaux des boîtes Topham, dont les fils sont déjà retordus légèrement, sont mis à égoutter; on les dévide pour les retordre plus fortement et les réembobiner sur de petites bobines.

Atelier « dévidage ». — Les bobines de fils retordus, sont dévidés sur les métiers U, U', U'', U''', ..., pour être mis en écheveaux. A ce moment, les fils sont retordus, mais ils sont encore imprégnés de soufre précipité et de sulfures divers provenant de bains de coagulation ou de la viscosé, dans le but d'empêcher le collage des filaments entre eux.

Les fils en écheveaux sont ternes et raides; ils n'ont aucun brillant et aucun aspect soyeux; pour leur donner leur apparence finale, il faut les désulfurer et les blanchir.

Atelier « désulfuration et blanchiment ». — On traite les écheveaux dans les bacs V et V', à la façon habituelle, en les lissant sur des bâtons, dans des bains de sulfure de sodium (4^{kg} de Na²S pour 1500 litres d'eau, à la température de 70° C.).

Les écheveaux sont lissés doucement 5 ou 7 fois, en 5 ou 7 passes aller et retour.

Le soufre et les sulfures se dissolvent peu à peu; la couleur des fils passe du jaune au gris bleu. On jette le bain de sulfure de sodium et on lave à l'eau froide sur la même cuve, en lissant; on lève et l'on acide sur la cuve V' de la même façon (30^{kg} d'acide chlorhydrique pour 2000 litres d'eau froide).

On rince deux fois en eau pure et l'on passe au blanchiment sur des barques. Le bain de blanchiment est monté avec 2000 litres d'eau froide et claire et 100 litres de solution d'hypochlorite de soude électrolytique à 5° chlorométriques.

L'opération du chlorage s'effectue sur la barque X; on nourrit chaque fois le bain pour le ramener au degré, avec de l'hypochlorite neuf. On donne plusieurs lissages pendant 5 heures environ, à la température de 25° C., puis on lève et laisse égoutter. On rince finalement à l'eau froide sur la barque X'; on passe à l'acide acétique 1000 litres d'eau et 15 litres d'acide acétique à 40 pour 100. On lave, on passe en bisulfite, on rince et l'on essore à fond, on fait sécher à moitié, à douce température, dans un séchoir à vapeur.

Atelier « sténosage ». — Les fils ainsi mi-séchés sont encore très fragiles et très peu solides à l'état humide. Pour leur donner toute la solidité désirable au point de vue pratique, il est nécessaire de les traiter par le procédé de sténosage; on peut les traiter à l'étuve avec une solution de formol ou en bain plein avec une solution acétonique de formol.

Les fils traités sont savonnés, lavés et passés dans une solution légère d'acide lactique pour leur donner le toucher soyeux. On sèche finalement à l'étendage sans tension ou avec tension. Les fils sont chevillés légèrement après séchage et emballés. A cet état, ils sont souples, brillants et possèdent le toucher craquant de la soie; ils sont solides à l'eau et peuvent être lessivés avec des lessives de soude caustique, sans altération.

CHAPITRE IV.

SOIES DE NITROCELLULOSE.

Procédé primitif. — Le premier brevet de Chardonnet (B. F. 165 349) ne fut guère employé industriellement, sinon aux débuts de la fabrication bizontine.

La cellulose purifiée, provenant des pâtes chimiques à papier, du coton, des chiffons, des rognures de papier à fil trer, était traitée par les procédés habituels, pour la transformer en dérivés nitrés solubles dans le mélange alcool-éther. On dissolvait 3^e de pyroxyle dans 80^{cm³} d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther. D'autre part, on préparait une solution dans 20^{cm³} d'alcool, de 3^{ds} de protochlorure de fer avec quelques milligrammes d'une base organique oxydable et de matière colorante convenable (couleurs d'aniline non acides, solubles dans l'éther et l'alcool). Toutes proportions variant selon les pyroxyles traités, l'élasticité du produit à obtenir. Le mélange des deux solutions donnait la *solution mère*.

Cette solution était filée sous une pression de plusieurs atmosphères, dans des tubes capillaires débouchant dans l'eau, au contact de laquelle les fils se solidifient. Le fil, formé d'une colonne liquide entourée d'une gaine gélatineuse, était séché dans un courant d'air.

De toutes ces prescriptions, comme on va le voir, aucune n'est aujourd'hui de mise.

Choix et préparation des matières cellulosiques. — Bien que de Chardonnet employât déjà toutes sortes de celluloses, Steward (U. S. P. 845 478) fit breveter l'emploi de la cellulose extraite des tiges de maïs; Horteloup (B. F. 347 353) les fibres extraites de l'ajonc, après épuration telle qu'elle est pratiquée en papeterie. Dans le but d'obtenir ainsi naturellement des soies colorées en rouge (?), Van den Bosch (B. F. 366 126) emploie certaines celluloses souillées d'impuretés, telles que les balles de semences de coton, Trigôs (B. F. 480 606) préconise l'emploi d'alfa ayant subi un simple décreusage.

Un grand nombre de fabricants transforment la cellulose en hydrocellulose par l'action d'une lessive caustique; on a également employé soit d'autres agents hydrolysants, soit la transformation préalable de la cellulose en un autre dérivé tel qu'alcali-cellulose.

La composition chimique de la matière première n'est pas le seul facteur à considérer, l'état physique des fibres influence la qualité des soies artificielles. Sans attribuer, comme Beltzer, cette propriété à une conservation de la structure primitive : « les filaments longs sont en quelque sorte conservés à travers les solutions », ce qu'il paraît bien difficile d'imaginer, on doit s'associer à la conclusion du même auteur : « on devra effectuer les solutions cellulosiques avec des fibres de coton plutôt qu'avec de la pâte de bois, chaque fois que l'on exigera de la ténacité, de l'élasticité et de la finesse dans les fils de soies artificielles ».

Pratiquement, on n'emploie guère que le coton, en donnant naturellement la préférence aux produits bon marché, à fibres très courtes, résiduels des ateliers de préparation des filatures. On distingue dans ces produits les *déchets de peigneuse* qui coûtent assez cher, car on les peut réutiliser en filature, les fibres ayant 5 à 8^{mm} de long; les *déchets de carde* qui ne sont pas à recommander, car ils contiennent

des débris ligneux divers; enfin les *linters* généralement préférés. On désigne sous ce nom, reporte M. Beller (*Caoutchouc et gutta*, 1912), les fibres courtes que l'on détache de la graine de cotonnier une fois qu'on a coupé les fibres longues qui seront envoyées aux filatures. Les « linters » ont, chimiquement, les mêmes qualités que les cotons à longue fibre et ils permettent d'obtenir des soies presque aussi belles et à meilleur compte. Les « linters » coûtent naturellement bien moins cher que les cotons à longue fibre. Ceux contenant une trop grande quantité de poussières de cellulose doivent être rejetés, car les poussières sont entraînées par les eaux durant les opérations de lavage de la nitrocellulose, et cette perte est d'autant plus regrettable que ce n'est pas de la cellulose pure que l'on perd, mais bien de la cellulose nitrée d'une valeur plus élevée.

Le coton arrive le plus souvent à l'usine dans des balles fortement comprimées, qui, lorsqu'on les ouvre, laissent échapper le coton sous forme de mottes ou nappes compactes : dans cet état, les fibres absorberaient difficilement les acides. C'est pour faciliter la nitration que l'on fait passer le coton dans des machines à carder, dont le rôle consiste à ouvrir et à déchirer les mottes.

Il importe — et c'est en négligeant ce point que l'on a parfois des insuccès à la nitration — de ne pas traiter des cotons contenant beaucoup de fibres « mortes », c'est-à-dire cueillies avant suffisante maturité. On discerne aisément ces fibres à la loupe après teinture en indigo : elles ne sont pas teintées. Plus simplement, le microscope permet de les différencier : elles ont au centre une cavité bien visible et sont un peu moins tendues que les fibres de coton normal.

On croyait à l'origine qu'il ne fallait pas blanchir avant nitration; voici ce qu'écrivait à ce propos de Chardonnet :

« Si l'on blanchit la cellulose au chlore ou aux alcalis avant la nitration, on l'altère et l'on a des pyroxyles sans ténacité. Il convient donc de ne blanchir qu'après nitration. La cellulose, convenablement dégraissée et lavée, doit être séchée à haute température; portée à 130° C., la cellulose est deux ou trois fois plus soluble que si elle a été séchée à plus basse température. A 140° C., elle subit une nouvelle transformation qui altère le pyroxyde; donc avant de la tremper dans le bain acide, il faut maintenir la cellulose plusieurs heures à 130-140° C.; elle brunit, on la trempe encore tiède dans le mélange des acides » (2° C. A. du B. 201-740).

De Chardonnet avait auparavant breveté « la préparation préalable des celluloses destinées à la nitration par chauffage à 150-170° C., 4 à 8 heures, dans un courant d'air sec », il était possible d'obtenir ainsi des collodions à 20-25 pour 100 de pyroxyline; nous avons vu que c'était aux dépens des propriétés textiles de la cellulose (B. F. 216 564).

Actuellement, le coton n'est nitré qu'après avoir été dégraissé et blanchi. La nécessité du dégraissage ou hydrophilisation est évidente, car l'introduction dans le bain de nitration de coton encore imprégné de matières grasses, aurait le double inconvénient de rendre fort difficile le trempage des fibres et de décomposer une partie de l'acide nitrique.

Le blanchiment, à première vue, ne paraît pas au contraire nécessaire, puisque la soie, après dénitration, devra être blanchie par suite de l'espèce de « caramélisation » qui se produit durant la nitration. Aussi, le blanchiment n'est-il pas fait pour blanchir la fibre, mais bien pour la préparer à la nitration en l'oxydant légèrement.

Le coton, simplement hydrophilisé et non blanchi, se

nitre très bien et fournit des collodions qui, en filature, se comportent mieux que ceux faits avec les cotons blanchis; cependant, l'emploi du coton non blanchi n'est pas économique. Les collodions faits avec des cotons non blanchis filtrent difficilement; une partie des fibres de coton, bien que nitrées au degré convenable, ne se gonfle pas suffisamment dans le dissolvant pour pouvoir passer à travers les nappes de coton qui servent de filtres, et alors qu'un coton blanchi fournit des collodions à 21^{kg}, 5 de pyroxyle sec pour 100 litres de mélange dissolvant, les cotons non blanchis ne fournissent que des collodions à 18,5 pour 100 difficilement filtrables.

L'hypochlorite de chaux exerce sur le coton une action oxydante qui rend la nitrocellulose plus apte à se dissoudre, ou plutôt à se gonfler démesurément sous l'action du mélange éther-alcool. Si l'on blanchit le coton avec une solution légèrement alcaline de permanganate de potasse, dosé de manière que la concentration soit juste suffisante pour attaquer la matière colorante, et non la cellulose, les fibres de coton, n'étant pas oxydées, gardent les propriétés de la fibre écrue et fournissent les mêmes collodions, passant difficilement à la filtration (Beller).

Bergien (B. F. 349 134) a préconisé un traitement spécial des fibres : la cellulose dégraissée par un bain de soude (2 pour 100) agissant à chaud, est soumise ensuite à l'action de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique (2 pour 100) portée à l'ébullition. Il y aurait transformation de la métacellulose en *orthocellulose*. On blanchit au chlore, lave et fait sécher à 120-130° C., ce qui favorise la nitration.

L'expérience a démontré qu'il y avait intérêt à sécher le plus parfaitement possible le coton avant son introduction dans le bain nitrant. Quand les fibres sont imprégnées d'humidité (2 à 5 pour 100), il se produit, lors de l'introduc-

tion du coton dans le mélange sulfonitrique, une élévation de température qui provoque la solubilisation d'une partie du coton, correspondant à une diminution de rendement de 3 à 8 pour 100, ou plus, suivant le degré initial de la cellulose.

Le coton ne doit pas être desséché à une température supérieure à 80°, sous peine d'altérer à la longue la résistance chimique de la fibre. Le coton ne contenant plus que 0,5 à 1 pour 100 d'eau, est pesé et mis à refroidir dans des paniers en tôle ou en aluminium hermétiquement clos, afin d'éviter l'absorption de l'humidité de l'air.

La nitration. — De nombreux travaux furent entrepris pour approfondir l'étude de la nitration et les raisons de ses diverses particularités. Malgré cela, le processus intime de la réaction est mal connu. Il semble qu'il s'agisse d'une réaction d'équilibre, la cellulose se nitrant d'abord très vite puis bien plus lentement, la limite étant fonction de la teneur du bain en eau : selon qu'elle est plongée dans tel bain nitrant, une nitrocellulose sera surnitrée ou dénitée. L'acide sulfurique sert pour absorber l'eau et l'on pourrait théoriquement lui substituer l'anhydride acétique par exemple. Outre la nitration, il y a dans les bains hydratation et oxydation. Ainsi, le long contact dans les bains sans varier la teneur en azote, donne une diminution de viscosité des solutions et l'on obtient le même effet en nitrant à chaud.

Pratiquement on compose les bains de manière un peu empirique, les formules ayant été établies par longs tâtonnements; la teneur des bains varie selon le genre de nitrocellulose à obtenir. Voici, d'après Clément Rivière, les dosages employés en général :

Contrôle de la nitration par examen en lumière polarisée.

ACIDE MIS EN ŒUVRE.		COMPOSITION DU PYROXYLE.		PROPRIÉTÉS DU PYROXYLE.	PROPRIÉTÉS OPTIQUES (à l'examen au microscope polarisant).
Densité.	Formule approximative.	Nombre de cc. contenu dans 1 gr. de produit.	Formule probable.		
1,450 à 1,463	$\text{NO}^3\text{H}, \text{H}^2\text{O}.$	108,9 à 128,6	$\text{C}^{24}\text{H}^{20}(\text{NO}^3\text{H})^{15}\text{O}^{15}$ et $\text{C}^{24}\text{H}^{22}(\text{NO}^3\text{H})^4\text{O}^{16}$	Pulpe friable insoluble, dans les dissolvants alcooliques.	Fibres grises mélangées à des fibres irisées.
1,469 à 1,476	$\text{NO}^3\text{H} \frac{3}{4} \text{H}^2\text{O}$	139,7 à 140,5	$\text{C}^{24}\text{H}^{28}(\text{NO}^3\text{H})^6\text{O}^{11}$	Soluble dans le liquide éthero-alcoolique en solution visqueuse précipitable par addition d'eau.	Fibres grises mélangées à des fibres irisées en plus forte proportion.
1,483 à 1,488	$\text{NO}^3\text{H} \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$	164,6 à 165,7	$\text{C}^{24}\text{H}^{26}(\text{NO}^3\text{H})^7\text{O}^{13}$	La fibre n'est pas altérée, elle se dissout dans le mélange alcool-éther en solution très visqueuse.	Toutes les fibres apparaissent grises, puis jaune paille virant au rouge orangé.
1,490 à 1,495	$\text{NO}^3\text{H} \frac{1}{3} \text{H}^2\text{O}$	183,7 à 194,4	$\text{C}^{24}\text{H}^{20}(\text{NO}^3\text{H})^8\text{O}^{12}$ et $\text{C}^{24}\text{H}^{24}(\text{NO}^3\text{H})^9\text{O}^{11}$	L'aspect du coton ne change pas, le produit est soluble dans l'éther-alcool, solution moins visqueuse.	Les fibres apparaissent incolores, puis violettes, bleu foncé, le bleu occupant tout le champ avec les produits plus nitrés.
1,497 à 1,502	$\text{NO}^3\text{H} \frac{1}{4} \text{H}^2\text{O}$	197,9 à 202,1	$\text{C}^{24}\text{H}^{20}(\text{NO}^3\text{H})^{10}\text{C}^{10}$	Structure de la fibre conservée. Soluble dans l'éther acétique. Insoluble dans le mélange éthero-alcoolique.	

A l'origine, voici comment on opérait dans l'usine bizontine (B. F. 201 740) : La cellulose est soumise à l'action d'un bain d'acide sulfurique et nitrique (12 litres NOH^3 de densité 1,37 et 20 litres $\text{SO}^4 \text{H}^2$ de densité 1,83), puis on essore. On recueille ainsi les trois quarts du bain que l'on réutilise pour l'opération suivante en y ajoutant une quantité suffisante de mélange neuf. On essore et lave successivement le pyroxyle 12-15 fois à l'eau pure et froide; puis le traite par $\frac{1}{10}$ de son poids de chlorure de chaux, dissous dans une grande quantité d'eau, par addition de la quantité juste suffisante d' $\text{Az O}^3 \text{H}$. Contrairement à ce qui a lieu quand le blanchiment a lieu avant nitration, le chlore ainsi employé ne nuit pas à la ténacité des soies fabriquées. On lave, essore et sèche.

On peut encore (C. A. du B. F. 231 230) traiter le coton 12-24 heures dans un mélange de 9 litres d'acide nitrique ($d = 1,3$) et 15 litres d'acide sulfurique ($d = 1,835$), à une température de 28-30° C. On presse et récupère ainsi le liquide qui est régénéré par l'addition de 15 pour 100 de bain frais [3 volumes d'acide nitrique ($d = 1,48 + 4$ volumes d'acide sulfurique $\text{H}^2 \text{O}$)]. On lave ensuite à grande eau 8-12 heures dans des piles à laver les pâtes à papier; pendant le lavage, on blanchit comme ci-dessus par le chlorure de chaux dissous dans un minimum d'acide.

Remarquant que l'introduction en plusieurs fois de la cellulose dans un même bain acide, dont la force va s'affaiblissant, donne un mélange de différentes nitrocelluloses, Lehner (B. F. 243 677) introduit peu à peu le coton ou le bois dans le bain en le chauffant de plus en plus. Il emploie un mélange de 3 volumes d'acide sulfurique (66° B.) et 2 volumes d'acide azotique ($d = 1,31-1,32$) et ajoute peu à peu la cellulose parfaitement sèche et chauffe pour s'élever finalement à 40° C. On essore, immerge dans un bain d'acide sulfurique ($d = 1,35$), puis essore à nouveau.

Ces manipulations ont pour but d'éviter la formation de nitrocelluloses peu stables : dinitro, pentanitra, hexanitro-celluloses se dénitrifiant ensuite spontanément, ce qui nuit à la qualité de la soie fabriquée. On n'obtiendrait ainsi, d'après Lehner, que les composés trinitrocellulose $C^{12}H^{17}(NO^3)^3O_2$ et tétranitrocellulose $C^{12}H^{16}(NO^3)^4O^6$, plus stables. On lave incomplètement à l'eau; il importe en effet que le pyroxyle contienne une certaine quantité, très faible d'ailleurs, d'acide libre (B. F. 243 612).

Voici les intéressants détails que donne Beltzer (*Technique moderne*, 1912) sur la marche pratique de la nitration effectuée sans turbine spéciale :

Le coton en ploc, cardé et sec, est traité par un mélange d'acides sulfurique et nitrique. 1^{kg} de coton sec est immergé dans 32 à 35 litres de bain acide, composé de :

20 litres = 37^{kg} d'acide sulfurique à 66° B.,

12 litres = 17^{kg} d'acide nitrique à 40° B.

La nitration est effectuée après un temps très court. A chaque opération, on recharge le bain en acides sulfurique et nitrique, de façon à le ramener au degré nécessaire à la nitration. On compte pour obtenir une bonne nitration par 1^{kg} de coton sec :

2 litres = 3^{kg},700 d'acide sulfurique à 66° B.,

1^l,500 = 2^{kg},300 d'acide sulfurique à 48 B.

1^{kg} de coton cardé, blanc et sec, donne dans ces conditions : 1^{kg},260 de pyroxyline sèche à 35 pour 100 de NO^2 . Il renferme donc :

$1,260 \times 0,35 = 0,450$ de AO^2 ,

$1,260 \times 0,65 = 0,810$ de cellulose.

Ces 810^g de cellulose sont retrouvés après dénitration, et l'on peut admettre que 1^{kg} de coton pur fournit 800^g de soie dénitree.

La dépense théorique en acides sulfurique et nitrique peut être évaluée d'après les quantités nécessaires à la recharge du bain de nitration. Si l'on envisage qu'il faut encore renouveler le bain tous les mois, il faut compter en supplément par kilogramme de coton et par mois :

37^{kg} de SO³H² à 66° B.,

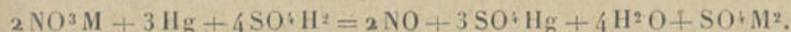
17^{kg} de AzO³H à 40° B.

On opère la nitration des cotons, dans des cuves en grès, sur 5^{kg} à la fois.

Il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, qu'on peut récupérer dans des tours de condensation. Le mélange nitro-sulfurique, après épuisement, peut être récupéré dans une tour de Glower. Dans les usines très importantes, l'installation est annexe de celle qui sert à fabriquer l'acide nitrique.

Le coton nitré est essoré vivement, puis immergé dans l'eau froide et lavé dans des « piles » du genre servant en papeterie. Notons à ce propos qu'il faut environ 10 tonnes d'eau par kilogramme de coton mis en œuvre, ce qui oblige à des installations importantes.

Pour remonter les bains de nitration sans risquer de s'éloigner d'une composition type, il faut y doser l'azote. Plusieurs méthodes sont employées pour faire les essais, parmi lesquelles celle de Lunge est la plus répandue : elle consiste en une attaque des produits nitrés par l'acide sulfurique en présence du mercure, dans un appareil à cloche graduée où s'emmagasine le bioxyde d'azote produit selon la réaction :



Dissolution des nitrocelluloses. — Un très grand nombre de solvants peuvent être employés à la dissolution des nitrocelluloses : aussi bien solvants volatils destinés à être rapidement éliminés que solvants lourds jouant plutôt le rôle de diluants et servant à donner aux masses coagulées et séchées plus d'élasticité, de ténacité, de flexible. Nous donnons ci-après une liste de ces solvants en notant que la plupart d'entre les solvants volatils ne peuvent pratiquement convenir en raison de leurs prix prohibitifs et que les solvants lourds sont plutôt employés pour la confection des apprêts et vernis que pour celle des soies.

SOLVANTS DES NITROCELLULOSES.

Solvants volatils.

Ether sulfurique.
 Alcool éthylique (à chaud).
 Alcool méthylique.
 Nitrobenzine.
 Acide acétique.
 Pyridine.
 Acétone.
 Acétyle.
 Méthyléthylcétone.
 Acétate de méthyle.
 Acétate d'amyle.
 Formiate d'amyle.
 Formiate de méthyle.
 Butyrate d'amyle.
 Valérianate d'amyle.
 Mélanges { éther-alcool.
 { aniline-alcool.
 { phénol-alcool.

Solvants lourds.

Essences de menthe, laurier, etc.
 Acétates de butyle, propyle, benzyle.
 Dichlorhydrine, épichlorhydrine.
 Ethers acétique et benzoïque de la glycérine.
 Benzoates d'éthyle, de benzyle.
 Acétyldiphénylamine, acétylphénylnaphtylamine.
 Acétamide, acétonilide.
 Bornéol, isobornéol.
 Naphtaline, nitronaphtaline.
 Acétanilide, formonilide, benzonilide.
 Acétodichlorhydrine, diacétochlorhydrine.
 Éthylméthyl diphénylurée.
 Citral, citrate de méthyle.
 Camphre dissous dans l'aniline ou l'alcool.

Dans les premières usines de soies artificielles, on employait exclusivement comme solvant le mélange alcool-éther. Mais on chercha vite à la perfectionner pour pouvoir obtenir des collodions plus concentrés, ce qui permet de réduire la dépense en solvants. Les usines travaillant par les procédés de Chardonnet prirent ainsi toute une série de brevets, dont nous extrayons les notions essentielles.

On peut augmenter de beaucoup la solubilité des pyroxyles et la fluidité du collodion, en ajoutant au mélange « quelques centièmes de la plupart des dérivés chlorés des alcools et éthers, ou de sulfure de carbone », les éthers méthyl- et éthylchlorhydrique par exemple. On peut aussi provoquer la formation de ces composés au sein du collodion par l'addition de chlorures métalliques.

Par exemple, on emploie, pour dissoudre 20-25^{kg} de pyroxyline, 60 litres d'éther, 40 d'alcool et 3-5 litres éther chlorhydrique alcoolisé du commerce ou 1-3^{kg} chlorure de méthyle ou de manganèse (Chardonnet, B. F. 231 230).

L'acide sulfovinique, l'acide acétique, l'éther acétique, l'aldéhyde, ont les mêmes propriétés; on peut les former au sein du collodion par addition de quelques centièmes d'acide sulfurique, mélangé ou non d'autres acides (1^{er} C. A. du B. F. 231 230).

En 1892 (B. F. 224 660), Lehner, remarquant la viscosité du collodion ordinaire — à 1 pour 100 de cellulose, il exige, pour la filtration, des pressions de plusieurs atmosphères — imagine d'y ajouter de l'acide sulfurique à 66° B. Il y a dégagement de chaleur et formation d'un dépôt qui se dissout par agitation. La solution devient claire, limpide et *beaucoup moins visqueuse*, ce qui en facilite la filtration et la filature. On emploie 5 à 10 pour 100 d'acide de nitrocellulose dissoute. On peut alors préparer soit des collodions à concentration habituelle, qui se filent alors avec

la plus grande facilité (B. F. 243 677), soit des collodions à haute teneur en pyroxyle (30 pour 100).

C'est également pour avoir des collodions concentrés que Lumière (B. F. 361 324) dissout le pyroxyle séché par un mélange de 4 parties d'éther et de 1 partie d'alcool méthylique et éthylique; on obtient ainsi un collodion à 15 pour 100 facilement filtrable. On le distille après filtration dans un alambic chauffé au bain-marie et muni d'agitateur jusqu'à réduction de moitié, par exemple; on récupère ainsi de l'éther pur, et obtient un collodion très concentré, parfaitement homogène et absolument privé de bulles d'air. Voici à titre d'exemple une formule donnée par les inventeurs :

Constituants.	Quantités avant distillation.	Quantités après distillation.
Alcool méthylique.....	200	200
Alcool éthylique.....	200	200
Éther sulfurique à 65°..	1600	600
Pyroxyle sec.....	300	300

Aux usines de Tubize, on est également parvenu à préparer des collodions contenant 30^g et plus pour 100^{cm³} de dissolvant par l'action des acides sulfo-gras employés, soit avant nitration, soit après dissolution du pyroxyle. Il y a formation de combinaisons solubles et stables avec la nitro-cellulose (B. F. 361 690).

Schlumberger (D. R. P. 111 37) ne se sert que d'alcool éthylique grâce à l'addition d'acides ou de sels solubilisants : acides acétique, citrique, lactique ou leurs sels alcalins, etc. Par exemple on malaxe le mélange :

Nitrocellulose.....	20	kg
Acétate d'ammoniaque.....	5	
Alcool fort.....	50	

On peut aussi imprégner la nitrocellulose d'une solution saline, essorer, puis malaxer avec l'alcool. Tous ces procédés ne furent jamais employés pratiquement.

Selon Beltzer, on compte, dans les usines modernes, pour collodionner 1^{kg} de coton nitré (contenant 30 pour 100 d'eau), sur une dépense en solvants (non compris la quantité récupérée) de 3 litres d'éther et 2 litres d'alcool. Les 700^g de pyroxyline sèche ainsi dissoute donnent, après filage et dénitration, 455^g de soie.

D'après Lunge, dans le travail courant, il faut compter, pour une production de soie atteignant 1000^{kg} sur 10000 litres de collodion, contenant à peu près 1600^{kg} de nitrocellulose, la proportion des solvants était de 5 litres d'éther pour 3^l, 3 d'alcool.

La dissolution alcool-éther de nitrocellulose, ou le collodion obtenu, est filtré ou centrifugé de façon à séparer les corpuscules solides qu'il retient en suspension, et qui pourraient boucher les filières. Il est ensuite dirigé, sous pression, dans des conduites spéciales qui le mènent aux métiers à filer.

Un solvant très intéressant des nitrocelluloses est l'*acétone* qui fut d'abord employée par Cazeneuve.

Le premier brevet Cazeneuve (B. F. 346 693) revendique l'emploi de l'acétone pour dissoudre le fulmicoton à l'exclusion de tout autre mélange. On emploie de l'acétone ordinaire pure ou légèrement impure bouillant à 56° C. (diméthylacétone). Dans le second brevet (350 723), l'inventeur constate que l'acétone du commerce donne de médiocres résultats, à cause des impuretés qu'elle contient, la présence d'eau étant surtout nuisible. Pour purifier le produit, on ajoute quelques grammes par litre de permanganate de potassium et laisse en contact 24 heures à froid, puis on distille.

On traite alors 1 partie de fulmicoton par 2 à 3 parties

d'acétone purifiée et déshydratée; après 24 heures de présence en vase clos, muni d'agitateur, on obtient une pâte visqueuse translucide. On peut (C. A. 346 693) incorporer à la masse des sulphydrates ou sulfures habituellement employés pour le dénitrage « il semble se former, dans ces conditions, de véritables amidonitrocelluloses restant solubles au sein de l'acétone et se prêtant au filage »; on évite ainsi l'emploi de bains spéciaux.

Valette (B. F. 344 660) préfère à l'acétone les mélanges d'acétone et d'alcool (méthylique ou éthylique) avec éventuelle addition d'acide acétique cristallisable. Boullier (B. F. 368 190) préfère le mélange acétone-éther acétique ou sulfurique.

« Avec l'éther, l'alcool, l'acide acétique cristallisable, fait observer Plaissetty, il faut de grandes quantités de dissolvants pour dissoudre la nitrocellulose. L'acétyle ou *éther acétique*, employé seul ou mélangé en petites quantités à l'alcool, à l'éther ou à l'acide acétique cristallisable comme dissolvant de la nitrocellulose, donne un collodion égal, sinon supérieur au collodion employé jusqu'ici pour la fabrication des soies artificielles. »

L'acétate d'éthyle est un liquide bouillant à 74° C., d'odeur agréable, se mélangeant en toutes proportions avec l'éther, l'alcool, l'acide acétique et l'acétone; il est moins volatil, moins inflammable et moins nocif pour la santé des ouvriers que l'éther ordinaire. Plaissetty en emploie 3 litres pour dissoudre 1^{kg} de pyroxyle séché à l'air; en opérant sous pression, la quantité peut être réduite à 2 litres.

Sauverzac (B. F. 402 950) se sert comme solvant d'une *solution alcoolique d'un chlorure métallique*.

Pour 50^g de cellulose nitrée, on peut, par exemple, faire un bain dissolvant constitué par 10^g de chlorure d'aluminium dans 100^{cm³} d'alcool. Le collodion, ainsi obtenu peut

être dilué avec tous les solvants ordinaires de la nitrocellulose, tels que : éthers, acétone, acide acétique, etc. Ces solutions peuvent être plus ou moins étendues suivant l'usage auquel on les destine.

La solution de cellulose nitrée dans le mélange de chlorure métallique et d'alcool, peut être additionnée d'une plus ou moins grande quantité d'eau, qui peut aller jusqu'à 80 pour 100 et au delà, ce qui permet d'obtenir des fils d'une très grande élasticité et d'une très grande souplesse.

On pourrait aussi employer, d'après Huwart (B. F. 383 555), « les acétales de la série grasse caractérisés par un radical aldéhydique, soudé à deux résidus alcooliques », ainsi que leurs dérivés chlorés et bromés. Tous ces solvants sont, le plus souvent, employés à l'état de mélange. C'est ainsi que Turgard (B. F. 344 845), emploie, pour dissoudre 100^g de pyroxyle, un mélange de 2400^{cm³} d'alcool à 90-95° et de 600^{cm³} d'acide acétique cristallisable. Il incorpore à la masse, pour ajouter aux qualités des fibres produites, 7^g, 5 d'huile de ricin et 3^g d'albumine. On malaxe, tamise, file et coagule par une solution d'alun.

Schaumann et Larson (B. F. 333 246) emploient un mélange de 15 parties d'alcool méthylique, 9 d'alcool éthylique, 6 d'éther, dans 100^{cm³} duquel ils dissolvent 16 parties de pyroxyle, un peu d'une solution de laque en écaille et 3 à 4 pour 100 d'huile de ricin. Crespin (B. F. 342 077) remplace l'alcool-éther par un « mélange composé d'alcool éthylique, d'alcool méthylique et d'éther sulfurique, auquel on ajoute une certaine quantité d'huile de ricin, de palme ou de glycérine ». On obtient un collodion « très fluide et très clair ». Les fils sont coagulés dans l'eau qui dissout en même temps une partie des solvants que l'on peut ensuite récupérer.

Enfin, Bronnert a signalé, en 1895, un nouveau procédé de préparation des collodions basé sur la solubilité de la

tétranitrocellulose dans les solutions alcooliques de certains sels tels que le chlorure de calcium, l'acétate et le sulfocyanure d'ammonium (D. R. P. 93 009). L'explication de cette dernière réaction n'a point encore été trouvée de façon certaine : il est permis toutefois de supposer que l'acétate d'ammonium produit un phénomène d'hydrolyse, le sulfocyanure d'ammonium une dénitrification partielle de la tétranitrocellulose.

Duquesnoy (D. R. P. 135 316) emploie comme solvant le mélange acétone-acide acétique-alcool amylique.

Pratiquement la dissolution du pyroxyle s'effectue simplement dans des tambours tournants contenant environ 2^m. Quand la nitration est bien effectuée, la dissolution est complète au bout de 7 heures. Le collodion ainsi obtenu est envoyé par compression au gaz d'éclairage, dans des compresseurs qui permettent de l'envoyer ensuite sous une pression suffisante, 40^k par centimètre carré, dans les filtres-presses où elle est débarrassée des particules insolubles en suspension.

La filtration s'effectue en faisant passer le collodion à travers des nappes de ouate comprises entre des mousselines à mailles serrées. Généralement, on fait une double filtration afin d'obtenir un collodion parfaitement pur (Beller).

Le degré d'humidité de coton nitré mis au malaxeur pour la dissolution, a une grande importance, qui fut reconnue dès le début de la fabrication des soies artificielles. Les indications données à ce sujet dans les premiers brevets exploités dans l'usine bisontine, sont contradictoires. Il fut reconnu qu'il était préférable de ne pas faire sécher le coton nitré (ce qui du reste donnait parfois lieu à des explosions spontanées) : on l'essorait simplement jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que 25-30 pour 100 d'eau (C. A. du B. F. 231 230). Størk (B. F. 327 301) sèche à l'air la

cellulose nitrée jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus que 12 à 20 pour 100 d'eau. Lacroix (B. F. 351 265) observe que l'emploi d'un fulmicoton *mouillé* (35-45 pour 100 H²O) permet la substitution économique d'un mélange, à poids égaux, d'éther et d'alcool à celui de 60 parties éther — 40 parties alcool. Dietl (B. F. 356 323) emploie un pyroxyle à 33-38 pour 100 d'humidité dans le but d'obtenir des fils de gros diamètres ne collant pas sur les bobines. En effet, avec le collodion ordinaire, les fils très fins se solidifient instantanément dans l'air, mais non les plus gros.

Dans certaines usines allemandes, on préfère des teneurs de 20-25 pour 100, obtenues en soumettant les fulmicotons mouillés à l'action de plusieurs essorages successifs. On obtiendrait des fils d'une résistance toute spéciale doués d'un éclat considérable.

Adjuvants divers aux collodions. — Soit pour diminuer la viscosité et rendre ainsi la filature plus facile, soit pour augmenter la solubilité du peroxyde, la solidité, l'élasticité des fils, les rendre incombustibles, on ajouta aux collodions un grand nombre de substances diverses.

Bonnaud (B. F. 315 052) préconise l'addition d'une solution de *résine copal* dans l'huile de ricin.

Lehner incorpore au collodion des *huiles siccatives* vulcanisées dans le but d'empêcher la décomposition spontanée de certaines nitrocelluloses, puis de réagir contre la désintégration du fil en formant, par oxydation, une sorte de vernis souple et tenace.

Le pyroxyle essoré est mélangé immédiatement d'huile siccative quelconque (lin, pavot, chanvre, coton, sésame, ricin, etc.), à laquelle on avait ajouté la moitié de son poids d'éther sulfurique, pour éviter une trop vive réaction. On ajoute alors, en remuant constamment, 12-20 pour 100 de chlorure de soufre, selon qualité de l'huile et fluidité

désirée; on laisse reposer, puis décante. Les proportions relatives sont 100 parties de pyroxyle pour 10 de liquide. On dissout ensuite le tout dans une quantité quintuple d'alcool méthylique, d'acétone ou d'alcool éthéré.

Pour obtenir une pâte très plastique, Germain ajoute à la solution acétonique de pyroxyle une dissolution de *caoulchouc* ou d'un succédané (B. F. 355 016), des déchets de cellulôid, de la naphthaline (B. F. 360 395). On peut aussi incorporer par malaxage du sulfate de baryum, des déchets de soie.

Sénéchal de la Grange (B. suisse, 22 680) emploie, pour dissoudre 100 parties de pyroxyle, un mélange de 500 litres éther sulfurique, 15 litres d'une solution de *caoulchouc* à 25 pour 100 et 7^{kg} de chlorure stanneux.

Strehleuert (E. P. 22 540), pour obtenir une soie moins hygroscopique, ajoute au collodion 15 pour 100 du poids de *peroxyde de benzaldéhyde*, de formaldéhyde ou de paral-déhyde.

Cadoret, visiblement inspiré par les méthodes de préparation du cellulôid, préconise l'addition à son collodion, à base de divers solvants, d'*huile de ricin* et de *camphre*. Pour 50^{kg} de cellulose nitrée, on emploie :

Acétone.....	18 400 ^g
Éther.....	9 220
Alcool à 95°.....	6 600
Toluol.....	3 000
Acide acétique cristallisable.....	800
Camphre.....	2 000
Huile de ricin.....	10 000

Comme beaucoup d'autres, le procédé ne fut guère jamais appliqué industriellement.

Dreyfus (E. P. 182 166) ajoute aux collodions de filature des solvants à haut point d'ébullition : acétylacétone,

cyclobutanone (le tétrachloréthane et autres dérivés chlorés sont exclus), ceci pour retarder la coagulation et faciliter un étirage.

On a préconisé l'addition aux collodions nitrocellulosés de *mélanges salins* destinés à donner plus de résistance à l'humidité (?). Voici une formule type (B. F. 478 461) :

Chlorure d'aluminium.....	400 ^g
Formiate de sodium.....	80
Phosphate d'alumine.....	200
Nitrate.....	80

Les *sels d'alumine* employés sous forme de solutions alcooliques mélangées au collodion permettraient, selon Plaissetty (B. F. 298 781), d'obtenir des soies ininflammables. C'est dans le même but, et pour supprimer éventuellement une dénitruration, que Dubosc (*Bull. Société industrielle de Rouen*, 1908) préconise l'incorporation, au collodion, de chlorure, phosphate, borate ou zincate d'ammonium.

Filatures. — A l'origine, les filières de sortie des collodions étaient immergées dans un bain coagulant. Puis on imagina de mouiller simplement le fil à sa sortie du bec de la filière (B. F. 213 230) ou même en employant des collodions plus parfaits, de supprimer l'intervention de l'eau. Le collodion renfermant l'eau de combinaison du pyroxyle hydraté, se raffermirait rapidement à l'air et les brins ne se collent pas entre eux, les fils multiples restant plus ouverts et plus souples.

Les fils doivent ensuite être parfaitement séchés et exempts d'alcool, d'éther et d'eau de constitution.

Pour les collodions autrefois employés dans le procédé de Chardonnnet, il fallait « une pression de 30 à 45^{atm} pour faire passer le collodion des réservoirs aux filières placées de

chaque côté d'un tuyau d'amenée. Dans celui-ci, sont vissés un certain nombre de robinets portant chacun fixé à leur extrémité un tube de verre capillaire dans lequel le collodion est forcé de passer, grâce à la pression. Aussitôt qu'il arrive en contact de l'air, le collodion se solidifie, permettant à l'ouvrier de saisir le fil et de le diriger sur la bobine. Douze à vingt-quatre de ces filaments sont enroulés ensemble sur la même bobine, suivant le diamètre du fil à obtenir. La soie ainsi formée sécherait rapidement par suite de l'évaporation du dissolvant, si on la laissait exposée à l'air; pour éviter cet inconvénient et faciliter le filage et la torsion, on la maintient dans des draps mouillés pendant qu'on imprime aux fils le nombre de tours selon la torsion voulue. On dévide ensuite en écheveaux ».

Lehner, en employant des collodions moins visqueux, peut les filer sans autre pression qu'une faible différence de niveaux: on fait arriver le liquide dans des tubes larges terminés de filière de 25 à 50 centièmes de millimètre de diamètre. On règle le titre des soies en augmentant ou diminuant la vitesse d'étirage.

Dans son premier brevet (B. F. 221 901), Lehner faisait écouler le liquide dans un bain d'essence de térébenthine, d'huile de pétrole, d'aniline, de benzine, de chloroforme, de sulfure de carbone, ceci pour permettre un étirage donnant de la finesse (1). En employant les collodions additionnés d'huile siccativante, il suffit de couler à air libre: les fils se forment immédiatement, on les chauffe dans un bain *ad hoc* pour enlever les acides libres, le dissolvant, et hâter l'oxydation de l'huile (B. F. 243 677).

(1) On a réussi à obtenir des bains très fins de soie nitrocellulosée en étirant le jet de collodion dans des substances pouvant absorber l'alcool-éther dissolvant (essence de térébenthine, par exemple), mais dans lesquelles s'établit un état d'équilibre, en sorte que la substance des fils conserve assez de dissolvant pour rester étirable (Bronnert).

Pour la filature des collodions acétoniques, Cazeneuve recommande de soumettre la masse à une pression de 50-60^{ks} par centimètre carré, dans un récipient portant des filières de 8 à 9 centièmes de millimètre de diamètre, les fils formés sont reçus dans une atmosphère très humide (70 à 85° hygrométriques), à la température de 15-22° C. Il importe que ces conditions soient régulièrement observées. Les écheveaux sont ensuite placés dans une atmosphère de gaz ammoniac pendant quelques minutes (15-25° C.).

Le fil obtenu est traité par l'acide sulfurique dilué qui absorbe l'acétone et fait durcir les filaments, on neutralise ensuite par passage dans une solution de baryte.

Remarquant qu'il est très difficile de déshydrater parfaitement l'acétone, ce qui amène la formation d'un hydrate blanc opaque, Bouillot (B. F. 373 947) emploie un dispositif consistant en un tambour métallique tournant et chauffé, qui recueille le fil à sa sortie de la filière. « En recevant le fil sur une surface polie et chaude, cet hydrate ne se forme pas et le produit obtenu est translucide et brillant. »

Si les procédés de dissolution du pyroxyle dans l'acétone ou l'acétate d'éthyle ne donnent pas de fils résistants, c'est parce que les solvants s'évaporent trop lentement à la température ordinaire, remarque Boullier (B. F. 368 190, 1906). En effet, les tensions de vapeur sont, à 20° C., pour l'éther-alcool 405^{mm} de mercure, pour l'acétone 180^{mm} et pour l'éther acétique 106^{mm}. Le procédé Boullier consiste à augmenter la volatilité du solvant en filant dans une atmosphère suffisamment chauffée.

Les fils obtenus par les solutions acétoniques de pyroxyle étant souvent opaques et cassants, ce qui devrait être attribué à la formation de combinaisons complexes entre l'acétone et le pyroxyle (hydrate mixte d'acétone et de nitrocellulose), Vittenet en dissocie le composé, soit en ajoutant des sulfites à la solution de pyroxyle, soit en

filant la solution pure dans une atmosphère d'anhydride sulfureux (B. F. 350 383, 1904). La solution est préparée avec 1^{kg} de pyroxyle et 3^{kg} d'acétone pure, les impuretés provoquant l'opacité du fil (C. A. 5491).

Pratiquement, dans les usines travaillant aux colloïdions ordinaires, on envoie le liquide filtré, sous une pression d'environ 35^{kg} par centimètre carré, dans les conduites de filature. Ces conduites, en bronze, intérieurement étamées, sont munies de petits robinets sur lesquels sont montés les tubes de verre capillaires qui vont donner passage aux filaments de collodion.

Les capillaires ont un diamètre moyen de un dixième de millimètre pour une longueur de 4^{mm}. Sous l'influence de la pression, le collodion jaillit par le trou capillaire presque instantanément. Au contact de l'air chaud, 25° C., et humide (80 pour 100 de saturation), l'éther s'évapore et une quantité thermiquement correspondante de vapeur d'eau se condense sur le fil, diluant ainsi l'alcool non évaporé et complétant la coagulation. Les vapeurs d'éther sont entraînées par une ventilation puissante.

Les filaments ainsi coagulés sont réunis sur des bobines en bois et en nombre variable suivant l'article qu'on veut obtenir. La soie de nitrocellulose, enroulée sur des bobines, est encore imprégnée d'alcool qu'on peut récupérer, soit par diffusion en soumettant les bobines à un épuisement méthodique, soit en les lavant par un filet d'eau au fur et à mesure de l'enroulement.

Les filaments élémentaires de soie en nitrocellulose, doivent avoir 12 deniers, c'est-à-dire peser 12^g pour 1000^m, cela correspond, pour la soie dénitrée, à un denier de 8 par brin.

La soie ainsi obtenue doit être *moulinée*, autrement dit tordue à raison de 140 tours environ au mètre. Pour faciliter cette opération, les bobines sont d'abord détran-

quenées, c'est-à-dire rebobinées sur d'autres bobines, ce qui a pour conséquence de rendre le fil un peu plus lâche et plus facile à mouliner régulièrement.

L'opération de moulinage ne présente pas de difficultés spéciales, à condition que la salle soit maintenue à un certain degré d'humidité, sinon les fils s'électrisent, s'attirent les uns les autres et se déchirent (Beller).

La soie tordue, mise en écheveau, est ensuite soumise à l'opération de la dénitrification pour lui enlever son inflammabilité excessive (1).

Dénitrage. — Peu de temps après la prise de son premier brevet (décembre 1884) et pour obvier à la grande inflammabilité de la soie artificielle (ce n'était qu'une variété de fulmicoton) : de Chardonnet traita la soie filée ou tissée par un apprêt hygrométrique devant rendre la soie incombustible. Ce fut d'ailleurs insuffisant; aussi l'inventeur imagina-t-il, en 1889 (B. F. 199 494), d'enlever une partie de son acide nitrique et traiter finalement par un ignifuge (phosphate d'ammoniaque).

Enfin, en 1890, de Chardonnet innove la dénitrification totale des pyroxydes (B. F. 203 202) par l'emploi de bain à base de *sulfures*, *polysulfures*, *sulfo-carbonates*, alcalins,

(1) La formation des fils par évaporation du collodion est critiquée par Lumière (R. F. 361 960) qui reproche très justement à ce procédé, non seulement l'insalubrité et le danger d'inflammabilité causé par le dégagement des vapeurs éthéro-alcooliques, mais de nécessiter, pour la réussite du travail, la constance de la température et de l'état hygrométrique ambiant. On peut coaguler le fil par l'action d'un bain composé d'un *dissolvant* du pyroxylate « amené à un degré de concentration auquel il cesse juste de dissoudre le coton nitré » (B. F. 361 960). Par exemple, un collodion à l'alcool méthylique est entièrement précipité par ce même alcool méthylique contenant 5-8 pour 100 d'eau sans qu'il y ait altération de la section du fil, ni de la composition du collodion.

alcalino-terreux ou terreux. La cellulose nitrée est mise à digérer 12-14 heures (température 40-50° C.) dans une solution saturée de sulfo-carbonate du commerce, par exemple; elle perd tout son acide nitrique en conservant sensiblement son aspect extérieur et ses qualités physiques.

On peut également employer le *sulphydrate d'ammoniaque* (1^{er} C. A. du B. F. 203-202). Un pyroxyle renfermant 12 p. 100 d'azote, mis en digestion 12-15 heures (température: 30-34° C.) dans le sulphydrate d'ammoniaque ordinaire du commerce, perd graduellement son acide azotique. Il est possible de réduire la durée de la réaction en imprégnant préalablement le pyroxyle d'un acide, puis le plongeant à froid dans le bain. Ainsi un pyroxyle renfermant environ 12 pour 100 d'azote, trempé dans l'acide acétique dilué jusqu'à ce que la masse soit pénétrée (10-30 minutes), puis essoré et plongé immédiatement dans le sulphydrate d'ammoniaque, se dénitre totalement en moins de 10 minutes. Notons que l'emploi de sulfure d'ammonium avait été breveté un p u auparavant par Fremy (B. F. 203 191).

De Chardonnet préconise ensuite l'emploi du *monosulfure de calcium* (3^e C. A. du B. F. 231 230) préparé par calcination dans des cornues à gaz d'un mélange broyé de 100^{kg} de plâtre et 400^{kg} de charbon. « Dans 1 hectolitre d'eau, on introduit 8^{kg} de monosulfure de calcium et 4^{kg} de sulfate d'ammoniaque du commerce. On agite et laisse réagir 1-2 heures. Puis on sépare le précipité alcalin par essorage et l'on se sert du bain clair pour dénitrer les écheveaux. A cet effet, on porte le bain à 25-28° C., puis y plonge et lisse les écheveaux pendant 1 heure à raison de 2^{kg} de soie par hectolitre de bain. »

On peut également l'employer dans un bain composite (B. F. 221 488), contenant du sulfate d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre dans les proportions suivantes :

Eau.....	100
Sulfate d'ammoniaque ordinaire.....	10
Monosulfure de calcium brut en poudre.....	8-10
Ammoniaque.....	3



Les écheveaux complètement immergés y restent trois quarts d'heure pendant lesquels on donne de fréquents lissages.

Les bains sont réutilisés après addition convenable du réactif manquant. On peut remplacer le sulfure de sodium par une quantité de sulfhydrate de sulfure de sodium saturant le même poids de sulfate d'ammoniaque ou par de la charrée de soude. Au sulfate d'ammoniaque peuvent être substitués l'azote et le chlorhydrate, capables également de décomposer le monosulfure.

Pour compenser la perte de poids considérable qu'éprouve la soie soumise à ces procédés de dénitration, De Chardonnet leur a substitué (5^e C. A.) le *protochlorure de fer*. On traite les écheveaux dans un bain composé de 200 parties d'eau, 32 d'alcool et 24 de protochlorure, et chauffé (80-90° C.) jusqu'à ce qu'ils prennent une teinte rougeâtre; on lave et sèche, puis teint en nuance brune, ou décolore en enlevant le fer par un acide. Le traitement augmente la résistance du produit; il a été perfectionné en 1897 (6^e C. A.). « On plonge les écheveaux de pyroxyline filée dans un mélange de 75 pour 100 d'alcool, additionné ou non de méthylène, pendant 30 minutes environ, à la température de 40-50° C., on fait égoutter et l'on plonge dans un bain contenant pour 1^{kg} de pyroxyline 400-500^g de protochlorure de fer (75° C.). On ajoute successivement 5-6^{kg} de protochlorure jusqu'à dénitration complète de la soie. »

Lehner désoxyde aussi la nitrocellulose par les sulfures; mais, pour éviter l'altération des fils, évite l'emploi des bains alcalins. On dilue le sulfhydrate d'ammoniaque du

commerce pour l'amener à une teneur de 10 pour 100, on dissout dans le liquide ainsi obtenu 10 pour 100 d'un sel neutre de magnésium, et l'on immerge les écheveaux dans le bain chauffé à 30° C. (B. F. 243 677). L'addition du sel de magnésium fait disparaître l'alcalinité du sulfure d'ammonium par formation de magnésie dont l'action sur les fibres est absolument nulle : elle est engagée dans des combinaisons ammoniaco-magnésiennes. La décomposition de l'hydrogène sulfuré et du radical nitré produit du soufre qui se dissout et cristallise ensuite par refroidissement; on le récupère.

Pour les soies de collodions acétoniques, la dénitrification faite d'après le premier brevet, Cazeneuve, par des bains à base de nitrite de soude et de formol, se fait, selon le second, par le sulfhydrate d'ammoniaque, ce qui augmenterait le brillant des soies acétoniques. On peut aussi, dans le but d'augmenter le brillant et la résistance du fil, faire, avant dénitrage aqueux, un vaporisage au sulfhydrate d'ammoniaque (C. A. 4445).

Dubosc préconise le dénitrage des soies à base d'un collodion contenant, à dessein, un peu de tannin avec des substances pouvant former des tannates insolubles chargeant la fibre : sulfhydrates alcalino-terreux, magnésiens ou alumineux, protochlorure d'étain, stannates de calcium, de magnésium ou d'aluminium (*Bull. Société industrielle de Rouen*, 1908).

Essais de non-dénitrage. — Entre autres inconvénients, le dénitrage diminue un peu la longueur des fibres, rend la cellulose beaucoup plus fragile, enfin fait perdre environ 30 pour 100 du poids des soies traitées; on a cherché de plusieurs façons à éviter tous ces inconvénients.

Serret (B. F. 369 170, 1906) *dénitrite incomplètement* et traite par une solution de chlorure d'aluminium qui amène

peu à peu la destruction des éléments azotés du fil en se transformant en alumine. Le fil obtenu par le procédé Serret serait, d'après l'auteur, ininflammable et solide au mouillage.

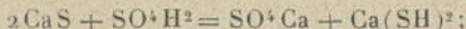
Plaissetty (E. P. 9 087, 1900) emploie également une solution concentrée de sel d'alumine ⁽¹⁾ pour rendre la nitrocellulose in-xplosible; il remarque la solubilité du produit dans l'éther acétique, ce que semble infirmer l'explication de Serret, mais justifie la valeur du procédé.

A. Petit reproche surtout au dénitration de diminuer la solidité; il prétend rendre l'opération inutile en employant un mélange de nitrocellulose, de caoutchouc et de chlorure de zinc dans la benzine (?). On file comme à l'ordinaire mais on ne dénitre pas (E. P. 15 343, 1900). Vallette (B. F. 344 660, 1904) additionne également la masse plastique (dont le solvant est à base d'acétone) d'un produit permettant la suppression du dénitration : du nitrite d'ammonium. Le fil serait ininflammable; l'effet est analogue à celui produit par les sels ammoniacaux des préparations ignifuges; le dégagement d'ammoniaque, provoqué par la combustion, arrête celle-ci. Un procédé analogue fut breveté en 1905 [Germain (B. F. 360 396)]; il consiste à soumettre les fils à l'action d'un bain contenant du phosphate d'ammoniaque, du bicarbonate de magnésie, de l'ammoniaque et divers sels employés dans les recettes de compositions ignifuges.

Enfin, C. Dow (D. R. P. 153 671), pour éviter la casse des fils de soie après dénitration, ne leur fait subir ce dernier traitement qu'après retordage ou même tissage. On obvie aux dangers d'inflammabilité que présenteraient les manipulations de tels fils, en les traitant par l'aldéhyde formique.

(1) Suivie pour empêcher la déliquescence d'un passage (1-2 minutes) dans un bain d'ammoniaque concentrée (B. F. 294 020).

Pratique du dénitration. — Pratiquement, le réducteur employé de préférence pour dénitrer, est le sulfhydrate de sulfure de calcium $\text{Ca}(\text{SH})_2$. Ce sulfhydrate provenait généralement des fabriques de soude Leblanc, qui l'obtenaient en traitant les charrées de soude. Le sulfhydrate peut aussi se faire sur place; pour cela, on réduit d'abord au rouge du plâtre par du charbon en poussière et l'on obtient ainsi du sulfure CaS insoluble; ce sulfure, parfaitement pulvérisé, est introduit dans un récipient clos où il est noyé dans une masse d'eau dans laquelle arrive un filet d'acide sulfurique; il se produit la réaction suivante :



par filtration, on sépare la solution de sulfhydrate du plâtre précipité. Pour l'emploi, on ajoute au sulfure du sulfate ammoniacal.

Au sortir des moulins de bobinage, les « roquelles » garnies de soie retordue sont dégarnies pour la formation d'écheveaux que l'on attache avec des fils de coton et que l'on met sur baguettes-supports en verre qui serviront aux manipulations sur les « barques » de bains dénitrants. Après dénitration, lavage et séchage, la soie est soumise au *battage* consistant en une division des écheveaux en échevettes de 1000^m que des ouvrières visitent pour décoller les fils lorsqu'il y a lieu, en mettant à part les échevettes de soie avariée. La manipulation est assez coûteuse, une production journalière de 1000^{kg} de soie demandant, selon grosseur des fils, entre 200 et 500 ouvrières batteuses. Dans les usines modernes, des machines perfectionnées permettent de supprimer toutes ces opérations de même que celles du « détrancannage » ou mise des fils sur broches de tissage, qu'on ne faisait d'ailleurs pas dans l'usine de fabrication des soies artificielles.

La soie de nitrocellulose introduite dans une solution de sulfhydrate à 2 pour 100, rétrograde en même temps qu'il se forme de l'ammoniaque et du nitrite d'ammoniaque (Beller). On opère dans des barques de teinturerie, en lissant les écheveaux dans le bain pendant environ trois quarts d'heure : la soie doit alors avoir perdu les trois quarts de son azote. Il faut, pour 2^{kg} de soie, environ 1 hectolitre de bain pénétrant, contenant 8^{kg} de sulfure de calcium et 4^{kg} de sulfate d'ammoniaque. On peut remonter les bains épuisés en ajoutant du sulfure; on peut récupérer l'ammoniaque par volatilisation.

RÉCUPÉRATION DES MATIÈRES PREMIÈRES.

L'infériorité des méthodes de fabrication des soies artificielles avec le collodion, c'est la dépense relativement fort élevée d'acides pour préparer les bains de nitrification, d'alcool et d'éther pour dissoudre le pyroxyle. Comme on prépare toujours l'éther sur place avec de l'alcool, cette dernière dépense se ramène à une consommation d'alcool. Or, pratiquement, il ne faut pas moins de 11 litres d'alcool à 96° pour préparer 1^{kg} de soie artificielle. Heureusement, peut-on récupérer une proportion très élevée des matières premières utilisées pour transformer la cellulose.

Récupération des acides. — A l'origine, on opérait par distillation, avec, par exemple, de Chardonnet (C. A. de B. F. 201740), un appareil composé de deux alambics (C. A. du B. F. 201740).

Le premier alambic est maintenu à la température constante de 130 ou 170° C. suivant la concentration que l'on veut. L'acide nitrique, distillé, est évacué. L'acide sulfurique gagne le fond; mais, au-dessous de 200° C., il conserve encore de l'acide nitrique; aussi le second alambic est

porté à 210° C., l'acide nitrique complètement séparé et l'acide sulfurique, à 62° B, est évacué. On recueille les acides récupérés dans des bonbonnes de grès.

Actuellement, on se sert d'un appareil entièrement en grès composé de deux colonnes genre Glover, pleines de pierres multipliant la surface du liquide, avec interposition de touries (fig. 4).

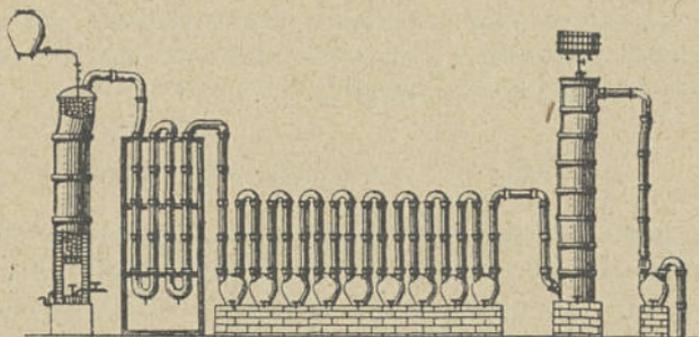


Fig. 4. — Installation pour récupérer l'acide nitrique.

Le mélange acide est introduit dans le haut de la tour de Glover. On fait arriver en sens inverse un courant de vapeur d'eau. Les vapeurs nitreuses se dégagent au sommet de la tour et viennent se condenser dans la série de poteries, bonbonnes et tour qui suivent. L'acide sulfurique dénitré, coule à la base de la colonne. On peut le concentrer dans un appareil Kessler pour le remettre au degré.

Récupération des solvants. — Une infinité de brevets furent pris au cours de ces dernières années pour des procédés de récupération des vapeurs éthéro-alcooliques. Il importe en effet de réutiliser ces vapeurs non seulement dans les usines de soies artificielles, mais encore dans d'autres industries. De toutes ces méthodes, celles qui peuvent

paraître en principe les plus simples, sont basées sur une condensation provoquée par abaissement de température. Voici les principales :

Brevetés.	Brevets.	Principes des inventions.
Aurenque..	B. F. 349843	Refroidissement à - 10 et fractionnement.
Diamanti.....	D. R. P. 203916	Passage entre écrans avec refroidissement.
Claude.....	B. F. 397791, 381054 et 413571	Réfrigération avec l'air comprimé et refroidi par détentes successives.
»	D. R. P. 229001 et 234308	Addition d'alcool méthylique pour empêcher la formation de glace.
»	B. F. 435073	Forte compression des vapeurs refroidies.
Denis.....	D. R. P. 267501	Circulation dans échangeurs de calories.
Pers.....	B. S. 78099	Chauffage de l'air chargé de vapeurs par brusque réfrigération.
Kniffen	U. S. P. 1236719	Réfrigération suivi de fractionnement.

On peut reprocher aux procédés par condensation une complexité de principe puisqu'ils comprennent en fait :

- 1^o Chauffage de l'air pour qu'il se charge des solvants;
- 2^o Réfrigération de l'air chargé de vapeurs;
- 3^o Chauffage des produits condensés pour les classer par distillation;
- 4^o Réfrigération fractionnée des vapeurs.

Aussi a-t-on proposé l'emploi de procédés par absorp-

tion, eux aussi fort nombreux comme on en peut juger d'après la liste ci-dessous :

Brevetés.	Brevets.	Inventions.
Denis.....	D. R. P. 165331	Évaporation de l'éther par action d'eau chaude qui absorbe l'alcool.
Dervin.....	B. F. 350298	Absorption par l'acide sulfurique.
Donge.....	E. P. 1595	Absorption de l'alcool et de l'éther après départ de la vapeur d'eau.
Bouchand Praceiq.	OE. P. 29829	Absorption des vapeurs puis retour de l'air aux filières.
Bruquet.....	D. R. P. 196699	Absorption par les huiles et les acides gras.
Société soie artificielle.....	B. F. 401262	Absorption par l'acide sulfurique froid.
De Chardonnet...	B. F. 376785	Absorption de l'éther et de l'alcool par l'eau alcoolisée.
».....	B. F. 377673 et 413329	Absorption par les alcools à haut point d'ébullition.
Société italienne..	D. R. P. 203649	Lavage des fils à l'eau.
Sauversak.....	B. F. 420086	Absorption par les chlorures de carbone, de sodium, d'aluminium.
Wohl.....	D. R. P. 241973	Absorption par les éthers cellulose finement divisés.
Chandelon.....	D. R. P. 254913	Absorption par les hydrocarbures chlorés, bromés ou nitrés bouillant à plus de 100°.
Duclaux.....	B. F. 439721	Absorption par solution aqueuse alcaline ou une solution de borate, phosphate alcalin.

Brevetés.	Brevets.	Inventions.
Harrison, Bate ...	U. S. P. 1022416	Absorption par une solution de chlorure calcique.
Delpsch.....	B. F. 44551	Absorption par une solution de chlorure magnésien ou zincique.
Bergé.....	B. B. 250816	Absorption par les acides formique, acétique, l'alcool amylique, le tétrachloréthane, le nitrobenzène.
Lointier.....	B. B. 253831	Absorption par l'acide lactique.
Claessen.....	D. R. P. 300595	Absorption combinée à une purification de l'alcool.
Frischer.....	E. P. 709815	Absorption par des absorbants identiques aux absorbés.

En fait, on opère maintenant par lavage de l'air chargé des vapeurs éthers-alcoolique. Cet air qui, dans le premier appareil De Chardonnet, contenait seulement 13^g d'éther par litre, contient maintenant jusqu'à 40^g d'éther (pour 18^g de vapeur d'eau).

Parfois, l'absorption est faite par l'acide sulfurique à 66° B. agissant dans une colonne à plateaux barboteurs du type des rectificateurs de distillerie, mais construite en lave et porcelaine. On peut faire absorber au liquide jusqu'à quatre fois son volume d'éther, c'est-à-dire en poids 177 d'éther pour 100 d'acide; mais, en pratique, il ne faut tabler que sur deux fois en raison de l'absorption d'alcool et d'humidité; encore faut-il avoir à traiter un air assez fortement chargé d'éther. L'acide sulfurique, chargé d'éther, est déséthéré dans une autre colonne et c'est dans une troisième que se fait la séparation de l'éther et de l'alcool.

Comme appareillage, on peut employer divers dispositifs

à plateaux laveurs, parmi lesquels celui de Barbet (B. F. 502 481) nous paraît l'un des mieux conçus.

Cet appareil d'absorption des vapeurs éthero-alcooliques est basé sur l'emploi, en cycle fermé, d'un acide sulfurique de densité atténuée, qui rachète l'infériorité de son pouvoir absorbant par un emploi en proportion plus forte et avec méthodicit  de circulation; l'atténuation de densité de l'acide ayant, par contre, de multiples avantages :

1^o Parce qu'il est indéfiniment régénérable par le fait même de la distillation et sans exiger de températures élevées; donc dépense d'acide quasi nulle.

2^o Parce qu'il peut travailler en cycle fermé, c'est-à-dire sans qu'il y ait la moindre nécessité de l'épuiser en éther, le problème se bornant à l'enrichir sans le saturer, puis à le dégorger partiellement, de façon qu'il soit apte à s'enrichir à nouveau et ainsi de suite.

3^o Parce que l'on peut à volonté régler dans le distillat les proportions d'éther et d'alcool.

L'appareil (*fig. 5*) se compose essentiellement d'une colonne à plateaux, analogue aux colonnes à distiller, mais constituée en matériaux inattaquables aux acides, fonte doubl e de plomb, grès, lave, etc. L'air, chargé d'éther et d'alcool, arrive par le caniveau C et, par le tuyau c, aboutit au bas de la colonne d'absorption E. Les calottes en plomb ou en porcelaine, qui sont fixées sur les plateaux, forcent l'air à barboter violemment dans l'acide et   y abandonner les vapeurs d'éther, d'alcool et d'eau qu'il contient.

L'air  pur  sort en haut par L et passe dans le laveur à eau M, chargé de retenir les traces d'acide qui pourraient être entraînées. Ce laveur contient des empilages constamment arrosés d'eau par un tuyau circulaire perforé. Cette eau sort par l'éprouvette k, où l'on contrôle si l'acidité est suffisamment annihilée par le calcaire de l'eau de lavage.

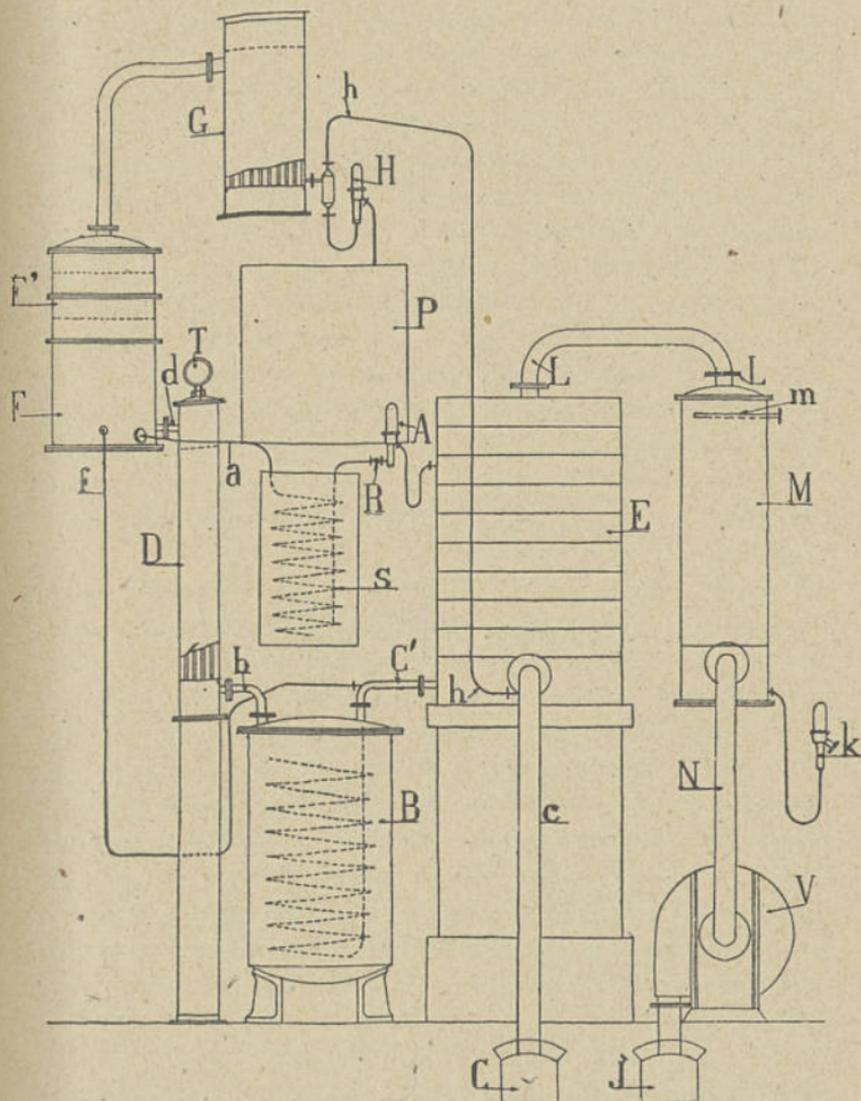


Fig. 5. — Schéma des appareils Barbet.

L'air étant ainsi bien désacidifié, peut se rendre, sans inconvénient pour les organes mécaniques, dans le ventilateur aspirant V, qui donne une dépression suffisante pour obliger l'air à barboter dans l'acide de la colonne E. L'air s'en va enfin au dehors par le caniveau J.

Il résulte des recherches faites pendant la guerre au laboratoire du Ministère anglais des Munitions, que l'acide sulfurique, de teneur inférieure à 75 pour 100, s'il absorbe encore convenablement l'alcool, n'a plus aucune utilité en ce qui concerne l'éther. De fait, des installations faites dans des poudreries anglaises par un procédé français d'absorption avec l'acide sulfurique, durent être modifiées par suite de leur mauvaise marche. Et l'eau, qui ne peut non plus servir pour absorber l'éther, absorbe l'alcool presque aussi bien que l'acide sulfurique, et c'est ce liquide qui fut substitué à l'acide dans les installations des poudreries anglaises.

Aussi la vogue est-elle maintenant au procédé Brégeat dont nous empruntons la description à M. Grebel (*Génie civil*, 1919). La méthode est surtout caractérisée par l'emploi d'un absorbant spécial. Cet absorbant est formé de mélanges convenables de corps à fonctions phénoliques, provenant de la distillation du goudron de houille. Le mélange est à base des trois isomères du crésol $C^6H^4(OH)CH^3$ (ortho, méta, para) et peut contenir de petites quantités de phénol $C^6H^5(OH)$, moyennant certaines précautions pour que le liquide reste très fluide. C'est un acide crésylique de densité 1,044, ne se solidifiant pas encore à -18° , peu soluble dans l'eau, bouillant à $185-203^{\circ}$.

D'essais faits par la Marine française et par les experts du Gouvernement anglais, il résulte que cet absorbant possède une affinité remarquable, notamment pour l'acétone, l'alcool, l'acétate et le formiate d'éthyle ou méthyle, l'éther éthylique, l'essence légère de pétrole, le tétrachlo-

rure de carbone, de sulfure de carbone et les constituants du benzol (benzène, toluène, xylène). D'après l'inventeur, on ne se trouve pas en présence de dissolutions pures et simples du benzol, mais d'associations moléculaires ou « complexes » où intervient le groupement (OH); ces complexes sont très facilement dissociables par chauffage indirect ou injection de vapeur. Quoi qu'il en soit, son absorbant pourrait, toutes choses égales, être chargé pratiquement jusqu'à 6 et 10 pour 100 de benzol, par exemple, tandis qu'on ne peut dépasser 1,5 et 3 pour 100 avec les huiles.

La récupération par les procédés Brégeat comporte, selon M. Razous (*L'industrie chimique*, 1919), deux ensembles d'appareils :

- 1^o Des appareils d'absorption par lavage, léchage ou barbotage de l'air contenant les vapeurs à récupérer;
- 2^o Des appareils de désessencement, c'est-à-dire de séparation des produits volatils.

Appareils d'absorption. — Les appareils d'absorption ont pour objet de retenir, à l'aide d'un absorbant approprié, les vapeurs de solvants véhiculées par les mélanges gazeux.

Le principe de l'absorption est celui de la circulation méthodique à contre-courant au moyen de laveurs à claies ou colonnes à plateaux.

Dans une installation à marche continue pour récupération des solvants (*fig. 6*), les mélanges gazeux suivent le parcours indiqué par les flèches *s* dans le laveur à claies *L*.

L'absorbant frais, contenu dans la citerne *K*, est refoulé par une pompe *P* à la partie supérieure du laveur. Quelquefois, cet absorbant est repris par une deuxième pompe à la partie inférieure d'un premier laveur, pour être envoyé à la partie supérieure d'un second laveur; mais, dans

beaucoup de circonstances, un seul laveur L peut suffire à l'absorption des vapeurs de solvants.

Ainsi donc, l'absorbant qui suit la direction des flèches *a*

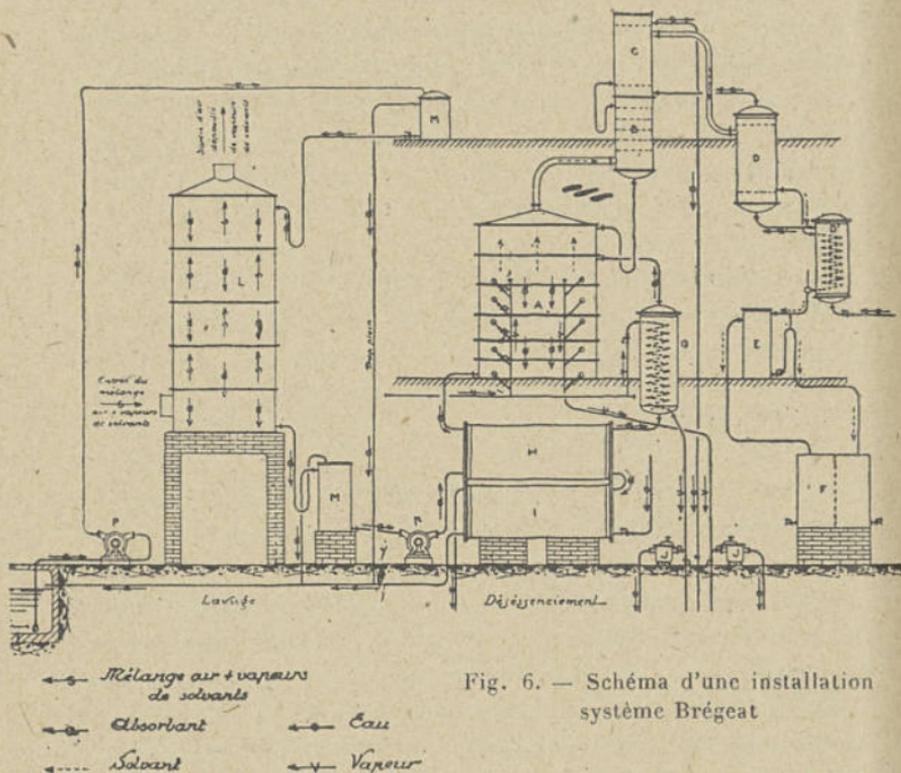


Fig. 6. — Schéma d'une installation système Brégeat

et le mélange air et vapeurs de solvants qui suit la flèche *s*, circulent en sens inverse.

Au bas du laveur, l'absorbant s'est chargé des vapeurs de solvants contenues dans les mélanges gazeux traités; par l'échappement d'air T, du séparateur, il ne sort que de l'air.

Appareils de désessencement. — Les appareils de déses-

senciement ont pour objet de séparer les solvants de l'absorbant, de restituer ces solvants sous forme réemployable dans la fabrication, et de faire rentrer l'absorbant en circulation.

Une pompe *p* refoule l'absorbant chargé de solvants dans la cuvette régulatrice *M*, duquel il s'écoule dans un évaporateur après passage à travers l'échangeur de température *H* (récupérateur de chaleur) et le réchauffeur *S*. L'évaporateur *A* étant convenablement chauffé, il en sort un mélange de vapeurs d'eau et de vapeurs de solvants qui sont dirigées vers un déflegmateur *B*, un condenseur *C*, un réfrigérant *D*, et enfin un décanteur *E*; on recueille en *F* les solvants récupérés, supposés non miscibles avec l'eau.

Le liquide sortant à la partie inférieure du décanteur *E* n'est autre que de l'eau (eaux résiduares); l'absorbant désessencié et chaud, sortant de *A*, est refroidi dans l'échangeur *H*, puis dans le réfrigérant *I* et rentre en circulation.

Remarquons qu'il n'est pas besoin d'installer les appareils d'absorption près des appareils de désessenciement. Ces installations peuvent être éloignées les unes des autres autant que cela est nécessaire, en raison des emplacements dont les industriels disposent. Elles sont reliées, le cas échéant, par deux conduites, l'une pour l'absorbant essencié, l'autre pour l'absorbant désessencié. D'autre part, une installation de désessenciement est à même de desservir plusieurs installations d'absorption, c'est-à-dire que rien ne s'oppose à ce que les produits volatils soient captés à proximité des ateliers d'où ils s'échappent, pour être dirigés vers une installation unique de désessenciement, située à une distance plus ou moins grande.

CHAPITRE V.

SOIES D'ACÉTOCELLULOSE.

Les éthers cellulosiques acétylés. — C'est Schützenberger et Naudin qui obtinrent les premiers une acéto cellulose en chauffant à 180°, dans des tubes scellés, du papier à filtrer avec de l'anhydride acétique; mais le composé n'avait aucune valeur pratique (*Comptes rendus*, 1869). Ensuite Franchimont acétylait la cellulose avec des déshydratants: chlorure zincique et acide sulfurique (*Berichte*, 1879 et 1881), puis Girard (*Annales de Chimie*, 1881) acétylait l'hydrocellulose. Il ne s'agissait d'ailleurs là que de recherches purement scientifiques. Les célèbres spécialistes anglais de la cellulose, Cross et Bevan reprirent l'étude du problème et ils produisirent industriellement vers 1890 des acéto celluloses sous forme de soies artificielles; mais il furent rebutés par l'hétérogène du produit, d'ailleurs trop coûteux. Ce sont des techniciens allemands, en particulier Donnersmark (D. R. P., 1898), Lederer (D. R. P., 1899) et surtout Eichengrün, un des chefs des laboratoires de recherches des établissements Bayer, qui réalisent la mise au point de la fabrication industrielle. Il ne fallut pas moins de sept années de recherches faites avec toutes les ressources des richissimes *Farbenfabriken Bayer* pour mettre sur pied la fabrication du « cellit » qui devait trouver des débouchés considérables dans la préparation des films cinématographiques ininflammables.

On a proposé, par la nomenclature des celluloses acétylées divers noms et quantités de formules développées selon les plus ingénieuses combinaisons : nous avons donné, d'autre part, une liste de ces divers composés (*voir* p. 3). Mais il ne faut pas se faire illusion sur la valeur de ces dénominations : toutes les celluloses acétylées, actuellement préparées pratiquement, sont des mélanges mal définis qu'on n'arrive à produire avec les propriétés convenables que par des méthodes empiriques. On peut seulement remarquer que, d'une façon générale, les acétocelluloses modernes se distinguent en ce qu'elles subissent une hydrolyse qui les rend solubles, non seulement dans les solvants divers, mais dans des liquides pratiquement utilisables comme l'acétone, l'éther acétique. Cette hydrolyse se fait par addition aux bains d'acétylation, d'acides dilués dans l'eau (sulfurique, chlorhydrique, oxalique). Les bains eux-mêmes se composent le plus souvent d'anhydride acétique avec de l'acide acétique ou d'autres diluants, avec un agent de condensation capable d'amorcer la réaction : acides sulfurique, sulfonique, chlorures de phosphore, de sulfuryle.

Les acétocelluloses, selon qu'on les a préparés avec ou sans dissolution, se présentent sous l'apparence d'ouate un peu sèche au toucher et à fibres cassantes, soit sous l'aspect de masses friables spongieuses. La densité est d'environ 1,2. Suffisamment chauffé, le produit brûle en fondant, avec une petite flamme, mais il est très facile d'ignifugier la substance par incorporation de petites quantités d'éthers phosphoriques du phénol.

Les acétocelluloses sont en général peu perméables à l'eau, et elles le sont d'autant moins qu'elles sont plus étherifiées.

La solubilité des acétocelluloses est une des propriétés qui importent davantage, au point de vue fabrication des soies artificielles. Aussi a-t-on fait breveter un très grand

nombre de solvants dont nous empruntons une liste à la monographie très complète de Clément et Rivière (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1913).

En général, l'acétocellulose que l'on obtient par l'une quelconque des méthodes précédemment citées, n'est soluble que dans l'acide acétique, le chloroforme alcoolique (10 pour 100 d'alcool), le tétrachloréthane seul ou alcoolique (Lederer D. R. P. 175 379; B. F. 352 897 et D. R. P. 188 542; addition Eichengrün au B. F. 419 530), le phénol, le gaïacol et les produits de la distillation du bois (U. S. P. Walker 774 713).

Après hydrolyse des acétocelluloses, les solubilités sont augmentées dans les solvants déjà cités, et des solubilités nouvelles apparaissent : l'acétone, le formiate de méthyle (B. F. Wohl 425 900 et D. R. P. 246 657, U. S. P. Mork 972 464), les éthers acétiques des premiers alcools gras comme l'acétate d'éthyle, les éthers de la glycérine : mono, dichlorhydrine et épichlorhydrine; mono, di, triacétine (B. F. 440 955); l'éther diphenylique de la glycérine (E. P. Danzer 13 329); la chlorhydrine du glycol (Badische Anilin-und Soda-Fabrik), de nitrométhane (D. R. P. Fischer 201 907); le diacétate de résorcine (E. P. Lederer 8945), l'acide formique (B. F. Donnersmarck 400 652; D. R. P. 237 718). Ces divers solvants sont très intéressants pour la formation de masses plastiques et, à cet égard, il faut encore mentionner : l'hydrate de chloral, le phénol, l'acétamide (B. F. Lederer 319 724); les éthers et sulfoéthers des phénols et crésols (B. F. Merckens et Manissadjian 414 680); le phosphate triphénylique et tricrésylique (B. F. Lindsay 415 517); le phosphate triphénylique et l'urée (B. F. Lindsay 415 518); le lactate d'éthyle et le méthylacétanilide (B. F. Eichengrün 418 744); le mannol ou acétylméthylaniline. Tous ces brevets dérivent du brevet plus général de la Société Bayer (B. F. 317 008), dans lequel l'addition de

camphre ou d'un succédané du camphre à l'acétylcellulose, est revendiquée pour former une masse plastique.

L'alcool chaud est un solvant de certains acétates de cellulose (D. R. P. Bayer 153 350 et 185 837; B. F. 317 007 et addition 1425).

L'alcool éthylique, additionné de chlorure de zinc, est un solvant des acéto celluloses; la solution reste fluide à la température ordinaire (D. R. P. Bayer 256 922). L'alcool et la benzine, dans la proportion de 20^{kg} d'alcool méthylique et de 20^{kg} de benzine pour 2^{kg} d'acétate, dissolvent à chaud l'acétylcellulose (B. F. Reeser, 411 126 et addition 12 388; E. B. 12 976). L'alcool et les hydrocarbures (B. F. Eichengrün 412 799) sont des solvants à chaud; on obtient une masse presque liquide à la température ordinaire, si l'on ajoute de la dichlorhydrine ou de la triacétine, ou des liquides solvants.

Le pentachloréthane et l'alcool (B. F. Bayer 417 250 et E. P. 14 364), le dichloréthylène et l'alcool avec ou non addition d'acétone (B. F. 418 309), sont également des solvants. Le trichloréthylène ou le perchloréthylène, additionné de mono ou de polyphénols, donne des solutions d'acéto cellulose (B. F. Koller 440 143).

L'acéto cellulose est insoluble dans : l'alcool méthylique et éthylique, la benzine, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone; le tétrachlorure de carbone, l'éther.

Le contrôle de la viscosité des solutions se fait au viscosimètre de Cochius, dans lequel on compte le nombre de secondes que met une bulle d'air à se déplacer verticalement dans le collodion, entre deux traits marqués.

Les acéto celluloses commencent à se dissocier lorsqu'on les chauffe au-dessus de 200°. Elles sont inattaquables par les acides et les alcalis dilués; mais les alcalis et les acides suffisamment concentrés (plus de 40 pour 100)

les désacétylent lentement à froid, rapidement à chaud : il y a saponification, puis dissolution.

Le titre en acide acétique des diverses acétocelluloses est très variable; voici d'après Clément et Rivière quels sont les titres théoriques des divers éthers types :

	Acide acétique pour 100.
$\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{O}^{12}(\text{OH})^8 \cdot \text{C}^{24} \text{H}^{20} \dots\dots$	62,5
$\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{O}^{11}(\text{OH})^9 \cdot \text{C}^{24} \text{H}^{20} \dots\dots$	59,4
$\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{O}^{10}(\text{OH})^{10} \cdot \text{C}^{24} \text{H}^{20} \dots\dots$	56,2
$\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{O}^9(\text{OH})^{11} \cdot \text{C}^{24} \text{H}^{20} \dots\dots$	52,6
$\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{O}^8(\text{OH})^{12} \cdot \text{C}^{24} \text{H}^{20} \dots\dots$	48,7
$\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{O}^4(\text{OH})^{16} \cdot \text{C}^{24} \text{H}^{20} \dots\dots$	29,4
$\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{O}^2(\text{OH})^{18} \cdot \text{C}^{24} \text{H}^{20} \dots\dots$	14,7

Procédés modernes d'acétylation des celluloses. — Pratiquement, on prépare actuellement les acétates de cellulose selon deux procédés, d'ailleurs, en principe, très voisins : méthode sans solubilisation; méthode par dissolution.

Dans le premier cas, on opère l'acétylation en présence d'un excès de liquide non solvant de l'acétate; dans le second cas, on obtient une pâte d'où l'on doit précipiter l'éther cellulosique.

De toutes façons, on part de celluloses pures (coton épuré et blanchi sans charge) analogues à celles employées en nitration. La matière doit être parfaitement sèche avant trempe dans les bains d'acétylation.

Pour l'acétylation *sans solubilisation*, les bains seront composés, par exemple, par 1^{kg} de cellulose :

Acide acétique.....	4
Anhydride acétique.....	4
Benzine.....	8
Plus une quantité variable de catalyseur.	

On opère dans de grandes cuves métalliques à agitation mécanique et dispositifs permettant, selon les besoins, chauffage ou réfrigération. Si la conduite de la nitration des celluloses est déjà délicate et minutieuse, il est bien plus difficile encore de régler convenablement la marche de l'acétylation.

Une très petite différence dans le traitement d'acétylation des celluloses conduit à l'obtention des produits tantôt cassants, tantôt élastiques. C'est ainsi que les triacétates, préparés selon les procédés Lederer ou Bayer, sont cassants si l'acétylation est longue, élastiques dans le cas contraire. Aussi, dans chaque usine, prend-on forces précautions tenues secrètes; partout la fabrication ne fut pratiquement mise au point qu'après de laborieux et coûteux essais.

Il suffit d'essorer pour séparer des bains l'acétate, se présentant sous la même forme que la cellulose initiale. On lave ensuite à l'eau pour éliminer toutes traces d'acide. On doit finalement, par distillation fractionnée, séparer la benzine de l'acide acétique et de l'excès d'anhydride.

Le procédé type que nous avons décrit peut être modifié à l'infini. Ainsi tous les catalyseurs produisent leur effet par cette méthode aussi bien que par l'autre. On peut remplacer la benzine par le tétrachlorure de carbone (D. R. P. Lederer 200 916), par l'éther ou le toluène (D. R. P. 184 201 de la B. A. S. F.).

A noter enfin, comme méthode connexe, celle qui consiste à faire agir l'anhydride acétique sous forme de gaz sur la cellulose imprégnée d'eau acidulée (B. F. 437 240).

Nombreux sont les procédés d'acétylation avec dissolution. Citons d'abord ceux dans lesquels l'agent acétylant est le chlorure d'acétyle : comme pendant l'éthérisation, il y a mise en liberté d'acide chlorhydrique, on ajoute des sels neutres ou des composés basiques. Voici d'après

Clément et Rivière (*Bull. Société d'Encouragement*, 1913) les divers procédés plus ou moins usités.

Par action du chlorure d'acétyle sur le mélange d'hydrocellulose et d'acétate de zinc ou de magnésie, on obtient à basse température un dérivé soluble dans le chloroforme. Cross et Bevan (D. R. P. 85 329 et 86 368), pour régulariser l'opération, ajoutent au mélange acétylant du chloroforme ou du nitrate d'éthyle. L'hydrocellulose est obtenue par régénération de la cellulose des solutions de viscosé.

Donnersmark (B. F. 280 848) utilise 3^{kg} d'un mélange équimoléculaire d'hydrocellulose et d'acétate de magnésie; on ajoute 1^{kg}, 8 chlorure d'acétyle et 1^{kg} environ anhydride acétique. L'acétate de magnésie est employé en solution concentrée que l'on malaxe avec l'hydrocellulose : on sèche le mélange et l'on fait agir le chlorure d'acétyle. La réaction commencée on ajoute, comme diluant, 72^{kg} de nitrobenzine. Il ne faut pas dépasser 70° C. L'opération dure 3 heures, puis on ajoute alors 40 litres d'alcool qui précipite la masse en flocons.

Le mélange de chlorure d'acétyle et d'anhydride acétique est utilisé dans les brevets de Donnersmarck (D. R. P. 105 347) et de Cross et Weber (E. P. 18 283).

Comme diluant, on peut encore employer l'épichlorhydrine ou la dichlorhydrine (Weber, Cross et Frankenburg, E. P. 18 283).

On peut employer des *substances basiques* : Boesch (U. S. P. 708 456) fait agir le chlorure d'acétyle sur la viscosé même, c'est-à-dire sur le produit total : cellulose + sulfure de carbone + soude. On ajoute de la nitrobenzine, du sulfure de carbone ou de l'acide acétique comme diluant; on précipite par l'alcool quand la réaction est terminée.

La *pyridine* est très employée en synthèse organique; en effet, elle se combine aux hydracides et favorise ainsi les

combinaisons dans lesquelles l'acide chlorhydrique doit prendre naissance. Elle joue un rôle analogue au chlorure de zinc ou au chlorure d'aluminium. Le chlorhydrate de pyridine est soluble dans l'alcool et dans l'eau.

Wohl (D. R. P. 139 669) indique un mélange composé de : 10 parties de pâte à papier, 20 parties de pyridine, 60 parties de nitrobenzine; on ajoute lentement 20 parties de chlorure d'acétyle; après 2 heures de digestion à 80-90°, on coule la masse dans un excès d'alcool.

Dans l'acétylation par l'*anhydride acétique*, la cellulose se dissout dans l'anhydride acétique seul à 180° C., en tube scellé. En utilisant l'hydrocellulose, celle-ci se dissout dans l'anhydride acétique, à une température comprise entre 110° et 120°.

Il est préférable, d'après Clément et Rivière, pour éviter toute dépolymérisation trop avancée des produits cellulosiques, d'opérer à plus basse température, et, pour ce fait, on ajoute au mélange acétylant un corps catalyseur qui provoque l'éthérification de la cellulose de 40° à 70° (*Revue de Chimie industrielle*, 1912).

Emploi des acides. — Lederer (D. R. P. 118 538 et 120 713, B. F. 301 749) chauffe à 60-70° l'hydrocellulose avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique :

Hydrocellulose.....	125 ^g
Anhydride acétique.....	500
Acide sulfurique (66° B.).....	25

On peut opérer en présence de solvants indifférents. L'éther est précipité par l'eau ou l'alcool. Bayer (B. F. 317 007 et D. R. P. 159 524) donne la préparation d'un dérivé, facilement soluble dans l'alcool, en utilisant le mélange acétylant suivant :

Hydrocellulose	125 ^g
Acide acétique glacial	500
Anhydride acétique.....	500
Acide sulfurique.....	25

à une température inférieure à 50°.

Le Dr Sthammer (B. F. 304 723 et 308 506), après avoir préparé une hydrocellulose en traitant la cellulose par l'acide acétique glacial contenant du chlore libre, mélange 100 parties d'hydrocellulose à 350 parties d'acide acétique glacial et 350 parties de chlorure d'acétyle. Dès que la réaction faiblit, on ajoute de petites quantités d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe à 60-70°.

L'acide phosphorique a été mentionné par Landsberg (B. F. 316 500); on utilise l'hydrocellulose de Girard avec une quantité triple ou quadruple d'anhydride acétique en présence d'acide ortho, méta ou pyrophosphorique.

Les acides sulfoniques aromatiques comme l'acide phénol ou naphtholsulfonique, ont l'avantage d'exercer une action moins hydrolysante sur la cellulose pendant la phase de formation de l'éther cellulosique.

Little, Walker et Mork (U. S. P. 709 922 et B. F. P. 324 862) ajoutent au mélange d'anhydride acétique, d'acide phénolsulfonique et de cellulose, une proportion convenable de sel de sodium ou d'un autre corps convenable, dont la présence ne permet pas à l'acide sulfurique d'exister sous forme libre.

L'acide diméthylsulfurique a été signalé par Corti et par les usines Flora (B. F. 345 764).

L'acide sulfacétique, qui est le produit de réaction de l'acide sulfurique sur l'anhydride acétique, est employé par la Société anonyme d'Explosifs (B. F. 385 180).

Les acides mono et trichloracétiques sont mentionnés dans plusieurs brevets : D. R. P. 198 482 et B. F. 368 738

de l'Action Gesellschaft für Anilin Fabrikation 203 642 de Knoll.

L'acide sulfinique fut signalé le premier par Franchimont, puis breveté par Knoll (D. R. P. 180 666). Les solutions obtenues avec ces acides sulfiniques conserveraient longtemps leur viscosité. Il suffit de très faibles quantités d'acide sulfinique pour provoquer la formation d'acétate de cellulose. Exemple : pour 1^{kg} d'ouate, on prend 5^{kg} d'anhydride acétique, 4^{kg} d'acide acétique glacial et 0^{kg}, 1 d'acide benzine sulfinique; on abandonne le tout 24 heures à 40°.

Comme dérivés de l'acide sulfurique signalons encore : les acides sulfo gras (B. F., 409 465), le sulfate acide de nitrosyle (B. F. Dreyfus 413 671).

Les acides minéraux volatils sont indiqués par Lederer (B. F. 319 848) et Knoll (D. R. P. 201 233), Par exemple, 1 partie de cellulose et 0,1 à 0,2 partie d'acide chlorhydrique à 70° pendant 20 à 40 heures, ou 0,2 à 0,3 partie d'acide nitrique à 96 pour 100 pendant 4 à 8 jours. Finck indique l'emploi d'un mélange d'acide halogéné et d'un sel du même acide. L'acide sulfureux est revendu par Knoll (D. R. P. 180 666 et 180 667).

Emploi des chlorures d'acides. — L'oxychlorure de phosphore, le pentachlorure de phosphore, peuvent être également des catalyseurs (Balston et Briggs, E. P. 10 243), $\text{SO}^2 \text{Cl}^2$ et $\text{S}^2 \text{O}^5 \text{Cl}^2$ dans la proportion de 1 partie pour 10 parties de cellulose (E. P. Heyden 24 232).

Emploi des halogènes. — Dans l'anhydride acétique, en présence d'iode, la cellulose se dissout bien vers 120-130°.

L'Action Gesellschaft für Anilin Fabrikation a fait breveter (B. F. 435 507 et E. P. 22 237) l'emploi du chlore, du brome et des combinaisons deux à deux de ces halogènes.

Emploi des sels neutres. — La Société Knoll (D. R. P. 203 179 et 206 950) au lieu d'acides forts, utilise des sels neutres comme agents de condensation à chlorure de fer, chlorure de zinc, chlorhydrate de diméthylaniline, chlorure d'ammonium, etc. Pour 1 partie de cellulose, 4 parties d'acide acétique, 5 parties d'anhydride, 0,1 à 0,2 partie de sel neutre — 10 à 24 heures à 70°. La Société Knoll mentionne également (B. F. 376 578, D. R. P. 196 730 et 201 910), après acétylation, l'addition des bases ou des sels combinés à des acides faibles, comme par exemple l'acétate de soude pour conserver ainsi les solutions. Le procédé est à rapprocher de celui breveté par Lederer (B. F. 371 357). Le chlorure de zinc avait depuis longtemps été signalé par Franchimont, mais la réaction se faisait à trop haute température : à 120-140°.

Tandis que Deschiens prétend qu'il n'y a aucune relation entre la teneur des acétates en acétyle et leurs propriétés de solubilité et de viscosité, Clément et Rivière classant au point de vue pratique les acétocelluloses en deux groupes :

1° Produits contenant de 59,4 à 52,6 pour 100 d'acide acétique, solubles dans le chloroforme, le tétrachloréthane, le formiate de méthyle.

2° Produits contenant de 52,5 à 48,7 pour 100 d'acide acétique, solubles dans les solvants précédents, en outre, dans l'acétone, l'acétate de méthyle.

Industriellement, on peut utiliser l'une quelconque des méthodes de dissolution qui viennent d'être indiquées, en évitant autant que possible les réactions secondaires, qui occasionnent des dépolymérisations de la cellulose, ou la formation d'éthers mixtes instables. Le point de départ est soit la cellulose, soit une hydrocellulose auxquelles on ajoute

le plus généralement de l'anhydride acétique avec l'acide acétique pour diluer la masse.

Actuellement, les méthodes de préparation des acétocelluloses par acétylation directe de la cellulose avec l'acide et l'anhydride acétique en présence du chlorure d'acétyle, sont abandonnées. On acétyle la cellulose naturelle ou transformée en hydrocellulose, oxycellulose, viscosse, en prenant comme catalyseurs l'acide sulfurique, les sulfates cuprique, le chlorure zincique, le persulfate d'ammonium, le sulfate de méthylamine, etc.

Filature. — La dissolution achevée dans un malaxeur, on précipite l'acétocellulose de sa solution acétique, soit par l'eau, et dans ce cas, on récupère l'acide acétique à l'état d'acide acétique dilué, soit par des solvants neutres comme l'alcool, le benzol, le tétrachlorure de carbone, l'éther.

Dans ces derniers cas, l'acide acétique est récupéré à l'état concentré par simple distillation. L'acétocellulose, complètement lavée et débarrassée de toute trace d'acide, est séchée à une température inférieure à 100° C.

D'après les indications données par Delpech dans la revue *Caoutchouc et Gulla* (1921) pour la filature à sec, les collodions d'acétate sont relativement beaucoup plus concentrés que ceux faits avec la nitrocellulose; en employant des pressions de plusieurs kilos par centimètre carré, on peut aisément filer des collodions à 30 pour 100 d'acétate, c'est-à-dire à 30^g d'acétate pour 100^{gms} de mélange solvant.

Pour éviter la précipitation de l'acétate et l'obtention de fils mats sans brillant, il faut filer l'acétate dans un milieu à température élevée, empêchant la condensation d'eau sur les filaments. A cause de la nécessité de filer dans une enceinte

à température très élevée, on a été conduit à appliquer de préférence le système Lehner.

Pour pouvoir filer sous un liquide, il faut que ce liquide puisse jouer le rôle que l'atmosphère joue durant la filature; le rôle de l'atmosphère revient à absorber le solvant volatil en lui fournissant la chaleur nécessaire pour sa volatilisation. Si nous faisons jaillir un fil de collodion acétonique d'acétate de cellulose, sous une solution de chlorure de calcium concentrée, cette solution va jouer le même rôle que l'atmosphère, et cela d'une manière très énergique.

La solution de chlorure de calcium absorbe presque instantanément le solvant de l'acétate, tout en coagulant ce dernier; le filament peut donc être saisi aisément à la sortie du bec et enroulé sur une bobine.

Au lieu de chlorure de calcium, on peut employer du chlorure de zinc, de l'acide sulfurique étendu, tous corps qui absorbent, avec dégagement de chaleur, l'acétone ou l'alcool employés pour dissoudre l'acétate.

Le mélange le plus favorable pour dissoudre l'acétate est constitué par 4 volumes d'acétone et 1 volume d'alcool à 95°, la solution coagulante doit être concentrée, par exemple 50^g de CaCl_2 pour 100^{cm³} d'eau. La pression que l'on doit transmettre au collodion pour le faire passer à travers les capillaires, varie naturellement suivant la concentration des collodions. Pour un collodion à 22 pour 100 d'acétate, 1^{atm} sera nécessaire; pour un collodion à 18 p. 100 d'acétate, 0^{atm}, 5 sera suffisante; ces chiffres sont fort différents de ceux usités pour le tréfilage des collodions de nitrocellulose où les mêmes concentrations nécessiteraient des pressions de 40 et 30^{k^g} par centimètre carré.

La coagulation par l'ammoniaque des fils acétocellulosés ne détruit pas l'acétylation (D. R. P. Vieveg, 1913); aussi, cet inventeur emploie-t-il, comme coagulants, des solutions

aqueuses ammoniacales auxquelles il ajoute 10 pour 100 de sucre.

Pour coaguler les solutions acétocellulosiques, Damman (D. R. P., 1913) se sert du bain :

Eau	100
Sel de cuisine	20
Soude	5

La résistance des soies artificielles aux acétates de cellulose serait améliorée par addition aux bains coagulants de solvants « latents » de l'acétate, solubles dans l'eau : acétone, acide formique, chlorure de zinc, etc. (E. P. Palmer 179 234).

Bouffé (E. P., 1919) supprime tout bain de coagulateur et de lavage dans la filature de soies d'acétocellulose, en montant ses filières sur une sorte de pomme d'arrosoir sise en haut d'une colonne pleine de gaz sulfureux ou carbonique : en descendant à travers cette atmosphère, les fils acquièrent assez de consistance pour être bobinés et utilisés tels que.

Celluloses alcoylées et éthers cellulosiques divers. —

Bien que jusqu'à présent les composés de ce genre ne servent pas pour la confection de soies artificielles, les possibilités du procédé doivent en faire tenir compte. Ce mode d'éthérisation a été découvert par Lilienfeld en 1912 (E. P. 128540 et U. S. P. 1188 376) qui emploie la cellulose blanchie, oxydée, hydrolysée ou déjà éthérisée, traitée en présence d'alcali par les éthers-sels éthyliques des acides minéraux, par exemple le chlorure, le bromure, le sulfate d'éthyle.

Par exemple on chauffe au bain-marie, jusqu'à coagulation, le mélange :

Viscose contenant 500 parties de cellulose.	3750 parties
Soude caustique.....	150 à 200 »
Eau	3750 »

On lave le coagulum à grande eau, on le désagrège, on l'exprime jusqu'à ce qu'il ne reste que 5000 parties, qu'on fait dissoudre dans 1000 parties de lessive sodique à 50 pour 100. On ajoute à 1200 parties de la solution filtrée (contenant environ 100 parties de cellulose et 100 de soude caustique), 100 parties de lessive sodique caustique à 30 pour 100 et l'on chauffe en versant peu à peu 300 parties de diéthylsulfate. On dilue avec une grande quantité d'eau, on acidule par l'acide sulfurique, on filtre et on lave à l'eau chaude. On obtient de la sorte un éther-oxyde éthylique de la cellulose, poudre blanche soluble dans l'eau, les acides acétique et formique, l'alcool, la pyridine, la quinoléine, le nitrobenzol, la dichlorhydrine, tous les carbures aromatiques et tous les carbures chlorés employés industriellement. En filant une solution benzénique, on obtiendrait des crins et des soies.

On n'en finirait pas d'étudier les nombreux éthers celluloses : nous nous bornerons à donner, pour mémoire, quelques analyses de brevets pour produits destinés à la filature : aucun d'ailleurs ne fut jusqu'à présent pratiquement employé.

Henkel de Donnersmark prépare l'éther *butyrique* de la cellulose en mélangeant 162 parties de cellulose régénérée de la viscose par 198 parties de butyrate de magnésium. Après séchage, on ajoute 213 parties de chlorure de butyryle et 25 d'anhydride butyrique. On empêche l'épaississement de la masse en diluant avec du nitrobenzène.

Le brevet Bemberg (D. R. P. 189 836, 1907) protège la fabrication d'un éther *formique* de la cellulose. L'auteur remarque que, contrairement à l'acide acétique, l'acide

formique attaque la cellulose ou l'hydrocellulose en présence de faibles quantités d'acide sulfurique. Le formiate obtenu est soluble dans les acides formique, acétique, sulfurique, chlorhydrique, la solution aqueuse de chlorure de zinc, etc. On emploie, pour 100 parties d'acide formique à 98 pour 100, 2-10 parties d'acide sulfurique à 66° B. On ajoute 2-15 parties de coton sec, il devient translucide, se rétracte et l'on obtient, après quelques heures, un sirop incolore très visqueux, Le formiate est précipité en une masse blanche par addition d'eau. On redissout et file.

Selon Bronnert, les éthers formiques de la cellulose présentent un intérêt particulier et l'auteur en a préparé en partant d'acide formique et d'hydrate de cellulose sans catalyseur. Fraîchement préparés, ils sont solubles dans la pyridine et, après saponification, montrent la composition d'un diformiate. Des pellicules ont été préparées par évaporation et conservées dans un exsiccateur pendant plusieurs années. Le poids n'a pas changé, mais il semble qu'il y a eu un changement intra-moléculaire, car le produit n'est plus soluble dans la pyridine et à la saponification on trouve de moins en moins d'acide formique. Cela est peut-être dû au double caractère de l'acide formique aldéhyde et acide.

Knoll (D. R. P., 1905) traite la cellulose, l'hydro ou l'oxycellulose par l'acide sulfurique en présence d'anhydrides, d'acides organiques, et si besoin avec addition d'un dissolvant approprié. On peut employer, par exemple, un bain composé de :

Acide acétique cristallisable...	8 parties
Acide benzo-sulfurique.....	4-8 »
Anhydride acétique.....	3 »

pour dissoudre une partie de cellulose. La dissolution est complète en une heure et demie à la température de 50-60° la cellulose étant précipitée par addition d'eau.

CHAPITRE VI.

SOIES ARTIFICIELLES A BASE DE MATIÈRES PROTÉIQUES.

Protéines et albumines. — Il est évident que l'on obtiendrait un produit se rapprochant le plus de la fibroïne des soies naturelles — sinon quant aux propriétés physiques, du moins quant à la composition chimique — en substituant, à la cellulose des solutions pour filature de soies artificielles, des matières azotées animales.

Les déchets de soie, les cocons inutilisables ont été employés dans ce but. Mais les déchets de soie, utilisés par la filature pour la fabrication des schappes, sont de prix relativement élevé; d'ailleurs, la production en est limitée. Aussi, malgré les essais que nous étudierons plus loin, les procédés de fabrication de soies artificielles à base de protéine ont-ils presque tous pour base l'emploi de gélatine. Fibroïne, gélatine, caséine, albumine sont en effet des variétés de substances organiques azotées d'un même genre : tous contiennent de l'azote engagé dans des combinaisons très complexes à poids moléculaires fort élevés. Si complexes que les chimistes n'en connaissent pas encore l'exacte constitution.

Quoique la nature exacte de la *géaline* ne soit pas encore bien connue, sa composition ($C^6 H^{10} N^2 O^2$)ⁿ ainsi que plusieurs de ses propriétés se rapprochent assez des constituants de la soie naturelle pour qu'on ait songé à l'employer

dans la fabrication des fils artificiels. Comme la séricine, la gélatine est soluble dans l'eau chaude et se prend en gelée par refroidissement; ses solutions sont précipitées par l'acide tannique et l'alcool.

Les agents insolubilisants employés pour la coagulation des solutions de gélatine sont l'alun, le chlorure et l'acétate d'aluminium, le bichromate de potassium, les sels ferriques, le formol, le tannin et l'alcool.

On employa exclusivement dans les essais pour la fabrication des soies de *caséine* la matière précipitée du lait par des agents coagulants, après l'extraction du beurre. Comme pour tous les albuminoïdes, sa composition est assez mal connue; elle est insoluble ou presque dans l'eau et peut s'unir aux acides et aux bases. Les solutions alcalines précipitent, par l'addition de solutions de sels métalliques ou d'acides et se redissolvent dans un excès de réactif.

On désigne sous le nom d'*albumines* les substances azotées solubles et coagulables par la chaleur, contenues dans le blanc d'œuf, le sérum du sang et un grand nombre de matières animales et même végétales. Soluble en toute proportion dans l'eau, l'albumine donne des solutions d'autant plus visqueuses qu'elles sont plus concentrées; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther. La plupart des réactifs agissent différemment selon l'origine de l'albumine soumise à leur action.

Outre les albumines et caséines d'origine animale, il existe des composés de même genre produits par des végétaux, mais ils ne paraissent pas avoir été employés, à l'exception peut-être de la *maïsine*, matière protéique extraite de certains résidus industriels, et qui, d'ailleurs, n'a pas eu grand succès. Au reste, après une vogue éphémère, les soies de gélatine sont tout à fait tombées dans l'oubli : actuellement on ne produit plus avec cette substance que certains genres d'articles pour modes de

théâtre du genre crin ou paillette plutôt que du genre soie. Pourtant nous avons tenu à conserver ici les quelques pages consacrées aux soies artificielles protéiques dans la première édition de notre ouvrage. Il s'agit en effet d'essais très intéressants et il n'est pas impossible que certains des techniques maintenant tout à fait délaissées soient rénovées quelque jour.

Il se peut que l'avenir ménage aux soies artificielles des matières azotées un regain de faveur. On sait que l'industrie des résines artificielles à base de formol sur lequel on fait réagir divers composés organiques a pris une grande extension. Or, on obtient des substituts de la « bakelyte » par action sur le formol de l'urée, ou même par simple pyrogénéation d'urées composées, qu'il est facile d'obtenir en partant de cyanamide (Procédés Cochet).

SOIES A BASE DE GÉLATINE.

Préparations des solutions mères. — Le même jour, deux inventeurs, Gérard et du Vivier, prenaient des brevets pour la fabrication de fils par étirage de matières visqueuses à base de gélatine (6 septembre 1886, B. F. 178 366 et 178 367). Associant leurs efforts, ils fondèrent, en 1887, une société pour l'exploitation de leur procédé.

Du Vivier emploie un mélange de gélatine (5^{kg}), de trinitrocellulose (10^{kg}), de glycérine (750^g) et d'un peu d'huile de ricin ou d'huile siccative de lin. Le tout est dissous dans l'acide acétique cristallisable; on fait dissoudre séparément gélatine et pyroxyle, puis mélange (125^{kg} de solvant pour 15^{kg} de gélatine pyroxyle). L'inventeur revendique également l'emploi de *gluten*, de glucose, de miel qui donneraient aux fils une plus grande souplesse, et de l'addition à l'acide acétique de traces de chlorure de calcium qui rend le fil ininflammable (B. F. 178 366).

Ce n'était guère qu'un essai qui fut modifié lors de l'exploitation industrielle (B. F. 195 655). Le coton destiné à être nitré subit d'abord une sorte de mercerisage par traitement dans un bain composé de 4^{kg} de soude caustique dissous dans 20 litres d'eau, mélangé après refroidissement avec 80 litres d'ammoniaque à 22° B. On traite, pendant trois jours, 1^{kg} de coton dans 10 litres de solution, en agitant de temps à autre, on essore, lave, sèche, puis carde pour ouvrir les fibres.

On prépare une solution de 20^{kg} salpêtre purifié dans 30^{kg} acide sulfurique pur à 66° B., et chauffe exactement à 85° pendant toute la durée de l'immersion du coton qui a lieu par petites touffes jusqu'à concurrence de 1^{kg}, après quoi l'on agite très fortement 5-6 minutes. On lave à l'eau (10-12 fois), puis sèche à l'étuve.

On mélange alors à froid les trois solutions suivantes faites en employant comme solvant l'acide acétique cristallisable :

Pyroxylyle (4 ^{kg}) dissous.....	57 ¹
Ichtyocolle (1 ^{kg}) dissous.....	20
Gutta-percha (500 ^g) dissous.....	10

puis on ajoute 10^g de glycérine et 50^{cm³} huile de ricin et l'on malaxe. Après mélange intime, on filtre d'abord à travers un tissu à mailles larges, puis un second à mailles serrées, avec l'aide du vide ou de la pression.

Du Vivier proposa également l'emploi d'*albumine* (C. A. 195 655) ajoutée au mélange jusqu'à proportion de 40 pour 100 d'osséine, d'épidermine (corne, poils, plumes), de fibroïne pouvant ultérieurement être tannée (B. F. 208 856). L'osséine est obtenue par traitement des os à l'acide chlorhydrique faible; pour la solubiliser en évitant sa transformation en gélatine, moins tenace et résistante, on la traite par l'acide acétique cristallisable,

additionné d'une faible quantité de réactif cupro-ammoniacal. Pour éviter la formation de couleur verdâtre, on ajoute de la poudre de zinc, il y a double décomposition et formation d'ammoniaque incolore. Le produit obtenu est coagulé au contact de l'eau avec mise en liberté d'osséine inaltérée. Hüscher (D. R. P. 179 833) emploie également l'osséine.

L'albumine (B. F. 208 857) est dissoute dans l'eau, puis on ajoute au liquide du carbonate de soude (35 pour 100 d'albumine sèche). On dessèche en deçà de 20° C., pour éviter la coagulation définitive, puis on traite par l'acide acétique qui dissout facilement et rapidement la masse avec formation d'acétate de soude et mise en liberté du gaz carbonique. La solution d'alumine dissout très bien les matières colorantes.

Millar, qui réalisa industriellement, quoique sans grand succès, la fabrication des soies de gélatine baptisées du nom de « soies Vandura », paraît être revenu à l'emploi de la seule gélatine. Quoique le brevet Millar (B. F. 248 830, 1895) revendique l'emploi de toutes les matières dont la gélatine forme le constituant principal, on n'employa en pratique industrielle que la gélatine de certaines qualités. Il existe en effet dans le commerce un grand nombre de gélatines de composition et de propriétés différentes. D'après Millar, « la composition de la gélatine constitue un facteur important et les moindres variations sous ce rapport peuvent causer de grandes perturbations dans la fabrication de la soie artificielle. Il faut que la solution de la gélatine employée ait une viscosité déterminée. La couleur de la gélatine joue également un grand rôle, lorsqu'il s'agit de préparer de la soie blanche. On ne peut employer de variétés foncées. Il est préférable que la gélatine soit semi-opaque, plutôt que tout à fait transparente; elle doit être flexible et non cassante, sa cohésion constitue également un facteur important ».

Le mélange servant à la fabrication de la soie Vandura se composait de 4^{kg} de gélatine concassée, puis criblée, et de 2^{kg} d'eau froide. On laisse digérer une heure puis chauffe à 38-45° C. pendant une heure, en agitant quelquefois. On obtient une solution très épaisse contenant 66 pour 100 de gélatine et 33 pour 100 d'eau.

Millar a revendiqué ensuite (C. A., 1899) l'emploi de sang, de caséine, d'albumine, etc., pour composer le mélange. D'autres (Hummel, E. P., 1899) employaient au contraire la gélatine sans aucune addition (sinon d'une matière colorante). Jannin (B. F. 342 112), ayant d'ailleurs plutôt en vue la fabrication de crin que de soie, emploie le mélange : gélatine 10^{kg}, eau 10^{kg}, glycérine 1^{kg} (d'après le C. A., 7824, 200^g suffiraient). Bernstein (U. S. P. 712 756) incorpore aux solutions gélatinées le liquide provenant de la cuite des soies grèges, ce qui, en principe, ne semble pas avoir la moindre utilité.

On peut approcher de la composition des liquides pour filage de soies artificielles celle des mixtures destinées à la préparation de similirins. Voici une formule pour produit de ce genre (*Revue de Chimie industrielle*, 1912) :

Gélatine dure	1 ^{kg}
Eau environ.....	1 ^{kg}
Glycérine	100 ^g

On fond d'abord la gélatine avant d'introduire la glycérine qui empêcherait la dissolution, on coule les fils dans une filière et l'on reçoit les fils dans un courant d'air desséchant.

Lorsqu'ils sont secs, on les presse dans un bain d'eau contenant 2 à 5 pour 100 de formol qui insolubilise la gélatine.

Filature et coagulation. — Gérard (B. F. 178 367) remarque que l'on peut opérer, pour transformer en fil

la masse visqueuse, soit par *étirage*, soit par *expulsion*. « L'étirage est le mode de fabrication des fils de verre dont la matière est fournie par le verre en fusion; mais ce moyen appliqué à des matières organiques telles que la gélatine ou autres matières visqueuses, pâteuses ou gluantes, a l'inconvénient de donner un fil qui résulte de l'étirage d'une seule goutte et non de la masse entière..., on a donc forcément un fil court. Pour obtenir un fil de grande longueur, on doit procéder par expulsion en plaçant la matière dans un appareil muni d'un orifice étroit... et opérer l'expulsion dans un milieu susceptible d'empêcher la matière de s'agglomérer autour de l'orifice et de coaguler le fil au fur et à mesure qu'il se développe. »

Gérard emploie pour cela « l'eau ou un liquide quelconque », puis (B. F. 195 655) « les fils traversent » des bains destinés à leur donner l'aspect de la soie et la résistance : 1° un bain de soude pour enlever l'acide acétique en excès; 2° un bain d'albumine pour animaliser pour 100 la matière; 3° un bain de bichlorure de mercure (54 pour 100) qui coagule le fil. On reçoit le fil à la sortie du troisième bain dans une atmosphère d'anhydride carbonique gazeux qui achève la coagulation.

La soie française est filée sous l'influence du vide de la pression, la soie Vandura sort par des filières de 0^{mm},25 de diamètre sous la pression de l'air comprimé d'un récipient à double enveloppe permettant d'entretenir la température de la masse à 38-45° C.; elle est recueillie sur une courroie sans fin où les fils sèchent, et dont la vitesse est réglée de façon à faire subir au fil un fort étirage. C'est ainsi qu'avec la vitesse habituelle de 55^m par seconde, le diamètre des brins peut être réduit de 0^{mm},25 à 0^{mm},025.

Pour coaguler la gélatine, Millar emploie l'alun, le tannin, les acides chromique, tungstique, gallique, le formol additionné de glycérine (B. F. 248 830), l'acide picrique (C. A.)

et surtout les vapeurs de formaldéhyde agissant sur les fils placés sur un dévidoir; la soie ainsi traitée devient insoluble même dans l'eau bouillante. Hummel (E. P., 1899) emploie également l'aldéhyde formique à l'état de vapeur. Jeannin (B. F., 1904) le formol, soit aussi par vaporisation, soit dissous dans le mélange gélatineux avant filature (1 à 2 pour 100), soit enfin en solution dans l'acétone ou dans l'alcool. On peut (C. A. 7824) traiter par un bain coagulant les fils ayant déjà subi l'action des vapeurs d'aldéhyde formique.

SOIES DE MATIÈRES ANIMALES DIVERSES.

Soies de caséine. — H. Timpe (D. R. P., 1904) emploie comme matière première pour la fabrication de la soie artificielle de la caséine du lait précipitée par la présure et non par un acide. La matière est dissoute dans l'ammoniaque ou l'acétone, on porte à l'ébullition jusqu'à production de mousse, filtre et centrifuge. On obtient ainsi une solution qui se solidifie à froid et peut, à chaud, être filée par les procédés habituellement usités. Le fil est coagulé par des vapeurs de formaldéhyde.

Fr. Todtenhaupt (D. R. P. 183 317) emploie la caséine mélangée ou non de gélatine. Remarquant les solutions dans l'acide acétique, donnant une caséine friable et cassante, il dissout la caséine, humide ou sèche, à froid ou à chaud dans : (a) la solution d'une base qui forme avec la caséine des sels solubles (chaux, potasse, soude, ammoniaque, amines, etc.), additionnée de glycérine qui assouplit le fil; dans ce cas, on précipite par un acide ou un sel acide formant un sel avec la base employée; (b) une solution aqueuse de chlorure de zinc, ou un acide concentré; (c) l'eau glycinée agissant chaude et sous pression; on étire ensuite à chaud et précipite par un bain alcoolique.

Finalement le fil est traité par la formaldéhyde, ou une substance tannante ajoutée au bain précipitant : acide chromique et tannin par exemple.

Les solutions filables peuvent, selon Chévaissieu (U. S. P. 984 539), faisant dissoudre 1^{kg} de caséine dans un poids triple d'une solution à 10 pour 100 d'un sulfocarbonate alcalin. On ajoute un peu de soude caustique pour augmenter la viscosité et l'on coagule dans des solutions de nitrate d'ammonium ou dans l'eau acidulée.

Mentionnons enfin pour mémoire — car ces procédés ne furent jamais pratiquement appliqués — quelques brevets relatifs à l'emploi de matières protéiques diverses. Dubois (B. F. 207 189) préconise l'emploi de sang, de matière musculaire en solution dans l'eau sucrée (?), le filage se faisant dans un bain coagulant d'eau salée. Ostenberg (D. R. P., 1920) a fait breveter l'emploi de masses à base des prolamines du blé et du vin avec addition éventuelle d'assouplissants variés : cuirs, résines, sucres, phénols, alcools supérieurs, camphrès, etc.

Soies de fibroïne. — Pour avoir des soies artificielles ayant les propriétés de la soie naturelle, il semble, *a priori*, qu'il doive falloir les faire avec la même substance. C'est ce que s'efforceront de réaliser — sans grand succès jusqu'à présent — plusieurs inventeurs.

La Société Serret fit breveter le traitement de la soie ou de matières soyeuses par les acides, les ammoniures, les chlorures, les alcalis. Pour éviter la décomposition du produit, on arrête le plus tôt possible l'action du dissolvant en filant immédiatement la masse plastique préparée, coagulant et lavant le fil (B. F. 354 336).

Dans le procédé Fallet et Ditzer (B. F. 382 859), les déchets de soie naturelle inemployables, peuvent être utilisés en vue de la fabrication artificielle de fils en fibroïne.

On procède d'abord au dégomme habituel des déchets, pour enlever les impuretés naturelles. Le résidu ou produit ainsi obtenu, constitue la fibroïne bien rincée. On dissout cette fibroïne dans une solution analogue à la solution cuproammoniacale ou nickel-ammonique, dans laquelle toutefois, étant donnée la nature du produit à dissoudre, le sulfate de cuivre est remplacé par du sulfate de nickel. Sous l'action du gaz ammoniac, la solution aqueuse de sulfate de nickel précipite de petits cristaux violets que l'on reprend pour être dissous dans de l'eau pure. On ajoute à la solution obtenue 3 à 4^s de soude caustique. Le dissolvant ainsi préparé peut dissoudre la fibroïne dans la proportion de 25 à 30 pour 100 et donne une solution concentrée pouvant être filée facilement. Quel que soit le produit traité, la précipitation peut être obtenue à la sortie des filières, par l'emploi d'un bain acide convenable. Lorsque les fils sont obtenus, on les soumet, après coagulation, à des étirages successifs jusqu'à l'obtention de la finesse désirée. Après rinçage, les fils peuvent subir les opérations ordinaires subséquentes de teinture, de blanchiment, etc.

Ce procédé présente l'avantage particulier de permettre de filer des solutions très concentrées; ce fait s'explique facilement en raison du pouvoir dissolvant plus élevé de la solution employée. Les matières textiles, comme on le sait, se dissolvent en proportion de la quantité de métal combiné à l'ammoniaque en solution dans le dissolvant. Les oxydes ou hydrates de cuivre ou de nickel ne se dissolvent dans la liqueur aqueuse d'ammoniaque que proportionnellement à la quantité d'ammoniaque en solution. Cette dissolution est forcément limitée à une certaine teneur en métal combiné; elle ne peut que dissoudre une quantité de matière textile proportionnelle.

Les produits obtenus selon le procédé Follet et Ditzler, affirme Beltzer, sont, au contraire, solubles dans l'eau en

toutes proportions et permettent d'obtenir des solutions d'une teneur en métal combiné à l'ammoniaque, illimitée. Ces solutions atteignent ainsi un pouvoir dissolvant considérable et de beaucoup supérieur à tous les dissolvants préparés avec des solutions aqueuses d'ammoniaque.

Signalons, à titre de curiosité, la proposition de Galibert (B. F. 441 606, 1911) d'employer des déchets de soie en place de cellulose pour préparer des sortes de viscose.

Plutôt que d'utiliser les déchets de soie, qu'on peut du reste peigner et filer pour en tirer la « schappe » et qui sont en conséquence toujours assez chers, on pourrait se servir des vers à soie eux-mêmes, sacrifiés au moment où, prêts à filer leurs cocons, ils ont leurs glandes séricigènes bourrées de matière gommeuse. C'est d'ailleurs ce qu'on fait depuis très longtemps pour avoir des filaments très solides, bien plus gros il est vrai que la soie.

Tous les pêcheurs à la ligne connaissent la « racine anglaise » dite aussi « racine chinoise », « crin marin », « crin de Florence, de Valence, de Messine », etc., sorte de filaments transparents très solides servant à réunir les hameçons aux bouts des lignes. Ces crins sont en quelque sorte des variétés de soies artificielles à substances protéiques, car on les prépare avec la substance des glandes séricigènes de vers prêts à filer leurs cocons. Les vers sont baignés dans le vinaigre pendant 24 heures, après, on leur arrache la tête et l'on étire le corps en brins longs de 30 ou 40^{cm}. Les racines qui servent aussi en chirurgie pour les sutures sont fabriquées en Italie, en Espagne, au Tonkin et en Chine. Les producteurs chinois pratiquent cette spécialité depuis très longtemps : on aurait inventé le procédé dont ils se servent l'an 2698 avant notre ère ⁽¹⁾,

(1) Selon la curieuse brochure de P. DORVEAUX, *Historique du crin de Florence* (Paris, 1909).

et ils se servent des crins comme cordes de divers instruments de musique.

Peut-être est-ce en s'inspirant de cette technique millénaire que des techniciens modernes utilisèrent les cadavres des chenilles du bombyx pour préparer des soies artificielles? Ainsi, dans le procédé Millar (B. F. 364 297), la matière première employée est, non plus la soie préparée par la chenille du bombyx, mais la matière elle-même du ver; ou du moins la substance gélatineuse contenue dans son gros intestin au moment où commence la formation du cocon.

Les vers à soie adultes sont tués, on en extrait les intestins qui sont ou centrifugés, pour séparer des viscères la matière gommeuse seule utilisée, ou placés dans un cylindre à piston portant à sa partie inférieure une ou plusieurs filières dont les prises de liquides sont coiffées d'un manchon métallique perforé formant filtre.

Les fils formés sont recueillis sur une courroie sans fin de 60 à 70^m de long; ils ne subissent d'autre traitement qu'un long parcours nécessaire pour les sécher complètement. On l'enroule dans une chambre chauffée à 30° sur bobine portées au séchoir aussitôt.

SOIES DE MATIÈRES VÉGÉTALES DIVERSES.

Soies de matières grasses siccatives. — Cadoret (B. F. 2 556 854, 1896) a fait breveter une matière plastique obtenue par saponification (à l'aide d'un carbonate métallique) d'une huile quelconque, puis décomposition par l'acide azotique.

On épuise par un dissolvant (alcool, éther) et obtient par évaporation des sortes de résines qui, combinées avec des résines ordinaires, de la cellulose pure ou nitrée, ou des matières animales (caséine, gélatine, etc.), constitue une

masse plastique, le *textiloid*, transparent comme le verre, pouvant se colorer, qui, sous l'influence de la chaleur, se ramollit et peut s'étirer en fils fins. La soie de *textiloid* serait élastique et naturellement incombustible : les résines particulières dont il est formé brûlant en dégageant de l'acide carbonique.

Le procédé n'a pas reçu d'application industrielle.

Soies de gélose. — A signaler le procédé Sarason (B. F. 448 429, 1912) renouvelé d'un vieux procédé inusité qui consistait en l'emploi de gélose. Sarason préconise la formation de fils par des solutions d'acide algénique.

CHÂPITRE VII.

APPAREILLAGE ET INSTALLATION.

Les appareils de fabrication des soies artificielles. — On peut distinguer dans les appareils spéciaux des usines de soies artificielles — nous laissons de côté tout ce qui concerne production de la vapeur, alimentation d'eau, etc. — plusieurs groupes comprenant chacun le matériel convenant à tel genre donné de traitement. Nous étudierons ainsi successivement :

Les *essoreuses* servant pour la nitration ;

Les *malaxeurs* servant pour la préparation des liqueurs « mères » ;

Les *fillres* et *centrifugeuses* servant pour la purification des liqueurs « mères » ;

Les *bancs à filer* servant pour la formation des fils.

Pour le matériel de lavage et de séchage, à quelques exceptions près, il fait partie de l'appareillage usuel des usines de spécialités chimiques textiles : teinture, apprêt, blanchiment. Toutefois, il y a tendance à construire maintenant en soierie artificielle des machines spéciales, parfois annexées aux bancs à filer, dans lesquels les traitements se font automatiquement à la continue. Enfin les appareils propres à la récupération des solvants ; ils sont de nature si spéciale que nous les décrivons en nous occupant desdits procédés.

Matériel de nitration. — Le coton était autrefois nitré par simple plonger dans les bacs en grès contenant le mélange sulfonitrique. On économise la main-d'œuvre

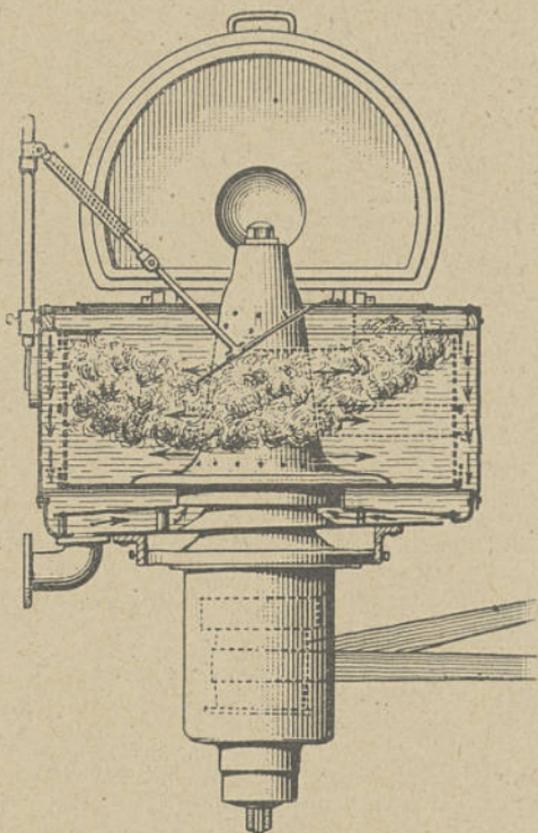


Fig. 7. — Appareil de nitration, système Selwig.

et les réactifs en augmentant beaucoup la capacité de production des ateliers par l'emploi desessoreuses à nitrer qui servent aussi dans les manufactures d'explosifs.

Ces turbines sont disposées de manière à pouvoir fonctionner à deux vitesses : vitesse faible pendant la période

de nitration, de manière que le bain sulfonitrique circule à travers la masse fibreuse, le retour se faisait, soit près du support tronconique de l'arbre (*fig. 7*), soit sur le pour-

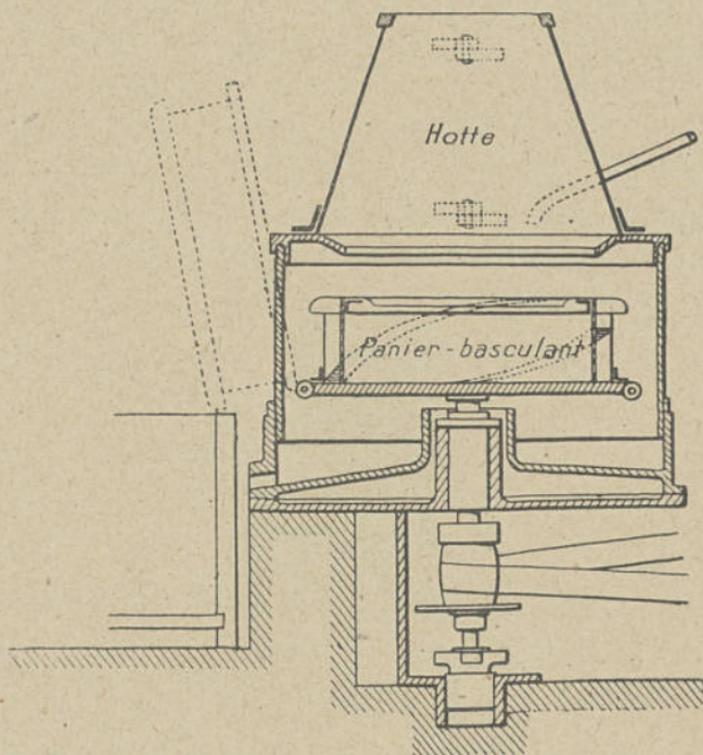


Fig. 8. — Appareil de nitration, système Morane.

tour, grâce à des lamelles hélicoïdales convenablement disposées sur la périphérie (*fig. 8*).

Les manipulations de l'acide se font grâce à des canalisations spéciales en grès; quant à celles des fibres, elles sont facilitées par divers dispositifs: palette d'aluminium qui, dans les turbines Selwig-Lange, force la masse à pénétrer le bain (*fig. 7*); montage spécial du panier essoreur des

turbines Morane (*fig. 8*) permettant en repos de culbuter le panier pour en vider le contenu.

Il sera facile au besoin, pour plus de détails sur ce genre d'appareillage, en usage seulement dans les usines de soies au collodion, de consulter les ouvrages relatifs à la fabrication des explosifs pyroxylés ou à celle du celluloid⁽¹⁾. La nitration des celluloses est en effet toujours produite par la même méthode quel que soit le degré de nitration et que les pyroxyles soient destinés à tel ou tel usage.

Malaxeurs. — Les malaxeurs dont on se sert généralement dans les usines de soies artificielles pour provoquer la

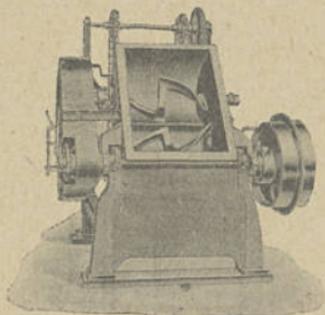


Fig. 9. — Malaxeur.
L'auge est à moitié culbutée
pour la vidange.

dissolution de la cellulose ou de ses dérivés ont la forme de cylindres horizontaux ou d'auges hémicylindriques horizontales (*fig. 1* et *9*). Les palettes malaxieuses sont supportées, soit par un arbre axial, soit par deux arbres parallèles de manière qu'elles puissent en tournant s'entre-pénétrer pour agir plus efficacement sur la masse à homogénéiser.

⁽¹⁾ En particulier l'Ouvrage de MASSELON et ROBERTS, *La celluloid*, in-8° (Paris, 1910), ou celui plus succinct de WILLIAM MAIN (in-12, Paris, 1912).

La vitesse de rotation varie selon les installations entre d'assez larges limites : dans telle usine de soie cupro-ammoniacale par exemple, l'arbre fait un tour par seconde, dans telle usine de soie viscosse, cette vitesse est doublée.

La forme des bras malaxeurs varie selon les fabricants : bien que chacun vante généralement le « rationnel » du malaxage obtenu par le genre de pales qu'il emploie, tous ces modèles se valent.

Les malaxeurs sont souvent munis d'une double enveloppe de manière à ménager autour de la masse travaillée une chemise à circulation d'eau réfrigérante : la température ambiante ne conviendrait nullement pour la dissolution dans le liquide cupro-ammoniacal, par exemple, qui se fait généralement vers 4° C.

Naturellement, lorsque la masse malaxée contient des solvants très facilement volatils, le malaxeur est hermétiquement clos; parfois avec une porte à joints serrés par des écrous de manière qu'on la puisse ouvrir facilement si la vidange se fait par exemple en culbutant l'auge du malaxeur (*fig. 9*).

Matériel de filtration. — Il est indispensable de débarrasser les collodions de toutes les particules en suspension qui obstrueraient les filières : graviers, fragments de graines de coton, impuretés des eaux de lavage, brins de pyroxyle insolubles. Les filtres Chardonnet se composent d'une feuille de coton cardée, maintenue entre deux calicots. « Une pression de 15^{atm} est nécessaire pour faire passer le collodion au travers des filtres; pour cela, on l'envoie d'abord dans une presse hydraulique qui le pousse à travers les filtres, dans le réservoir à collodion où il doit rester aussi longtemps que possible, pour permettre aux bulles d'air d'atteindre la partie supérieure du liquide, leur passage à travers le *ver à soie* en verre ayant pour résultat de rompre la continuité du fil. »

Les appareils de filtration peuvent être réunis aux appareils de filature, soit par l'adaptation de filtres aux filières, soit par la juxtaposition des différents appareils comme dans les dispositifs Denis (B. F. 342 655), « pour le filtrage et la filature des collodions et solutions de cellulose comprenant en principe : une pompe à pistons

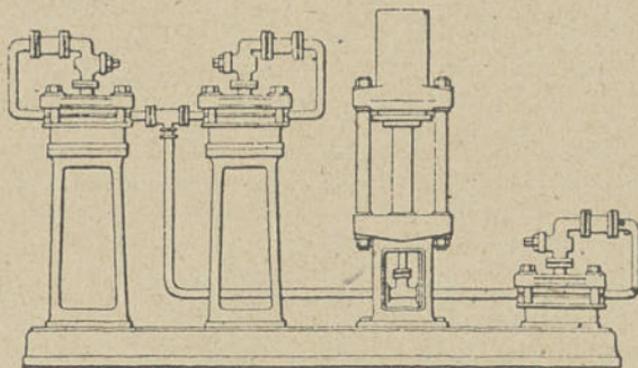


Fig. 10. — Ensemble des appareils Denis.

multiples et soupages commandées et des moyens de régulation automatique » (fig. 10).

Comme filtres on se sert généralement de filtres-presses d'un des modèles usuels, fonctionnant sous pression réduite et reliés à une canalisation spéciale (fig. 11). Dans les installations modernes, on filtre souvent par centrifugation avec des turbines à rotors de petits diamètres dont la vitesse de rotation est extrêmement élevée, les « hypercentrifuges ». Les plus petits modèles des turbines de ce genre ne font en effet pas moins de 6000 tours par minute. Un simple passage dans le rotor des appareils de ce genre suffit à filtrer parfaitement les solutions même très visqueuses.

La pression à exercer sur les solutions cellulosiques pour produire le filage est fonction de leur viscosité. Ainsi

aux débuts de la fabrication, dans les usines Lehnert et Chardonnet où l'on travaillait des collodions de même nature (car Lehnert abandonna vite les adjuvants divers dont il avait préconisé l'emploi), ici on avait des pressions de 70^{kg} par centimètre carré, là des pressions très minimales : c'est que dans un cas on travaillait des collodions pâteux

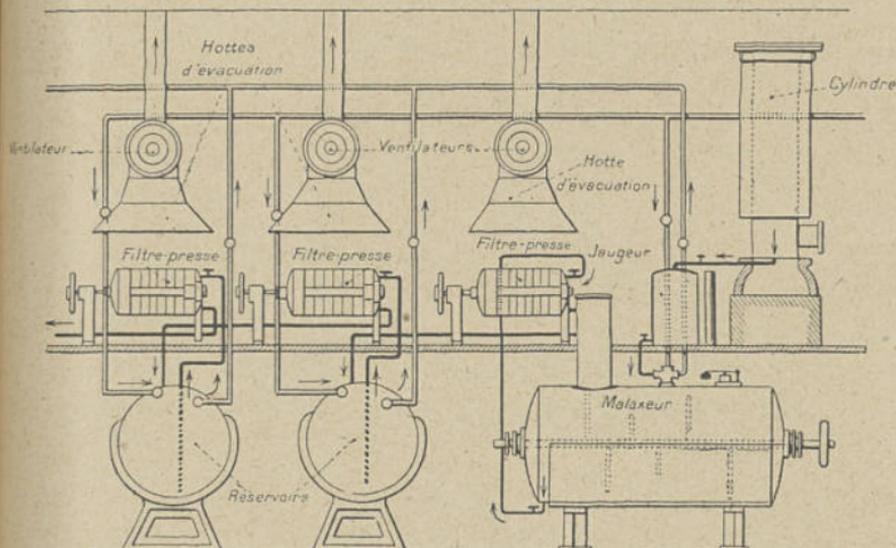


Fig. 11. — Installation d'une batterie de filtres connectée aux réservoirs et malaxeurs.

à 20 pour 100 de pyroxyle, dans l'autre des collodions liquides ne contenant que 10 pour 100 de matières sèches, d'où possibilité de filer sous l'eau et d'avoir un appareillage très léger. Il est vrai que l'emploi de fortes pressions permettait un débit très élevé des filières.

Wyss Naef évalue à 40 et 50^{atm} la pression à exercer sur la masse plastique obtenue par les procédés Chardonnet, pour l'obliger à filer dans des trous de 0^{mm} ,08 de diamètre.

Aussi doit-on employer des pompes spéciales. Le modèle breveté par la Société française de la viscosse (les solutions de viscosse étant également très difficiles à filer) se compose d'un piston plongeur refoulant sur la canalisation qui dessert les filières avec interposition d'un réservoir à air dont la compression et la détente amortissent l'effet des coups de piston. On diminue et augmente la vitesse de la pompe selon la vitesse de filature désirée (B. F. 334544).

Dans l'appareil Lumière (B. F. 361323) les filières, sont

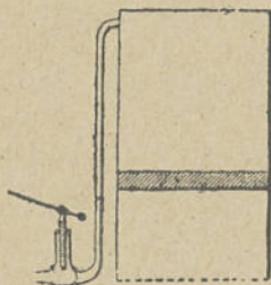


Fig. 12. — Schéma du dispositif Lumière.

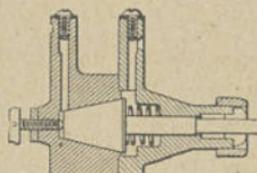


Fig. 13. — Coupe de la pompe Seibel.

supportées par le fond d'un cylindre où se meut librement un piston (*fig. 12*) et le haut du cylindre est relié au tuyau de refoulement d'une pompe à piston plongeur. On conçoit que la pression exercée par la pompe soit considérablement multipliée en agissant sur le piston. Pour éviter l'inconvénient de l'emploi de l'eau comme fluide de transmission — la moindre fuite produirait dans le collodion des grumeaux qui pourraient boucher les trous de filières — on emploie un dissolvant quelconque du pyroxyle; l'acétate d'amyle par exemple.

Seibel (D. R. P. 375327) préconise la substitution aux pompes à piston généralement employées maintenant de pompes à pistons tronconiques donnant plus de régularité

dans le débit. Le tronc de cône est fixé sur un arbre mobile (fig. 13) et peut se déplacer dans un manchon faisant corps avec la machine. Il est pressé au moyen d'un ressort et ne peut se déplacer que sur un parcours variable réglable à volonté par une vis contre les parois de son logement qui épouse la forme du cône quand celui-ci est bloqué.

La matière à filer est aspirée par l'orifice de gauche. Par suite de l'action des surfaces coniques, cette matière, par rotation du cône, est pressée et amenée sous forme d'une pellicule mince contre les parois de la pompe et est poussée vers la chambre de droite, dans laquelle elle se rassemble en masse bien homogène. Sous l'influence de la poussée, la matière est envoyée vers la filière.

Appareillage de filature. — Filières. — La souplesse et la ténacité de la soie du bombyx étant dues en grande partie à son incomparable finesse, on s'est ingénié à obtenir des fils artificiels, partant des filières, du plus petit diamètre possible. Chardonnet employa des pointes de chalumeau en platine, puis des tubes de verre de 1-2^{mm} de diamètre extérieur et 0^{mm}, 10-0^{mm}, 16 de diamètre intérieur. Outre sa dureté et son inaltérabilité, le verre a le grand avantage de s'étirer facilement, ce qui permet d'en fabriquer des tubes capillaires excessivement fins. L'emploi du verre a longtemps prévalu, les tubes dont on fait une assez grande consommation étaient autrefois achetés en Allemagne; beaucoup d'usines les fabriquent maintenant elles-mêmes, ce qui revient meilleur marché. Les ouvriers ayant ingénieusement baptisé « vers à soie » les filières de verre. Ce nom leur est resté.

Les *vers à soie* sont fixés aux parois des appareils par des garnitures à vis avec interposition de joints plastiques. On peut citer comme modèle la filière Mertz où chaque tube d'amenée de liquide se termine, après le robinet,

pour le fixage dans la paroi du bac à coagulant, par un pas de vis recevant un chapeau métallique. La filière de verre étant maintenue par le serrage du chapeau, elle est facilement amovible.

Les tubes capillaires ont des ouvertures d'un diamètre variable selon le genre de travail. Chardonnet employait des orifices dont le diamètre variait entre $0^{\text{mm}}, 05$ à $0^{\text{mm}}, 08$. Afin de pouvoir filer des collodions moins concentrés (8 pour 100 de pyroxyle au lieu de 20 pour 100), Lehner avait des filières de $0^{\text{mm}}, 2$. Après étirage, chaque tube est soigneusement examiné à la loupe pour vérifier la régularité du canal intérieur. On coupe alors le tube au milieu de l'étranglement et l'on raccorde par soudure la base à un tube de verre plus grand. On peut également coiffer l'extrémité du capillaire d'un godet qui facilite la sortie du fil. On peut enfin (de Chardonnet, B. F., 1884) appuyer légèrement l'extrémité des filières sur un cylindre creux garni d'une substance molle, plongeant en partie dans le bain et tournant de façon que la vitesse tangentielle soit proportionnelle à la vitesse d'écoulement.

Les filières à tube de verre capillaire les plus usitées sont de nettoyage très difficile : comme la poussière microscopique bouchant le tube ne peut sortir par la pointe, on la fait partir par l'autre extrémité. Le tube obstrué est remplacé par un nouveau, puis mis en communication (par sa pointe que l'on coiffe d'un tuyau de caoutchouc) avec un réservoir contenant de l'acide sulfurique sous pression. On fait, si besoin, agir le vide à l'autre extrémité. Les filières sont ensuite lavées à l'eau chaude, puis séchées. Trois ou quatre ouvriers peuvent ainsi nettoyer en dix heures les 300 à 800 capillaires mis hors d'usage par la filature journalière de 350^{kg} environ de soie.

Les filières Grandquist (E. P. 23729) se composent de tubes fermés à leurs extrémités, mais portant des orifices

latéraux fermés par des disques de verre percés d'ouvertures capillaires. On arrive plus simplement au même but en employant des séries de plusieurs tubes filières faits d'une seule pièce en enrobant dans le verre fondu des fils métalliques très ténus qu'on dissout ensuite par un acide (fig 15).

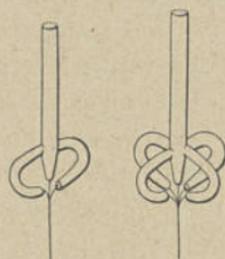


Fig. 14 et 15. — Filières multiples.

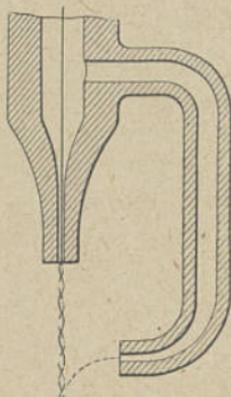


Fig. 16. — Coupe de la filière Lœwe.

Dans les métiers Denis (D. R. P., 1912) les filières sont montées sur les rampes d'alimentation, en sorte qu'on puisse démonter l'une d'elles (en cas d'obstruction) après l'avoir isolée, sans interrompre la marche de toutes les autres.

Dubot (B. F. 497 420 et 498 068) emploie des tubes de filière montés sur une douille filetée qui permet un rapide montage ou démontage.

Les filières Laroche (B. F. 469 849) ont un profil formé par des courbes en sorte que la veine liquide sortant soit rétrécie progressivement.

Lœwe a préconisé l'emploi de filières spéciales (fig. 16) permettant la formation de brins qui s'enroulent autour d'un fil ordinaire lui-même brillanté par une couche de solution cellulosique (B. F. 4 032 242). On obtient ainsi un fil grège

artificiel à deux ou plusieurs brins tordus ensemble par suite du mouvement de torsion auquel le fil est soumis à sa sortie de la filière, ainsi que cela est décrit au brevet principal et dans le premier certificat d'addition. L'un de ces brins est composé du fil de soie grège naturelle ou de filaments de cocons brillantés, et le ou les autres des filaments de soie artificielle que ce fil a pu entraîner avec lui. En utilisant des filières à plusieurs trous, dont l'un, celui du milieu, destiné à la sortie du fil brillanté et du filament de soie artificielle, entraîné par ce fil, et les autres, placés en dérivation, servant à la sortie de filaments de soie artificielle, on obtient un fil grège artificiel à plusieurs brins, les filaments de soie artificielle sortant des filières en dérivation se collant, par agglomération ou par combinaison, à leur sortie de la filière, sur le fil brillanté sur lequel ils s'enroulent et dont ils peuvent être ensuite séparés au moyen de bains appropriés, tout en restant enroulés sur lui. Les fils grèges artificiels, obtenus de cette façon, seraient d'une grande régularité et d'une grande ténacité, tout en pouvant conserver les faibles diamètres propres à la soie naturelle.

Buffard (B. F. 442630, 1911) construit des plaques filières non pas en perforant avec des mèches à percer microscopiques, ce qui est coûteux, mais en réunissant par une couche de ciment de petits tubes capillaires en verre ou en métal, qu'il est relativement aisé de confectionner. Le même inventeur (B. F. 442631, 1911) prépare encore de telles plaques en coulant du verre fondu sur une surface hérissée de petits fils métalliques à diamètres extrêmement faibles. Après refroidissement, on traite la plaque par un acide qui dissout le métal et creuse ainsi de petits canaux microscopiques.

Un système différent de filières a été breveté par la Société française de la viscose (B. F. 345320) et Mertz, le constructeur de Bâle (B. F. 364912). Les filières sont

composées de rainures tracées sur les génératrices d'un tronc de cône en verre ou acier trempé, de façon que, placée dans une ouverture tronçonnique, la « tête de filière » ménage contre les parois de l'ouverture des canaux capillaires (*fig. 17*). Il devient ainsi très facile de nettoyer les trous de

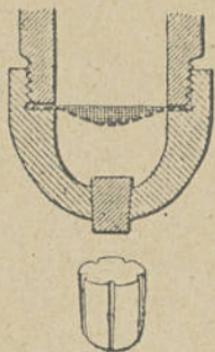


Fig. 17. — Coupe d'une filière Mertz.

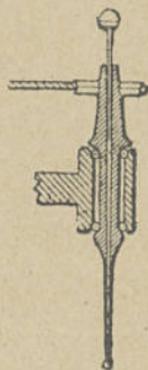


Fig. 18. — Coupe d'une filière tournante.

filières, il suffit de pousser légèrement la partie mobile pour que le liquide, en sortant balaie les conduits. Le modèle Mertz comprend en outre un raccord avec fermeture à baïonnette et rondelle caoutchouc qui permet le démontage complet instantané; celui de la viscosse est relié au canal d'amenée par un écrou à vis serrant en même temps une toile filtrante (*fig. 17*). La réunion de plusieurs filières sur une même « tête » permet à la Société française de la viscosse de créer des *filières tournantes* (B. F. 361877, 1905). Le tronc de cône est supporté par une garniture cylindrique réunie au support par des roulements à billes, et recevant mécaniquement un mouvement de rotation (*fig. 18*). L'arrivée de viscosse a lieu par un tube central qui pénètre sur une assez grande longueur dans le cylindre-filière, de façon à réduire les fuites au minimum. Les fils simples

sont ainsi réunis et retors immédiatement après leur formation.

Les filières des métiers Boisson (B. F. 436 555 et 436 556, 1911) se composent d'un simple disque perforé de trous, lequel est appliqué sur la garniture du tube d'amenée des solutions par une sorte d'écrou à baïonnette dont les crochets d'attache sont en contact de plans inclinés formant fragments de vis : ainsi en tournant l'écrou, on serre le disque, et le démontage est instantané. Quant aux tubes d'arrivées des solutions à filer, ils forment près de leur extrémité un renflement en poire où l'on place un tampon d'ouate par la filtration.

Les filières classiques en tubes capillaires de verre étiré sont mises hors d'usage après une quinzaine de jours de service parce que leur orifice s'agrandit en raison du frottement de la solution filée, et de l'attaque par les alcalis de cette solution. On ne peut les construire qu'avec un canal de sortie relativement long, ce qui nuit à la rapidité de filature et rend plus faciles les obturations.

Pour supprimer ces inconvénients, on a cherché à construire des filières en métal. Mais il faut employer des métaux inattaquables aux alcalis des solutions mères et aux acides des coagulants. L'or, le platine conviennent bien, mais sont très coûteux ; les métallures seraient moins chers et résistent bien à la corrosion, mais ils sont cassants et très difficiles à perforer.

Stulemeyer (B. F. 506 787) construit des filières en molybdène, qui a sur le platine l'avantage d'être moins cher et sur le verre l'avantage d'être moins fragile : on donne à ces filières la forme d'un disque percé d'une douzaine de très petits trous.

Girard et Buffard, dans le but de construire des filières résistant aux pressions élevées que nécessite la filature des soies du collodion par exemple (15^{kg} au moins), sans

employer une grosse quantité de métal, ce qui coûte cher et par surcroît rend impossible la percée des orifices très fins, firent breveter l'emploi de plaques à gros trous. Dans chacun de ces trous, on adopte une mince cupule de métal, fixée par un ciment, et au milieu de laquelle est creusé un orifice de sortie (B. F. 442 783, 1912).

Dispositifs de réception des fils. — On peut faciliter la filature des fils, sans les étirer, ce qui réduirait leur diamètre, mais en faisant agir une sous-pression sur l'extré-



Fig. 19 et 20. — Schémas des dispositifs Thiele pour créer une dépression autour du fil sortant des filières.

mité libre des filières. Thiele (B. F. 334 507) a préconisé pour cela la « formation des fils dans une colonne de liquide librement suspendu ». La filière est placée dans un cône (fig. 19) relié à son extrémité, et par un raccord flexible, à un tube de très petit diamètre. Le liquide coagulant arrivant par le cône s'échappe avec le fil, le faible diamètre du tube empêchant toute rentrée d'air. Le fil est ainsi guidé par le courant, réglable à volonté, et il est en quelque sorte « tiré » par le poids de la colonne de liquide. Le dispositif fut perfectionné (D. R. P., 1905) par l'emploi d'une colonne de grand diamètre où l'on peut former un nombre illimité de fils. Le liquide est maintenu par l'adjonc-

tion d'une cuve inférieure où plonge le bas de la colonne. L'arrivée du liquide se fait au-dessus des filières par un tube relié à un second bac dont la hauteur est variable. On peut ainsi, en augmentant ou diminuant la différence entre les niveaux du liquide dans les deux bacs, faciliter plus ou moins la filature (*fig. 20*).

Le procédé et les appareils Pellerin (B. F. 442 022) constituent une tentative fort intéressante pour obtenir une production intensive des soies artificielles. Les solutions mères sont injectées par une canalisation à fenêtres fermées de plaques portant de nombreux très petits trous. Et l'appareil de filature est entouré d'une gaine formant chemise, dans laquelle circule un liquide coagulant, dont la vitesse est supérieure à celle de sortie des fils. De la sorte, ceux-ci sont étirés. Le faisceau de fils est séparé du liquide pour être ensuite filé comme la schappe, sans doute, en raison du grand nombre de brins qu'il contient et des bouts cassés qui doivent s'y trouver. D'autant plus qu'avec la vitesse à donner nécessairement aux liquides pour avoir de l'étirage, il doit y avoir beaucoup de casse !

Mise en bobines ou écheveaux. — Dans presque tous les appareils, les fils à la sortie des filières sont réunis par groupe, on emploie d'ordinaire un anneau fixe puis, devant la bobine, un guide mù mécaniquement de façon à produire un enroulement régulier.

Les bobines et rouleaux aux guides sont habituellement en verre, ce qui les rend lourds et fragiles. Rohrens (B. F. 364269, 1906) leur substitue avantageusement des bobines composées d'un cylindre de verre mince, porté à ses deux extrémités par des armatures métalliques.

Girard (B. F. 451 913), pour permettre d'augmenter la vitesse de bobinage, rend mobile la petite baguette de verre sur laquelle glissent les fils avant de s'enrouler sur

la bobine : en montant, cette baguette sur le guide va-et-vient qui assure la régularité du bobinage, on peut sans inconvénient augmenter la vitesse de rotation des bobines. Brabant (B. F., 1920) monte sur ses métiers des filières inclinées vers un plan de symétrie, en sorte que leurs fils aillent rejoindre un faisceau commun qui est bobiné à l'extrémité du métier.

Au lieu de faire tourner la bobine où se rassemblent plusieurs fils sortant des filières, on peut, pour retordre les soies artificielles, faire tourner une sorte de plateau portant des filières sur son pourtour. Le dispositif breveté par M. Denis (B. F. 494 705) ne nous semble guère pratique à cause de la nécessité de monter sur presse-étoupe le tube amenant la solution cellulosique.

Pour rendre plus facile la substitution des bobines, Chardonnet (C. A., 1889) les place sur des supports à ressorts « facilement accessibles à l'ouvrière qui peut les retirer et les remplacer sans difficulté ». Dans le même but, la Société Lumière (B. F. 350 188) les place sur le pourtour d'une sorte de volant qu'il suffit de faire tourner à la main quand une bobine est complètement garnie.

Friedrich (B. F. 366 793) emploie des bobines tournant dans l'eau de lavage de façon à opérer en même temps bobinage et lavage. Pour faciliter celui-ci, elles sont de grand diamètre (d'où production d'une mince couche de fil) et tournent lentement.

Dans la machine Franke et Muller (B. F. 450 696), les fils indépendants sortant des filières distinctes de chaque dispositif fileur sont envidés sous la forme d'un faisceau de fils en spires croisées sur une bobine directement ou après leur passage dans un dispositif retordeur, au moyen d'un guide-fil animé d'un mouvement alternatif (*fig. 21 et 22*).

Vis-à-vis des dispositifs connus de ce genre, la nouvelle

machine à filer se distingue en ce qu'un disque unique à cames, de forme spéciale, meut le guide-fil aux extrémités

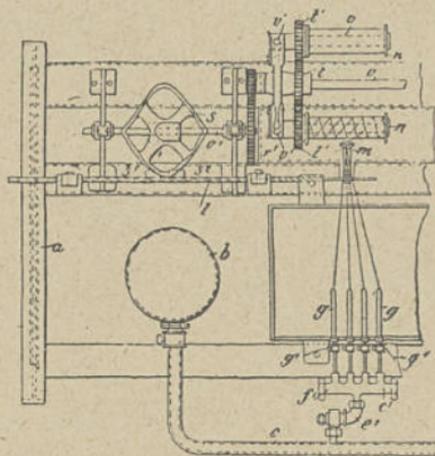


Fig. 21. — Vue en plan de l'appareil Franke et Muller.

des bobines distinctes plus rapidement qu'au milieu, de sorte que chaque bobine reçoit une forme bombée et le

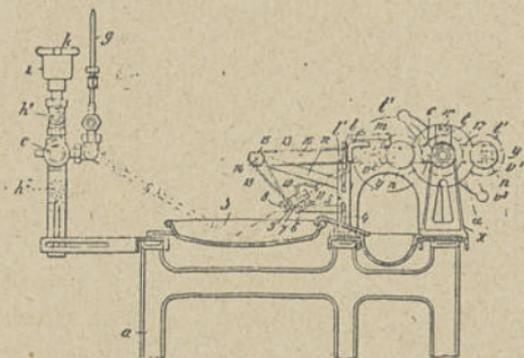


Fig. 22. — Coupe de l'appareil Franke et Muller, élévation latérale.

liquide servant au traitement peut ainsi attaquer chaque point distinct des fils.

En outre, l'échange d'une bobine pleine avec une vide s'effectue d'une nouvelle manière, un porte-bobine pouvant tourner autour d'un arbre plaçant successivement les bobines vides au devant de la bride ou œillet de guidage;

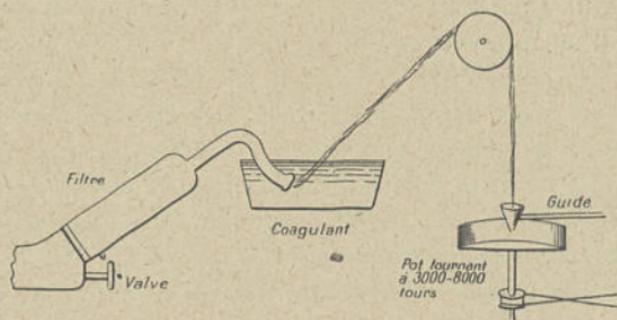


Fig. 23. — Schéma d'une réception de fil à pot Topham.

ce porte-bobine est verrouillé par un cliquet s'engageant dans un évidement pendant le bobinage.

Avec les appareils à bobines sont employés les dispo-

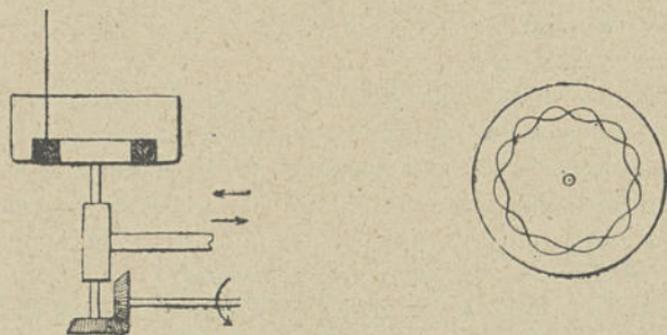


Fig. 24. — Coupe-élévation et plan du pot Linkmeyer.

sitifs à pots. Le premier de ces derniers, construit vers 1900 par l'ingénieur américain Topham (D. R. P. 125 947), consiste en une sorte de récipient monté comme un panier d'essoreuse, dont la paroi interne reçoit le fil arrivant par

un guide central (*fig. 23*). La différence de vitesse du fil avant l'arrivée dans le pot et hors de son contact provoque une utile torsion. Très employé, le pot Topham fut modifié par divers inventeurs. Ainsi Linkmeyer (B. F. 352 528) se sert d'un « pot » animé à la fois d'un mouvement de rotation et d'un mouvement de va-et-vient, où le fil se dépose en cercles ondulés dont les bouches se croisent (*fig. 24*). On obtient ainsi moins le déchets lors du dévidage et les manipulations sont beaucoup plus commodes que lors de l'emploi de bobines de verre recevant chacune 20⁵ de soie. En employant un pot de plus large diamètre et animé d'un rapide mouvement de rotation (Linkmeyer, B. F. 352 530), il est même possible de transformer directement le fil en écheveau, voire même de le retordre.

Schulke (D. R. P., 1920) emmagasine les fils sortis de toutes les filières d'un métier dans une seule mèche que « tire » un panier d'essoreuse.

Martin et Vennin montent chaque filière ou centre du panier d'une petite turbine perforée : ce panier fait circuler le coagulant et il emmagasine à sa surface le fil produit (B. F. 461 432).

Signalons enfin une méthode — qui n'eut d'ailleurs croyons-nous guère de succès — pour éviter la bobine sans employer le pot : les fils tombent librement à la sortie des filières dans une cuve large et profonde contenant le bain coagulant. Ils gagnent alors le fond du récipient où ils se déposent en *spires très régulières*. Quand toute la hauteur de la cuve est occupée, on arrête et dévide sur un dévidoir ordinaire (Lumière, B. F. 361 960).

La diversité des dispositifs de filature que nous venons de décrire ne doit point faire allusion : pour ingénieux que soient ces systèmes la plupart sont inutilisés, le développement énorme de ces dernières années ayant eu pour effet de stantardiser l'appareillage. C'est ainsi que dans

les soieries de viscose, les plus importantes maintenant, deux seuls bancs à filer se rencontrent, dont le second tend à supplanter le premier : métiers « parallèles » donnant des faisceaux de fil que l'on bobine pour les retordre ensuite ; « centrifuges » à pots Topham souvent montés directement sur le rotor d'une dynamo où les faisceaux de fils sont bobinés et retordus en « fromages » cylindriques.

Bancs de filature et dispositifs d'ensemble. — Nous n'avons jusqu'à présent décrit que des dispositifs d'éléments à filer : mais bien entendu, dans les « métiers » de filature, un grand nombre d'éléments alignés sont réunis

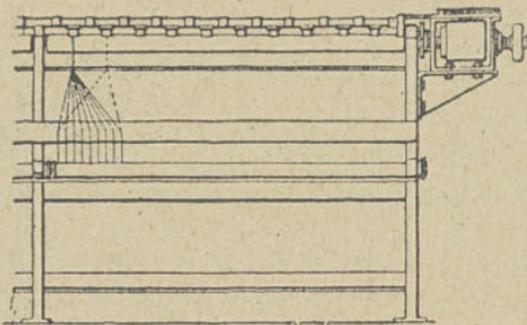


Fig. 25. — Schéma du groupe des éléments dans un métier type Mertz.

sur un même bâti (fig. 25). Le bâti porte aussi dans certaines usines des canalisations enveloppées d'une double paroi, permettant la circulation de liquides chauffants ou réfrigérants. On construisit autrefois des métiers comportant en outre un dispositif supprimant le rattachage à la main des fils cassés. Deux pinces spéciales mues par des leviers articulés passent périodiquement à l'extrémité de la filière ; si le fil n'est pas intact, elles n'agissent pas ; mais s'il est cassé, elles prennent l'extrémité pendante et

portent le fil au contact du rouleau guide supérieur, où il adhère et se déroule avec les autres. Ces dispositifs sont maintenant abandonnés.

Kraft (B. F. 363 922), remarque que pour avoir des fils de collodion solides et brillants, il faut que : 1° la filière soit assez grosse pour débiter sous la seule influence de la pression la quantité de liqueur nécessaire; 2° la tension du fil à la sortie soit nulle ou à peu près; 3° il soit étiré ensuite. Dans son appareil, le fil est recueilli sur une tavelle

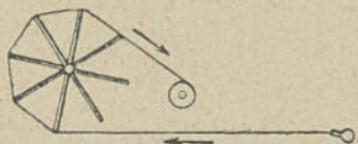


Fig. 26. — Schéma de l'étirage Kraft.

de grand diamètre de telle sorte qu'il ne subisse pas de tension, il passe ensuite sur une bobine dont la vitesse tangentielle est supérieure, de sorte qu'il soit étiré à moitié sec (*fig. 26*).

Godet (B. F. 508 665) construit un métier dans lequel on peut régler la distance de sortie des filière à l'entrée dans le coagulant.

L'appareil Borzykowski (B. F. 420 682) a cette caractéristique d'avoir de chaque côté de l'auge à bain coagulant des bâtis supportant plusieurs étages de bobines : ceci permet de diminuer beaucoup l'encombrement.

Un des appareils modernes les plus perfectionnés est celui que fit breveter Chardonnet (B. F. 478 405). Nous en empruntons la description à la notice du brevet :

La nouvelle machine se présente sous la même forme générale que les machines renfermées dans une cage, servant à la filature du collodion. La cage est ici fermée au devant des fils par des rideaux en gaze transparente qu'on

écarte pour atteindre les fils. Ces rideaux (ou des vitrages) sont suspendus au bâti (*a*, *fig. 27*). La machine est fermée en dessus par des panneaux *b* qu'on ouvre pour remplacer les bobines garnies de fil *c'* par des bobines vides *c*. Aux

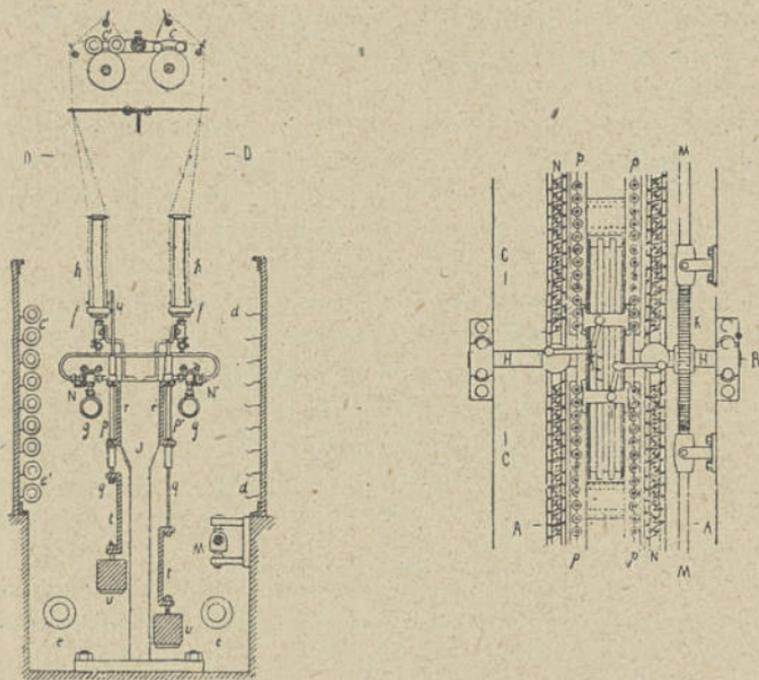


Fig. 27 et 28. — Nouveau métier Chardonnet.

A droite, plan de l'appareil; à gauche, coupe transversale selon la ligne AA du plan, lequel est fait à hauteur de la ligne DD de la coupe.

parois intérieures de la machine sont fixés des crochets *d* sur lesquels on met sécher partiellement les bobines garnies.

Pour activer la chute de l'air chargé de vapeurs lourdes vers le fond de la machine, d'où il est évacué vers les appa-

reils de récupération, on peut faire circuler un liquide incongelable, refroidi dans des tuyaux *e*.

Les becs de filature desservant une même bobine sont réunis sur une rampe circulaire *f* montée sur un axe creux vertical tournant dans une garniture étanche, et par où le collodion est injecté dans la rampe à travers un filtre. Cette rampe porte autant de becs de filature qu'on veut assembler de brins sur la même bobine. De la sorte, on peut amener chaque bec en avant quand on a besoin d'y toucher. La partie inférieure fixe de la rampe qui contient la garniture étanche est boulonnée sur une longrine du bâti, et porte un robinet à trois voies permettant d'évacuer le collodion s'il y a lieu.

Au centre de la rampe *f* est disposé verticalement un accumulateur à ressort ou régulateur *h* (fig. 29). Cet accumulateur est formé d'une colonne tubulaire fendue dans la partie supérieure pour donner passage à une traverse reliant la tige ou piston étanche *k* au tube; ce tube peut glisser verticalement le long de la colonne. Il est recourbé à sa partie inférieure pour former un épaulement qui sert de butée au ressort *h*.

L'afflux du collodion étant constant, si l'écoulement par les becs offre plus ou moins de résistance à raison d'encrassement ou de toute autre cause, le ressort *h* fournit automatiquement la pression nécessaire à l'écoulement du collodion, qui se fait ainsi à volume constant et sous une pression variable. Quand on interrompt la filature, on coiffe les becs d'un couvercle annulaire *l* qui empêche le durcissement du collodion et facilite la remise en marche de la machine.

Au sommet de la colonne *i*, on visse une virole *m* qui sert de butée supérieure au ressort *h*, et sur laquelle on pose une bague *n*, laquelle porte des guide-fils. Pour placer le couvercle *l* sur les becs, on doit enlever momentanément la bague *n*.

Chaque rampe de filature reçoit le collodion d'une pompe formée de deux corps séparés p et p' . Le mouvement du piston de chaque corps est réglé de façon à marcher plus lentement lors du refoulement du collodion dans la rampe

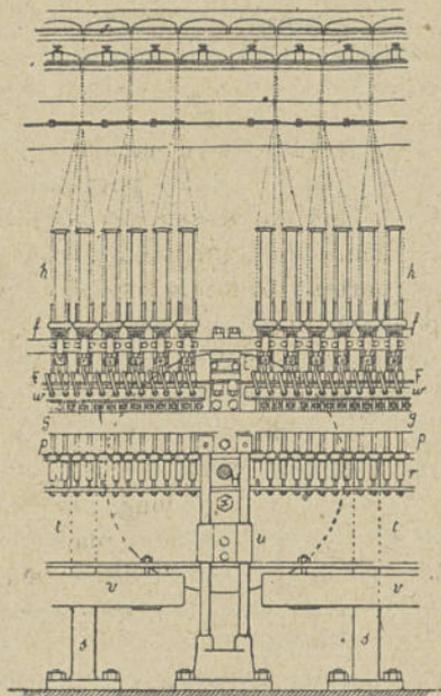


Fig. 29. — Nouveau métier Chardonnet.
Élévation de face selon la ligne CC du plan de la figure 28.

que lors de l'aspiration. Cette disposition a pour but de prolonger l'action du piston de l'un des corps de pompe pendant le jeu des soupapes ou robinets de l'autre corps de pompe, et en tenant compte des temps perdus. Il en résulte que dans l'afflux du collodion tout point mort est supprimé. C'est seulement pour s'assurer contre des irrégularités de marche, toujours possibles, qu'on a installé le régulateur de secours à ressort h , décrit ci-dessus.

Le piston différentiel q de chacune de ces pompes à simple effet la traverse de part en part dans des garnitures étanches. Le collodion est refoulé dans la rampe à la descente du piston en raison de la différence de diamètre dans le haut et dans le bas. Le collodion arrive de la rampe de distribution g sous pression en sorte que les pistons sont toujours soulevés par lui. Mais cette pression est compensée de la manière suivante :

Tous les corps de pompe de la machine sont partagés en deux séries p et p' qui sont fixées parallèlement dans des bâtis formant râteliers au moyen de colliers jointifs. Ces bâtis sont eux-mêmes boulonnés sur des colonnettes en fonte s qui supportent toute la partie inférieure de la machine. La position invariable des robinets de distribution N est assurée par une cornière que traversent leurs tubulures, chacune fixée par un écrou.

Au-dessus de chacun des râteliers r , r' se trouve une poutrelle t mobile de haut en bas le long des glissières u . Ces poutrelles occupent toute la longueur de la machine; chacune d'elles est formée d'un fer plat posé verticalement, et munie de rebords horizontaux; le rebord supérieur est percé de trous dans lesquels passent les tiges q des pistons. Une rondelle et un écrou vissé au bas du piston entraînent ce dernier quand la poutrelle descend. Sous les poutrelles sont suspendus des contre-poids réglés de façon à équilibrer la pression minima du collodion sous les pistons. Abandonné à l'action seule du collodion, le système formé des pistons, de la poutrelle et du contre-poids serait constamment ramené au haut de sa course. L'effort nécessaire pour déplacer ce système sera donc toujours dirigé de haut en bas, mais il ne dépassera jamais la différence des pressions maxima et minima employées en filature et agissant sous les pistons; cet effet sera donc réduit au minimum.

Pour faire mouvoir les poutrelles d'un mouvement uniforme, de bas en haut, et de haut en bas, avec des vitesses différentes, on munit ces poutrelles, vers les deux extrémités, de galets qui peuvent se déplacer dans des chemins ménagés dans la joue d'une poulie dont les chemins creux empruntent la forme d'arcs de spirales qui ont des inclinaisons différentes et proportionnelles à la vitesse verticale de translation dans chaque sens, la poulie tournant d'un mouvement uniforme.

A chaque bout de course l'un des pistons continue à refouler le collodion pendant que l'autre est au point mort, et que le robinet de distribution de ce dernier prend la nouvelle position.

Pour produire la rotation de tous les robinets d'une même série, on a ménagé sur la jante de la roue *y* trois rainures circulaires qui sont reliées entre elles par des rainures obliques, et qui correspondent chacune à l'angle de position occupé par la roue au moment où les robinets doivent se mouvoir.

Des boutons ou index *I* courant dans ces rainures et passant de l'une à l'autre par les rainures obliques au moment voulu, le mouvement latéral de l'index est transmis par un jeu de bielles et par l'intermédiaire d'un axe vertical portant deux plateaux *E* à deux règles *F* courant le long de la machine au-dessus des robinets de distribution *N*. L'axe fixe *I* de la bielle portant à son extrémité l'index est installé sur un pont ou chaise reliant les deux râteliers *r, r'* au-dessus de la poulie *y*. Les règles *F* portent des boutons correspondant à des œilletons ménagés dans les clefs doubles *G* des robinets de distribution et les font ainsi tourner tous à la fois.

L'arbre *H* de la poulie *y* porte une roue dentée *K* engrenant avec une vis sans fin, calée elle-même sur un arbre de couche qui s'étend d'un bout à l'autre de la machine.

Cet arbre est réuni par engrenages ou courroie à l'axe du cylindre sur lequel roulent les bobines, de façon à ce que les deux vitesses, d'étirage et d'afflux du collodion, soient dans un rapport constant correspondant au titrage demandé.

Les robinets de distribution N sont à trois voies : ils font un quart de tour à chaque bout de course, mettant successivement leurs corps de pompe respectifs en communication avec la rampe de distribution et la rampe de filature.

Au lieu des roquets employés d'ordinaire en filature, on se sert ici de tubes-bobines en aluminium ou en laiton placés, pendant la filature, sur des axes métalliques qui roulent dans les rainures des griffes. Des rebords saillants dont l'un est porté par l'axe, l'autre par le tube, sont destinés à isoler la surface du tube de celle du cylindre pendant les premiers tours de fil. Une fois les tubes-bobines chargés de fil, on les met à sécher partiellement dans la machine sur des crochets *d* (fig. 28), puis on les porte sur le moulin à retordre Vaucanson.

Les broches du moulin sont spécialement construites en vue du tube-bobine. Elles portent un manchon R sur lequel on enfle le tube-bobine plein *c* ; une enveloppe mince en laiton ou en aluminium S tourne avec la broche et garantit le fil contre le frottement de l'air et l'excès de tension qui en résulte. Le guide-fil est placé immédiatement au-dessus de l'axe de rotation. Cette enveloppe est percée en bas de trous formant ajutages intérieurs et servant à évacuer le liquide alcoolique d'essorage dans une rigole circulaire fixe X, d'où il est amené aux appareils de distillation pour récupérer l'alcool restant.

La disposition des trous en ajutages intérieurs a pour fonction de retenir une couche mince du liquide contre la paroi intérieure de l'enveloppe : cette couche liquide, d'épaisseur variable, joue ici le rôle des anneaux compen-

sateurs dans certaines essoreuses, et qui consiste à ramener automatiquement le centre de gravité du système sur l'axe de rotation.

Appareillage pour baignades et lavages. — On peut distinguer dans les dispositifs de ce genre ceux annexés aux bases de filature et ceux propres aux traitements des fils en bobines ou écheveaux. Ceux du premier groupe ont en principe l'avantage d'une continuité évidemment propre à l'obtention de gros rendements avec une faible main-d'œuvre. Toutefois ils sont de conduite plus délicate. Naturellement, lorsqu'il s'agit de la baignade coagulante, le système d'immersion est toujours annexe de l'appareil à filières.

Dispositifs annexes des filières. — Les filières sont le plus souvent placées à l'intérieur du bain coagulant, dont les parois peuvent être doubles et parcourues d'un courant de bain réfrigérant (Mertz). La disposition de ce dernier diffère selon les appareils. Le bac peut être vertical ou horizontal (Cochius, B. F., 1903). Le constructeur de ce dernier modèle remarque qu'il est facile de faire subir ainsi pendant autant de temps que l'on veut l'action coagulante et que de plus le fil passe sur la bobine d'enroulement sans flexion (*fig. 30*).

De Chardonnet avait observé l'influence exercée par le courant du liquide sur la formation des fibres. « Il est à remarquer que les fils naissants sont accompagnés, portés, par les courants de l'eau entraînée. » Lehner fit breveter un appareil (B. F. 221901) où cette action conductrice était encore augmentée en faisant dérouler parallèlement au fil artificiel et à la même vitesse un fil de soie naturelle ou de coton.

Les bains coagulants sont presque toujours en circula-

tion constante; on peut (Cochius) réunir par des leviers les robinets d'arrivée de la solution cellulosique et du liquide coagulant pour la commande simultanée. Le lavage *méthodique* permettant la récupération ultérieure des bains plus concentrés est indiquée aussi par Chardonnet (C.A.

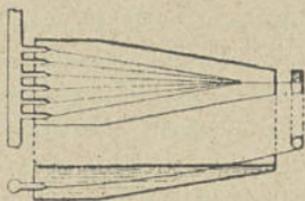


Fig. 30. — Schéma de l'appareil Cochius.

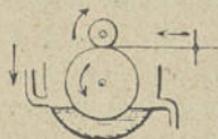


Fig. 31. — Schéma de l'ancien lavage Chardonnet.

7469, 1907). Dans son dispositif (*fig. 31*), le bain ne vient au contact de la fibre que par l'intermédiaire d'un rouleau dont la rotation entraîne une partie du liquide.

Denis (B. F. 341 173, 1904) emploie pour la filature du collodion un appareil spécial (*fig. 32*); le fil est formé dans un tube contenant de l'eau chaude; immédiatement vaporisés, l'éther et l'alcool s'accumulent dans la partie supérieure de la conduite d'arrivée, d'où on les extrait; quant au liquide, il recommence incessamment le même circuit. Van den Vosch (B. F. 373 887) fait agir le bain coagulant sous forme de jets agissant sur les fils à la sortie des filières et dirigés dans le même sens.

E.-W. Friedrich (B. F. 457 172) utilise également le mouvement du liquide coagulant, l'arrivée a lieu dans le bas d'un tube vertical, où se forment aussi les fils: Vers le haut du tube, la paroi de ce dernier est creusée de rainures hélicoïdales, qui provoquent le tourbillonnement du bain. On conçoit que les fils soient également soumis à une *torsion*, c'est le but de l'appareil (*fig. 33*).

Enfin, on peut avoir besoin de soumettre le fil à l'action d'une vapeur coagulante. Vittenet (B. F. 361 568, 1905) emploie dans ce but deux tubes concentriques dont la filière est coiffée. Chacun est fendu selon une génératrice, de sorte qu'en tournant l'enveloppe extérieure, on puisse faire coïncider les deux fenêtres et voir l'intérieur des prises de

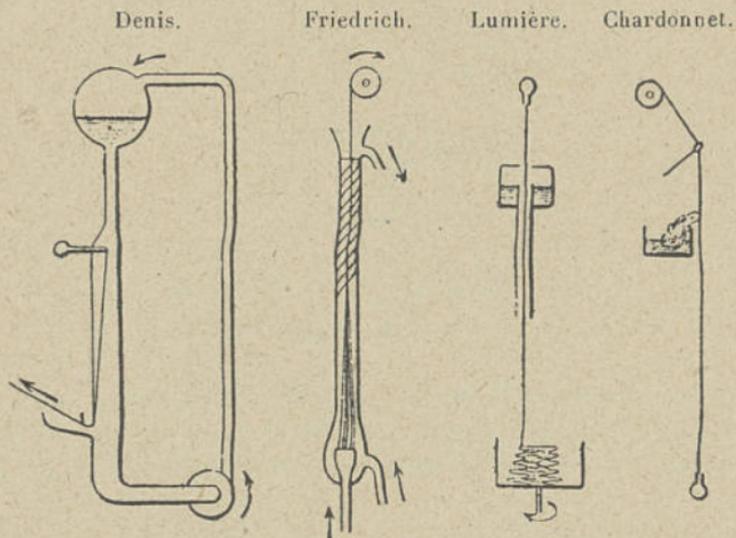


Fig. 32 à 35. — Schémas des systèmes de traitement du fil au sortir de la filière.

gaz permettant de relier le haut et le bas des tubes à la canalisation d'anhydride sulfureux, de telle sorte que le courant de gaz soit inverse de la marche du fil.

Un dispositif analogue fut ensuite breveté par Lumière (B. F. 382 718). A sa sortie de la filière, la fibre passe dans un tube portant intérieurement un tissu qui, se recourbant en haut du tube, plonge dans une cuvette contenant de l'alcool (*fig. 34*). Le liquide pénètre par capillarité dans l'intérieur du tube où il s'évapore, et le fil est ainsi cons-

tamment dans une atmosphère saturée de vapeurs alcooliques : de Chardonnet avait employé dans un but analogue une éponge imbibée sur laquelle passaient les fils (*fig. 35*).

Dans l'appareil Bemberg (E. P. 209 376), la gouttière sur laquelle passe le fil en soie artificielle, est pourvue d'un ou

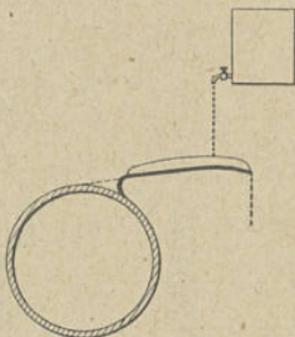


Fig. 36. — Schéma du dispositif Bemberg.

plusieurs coudes et le liquide de traitement, fourni par un récipient (*fig. 36*), tombe directement sur le coude, de manière à s'écouler le long des deux branches et de la

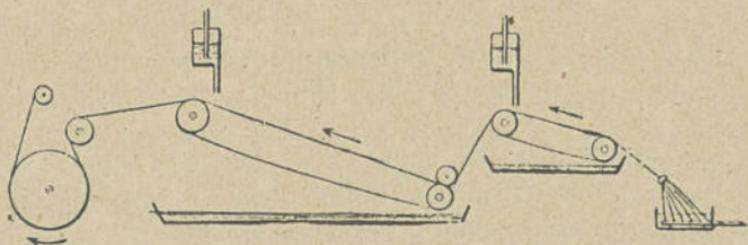


Fig. 37. — Schéma du traitement des fils sur toiles sans fin.

gouttière qui comporte deux portions, la première portion ayant, de préférence, une longueur double de celle de la seconde. De la gouttière le fil passe sur une bobine sur laquelle il subit un traitement par le liquide coulant sur la première branche. En passant sur le coude, les

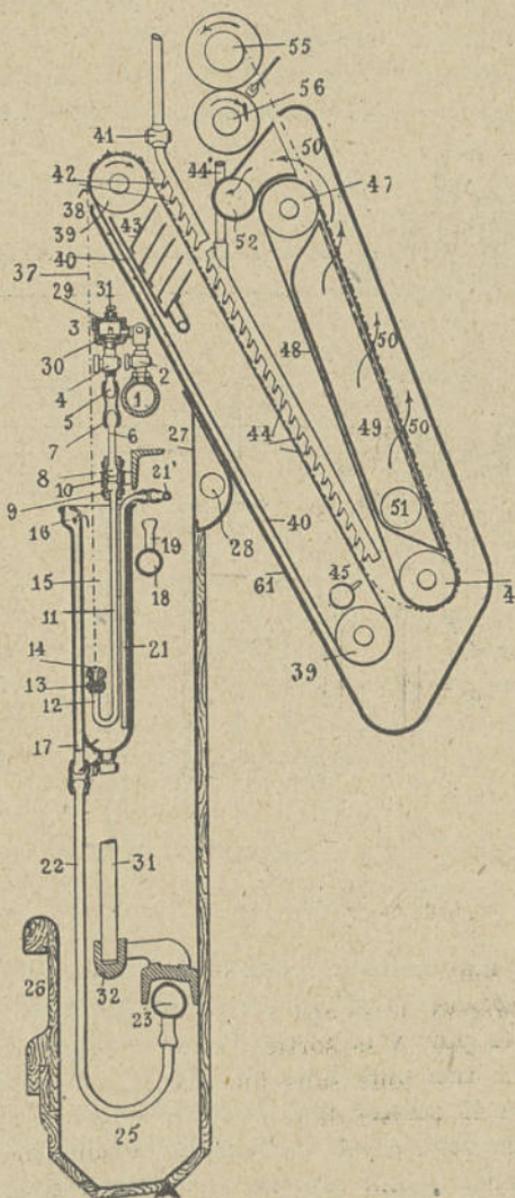


Fig. 38. — Appareil Denis. Élévation-coupe.

filaments sont ouverts de façon à être convenablement exposés à l'action du liquide.

Dans l'appareil de Vereinigte Glanzstoff Fabriken (D.R.P. 1906) toutes les opérations de filature, coagulation, lavages,

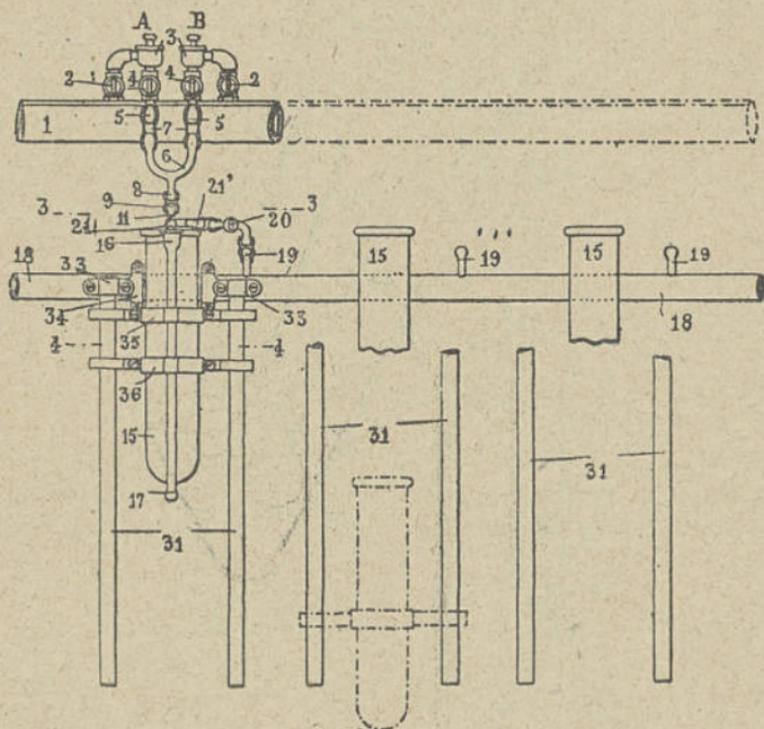


Fig. 39. — Plan de l'appareil Denis.

retordages, sont faites en moins d'une minute, et les lavages sont *méthodiques*, le fil subissant l'action d'un réactif, de plus en plus pur. A sa sortie du bain coagulant, le fil est recueilli sur une toile sans fin (*fig. 37*) inclinée de telle sorte que le fil subisse dans toute sa longueur l'action du liquide acide qui s'écoule du haut de la toile. Un dispositif analogue, mais à toile sans fin plus longue, sert au lavage

à la suite duquel le fil est séché au contact d'un tambour creux chauffé, puis finalement bobiné.

Pour le traitement des produits viscosés, on a fait breveter (B. F. 377 424, 1907) un appareil composé d'un réservoir placé d'ordinaire en sous-sol contenant la solution cellulosique comprimée par pression d'air. Le fil est formé dans un bain coagulant, il est ensuite conduit par des roulettes-guides dans un bain acide, dans un bain d'eau de lavage, puis d'eau savonneuse (des éponges frotteuses enlèvent l'excès de liquide à la sortie de chaque bac). Puis il fait plusieurs fois le tour d'un tambour sécheur de grand diamètre analogue à ceux des machines de papeterie, et s'enroule après séchage sur bobines ou dévidoirs. La vitesse du fil est de 60-80^m à la minute.

L'appareil Denis (B. G. 497 473) permet le filage, le lavage et le séchage continu et simultanés. Le fil, au sortir des filières, y plonge dans un bain mobile de coagulation dont le niveau est réglable par rapport à l'orifice de sortie des fils. Sorti du bain coagulant, le fil est accroché à une toile sans fin où se font les arrosages de liquides divers, jusque décollage produit par une injection d'eau, suivi de séchage et de bobinage (*fig. 38 et 39*).

Traitement des soies en bobines ou écheveaux. — Le dispositif en principe le plus simple est celui qu'on emploie en blanchiment usuel.

Le récipient contenant les fils à soumettre aux divers réactifs est relié par une canalisation *ad hoc* aux différents réservoirs placés en sous-sol; une pompe assure la circulation continue du liquide. Des soupapes permettent de faire agir ainsi successivement sur les fils de collodion coagulé : (a) de l'eau pour éliminer le mélange éther-alcool; (b) une solution de dénitrage; (c) un bain de blan-

chiment; (*d*) un bain acide, avec traitement à l'eau entre chaque temps.

L'appareil Foltzer s'applique surtout au lavage, on peut l'employer pour traiter par un liquide quelconque les bobines chargées de soie. Il se compose d'une chaîne sans fin disposée verticalement et portant des crochets dans lesquels on fixe les bobines. Celles-ci sont constamment arrosées par le liquide venant de bacs en charge. On peut

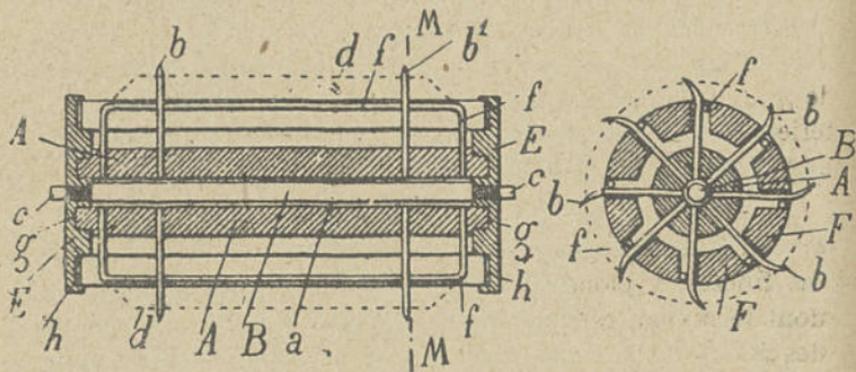


Fig. 40. — Roquette Chardonnet.

A gauche, coupe longitudinale; à droite, coupe transversale.

retirer les bobines lavées à la descente et placer en même temps de nouvelles bobines à la montée. L'opération est ainsi continue.

Il est nécessaire pour que le liquide agisse qu'il puisse parfaitement baigner les fils bobinés; on facilite l'imprégnation en se servant de bobines cannelées dont la surface est garnie d'ondulations (B. F. Van der Bosch, 1907) ou d'après Douge (C. A. 5160) de rouleaux creusés de rainures longitudinales. Courtaulds (E. P., 1920) reçoit les soies artificielles sur des bobines garnies d'une couche de gaze métallique pour permettre la facile pénétration des bains divers.

Pour le lavage rapide des soies bobinées, Poizat (B. F. 527 270) se sert de bobines creuses à l'intérieur desquelles on peut injecter un liquide ne pouvant sortir qu'après avoir traversé la masse des fils bobinés.

Les nouveaux appareils de Chardonnet pour le traitement des fils sur bobines (B. F. 478 404) se composent de dispositifs pour superposer des bobines qui sont ensuite soumises à un vif mouvement de rotation : dans ces conditions, la force centrifuge oblige le liquide du bain où plongent les bobines à passer à travers la masse des fils. Pour faciliter la pénétration, ces fils sont bobinés sur des « roquelles » à pointes radiantes et grand espace vide central (*fig. 40*).

La nouvelle roquille comporte un noyau A percé d'un trou central; dans ce noyau sont implantées des pointes rayonnantes b , b^1 , les unes droites, les autres courbes qui servent à retenir la masse de fil retordu enroulé sur la roquille. Dans le trou central est engagé l'axe B dont les extrémités forment des tourillons destinés à tourner dans les paliers du moulin Vaucanson.

Les pointes rayonnantes b forment un certain nombre de couronnes perpendiculaires à l'axe. Ces pointes, légèrement coniques, sont exécutées en bois, ébonite, verre, métal émaillé ou toute autre matière inattaquable par les réactifs employés pour le traitement du fil; elles doivent être aiguës et à surface lisse de façon que le fil ne s'y accroche pas : leur longueur est telle que ces pointes dépassent de quelques millimètres seulement le plus grand diamètre d'enroulement du fil indiqué par d .

Les pointes b de l'une des couronnes sont recourbées de préférence à l'extrémité, suivant une dérivée de développante de cercle, orientée perpendiculairement à l'axe B. La courbure de l'extrémité de ces pointes est ainsi établie de telle façon que le fil, en se déroulant ultérieurement de

la roquelle, frôle les pointes recourbées, qui constituent alors la couronne supérieure, lors de cette phase de déroulement du fil sous un angle convenable pour que le glissement du fil soit assuré.

Ces pointes recourbées b de la couronne supérieure lors du dévidage sont implantées à demeure dans le noyau A de la roquelle; les pointes b^1 constituent l'autre couronne, celle inférieure lors du dévidage; e les sont droites et implantées à frottement doux dans ce noyau de la roquelle; elles peuvent donc être enlevées pour le dévidage pour ne pas accrocher le fil lors de son dévidage.

Outre des pointes b , b^1 , la roquelle porte des tringles f qui sont disposées le long de chaque rangée de pointes, parallèlement à l'axe et fixées à demeure par leurs extrémités dans le noyau A de la roquelle. Ces tringles f dépassent aux extrémités la masse du fil enroulé; leur saillie est légèrement inférieure au diamètre d'enroulement du fil sur la roquelle. Ces tringles f sont établies en verre, métal émaillé ou caoutchouté ou en toute autre matière inattaquable aux réactifs.

Le noyau A de la roquelle reçoit à ses extrémités des flasques circulaires E en métal, qui se vissent sur les extrémités filetées de l'axe B. Ces disques présentent, d'une part une rainure circulaire g , pour emboîter le noyau A, et d'autre part des logements h pour recevoir des barrettes longitudinales F en bois ou autre matière, qui n'ont aucune attache entre elles, mais qui forment par leur ensemble une surface extérieure cylindrique capable de rouler sur le cylindre D du moulin, pour recevoir la soie retordue ou toute autre en filament.

Quand une roquelle est complètement garnie de fil, on enlève les disques-flasques (ou seulement l'un d'eux) en les dévissant il ne reste à l'intérieur du fil enroulé que les tringles f et les pointes b , b^1 qui soutiennent seules la

masse de fil traversée; les barrettes F se sont séparées, n'étant plus retenues. On peut enlever, quand on le veut, les pointes droites b^1 , de sorte que la soie reste alors suspendue aux pointes courbes b qui permettent un facile dévidage ultérieur du fil (B. F. 478 404).

Les fils de soie artificielle au collodion ainsi suspendus sur les roquettes qui ne les retiennent que par les couronnes de pointes implantées radialement dans leurs noyaux peuvent subir très avantageusement les opérations de dénitration, et toutes autres convenables, par des réactifs agissant à travers la masse des fils.

Le meilleur moyen de faire pénétrer le réactif sur tous les fils repose sur l'utilisation de la force centrifuge, ainsi qu'il va être expliqué. On pourrait, à cet effet, monter les roquettes radiées, telles qu'elles viennent d'être décrites, sur les supports qui les isolent dans uneessoreuse à circulation de liquide, analogue à celles qui servent pour le lavage de certains produits chimiques, pour la nitration des cotons, etc. Mais il est préférable de faire tourner les roquettes sur elles-mêmes au sein des réactifs dans un appareil satisfaisant aux conditions suivantes :

1° Pour chaque roquette, la portion du liquide intéressé dans la circulation de ce liquide à travers cette roquette doit correspondre aussi exactement que possible à la quantité de soie enroulée sur cette roquette.

2° Les pointes qui supportent le fil enroulé sur la roquette ne doivent, en aucun cas, pouvoir toucher ni les parois de la cuve ni les roquettes voisines.

3° Le remplissage et la vidange des cuves dans lesquelles a lieu la réaction du liquide doivent se faire rapidement.

4° La température doit être maintenue au degré voulu pendant tout le temps des opérations, les bains ne subissent aucune modification.

La machine, qui satisfait à ces conditions, se compose d'une longue caisse étanche G (*fig. 41 à 43*) en bois, métal ou maçonnerie, comportant le long de chacun de ses grands côtés une série de compartiments verticaux cylindriques H, de section circulaire, ou polygonale, telle que l'espace occupé par chaque roquelle dans ce compartiment correspond au volume du réactif, nécessaire et suffisant pour le traitement du fil que porte la roquelle.

Au-dessus de chaque compartiment vertical est disposée une poulie verticale I qui reçoit un mouvement de rotation rapide, lequel est transmis à une tige J suspendue à ladite poulie I par une clavette ou autre attache mobile. Cette tige J qui ne comporte ni pivot, ni guide inférieur, supporte ainsi un certain nombre de roquelles chargées de fil à traiter.

Des plateaux *i* sont vissés sur les extrémités de la tige J dans le but de serrer les roquelles sur cette tige verticale; on peut également ajouter un plateau semblable *i*¹ au milieu de la hauteur. Ces plateaux vissés *i*, *i*¹ ont un diamètre un peu plus grand que celui des pointes *b*, *b*¹ des roquelles pour empêcher tout contact des pointes avec les parois de la cuve. D'ailleurs, l'ensemble d'une tige J avec les roquelles enfilées sur elle se centre de lui-même par son mouvement de rotation.

Dans les coupes ci-contre (*fig. 41 et 42*) on a supposé qu'un des compartiments est garni de roquelles que met en mouvement le système mécanique et que, de l'autre côté, le système mécanique est relevé, par exemple pour remplacer les roquelles qui viennent de subir une opération de dénitrage par de nouvelles chargées de fil à traiter.

Le milieu de la cuve est rempli d'eau chauffée pour maintenir la température convenable.

Toutes les poulies verticales I, disposées sur les tiges J de suspension et de rotation des roquelles sont actionnées,

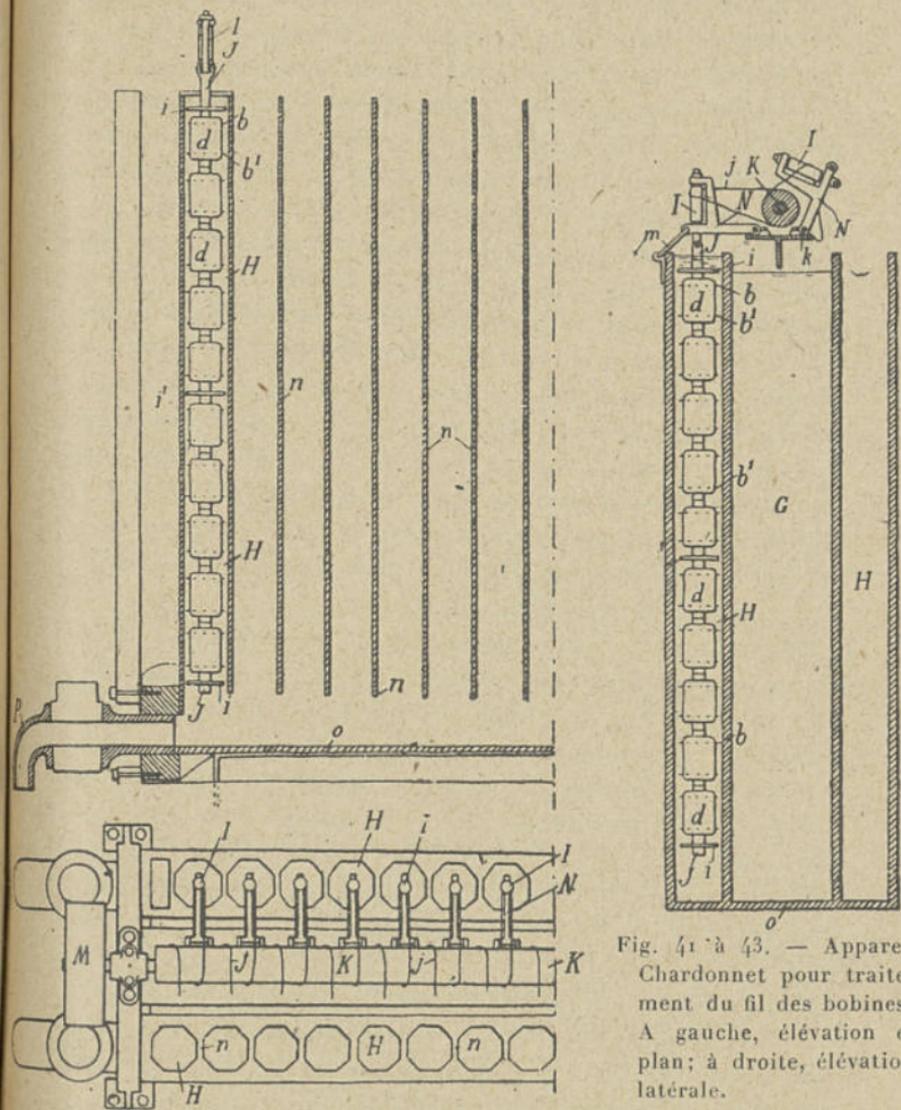


Fig. 41 à 43. — Appareil Chardonnet pour traitement du fil des bobines. A gauche, élévation et plan; à droite, élévation latérale.

par l'intermédiaire de courroies ou cordons distincts j , par un arbre K disposé à la partie supérieure de la machine, qui s'étend dans toute la longueur de cette machine, et qui reçoit le mouvement d'une poulie de commande.

Chacune des poulies verticales est montée dans un cadre N, mobile à charnières en k ; on peut donc relever ce cadre pour aborder un compartiment garni de roquettes, retirer une charge de roquettes, et la remplacer par une autre, après quoi la poulie I occupe une position abaissée, mais est verticale, son axe se trouvant dans le prolongement de la tige J. On relie la tige chargée de roquettes à l'extrémité inférieure de cet arbre de la poulie I par une clavette ou autre organe. Une agrafe ou crochet m permet de bien assujettir ou retenir en place le support mobile N. Lorsque ce support est bien en place, le cordon de transmission j a la tension convenable pour assurer la rotation de la poulie et des roquettes qui y sont reliées, et une nouvelle opération de rotation de la nouvelle charge de roquettes peut commencer immédiatement.

Les cloisons n qui séparent les compartiments H ne descendent pas jusqu'au fond de la cuve (*fig. 41*); elles laissent libre en bas un canal dont le fond est incliné pour permettre l'écoulement des réactifs liquides employés dans l'appareil; un robinet de vidange disposé au point bas du canal inférieur permet la vidange dudit appareil. On introduit le liquide par la partie supérieure des compartiments. Chaque compartiment peut être muni d'un couvercle pour garantir les ouvriers contre les vapeurs émises par les réactifs.

Le traitement de roquettes de fil dans cet appareil a lieu de la manière suivante : lorsque les séries de roquettes, enfilées sur des tiges J et serrées par les plateaux i vissés aux extrémités de ces tiges sont introduites dans les compartiments de la cuve, que ces tiges sont fixées et sus-

pendues aux poulies I, on introduit dans les compartiments les réactifs convenables pour effectuer l'opération, par exemple pour dénitrer les fils de collodion, les blanchir, éventuellement les teindre. On fait tourner toutes ces roques simultanément, en mettant en mouvement l'arbre supérieur horizontal. Quand cette opération est terminée, on fait couler les réactifs par le robinet *p*, et on introduit de l'eau dans la cuve pour laver les fils, les roques continuant à tourner avec leurs axes verticaux. On vide ensuite l'eau de lavage, et on continue la rotation des roques pour essorer par la force centrifuge les fils qu'elles supportent.

Quand cet essorage est terminé, on arrête la rotation de l'arbre K, on retire de l'appareil les roques encore humides, et celles-ci sont mises à sécher dans un courant d'air tiède, puis on les porte au bobinoir.

Dans le traitement qui précède, les roques avaient conservé les pointes courbes *b* et les pointes droites mobiles *b*¹. Lorsque les roques sont sorties de l'appareil, humides, mais essorées, on enlève les pointes mobiles droites *b*¹ et il ne reste sur chaque roque que la couronne des pointes courbes fixes *b*. Les roques sont placées debout sur le bobinoir, coiffées d'une capelette *q*, dont le rebord arrive juste au niveau des pointes courbes *b*.

Les roques sont alors vidées « à la défilée », c'est-à-dire en tirant le fil par en dessus, sensiblement suivant l'axe de la roque. De cette manière, le fil en quittant la roque ne peut jamais s'accrocher aux pointes courbes *b* qui sont inclinées dans le sens convenable; ces pointes n'ont d'ailleurs, à ce moment, d'autre fonction que d'empêcher la masse de fil de glisser en bas de la roque.

La machine qui vient d'être décrite peut servir à teindre des fils sur roques.

On peut aussi la disposer de façon à teindre par petits lots, en opérant alors séparément dans chacun des compartiments. Dans ce cas, ces compartiments sont isolés les uns des autres; ils ne communiquent pas entre eux par le bas, comme il a été montré précédemment, et chaque compartiment possède son propre robinet d'évacuation.

Pour assurer, dans ces conditions, l'homogénéité du bain dans toute la hauteur de chaque compartiment, et réaliser ainsi une égalité de teinture sur toutes les roquettes que renferme un compartiment, on produit la circulation du liquide colorant à travers les fils des roquettes, non seulement par la force centrifuge comme il a été expliqué ci-dessus, mais encore par un déplacement vertical. A cet effet, on dispose chaque compartiment avec un tube pour la circulation verticale du liquide; ce tuyau débouche dans le haut et dans le bas du compartiment et est plongé dans le bain-marie central de la caisse G. Pour que les disques montés sur la tige centrale J ne soient pas un obstacle à la circulation du liquide à l'intérieur du compartiment et, pour qu'au contraire ils provoquent et activent la circulation du liquide, on remplace ces disques pleins par des moulinets à ailettes fixés sur l'axe vertical des roquettes et tournant avec lui.

Si l'on voulait utiliser l'appareil pour teindre uniformément dans plusieurs compartiments, il suffirait de mettre ces compartiments en communication par des tubes latéraux et de faire circuler le liquide colorant successivement à travers tous ces compartiments.

CHAPITRE VIII.

BLANCHIMENT, TEINTURE, APPRÊT.

Blanchiment. — Le traitement décolorant des soies artificielles, qui sont d'ailleurs naturellement fort peu colorées, n'offre aucune difficulté spéciale et peut être fait par une des méthodes en usage pour les cotonnades. On en trouvera la description dans notre Ouvrage consacré au blanchiment (1).

Aussi reproduisons-nous seulement ici quelques procédés plus particulièrement propres au traitement des soies artificielles.

S. W. Pettit (U.S.P. 805456) traite les fils à blanchir d'abord par une solution à 5 pour 100 de sulfocinate ou d'huile sulfonée (40° C.). On lave, puis on traite par un bain de chlorure décolorant à 4°,5-2° chlorométrique auquel on ajoute un peu d'acide, ce qui évidemment augmente le pouvoir décolorant, mais peut être dangereux. On peut également employer une solution de chlorure de sodium électrolysée ayant même teneur en chlorure actif.

Voici quelles sont, d'après M. Donge, les conditions à suivre rigoureusement pour le blanchiment des soies à base de nitrocellulose :

Composition du bain. (par kg. de soie).	Quantités de soie à blanchir.			
	1 à 2 ^{kg.}	10 à 15 ^{kg.}	env. 30 ^{kg.}	env. 50 ^{kg.}
Chlorure de chaux.....	80 ^{g.}	60 ^{g.}	40 ^{g.}	20 ^{g.}
Cristaux de soude.....	35 ^{g.}	20-25 ^{g.}	12 ^{g.}	10 ^{g.}

(1) *Blanchiment*, 2^e édition, in-8° (Paris, 1926).

Il importe de n'ajouter aucun autre produit au bain décolorant. La soie blanchie est rincée ensuite à deux eaux tièdes, puis traitée par un bain d'acide chlorhydrique (22^{cm^3} HCl par litre d'eau). On lave une dernière fois à deux eaux, on essore, on teint et l'on fait sécher.

Pour éviter de laisser dans les fibres des traces de chaux, ce qui a des inconvénients lorsqu'on veut préparer certaines soies artificielles, Bloch (B. F. 447 068) préconise l'emploi de bains décolorants préparés avec :

Chlorure de chaux.....	30 ^{kg}
Sulfate d'alumine.....	18 ^{kg}
Sulfate de magnésium.....	2 ^{kg}
Eau.....	600 ^l

Notons enfin le procédé Bureau, où l'action de composés peroxygénés complète l'action des hypochlorites. On trempe la soie pendant 4 heures dans une liqueur d'hypochlorite de soude à 3° ou 4° B., et maintenue à une température d'environ 30° C. On fait égoutter la soie et l'on recommence la même opération dans une solution de perborate de soude à $\frac{10}{1000}$. Après un lavage complet, on trempe la soie dans une solution de blankit à $\frac{10}{1000}$, puis dans de l'acide oxalique à $\frac{2}{1000}$; finalement on lave et on sèche.

Dans quelques usines, on blanchit avec les solutions de permanganate. Les doses employées pour une dizaine de kilogrammes d'écheveaux sont :

Permanganate de potasse ou de soude.	300 ^{kg}
Acide sulfurique à 66°.....	1000 ^g
Eau.....	500 ^l

On manœuvre les matreaux dans ce bain pendant une demi-heure environ, après quoi les fils, recouverts d'oxyde de manganèse sont devenus brun foncé. On les décolore dans un bain préparé avec :

Bisulfite de soude	5 ^{kg}
Acide sulfurique	5 ^{kg}
Eau	1000 ^l

En raison des émanations sulfureuses que produit le bain, on doit placer la barque sous une hotte bien ventilée. La soie, dans le bain sulfité, se décolore très vite; sitôt que tout le brun est dissous, on procède au rinçage. Il est à noter que le blanchiment au permanganate exerce une sorte de mordantage sur les fibres, qui se teignent dès lors mieux avec certains colorants.

Teinture. — A l'origine, pour obtenir des fils teints, on colorait la masse du collodion avec lequel on les obtenait; outre que le procédé exigeait la mise en œuvre d'une variété de collodions différents, on conçoit qu'une telle méthode rendait impossible un échantillonnage soigné, surtout avec les exigences de la clientèle des teinturiers en soie. De plus, il fallait employer uniquement des matières colorantes capables de résister aux bains acides de dénitration, de lavage, etc. Enfin, il était impossible d'avoir des teintes pures, les soies artificielles, si bien épurée que soit la cellulose mère, n'étant jamais parfaitement blanches. Aussi maintenant les soies artificielles sont-elles toujours teintes après fabrication : elles résistent d'ailleurs assez bien aux bains chauds, ce qui n'était pas le cas primitivement. Selon leur mode de fabrication les soies artificielles se comportent différemment vis-à-vis des matières colorantes. Les *soies artificielles de nitro-cellulose*, contenant des groupes nitrés ou de l'azote, se comportent à l'égard des colorants tirant sur fibres animales de façon analogue à ces fibres : elles se teignent directement. Mais, en raison de leur structure, elles se comportent de la même façon à l'égard des colorants substantifs pour coton. On peut

dire en quelque sorte que ces soies se teignent en général sans mordantage préalable avec toutes les matières colorantes artificielles.

La *soie cupro-ammoniacale* se rapproche plus au point de vue chimique de la composition des fibres cellulosiques. Elle se teint très facilement avec les colorants directs pour coton. Mais il faut fixer les colorants basiques par un mordantage préalable (tannin et antimoine). Les propriétés sont en tous points analogues à celles du coton mercerisé.

La *soie viscosse*, malgré sa composition cellulosique se teint très facilement et sans mordantage avec les couleurs basiques, et l'affinité pour les colorants substantifs est telle qu'il est souvent très difficile d'obtenir des nuances bien unies.

Les *soies à l'acétate de cellulose* ne se teignent pas dans les solutions aqueuses de colorants, les fibres ne se laissant pas imprégner. On a fort heureusement perfectionné les méthodes de teinture, en sorte qu'elle ne présente plus maintenant de difficulté. Nous étudierons à part ces méthodes, qui diffèrent de celles employées avec toutes les autres soies artificielles.

Teinture avec les colorants basiques et sulfurés. — Ils sont moins usités; néanmoins on emploie les uns pour certaines teintes que l'on ne pourrait obtenir avec les couleurs diamines, les autres pour leur solidité.

Pour la teinture avec des colorants basiques, la matière, de même que le coton, a besoin d'être *mordancée* préalablement avec du tannin et du tartre émétique. Pour cela on la traite pendant 2-3 heures dans un bain chauffé à 50°C. environ, contenant suivant l'intensité de la nuance, 2-5 pour 100 de tannin et 1 pour 100 d'acide chlorhydrique.

On lève ensuite la marchandise, onessore ou on exprime légèrement et on fixe à froid pendant 20 minutes dans un

bain nouveau contenant 1-2,5 pour 100 de sel d'antimoine et l'on rince.

Les soies de collodion n'ont besoin d'être mordancées que pour la production de teintes solides à l'eau, au lavage et à la lumière; sinon on les teint directement comme les soies mordancées. Le bain de teinture, froid, est garni avec 5-10 pour 100 d'acide acétique, on donne quelques lisses dans ce bain à la matière mordancée, puis on ajoute la solution de colorant en plusieurs fois à travers un tamis et finalement on chauffe à 50-60° C.

Dans la teinture, à l'aide des colorants au soufre, on emploie de préférence des bâtons coudés permettant l'immersion complète des écheveaux. Le bain doit avoir un volume correspondant à environ 30 fois le poids de la matière à teindre. Outre le colorant nécessaire, on y ajoute deux fois autant de sulfure de sodium cristallisé que de colorant, puis, en pour cent du poids de la soie :

Carbonate de soude anhydre	1
Savon (si possible du genre <i>monopol</i>)	2
Sulfate de soude anhydre (selon l'intensité de la teinte)	5-10

On entre à 50° C., manœuvre trois quarts d'heure, donne 2-3 lisses, exprime et rince immédiatement après à l'eau froide.

Teinture avec les colorants substantifs. — Ce sont les plus employés, ils teignent directement et, par simple immersion, toutes les espèces de soie. On teint sur des barques ordinaires les écheveaux préalablement mouillés dans de l'eau à 50-60° C. On essore, puis sèche à une température modérée. L'addition au bain de teinture de graisses sulfonées analogues au produit commercial dit « savon monopole » exerce une action favorable : elle facilite

l'unisson et donne à la soie un toucher plus doux. Le volume du bain correspond généralement à 30 fois le poids de la matière pour couleurs, et 20-25 fois pour nuances très foncées et noirs. Leur composition est fixée ainsi par les établissements Casella :

Produits employés	Pour 100 de		
	Carbonate de soude calciné (sel Solvay).	Graisse soluble (savon <i>monopol</i>).	Sulfate de soude anhydre.
1. Pour teintes claires.....	1	2	»
2. Nuances claires et moyennes.	1	2	5-10
3. Nuances foncées et noires..	1	2	15-20

Mode opératoire. — 1. Teindre pendant une demi-heure à 30° C. — 2. Entrer à 30° C., chauffer lentement à 50° C., teindre une demi-heure environ à cette température. — 3. Entrer à 30° C., chauffer lentement à 60° C. et teindre une demi-heure à trois quarts d'heure. Pour les noirs, on peut entrer à 60° C.

Les bains de teinture ne s'épuisent pas complètement, surtout pour les teintes foncées. Aussi a-t-on avantage à les conserver pour les faire resservir. Dans ce cas, il ne faut plus, sur vieux bain, pour couleurs que les trois quarts et pour noir que les deux tiers environ des quantités de colorant employées en premier lieu, et un quart seulement des quantités primitives de carbonate de soude, savon « monopole » et sulfate de soude.

S'il y a lieu de remonter avec des colorants basiques, cela se fait, comme d'ordinaire, en bain nouveau froid, contenant une bonne addition d'acide acétique. Quant au diazotage et au développement des teintes, cela se fait exactement comme pour le coton.

On trouvera dans les publications très bien faites des firmes de couleurs synthétiques, les listes de matières colorantes convenant particulièrement pour la teinture des

soies artificielles, ainsi que la marche à suivre et même des échantillons des teintes obtenues.

Teinture en noir. — Nous empruntons à la monographie de Beltzer sur la teinture des soies artificielles le résumé de procédé de teinture en noir d'aniline qu'il décrit de façon très détaillée. Les écheveaux de soie sont disposés par paquets de 2-3^{kg} dans des sachets en tissu de soie naturelle. On les dépose dans le panier amovible d'uneessoreuse spéciale que l'on immerge doucement dans une cuve en bois contenant le bain d'aniline composé de :

		Pour obtenir une teinte		
		noir bleu ardoise.	noir bleu plus roux.	noir bronze.
A.	Aniline.....	5 ^l	5,5 ^l	6 ^l
	Acide chlorhydrique à 20° B.	6	6,6	7
	Acide acétique.....	1	1	1
	Glycérine.....	5	1	2
B.	Chlorate de soude.....	2,500 ^{kg}	3 ^{kg}	3,500 ^{kg}
	Sel ammoniac.....	2,5	3	3,500
	Sulfate de cuivre.....	0,5	0,5	0,700
	Vanadate d'ammoniaque...	0,005	0,005	0,005
	Formiate d'alumine à 20° B.	5 ^l	2 ^l	0,750

Chaque bain est amené à 50 litres avec de l'eau douce, puis on mélange. Après une demi-heure d'immersion, on enlève le panier, le laisse égoutter, puis essore; on ouvre les paquets et étale la soie sur des planches placées dans la chambre d'oxydation. On chauffe d'abord à 40° C., puis à 35° C., puis à 30° C. en remuant de temps à autre les fils qui noircissent peu à peu. Après 10-12 heures, l'opération est terminée. On remet alors les écheveaux en sachets et les traite une demi-heure dans un bain bichro-

maté (5^{kg} de bichromate de soude ou de potasse dans 100 litres d'eau), on essore et sèche, si possible à l'état tendu. Les soies ainsi traitées perdent un peu d'élasticité, mais la ténacité n'est pas sensiblement modifiée.

Teinture des soies acétylées. — On peut diviser les procédés de teinture des soies acétylées en deux catégories : *méthodes par simple pénétration, méthodes par déacétylation*. Dans le second cas, on passe les soies devant teinture dans un bain de soude : par exemple, une lessive à 10 p. 100 NaOH agissant à 75° C. qui désacétyle la couche extérieure seulement. Dans le second cas, on ajoute aux bains des solvants qui pénètrent la matière des fibres, ou l'on choisit tout simplement des colorants ayant de l'affinité pour l'acétocellulose.

Depuis la mise sur le marché en grandes quantités des soies acétylées, les producteurs de matières colorantes ont créé des pigments spéciaux permettant la teinture directe, ou après diazotage et copulation. Les séries *ionamines* des fabricants anglais (B. D. C.) — *azonines*, des producteurs allemands (Cassella) — et *acétonines* fabriquées chez nous (C. N.) comportent une riche gamme de couleurs. Toutefois, pour la commodité de mise en œuvre, il nous semble préférable d'employer les colorants basiques usuels après avoir fait subir aux soies un traitement à l'acétanol (Kuhlman).

Pour obvier aux difficultés de pénétration des bains de teinture dans la substance des soies acétylées, on a préconisé l'addition à ces bains d'alcool, d'acétone ou d'acide acétique (D. R. P. Agfa 193 135) ou d'acétine (D. R. P. Donnersmark 228 867).

Selon Clavel (B. S. 194 840) pour les soies à base d'acétocellulose, le noir d'aniline, à cause de ses groupes actifs, peut être fixé directement dans la fibre ou en suspension,

mais il est préférable d'imprégner la fibre avec du chlorhydrate d'aniline et de développer. Cependant, il arrive quelquefois des altérations de la fibre et tous les teinturiers ne sont pas équipés pour la teinture en noir. C'est pourquoi on doit préférer la base du noir diphenyle (para-amino-diphénylamine).

Voici quelles mixtures on emploie pour teindre de la sorte :

Bain I (préparé à chaud).

Base de noir diphenyle.....	200 ^g
Acide lactique à 50 pour 100.....	250 ^{cm³}
Acide acétique à 50 pour 100.....	550 ^{cm³}
Eau.....	1250 ^{cm³}

Bain II.

Chlorure d'aluminium à 30° B.....	125 ^g
Chlorure de chrome à 30° B.....	125 ^g
Chlorure de cuivre à 40° B.....	20 ^g
Chlorate de soude.....	159 ^g
Eau q. s. pour avoir.....	1250 ^{cm³}

Pour avoir un bain de teinture suffisant à teindre un kilogramme de soie, on mélange

Bain I.....	750 ^{cm³}
Bain II.....	750 ^{cm³}
Eau.....	5 à 6 ^l

La teinture se fait à froid. On manœuvre 2 à 3 minutes et laisse tremper une demi-heure. Ensuite on lisse et tord.

L'oxydation ou développement s'effectue dans une chambre sèche à 80° C., en manœuvrant les marchandises sur cheville une ou deux fois pendant une heure. Les marchandises sont ensuite lavées deux fois, savonnées à

50-60°, rincées avec deux eaux douces, puis une eau dure et acide.

On peut encore opérer avec une solution composée de 200^g base noir diphényle, 500^{cm³} d'acide acétique 80 p. 100, 500^{cm³} d'eau. Pour 1^{kg} d'acétate cellulose on prend la moitié de cette solution, on dilue avec 20 litres d'eau et l'on ajoute 2 litres de liqueur de débouillissage. On chauffe ce bain à 50° et l'on manœuvre pendant 1 heure. On ajoute alors 50^g d'acétate de soude et on laisse 1 heure à 60°. On rince légèrement et on développe dans un deuxième bain. Celui-ci consiste en 100^g de persulfate d'ammonium (NH⁴) S²O⁸ et 20 litres d'eau. On oxyde une heure à 50° C., lave et savonne à 50° C., on rince avec de l'eau douce, puis de l'eau dure et l'on avive.

On peut aussi développer dans le bain épuisé en ajoutant avec précaution des oxydants tels que hypochlorite, chlorure de chaux, persulfate ou perborate. Par exemple, à un bain de 22 litres épuisé, on ajoute 25^g de perborate. On manœuvre à 50° C. pendant 20 minutes. Puis on remet 25^g de perborate et travaille 20 minutes, enfin l'on ajoute encore 50^g de perborate et on manœuvre 20 minutes. On lave bien, savonne à 45° C., rince avec de l'eau douce, puis de l'eau dure et l'on avive.

Apprêts. — On n'apprête guère de façon usuelle les soies artificielles dont le brillant et la souplesse n'ont pas besoin d'être améliorés. On ne les charge pas non plus comme on fait pour les soies naturelles, le produit synthétique étant déjà par lui-même plutôt trop « lourd » pour donner l'impression de la belle soie. Mais l'apprêt en soierie artificielle a pourtant une grande importance : on a cherché, en apprêtant convenablement la fibre, à lui donner la résistance dont elle manque souvent à l'état mouillé.

Si l'on observe au microscope des fils de soie artificielle secs et mouillés, on observe que, dans le second cas, la fibre est gonflée jusqu'au double du diamètre primitif. Pour empêcher cette absorption, on a proposé d'emprisonner le fil par une pellicule imperméable (B. F. Germain, 260 396) produite en le faisant passer dans une solution de celluloïd.

Mais des résultats supérieurs ont été obtenus par Eschaliér qui imperméabilise la substance même du fil par l'action de la formaldéhyde. Ses procédés sont appliqués industriellement sous le nom de *sténosage* aux soies de viscose, mais ils peuvent l'être à toutes les soies cellulosiques ou albuminoïdes (B. F. 374 724).

L'action des aldéhydes en général, mais plus spécialement de la formaldéhyde, peut avoir lieu : (a) en présence d'acide ou de sels acides; (b) en présence d'agents déshydratants; (c) en présence simultanée de déshydratants en milieu acide; (d) (C. A. 8122) en présence d'un sel neutre ou acide ou d'un oxydant, avec ou non présence de déshydratant. On peut opérer à chaud ou à froid, en milieu liquide ou gazeux. Il n'y a pas formation de composé, mais une sorte de polymérisation (le poids ne changeant pas). Action ingénieusement rapprochée par Beltzer des phénomènes de formation naturelle de la cellulose : « L'acide carbonique atmosphérique produirait de la formaldéhyde avec mise en liberté d'oxygène ($\text{CO}^2 \text{H}^2 = \text{HCOH} + \text{O}^2$). Cette formaldéhyde serait le premier élément de constitution des hydrates de carbone dans la végétation. Elle serait ensuite l'agent de condensation donnant naissance aux celluloses et provoquant leur maturation. On retrouve en effet de la formaldéhyde dans les diverses phases de la végétation. »

Eschaliér donne de nombreux exemples d'application

de son procédé; nous en reproduisons deux choisis parmi les plus caractéristiques :

I. On imprègne les fils ou tissus avec le bain suivant :

Formol à 40 pour 100.....	20 parties
Acide lactique à 80 pour 100..	5 »
Alun de potasse.....	4 »
Eau.....	75 »

Onessore de façon à conserver dans la soie viscosée un poids de bain égal au poids de la matière sèche. On laisse quelque temps en contact et on sèche à l'étuve à 60° C., en présence d'acide sulfurique à 65° B. servant d'agent de dessiccation. Au bout d'environ 5 heures, la dessiccation est complète, on lave les soies, on les savonne, on les rince et on les passe en solution lactique faible pour leur donner le toucher de la soie naturelle; on sèche finalement.

II. On soumet la soie à l'action d'une solution acétonique de formol, légèrement acidifiée, en vase clos de préférence, et à la température de 60° C. environ. Le bain se compose de :

Acétone pure bouillant à 56°-58° C..	100 ^g
Formol à 40 pour 100.....	5 ^g
Acide sulfurique.....	0 ^g ,03 à 0 ^g ,05

Après 5 heures environ d'action, ou plus suivant les cas, onessore la soie, on lave, on savonne, on rince et l'on fait sécher.

Généralement, la soie viscosée ainsi sténosée gagne plus du double dans sa résistance à l'état mouillé.

On peut juger de l'amélioration apportée par le sténosage au vu des chiffres suivants, qui résultent d'essais

dynamométriques officiels de la condition des soies de Lyon (moyennes de plusieurs essais).

Origine.	Finesse (deniers).	Élasticité pour 100. Ténacité en grammes.			
		Soie sèche.	Soie mouillée.	Soie sèche.	Soie mouillée.
Chardonnet...	90	9,8	7,6	144	39,6
Givet.....	120	14,4	9,2	130,5	39,5
Viscose.....	130	10,2	12,6	146	38
Sténose.....	130	7,8	7,6	208	140

Dans le procédé Bouillier (D. R. P. 161262), les fils non dénitrés subissent l'action d'un bain à base d'acides formique, acétique, azotique qui ouvrirait (?) les fils sans les dissoudre, ce qui permettrait de leur faire absorber des sels convenables pour rendre la soie *phosphorescente*.

Ch. Bardy (B. F. 313464), pour rendre les soies artificielles plus solides à l'état mouillé, les paréheminaut par passage en acide sulfurique, comme on le fait pour parcheminer le papier, c'est-à-dire par courte baignade suivie de lavages à l'eau légèrement alcalinisée, avec de l'ammoniaque. Autres procédés d'apprêt « renforcant » qui n'eurent pas plus de succès que les précédents : un brevet Chardonnet mentionnant l'emploi d'*essence de lérébenthine* qui, au moment de la formation des fibres dénitrifierait et polymériserait à la fois la cellulose. Les fibres ainsi traitées étant plus solides à l'eau. La Société de Tubize ajoute au colloïde des *huiles essentielles* (B. F. 361690). Friedrich (D. R. P., 1905) déshydrate l'hydrocellulose par des gaz ou vapeurs agissant à haute température (limitée naturellement par la température de décomposition de la cellulose). On fait, par exemple, agir de l'alcool absolu à 100-150° C. sous pression jusqu'à ce que la condensation de la vapeur ayant agi donne un liquide absolument privé d'eau. La

ténacité des fils ainsi traités n'est diminuée que de moitié dans le cas de la soie mouillée.

Quelques genres d'apprêt ont pour but de donner aux soies artificielles plus de souplesse ou plus de glissant. Citons le procédé Pereyron (B. F. 556 301) : pour remplacer, le grès de la soie naturelle, qui facilite le travail du fil, on applique sur les fils à traiter de l'huile de vaseline diluée ou non par des solvants organiques, par vaporisage et non par trempage. Cette vaporisation peut être faite de façon appropriée, par exemple, en se servant d'une chambre étanche où sont placés les fils à traiter et où arrive, sous forme de brouillard, l'huile pure ou diluée et projetée par un vaporisateur.

Les soies étalées s'imprègnent d'une quantité plus ou moins grande du produit pulvérisé, selon la concentration et la durée de l'opération ; le vaporisage permet un dépôt régulier de l'huile. Cet apprêt facilite le dévidage et le tissage, de sorte que l'on peut donner une plus grande vitesse aux métiers de tissage et de bonneterie.

Hübner (E. P., 1916) apprête les soies artificielles en les savonnant d'abord, puis en les plongeant pendant 5 minutes dans un bain de glycérine ou de glucose (1 p. 100 d'eau) légèrement acidulé par l'acide acétique. En séchant à basse température après essorage, on aurait un produit particulièrement souple.

CHAPITRE IX.

PROPRIÉTÉS DES SOIES ARTIFICIELLES.

Analyse qualitative des différentes soies. — D'après Batz, on peut distinguer la soie nitrocellulosée de la soie naturelle par plusieurs réactions caractéristiques : (*a*) la soie artificielle se dissout dans la potasse chaude en jaune, tandis que la soie naturelle s'y dissout sans coloration; (*b*) la soie artificielle brûle rapidement sans laisser beaucoup de cendres, la soie naturelle charbonne; (*c*) la soie Charbonnet humectée d'acide sulfurique donne avec la brucine la coloration rouge et, avec la diphénylamine, la coloration bleue provenant de traces d'acide nitrique restant dans la fibre; (*d*) la soie naturelle se dissout dans une solution de 10^g de sulfate de cuivre, 5^g de glycérine dans 100^{cm³} d'eau, à laquelle on ajoute suffisamment de potasse pour redissoudre le précipité formé; la soie artificielle n'est pas soluble dans ce mélange. Ce dernier réactif peut être utilisé pour la séparation quantitative.

Chauffées à 200° C. au bain d'acide sulfurique, toutes les soies artificielles se carbonisent et tombent en poussière, tandis que la soie naturelle n'est pas sensiblement attaquée; elles se dissolvent dans l'oxyde de cuivre ammoniacal; soumises à l'action de l'acide sulfurique concentré, elles gonflent considérablement et se dissolvent bientôt (comme d'ailleurs la soie naturelle). Une solution d'iode colore en

brun les soies artificielles et en jaune la soie naturelle; cette dernière acquiert une coloration brune sous l'influence de l'iode et de l'acide sulfurique, tandis que les soies artificielles (soies gélatinées exceptées) se colorent en bleu ou en violet, ce qui est assez naturel puisqu'elles sont constituées par de la cellulose presque pure. Une solution saturée de chlorure de zinc dissout la soie véritable à 100-110, à 120 la soie artificielle, vers 140 la soie Tussah.

Thiele a recommandé (*Farber Zeitung*, 1907) l'examen au microscope des fibres sèches et mouillées; tandis que sous l'influence de l'eau, le diamètre des soies de collodion s'accroît de 36-44 pour 100; l'augmentation est de 45 pour 100 pour les soies de viscose et 40 pour 100 pour celles de cellulose dissoute. Outre que ces différences sont peu appréciables, elles sont modifiées du tout au tout dans le cas de soies sténosées par exemple.

La façon dont les diverses soies artificielles se comportent au *sténosage*, c'est-à-dire à l'action de la formaldéhyde, et aux lessives caustiques, permet, assure Beltzer, de les différencier assez facilement.

Dans le sténosage à l'étuve, la soie de Chardonnet et les soies de nitrocellulose en général, acquièrent une rigidité assez prononcée, tandis que les soies cupro-ammonique et viscose conservent leur souplesse.

Ces diverses soies, traitées ensuite par les lessives de soude à 20°-25°B. et lavées à l'eau, se comportent différemment. Tandis que les nitrocelluloses se gélatinisent sensiblement, les autres soies résistent plus énergiquement, surtout la soie viscose. Quand on traite par les mêmes lessives les soies non sténosées, elles se dissolvent complètement.

Les soies de nitrocellulose se dissolvent très rapidement, puis ensuite les soies cupro-ammoniacales et enfin les soies

viscose, qui semblent résister d'une façon plus énergique à l'hydratation.

Pour différencier d'une façon nette les soies cupro-ammoniacales et viscose qui sont assez difficiles à distinguer, on peut mettre à profit la *réaction cuprique* sur les cupro-ammoniques et la réaction des *sulfures* sur les viscoses. L'aspect opaque et laiteux des soies Glanzstoff permet aussi cette distinction à un œil exercé.

Süvern recommande surtout pour la différenciation analytique des soies artificielles le dosage de l'*azote* et de l'*humidité*. Tandis que les soies naturelles contiennent près de 17 pour 100 d'azote, les soies artificielles n'en contiennent que de très faibles quantités variant de 0,15 à 0,5 pour 100 (soies de matières animales exceptées).

L'humidité, dosée par dessiccation à 99° C. est plus élevée dans les soies artificielles (10-12 pour 100 en moyenne) que dans les soies naturelles (environ 8 pour 100); mais la différence s'accroît surtout dans le cas d'un traitement à la température de 200° C., exception faite pour les soies cupro-ammoniacales.

Nous reproduisons ci-après sous forme de tableaux l'ensemble des caractères propres à l'identification facile des soies artificielles d'origines diverses (voir pp. 204 à 207).

Action des réactifs divers sur les soies.

COMPOSITION DU RÉACTIF.	NATURE DE LA SOIE.			
	Grège de Chine.	Tussah.	Chardonnet Besançon.	Chardonnet Spreitenbach.
Potasse caustique concentrée.....	Dissolution même à froid.	Se dissout seulement à chaud.	Lehner.	Pauly.
Potasse caustique à 396 ^g KOH par litre.	Attaque à 65° C. Dissolution à 85° C.	Se gonfle à 75°. Se dissout à 120°.	Toutes les soies artificielles résistent.	
Chlorure de zinc (solution aqueuse à 60 pour 100 cm ³) ..	Solution limpide après chauffage à 120° C.	La dissolution n'est complète qu'à 135° C.	Gonflement et coloration jaune, pas de dissolution même à 200° C.	
Solution cupro-alcaline glycinée (10 ^g SO ⁴ Cu, 100cm ³ H ² O, 5 ^g glycérine. Redissoudre le précipité par KOH à 40 p. 100).	Se dissout en moins d'une demi-heure à la température ordinaire.	Attaque très faible.	Se dissout à 145° C.	Se dissout à 180° C.
Réactif de Schweitzer (Dissolution dans AzH ³ de CuO fraîchement précipité et lavé.)	Se dissout en partie, le résidu gélatineux n'ayant plus de structure fibreuse.	Aucune attaque.	Aucune attaque.	

<p>Solution ammoniacale d'oxyde de nickel.</p>	<p>La dissolution commencée à la température ordinaire se complète à l'ébullition.</p>	<p>Aucune attaque, même à l'ébullition.</p>	
<p>Liquore de Fehling..</p>	<p>Dissolution complète à l'ébullition.</p>	<p>Dissolution plus difficile.</p>	<p>Aucune attaque.</p>
<p>Acide nitrique concentré.....</p>	<p>Attaque rapide à froid.</p>	<p>Attaque plus rapide encore</p>	<p>Dissolution lente à froid, rapide à chaud.</p>
<p>Acide chromique à 20 pour 100.....</p>	<p>Se dissout à chaud.</p>	<p>Dissolution plus difficile.</p>	<p>Dissolution complète à chaud.</p>
<p>Réactif de Millon....</p>	<p>Coloration violette.</p>	<p>Coloration violette.</p>	<p>Aucune coloration.</p>
<p>Iodure de potassium ioduré.....</p>	<p>Coloration brune intense.</p>	<p>Coloration brun faible.</p>	<p>Coloration brune, puis bleue.</p>
<p>Sulfate de diphénylamine.....</p>	<p>Coloration brun faible.</p>	<p>Coloration plus intense.</p>	<p>Coloration bleue intense.</p>
<p>Sulfate de brucine...</p>	<p>Faible coloration brune.</p>	<p>Faible coloration brune.</p>	<p>Coloration rouge.</p>
			<p>Pas de coloration.</p>
			<p>Pas de coloration.</p>
			<p>Pas de coloration.</p>

Identification facile des soies artificielles (MATHÉWS).

NATURE DES SOIES :	Calcinée, la soie émet des vapeurs :	Dans SO ² H ² concentré froid, il y a :	Dans le réactif de Schweitzer, il y a :	Et dans une lessive de potasse à 40 pour 100 :
Soies de collodion	acides	rapide dissolution	gonflement, puis dissolution	gonflement
Soies de solvant cupro- ammoniacal	acides	rapide dissolution	»	gonflement
Soies de viscosse	acides	rapide dissolution	gonflement, puis dissolution	gonflement
Soies acétocellulosées	acides	»	gonflement	gonflement
Soies de gélatine	ammoniacales	»	virage de la soie en bleu	dissolution rapide

Différenciation des soies artificielles (BELTZER).

RÉACTIFS MIS EN ŒUVRE..... Soies soumises à leur action :	IODURE de potassium iodé.	PERMANGANATE de potassium.	ROUGE de ruthénium.	BLEU méthyle.	VERT SOLIDE cristaux.	ROUGE CONGO.
Soie de Chardonnet dénitée.	coloration brune intense	légère couleur orient	coloration rouge	coloration nette vive	vert intense	coloration rouge
Soies de Chardonnet sténosées.	coloration jaune pâle	coloration bistre	aucune coloration	aucune coloration	»	»
Soies de solvant cupro-ammo- niacal.....	violet brun assez foncé	légère couleur bistre	presque pas de coloration	presque rien	couleur verte	coloration rose
Soies de viscosse.....	violet brun	légère couleur bistre	coloration rose	bleu foncé	vert foncé	rose régulière
Soies de viscosse sténosées.....	»	coloration bistre rapide	pas de coloration	pas de coloration	pas de coloration	pas de coloration
Soies acétylées.....	coloration irrégulière brune	rapide coloration bistre	coloration rose irrégulière	coloration très irrégulière	coloration vert foncé	coloration rose et rouge

Ténacité. — Toutes les soies artificielles, de quelque manière qu'elles soient obtenues, sont comme cette jeune fille du conte de fées qui avait toutes les qualités, hormis la plus nécessaire. Elles sont très brillantes — aussi jolies que les plus belles soies naturelles, elles sont très bon marché — coûtent trois fois moins que la soie de première qualité; elles se prêtent aux usages les plus divers — tissage, broderie, tricot, dentelle. Mais elles n'ont pas la solidité des soies véritables. Voici, en effet, d'après Strehleuert et Westergren, la résistance comparée des diverses espèces de fibres :

Nature des fibres.		Résistance en kilogrammes par mm ² .		
		Fils secs.	Fils mouillés.	
Soies naturelles	grège	chinoise	53	47
		française	50	41
	française décreusée	non teinte	25	13
		teinte rouge	20	15
		teinte noire, charge 110 p. 100.	12	8
	teinte noire, charge 140 p. 100.	8	3	
	teinte noire, charge 500 p. 100.	2	"	
Soies artificielles	de nitro-cellulose	Chardonnet	15	2
		Lehner	17	4
		Stehleuert	16	3
	cupro-ammonique : Pauly	19	3	
	de viscosé	ancien procédé	11	3,5
nouveau procédé		22	"	
Coton		11,5	18,6	

C'est que la cellulose, sous l'action des différents agents, subit des transformations moléculaires qui affaiblissent de beaucoup ses propriétés de ténacité. C'est ainsi que du

coton successivement transformé en nitrocellulose, puis dénitrifié, a donné à Bronnert les variations suivantes de résistance :

Poids supporté au moment de la rupture :

Coton blanchi.....	825 ^g
Coton blanchi mouillé.....	942
Coton blanchi hexanitré mouillé.....	884
Coton blanchi hexanitré mouillé.....	828
Même coton dénitré sec.....	529
Même coton dénitré mouillé.....	206

Nous avons vu déjà que plusieurs solvants de la cellulose étaient inutilisables parce qu'ils modifiaient complètement la ténacité du produit.

Nous avons conservé les chiffres précédents, qui « datent » un peu, encore que maintenant la plupart des soies artificielles, aussi bien les unes que les autres, possèdent une meilleure ténacité. Au reste, on peut améliorer cette ténacité par un traitement approprié (*voir* p. 198). Il est d'ailleurs bien difficile de donner à ce propos des chiffres exacts, car la résistance à la traction d'un même genre de soie varie selon finesse, teinture, période de fabrication. Mais on peut constater que l'apparition sur le marché des soies d'acétocellulose constitue, au point de vue ténacité, un progrès, car si ces soies ne valent pas mieux que les autres à l'état sec, par le fait même qu'elles ne se laissent pas mouiller, elles conservent leur ténacité après imprégnation d'eau.

On jugera de la supériorité des soies acétocellulosées d'après les comparaisons suivantes faites par Herzog (*Kunststoffe*, 1911) :

	Résistance à la rupture (en kilogrammes) par mm ² de section).		Allongement à la rupture (en pour 100 de la longueur initiale).	
	Secs.	Mouillés.	Secs.	Mouillés.
Fils d'acétate de cellulose.	10,6	8,8	33	42
	12,6	10,8	30	37
	13,9	11	25	32
	12,1	9,9	36	40
	15,8	12,9	27	35
Fils de viscosé.	24,7	9	5,4	6,8
	23,9	2,5	26	29
	20	4	8,3	11,7
	22,7	4	30	44

On peut juger de l'évolution des procédés d'après le tableau suivant présenté à Wilson :

	Ténacité en grammes par denier		Extensibilité pour 100.
	à sec.	au mouillé.	
Soie viscosé de 1907..	1,1	0,35	15
» 1913..	1,4	0,55	17
» 1917..	1,75	0,75	14
Soie naturelle.....	2,50	2,00	21

On voit qu'il y a nettement tendance à obtenir des produits valant les soies naturelles; et l'on peut d'ores et déjà prédire, en extrapolant, qu'un jour est proche où les soies artificielles seront supérieures aux soies naturelles!

Action de l'eau. — Si l'on observe au microscope des fils secs de soie artificielle et qu'on les mouille, on les voit gonfler jusqu'au plus du double de leur diamètre; action que l'on peut mettre mieux encore en évidence en soumettant à l'humidification des fibres préalablement ligaturées.

Il y a lieu de distinguer les hydrocelluloses (viscose, solvant cupro-ammoniac-sodique) dont la fibre se dissout presque dans l'eau et se désagrège sous le moindre effort; et les soies à base d'éthers cellulosiques (azotates, acétates de cellulose) qui ont plus de « corps ». On peut mettre à profit cette différence pour augmenter la solidité des fibres à l'eau. « Il convient soit de déshydrater profondément les celluloses, soit de les éthérifier, par exemple, par acétylation subséquente des fibres. L'acétylation enlève les groupes oxhydryles et par conséquent autant de motifs qui attireraient l'eau, auparavant. L'acétylation revient donc à une déshydratation. Une déshydratation à l'alcool pourrait encore faire perdre aux fibres la propriété néfaste d'absorber l'eau avec cette intensité, la solidité de celles-ci à l'état mouillé en serait accrue. » (Beltzer.)

Parmi les travaux récents concernant l'hygroscopicité des soies artificielles, citons ceux de Baroni (*Textilberichte*, 1924) et de Testenoire-Levrat (*Tiba*, 1924), ces derniers faits à la condition lyonnaise.

Des échantillons de différentes sortes de soie artificielle furent, après magasinage, pesés à l'air, séchés, puis suspendus de nouveau à l'air et pesés plusieurs fois. A la suite de ces essais, il a été constaté que la soie de nitro-cellulose est plus hygroscopique que la soie au cuivre ou la soie de viscose.

Voici quels sont les *taux de reprise* (quantité d'humidité qu'il faut ajouter à 100% de fibre sèche pour obtenir un pourcentage déterminé d'humidité) d'après les essais faits à Lyon :

Soie naturelle	11
Soie de viscose	12,3
Soie de coton nitré.....	13,6
Soie à l'acétate.....	5,8

Comme on le voit, la proportion normale d'humidité des soies artificielles n'est ni celle de la soie, ni celle du coton et, de plus, elle n'est pas la même pour toutes les catégories de soies artificielles.

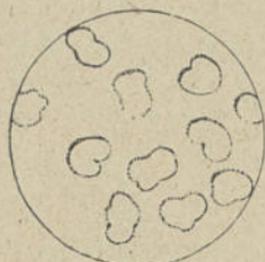
Forme. — Il importe beaucoup d'obtenir des fils les plus fins possible; en effet, comme le faisait remarquer Réaumur, les qualités textiles de souplesse et de résistance aux chocs et aux plis augmentent d'autant plus que le diamètre diminue; cela explique qu'on ait pu fabriquer avec du verre en fusion des sortes de soies artificielles : amené à l'état de fils extrêmement ténu, le verre peut être plié sans casser.

De plus, ainsi que l'on peut s'en rendre compte par la figure, c'est la finesse de la fibre, jointe à sa surface unie et à sa continuité qui donne à la soie sa brillante apparence. Malgré les efforts de tous les inventeurs, aucun n'est encore parvenu à fabriquer des soies artificielles approchant sous ce rapport de la soie naturelle. Voici en effet, d'après Has-sack, la largeur des principales fibres artificielles :

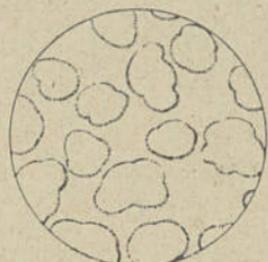
Origine des fibres.	Diamètre moyen.	Diamètre maximum.
Chardonnet Besançon....	45-50 ^μ	100 ^μ
» Fismes.....	40-80	120
Lehner.....	60-90	132
Vandura.....	60-80	85
Pauly.....	40-50	70
Soie du bombyx.....	9-15	20

Nous conservons ces chiffres, qui tous « datent » fort, sans tenter de donner des mesures plus récentes, car rien n'est plus variable que l'apparence des fils : le contour dépend moins du genre de soie que de la façon dont furent effectuées filature et coagulation. C'est à titre d'exemples

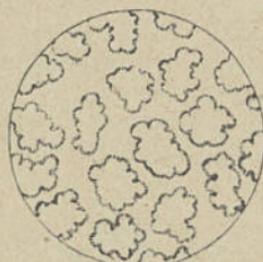
également que nous donnons les vues microscopiques



Soie au collodion.



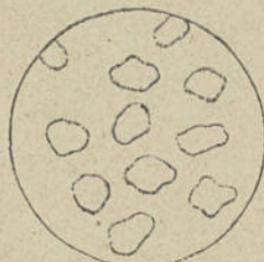
Soie cupro-ammoniacale.



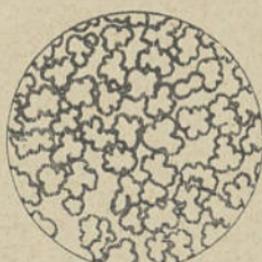
Soie de viscose.



Soie acétocellulosique.



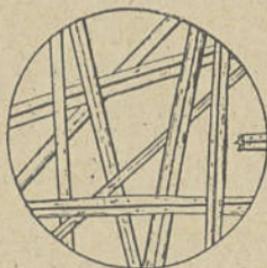
Soie de viscose nouvelle.



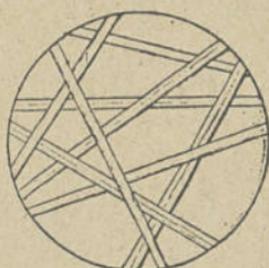
Soie acétocellulosique moderne.

Fig. 44 à 49. — Coupes microscopiques des soies artificielles.
(D'après Cross.)

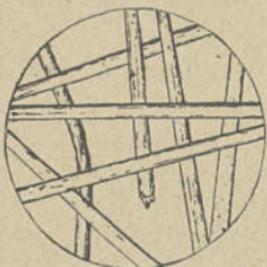
de soies artificielles diverses vues en coupe (*fig. 44 à 49*) et en long (*fig. 50 à 54*).



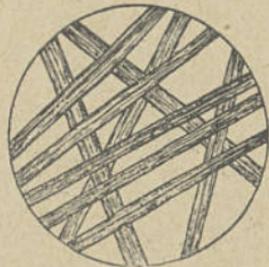
Soie nitrocellulose dénitree (soie d'Obourg). Fibres régulières, transparentes, au canal central bien marqué et quelques excoriations superficielles.



Soie cupro-ammoniacale (soie Glanzstoff). Les fibres sont très régulières, transparentes, la plupart sans canal central; quelques-unes cependant présentent une ligne centrale très fine. Pas d'excoriations superficielles. Diamètre des brins peu variable.



Soie de viscose (Stearn). Fibres très régulières analogues à celles de la soie Glanzstoff, sans canal central apparent. On remarque quelques excoriations à la surface et le diamètre des brins est assez variable.



Soie de viscose (2^e catégorie). Fibres se caractérisant par une grande quantité de stries longitudinales, apparaissant nettement. Le canal central devient visible par la coloration des fibres. Le diamètre des brins est très variable et irrégulier dans un même brin.

Fig. 50 à 53. — Aspect microscopique des soies artificielles diverses. (D'après Beltzer.)

Comme pour les soies naturelles, on chiffre la finesse des soies artificielles en deniers. Le nombre indiquait autrefois le poids en deniers de 80 fils de 120 aunes chacun; il indiqua ensuite le nombre de grains que pèsent 400 aunes de fil. Depuis 1875 on emploie également un denier décimal: poids en grammes et fractions de gramme de deux fils de 500^m.

Vus au microscope, avec un grossissement de 250, les filaments de *soies de nitrocellulose* se présentent sous l'aspect de cylindres droits, réguliers et sans stries longitudinales.

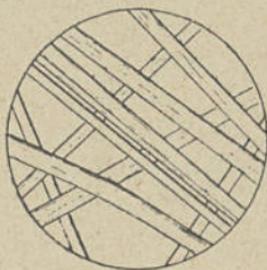
On remarque un canal central assez régulier, d'un diamètre égal à environ $\frac{1}{8}$ ou $\frac{1}{10}$ de celui de la fibre. Le diamètre des fibres est assez variable, on observe généralement depuis 0^{mm},08 jusqu'à 0^{mm},025.

L'aspect des soies nitrées ou des soies dénitrées est semblable; dans les deux cas, on observe que le canal central n'a pas varié par l'opération de la dénitration; on aperçoit une certaine quantité de petits points sphériques et d'excoriations ou écorchures, qui proviennent sans doute du passage des fibres à travers les filières ou de leur travail subséquent à la filature ou au blanchiment.

Les fibres de *soie au cuivre* apparaissent très régulières et sans canal central; quelques-unes cependant présentent une ligne médiane très faible. Les parois ne présentent plus les excoriations qu'on remarquait sur la soie de nitrocellulose; elles sont lisses et très nettes. Le diamètre des filaments est assez régulier; il mesure environ 0^{mm},04 à 0^{mm},05 sur les divers échantillons observés de soies Glanzstoff et de soies de Givet. Il est bien évident que suivant le diamètre des filières et suivant le denier du fil, le diamètre des fibres élémentaires varie; il n'a rien d'absolu.

Les *soies de viscose* se présentent sous deux formes différentes, selon qu'elles ont été coagulées dans un bain de sulfate d'ammoniaque ou dans un bain de bisulfate sodique.

Les soies viscosées coagulées par le sulfate d'ammoniaque ont un aspect semblable à ceux des soies du cuivre, sans canal central apparent. On remarque simplement quelques légères excoriations superficielles et les diamètres des



Soie à l'acétate de cellulose.

Les fibres sont régulières, transparentes, sans canal central et sans stries; les parois sont très lisses. Le diamètre des brins est variable et la coloration irrégulière caractéristique.

Fig. 54. — Aspect microscopique de la soie artificielle.
(D'après Beltzer.)

brins sont plus forts et moins réguliers (variant de $0^{\text{mm}},025$ à $0^{\text{mm}},06$). Les soies viscosées, coagulées par le bisulfate sodique, ont des brins moins réguliers dans leur ensemble, d'un diamètre variant de $0^{\text{mm}},03$ à $0^{\text{mm}},08$.

La coagulation plus rapide de ces dernières fibres détermine la formation du canal central et des stries. La surface est en effet saisie brutalement par la coagulation dans le bain de bisulfate de soude, quand le centre des filaments reste encore fluide. Peu à peu, cette matière fluide se coagule à son tour et se tasse vers la périphérie où elle est attirée, déterminant ainsi la formation du canal central et des stries. La coagulation par les bains de sulfate d'ammoniaque est plus lente; il se forme d'abord un coagulum de viscosé, qu'on fixe ou décompose ensuite dans un bain acide, pour obtenir finalement une fibre de cellulose

hydratée. Par cette floculation en deux phases, la matière visqueuse, coagulée lentement dans son ensemble, se contracte peu à peu pour former un filament homogène, et se condense vers son centre.

Les filaments de *soies à l'acétate de cellulose* sont généralement réguliers et cylindriques, sans stries longitudinales et sans excoriations. Les parois des fibres sont lisses; on remarque quelquefois la présence d'un canal central très étroit et peu apparent.

Les diamètres varient dans des limites assez larges; on observe, dans une même préparation, des filaments de $0^{\text{mm}},03$ à $0^{\text{mm}},6$; quelques-uns atteignent $0^{\text{mm}},8$.

Si le simple examen microscopique ne permet pas d'identifier avec certitude les soies artificielles, il en est différemment des essais microchimiques, dont nous donnons (voir p. 218) un succinct exposé d'après Copetti (*Annales de Chimie analytique*, 1909).

Il est très facile de différencier au microscope les soies artificielles du coton. On peut aussi les différencier par l'action des rayons X qui révèlent dans le coton l'existence de cellules juxtaposées et d'axes de symétrie qui peuvent provenir d'une structure cristalloïdale à éléments possédant une orientation déterminée : la soie artificielle au contraire est homogène. (P. Bary.)

Analyse qualitative microchimique des soies d'imitations (COPETTI).

Les fibres décolorées sont recouvertes d'une lamelle et traitées par une goutte d'acide nitrique.	Elles se colorent en jaune.	Les fibres non acidifiées sont traitées par l'acide chromique à 50 p. 100.	Elles se colorent en jaune brun <i>Tussah.</i>
		Elles se dissolvent.	On traite les fibres primitives par l'acide sulfurique
		Coloration bleue ; on fait agir l'acide chromique sur les fibres primitives.	qui dissout les fibres à chaud.. <i>Soie de gélatine.</i> qui dissout les fibres à froid.. <i>Soie de bombyx.</i>
	Elles ne sont pas colorées ; on les traite par le chlorure de zinc iodé.	Coloration jaune ou brune.	Elles se dissolvent..... <i>Soie végétale.</i> Elles ne se dissolvent pas..... <i>Mercerisé.</i>
		Coloration violette quand on fait agir l'iode et l'acide sulfu- rique.....	<i>Soie artificielle.</i> <i>au cuivre.</i>
		On fait agir l'acide sulfurique con- centré, puis après dissolution, la diphénylamine ; coloration bleue..	<i>Soie artificielle</i> <i>au collodion.</i>

CHAPITRE X.

ÉCONOMIE ET STATISTIQUE.

Emploi des soies artificielles en tissage et usages similaires. — Les soies artificielles servent en tissage, en bonneterie et dans les industries textiles (confection du tulle, de la broderie, etc.) pour tous les usages auxquels conviennent les soies naturelles. Au début de leur introduction sur le marché, les textiles artificiels montraient une si médiocre solidité à l'humidité qu'on se montrait fort timoré dans leur emploi : on n'osait guère s'en servir que pour les articles mode ne devant pas être lavés ni donner un long usage. Mais aujourd'hui les articles destinés à l'usage le plus dur (les bas, par exemple) sont faits en soie artificielle, parfois en quantités énormes. Comme il y a sur le marché des nombreux types de soies artificielles, il est facile aux industriels des diverses spécialités textiles de se procurer les fils bien propres à l'usage en vue : c'est ainsi que, malgré leur prix assez élevé, les soies cupriques par exemple sont souvent préférées en passementerie et broderie à cause de leur exceptionnelle souplesse.

Nous avons d'ailleurs peu à insister sur ces usages : au contraire, il nous faudra nous occuper davantage des applications spéciales pour lesquelles le textile artificiel doit être fabriqué d'une façon particulière. Nous devons aussi mentionner une application textile peu importante

encore des soies artificielles, mais qui prendrait évidemment beaucoup d'ampleur si les prix de revient s'abaissaient suffisamment : l'emploi des fibres artificielles en *bourre*.

Pendant la guerre, on a préparé dans les usines allemandes de très fortes quantités de soie artificielle en schappe, c'est-à-dire peignées à la cardeuse, puis étirées et doublées à l'état de ruban de carde. Ceci permet de faire les lavages après filature sur la masse non bobinée, et d'augmenter la production.

Bloch (B. B. 238 194 et B. F. 447 068) préconise une méthode spéciale de filature permettant l'obtention de soies artificielles en bourres; la solution cellulosique est introduite dans un panier de centrifugeuse dont le pourtour est formé d'une paroi porte-filière : dans ces conditions, il s'échappe de l'appareil des fils qui sont reçus dans un panier rotatif concentrique contenant le coagulant.

A signaler aussi les procédés Girard (B. F. 438 131, 1911) et Vindrier (B. F. 442 015, 1911) concernant l'obtention de bourre peignée propre à subir directement les opérations de filature; on la prépare en enroulant sur guindres un groupe de fils à leur sortie des filières, puis en sectionnant les écheveaux ainsi obtenus. On cherche en vain le pourquoi d'une filature effectuée dans de telles conditions puisqu'il suffirait d'une retorderie pour transformer en faisceau solide les brins sortis des filières.

Crins artificiels. — Tous les procédés de fabrication des soies peuvent en principe s'appliquer à la préparation des crins, cheveux ou filaments pour lampes électriques; il suffit d'employer des filières de plus grand diamètre. Certains brevets concernent plus spécialement la production de crins; citons ceux de Lehner (1900), de Schaumann et Larson (1903) consistant à entourer un fil de soie, de lin, de chanvre, d'une couche épaisse de collodion, de Cres-

pin (1904). D'autres procédés s'appliquent également à la production de crins; les fibres obtenues par la méthode générale sont séchées soit à l'état tendu si l'on vise l'obtention de crins pour la broserie, soit en paquets emmêlés étendus sur des claies si l'on veut obtenir des crins pour la tapisserie.

Manchons à incandescence. — Pour supporter les oxydes rares (thorium, cérium) portés à l'incandescence, on emploie des fils tricotés de coton ou de ramie que l'on plonge dans des solutions de sels convenables. Les soies artificielles ainsi traitées ne s'imprégnant pas uniformément, on fut conduit à incorporer dans la masse plastique le sel de thorium transformé finalement en oxyde par calcination (Knöfler, D. R. P. 88 556).

Le nitrate usité avec les textiles végétaux ne convient pas dans ce cas : lors de la calcination, le produit se boursofle et tout tombe finalement en poussière; on lui substitue l'hydroxyle qui ne foisonne pas en brûlant. La réussite du procédé nécessite un ensemble de conditions indispensables, c'est ainsi qu'un tissu de coton imprégné d'hydroxyle ne fournit nullement un manchon incandescent. Plaissetty réalisa le premier la préparation industrielle des manchons de thorine en incorporant l'hydroxyle dans une solution cupro-ammoniacale de cellulose et en précipitant ensuite le thorium à l'état d'oxyde (Th O_2) par l'action de l'ammoniaque. Mais ses travaux sont fondés sur l'invention faite par F. de Mare (B. F. 235 233).

Plus récemment, Knöfler (D. R. P., 1906), utilisant la réaction signalée par Benz, précipite l'hydroxyle contenu dans le filament par l'eau oxygénée, il y a formation de peroxyde ($\text{Th}^2 \text{O}_7$). Le manchon obtenu serait ainsi plus tenace et plus résistant que par traitement à l'ammoniaque. Par contre, l'eau oxygénée a l'inconvénient de dissoudre

le cérium, employé concurremment avec le thorium; aussi doit-on en mettre dans le fil un excès suffisant pour qu'il reste après traitement la quantité convenable.

Les manchons de soie artificielle imprégnée d'hydroxyle cérique ne sont pas hygroscopiques, relativement solides et très lumineux.

Oberlé préconise l'addition aux collodions à 20 pour 100 de nitrocellulose, d'une solution éthéro-alcoolique d'oxychlorure de thorium (à 50 pour 100), après quoi on ajoute 0,75 pour 100 d'oxychlorure de cérium. Pour éviter la précipitation du sel de thorium, il faut opérer avec des collodions très riches en alcool.

Filaments de lampes électriques. — En 1890, de Chardonnet prit un brevet (B. F. 207 624) où il revendiquait l'emploi de fibres artificielles pour la fabrication des filaments de carbone de lampes à incandescence. Il suffit de les carboniser, comme le sont les fibres de bambous de la lampe Edison ou la bande de papier des lampes Swann.

Plusieurs inventeurs indiquent également l'emploi des soies artificielles pour la carbonisation et l'emploi comme filament de lampes à incandescence. Rappelons que cette application fut déjà utilisée avant la fabrication industrielle des soies textiles, les filaments obtenus n'étant alors ni assez fins, ni suffisamment tenaces pour être tissés.

Les charbons de cellulose ont maintenant complètement supplanté les fibres obtenues avec le bristol, les filaments de bambous ou le coton. Les procédés employés sont soit la dissolution de la cellulose nitrée par le mélange alcool-éther, soit plus généralement la dissolution directe par une solution aqueuse de chlorure de zinc. On emploie dans ce cas comme matière première du coton hydrophile ou du papier à cigarette, la paille de riz étant utilisée aussi dans certaines usines. La masse à filer contient :

Matière cellulosique.....	5
Chlorure de zinc	100
Eau distillée.....	50

On malaxe à chaud jusqu'à parfaite homogénéité, puis on comprime dans un cylindre dont le fond porte des filières en platine, d'où sortent des fils bleutés qu'on coagule dans un bain d'alcool méthylique. On lave, on fait sécher, on tronçonne et l'on procède à la carbonisation. Dans les usines où l'on se sert de collodion, la coagulation est généralement faite avec un bain de sulfure d'ammonium.

Production mondiale des soies artificielles. — Aucune grande industrie n'eut des débuts si difficiles que celle des soies artificielles. Pendant des années, l'usine bizontine fondée en 1890, alors seule productrice, connut non seulement des difficultés techniques de tous genres, mais des difficultés financières fort graves.

C'est que, selon le rapport du Conseil d'administration de 1893, « lorsque M. de Chardonnet a livré ses brevets à la société, sa découverte n'était encore que théorique et ne pouvait pas entrer dans le domaine de la pratique ». De fait, les années de perfection se soldèrent par des déficits élevés : plus de 800 000 en 1893.

En 1894, les actions se négociaient difficilement à moitié prix. On fabriquait alors 100^{kg} par jour que l'on vendait 25-27^{fr} le kilogramme, le prix de revient étant d'environ 20^{fr}. Ce n'est qu'en 1898 que l'on put distribuer un dividende de 1,25 pour 100.

Dès lors, la prospérité va toujours en croissant, le capital primitif fut réduit à 1 500 000^{fr}, puis à 2 millions par émission d'actions nouvelles, en même temps on portait la production journalière de 100 à 200^{kg}, quantité qui devait être ensuite décuplée. Les dividendes augmentant et la

spéculation aidant, les cours des actions subissent des variations énormes justifiées par l'accroissement des bénéfices :

Années.	Bénéfices nets.	Dividendes.	Primes de remboursement.
1898.....	202 198	6,25	"
1899.....	767 634	6,25	"
1900.....	301 131	6,25	"
1901.....	618 449	8,75	"
1902.....	757 469	15	"
1903.....	2 410 879	12,50	+62,50
1904.....	5 000 000 (env.)	1,50	62,50

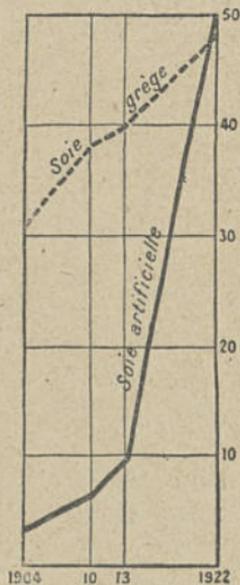
Naturellement, le succès de la nouvelle industrie provoqua l'établissement de nombreuses usines concurrentes. En 1905, il y avait plus de 40 millions de capitaux engagés dans des affaires de soies artificielles dont nous reproduisons la liste d'après Berne (*voir* p. 226).

Depuis ces affaires se sont plus que décuplées (*fig. 55*), si bien que, vers 1921, la production américaine, nulle au début, prenait une ampleur énorme; on est arrivé à produire plus de soies artificielles que de soie naturelle. Il est curieux de constater d'ailleurs à ce propos que le développement extraordinaire de la nouvelle industrie n'a point empêché que la nouvelle production des soies naturelles aille en augmentant de façon normale. Toutefois l'industrie cotonnière souffre actuellement de la concurrence des soies artificielles.

D'après les statistiques données en 1924 par la Société américaine « Viscose », la production mondiale des soies artificielles aurait été pour 1923 :

États-Unis.....	16645 000 ^{kg}
Angleterre.....	6950 000
Allemagne.....	5700 000
France.....	2850 000
Belgique.....	2500 000
Italie.....	2500 000
Hollande.....	2000 000
Suisse.....	1100 000
Hongrie.....	850 000
Autriche.....	800 000
Pologne.....	425 000
Tchécoslovaquie.....	290 000

PROD. MONDIALE
Soie natur. et artific.
en Millions de Kilogr.



PRINC. PRODUCTEURS
en Millions de Kgrs.

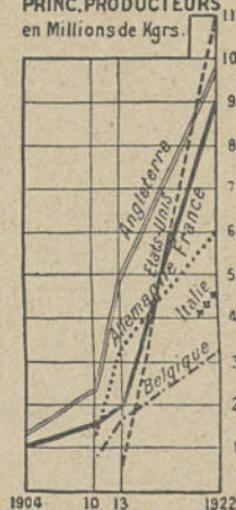


Fig. 55 et 56. — Graphiques montrant la progression de l'industrie des soies artificielles. (D'après le *Larousse mensuel*.)

Mais ces chiffres — que nous reproduisons faute de documents officiels qui seraient peut-être plus exacts — sont manifestement au-dessous de la moyenne, la production belge, par exemple, correspondant à peu près à celle des seules usines de Tubize, qui ne sont pas les seules du pays.

On jugera de la répartition mondiale des usines de soies artificielles d'après la carte spéciale que nous reproduisons d'après le *Larousse mensuel* (fig. 57).

C'est la soie de viscose qui est actuellement produite en plus grande quantité : à peu près les quatre cinquièmes du total.

La production européenne de cette soie était estimée en 1920 à plus de 12000 tonnes, réparties entre les différents pays de la manière suivante :

Angleterre.....	5 205
France.....	2 900
Allemagne.....	2 060
Belgique.....	1 360
Autriche.....	700
Suisse.....	140
États-Unis.....	8000

On peut d'ailleurs prévoir que les soies acétylées deviendront sous peu de redoutables concurrentes des soies de viscose. Actuellement, elles sont encore trop chères, mais leur prix tend à s'abaisser.

Commerce des soies artificielles. — Faute de documents exacts concernant la production française, laquelle ne peut être évaluée que très approximativement — elle progresse d'ailleurs beaucoup d'année en année, ce qui rend toutes statistiques rapidement caduques — nous reproduisons ci-après les chiffres de statistiques douanières :

	Soies artificielles.		Tissus de soies artificielles.
Importations totales (en quintaux métriques)	1921..	8 773	2 781
	1922..	16 898	7 984
	1923..	21 859	29 062
Exportations (en quintaux métriques)	1921..	9 605	3 895
	1922..	15 419	8 566
	1923..	16 235	31 063

Il est intéressant de comparer ces chiffres à ceux concernant la Belgique. Voici ces derniers :

	1920.	1921.	
Importations de soie artificielle (en kilos)	Allemagne.....	293	1127
	France.....	2882	1419
	Angleterre.....	1441	1133
	Suisse.....	1357	101
	Autres pays.....	47	1
Exportations de soie artificielle (en kilos).	Allemagne.....	9028	1307
	Espagne.....	1054	600
	France.....	»	1874
	Angleterre.....	7856	29451
	Suisse.....	5278	111463
Autres pays.....	4696	8002	

Commercialement, la question du prix joue le rôle le plus important. Il est intéressant de noter à ce point de vue que le développement de la production est fonction du prix, lequel alla sans cesse en décroissant (*fig.* 58). Il faut en effet attribuer la hausse apparente d'après guerre au fait que les prix sont exprimés en francs-papier très dépréciés.

Au début de la fabrication des soies artificielles, le prix du nouveau produit était de 60-80^{fr}, plus que ne coûtait la soie naturelle. Ils s'abaissèrent en 1899-1900 à 50-55^{fr} pour arriver enfin à 20-25^{fr} en 1902 et à 15-20^{fr} en 1914.

On estime que le prix de revient de la soie de Chardonnet est de 15^{fr} le kilogramme, celui de la soie cupro-ammonique s'évalue à 12^{fr} environ; celui de la soie viscosse à 7^{fr},50 le kilogramme. On voit que même le plus élevé de ces prix permet aux fabricants de réaliser des bénéfices considérables (1).

A ce sujet il est intéressant de comparer les prix successifs de la cellulose après chacune de ses transformations pour

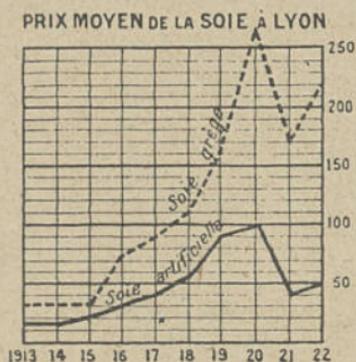


Fig. 58. — Variation du prix des soies.

l'amener à l'état de soie. Les chiffres sont basés sur la valeur marchande des différents produits :

États successifs.	Poids en kilog.	Valeur en francs-or.
Un mètre cube de bois sur pied	400-500.	3,75
Débité en bois de chauffage	»	7,50
A l'état de pâte de bois	150	37,50
Transformé en papier	»	50-60
» en crin artificiel	»	1875
» en soie artificielle	125	3750
» en soie acétylée	»	6250

(1) Tous ces chiffres concernent des francs-or, les seuls ayant une valeur qui ne varie pas journallement !

Installations d'usines. — D'après Villems, une usine pouvant fabriquer par jour 500^k de soie de collodion coûte environ un million de francs; son fonds de roulement doit être de 500 000^{fr.} Les bâtiments, qui doivent être très espacés, occupent une surface de 1 hectare. Une telle usine consomme journellement :

3000^m³ d'eau;

600 à 700^k de nitrocellulose;

7000 à 8000^k d'acides sulfurique et azotique;

6000 à 8000^k d'éther et d'alcool.

La force motrice nécessaire est de 250 chevaux-vapeur; le personnel comprend 700 à 800 ouvriers et ouvrières.

Langlois (*Bulletin de l'Inspection du travail*, 1909) s'est occupé de la question sanitaire des ouvriers et ouvrières travaillant dans les usines de soies artificielles. Il résulte de son étude que le danger d'intoxication par respiration d'air contenant des vapeurs d'éther (2 à 3^g par mètre cube selon analyses faites à l'usine byzantine) est absolument chimérique. Il n'y aurait de réserves à faire que pour les ouvrières des salles de filature pendant quelques mois précédant la maternité. Tous ces renseignements concernent exclusivement la fabrication des soies de collodion.

Les principales affaires françaises et belges de soies artificielle jouant en Bourse un rôle assez important, nous croyons utile de réunir les caractéristiques financières essentielles des principales d'entre elles (*voir* p. 231). Nous nous aidons pour ce faire des documents rassemblés grâce au concours de la Société d'études financières. On verra que la plupart des actions de ces affaires sont parmi les valeurs très spéculatives, les variations de cours étant souvent fort prononcées. On verra également que les plus importantes des affaires européennes est la Société belge de Tubize : on

*Données financières sur les principales Sociétés françaises pour la fabrication
des soies artificielles.*

	Besançon.	Tubize.	Izieux.	Givet.
Usines principales à.....	1914.	1900.	1904.	1902.
Date de fondation.....	2 000 000 ^{fr.}	25 200 000 ^{fr.}	7 900 000 ^{fr.}	1 500 000 ^{fr.}
Capital actions.....	1 200 000 ^{fr.}	0 ^{fr.}	0 ^{fr.}	0 ^{fr.}
Capital obligations.....				
1913.....	»	132	96	520
1914.....	»	115	160	690
1915.....	»	»	100	»
1916.....	»	50	100	600
1917.....	»	51	190	740
1918.....	»	49	200	688
1919.....	»	112	172	805
1920.....	»	395	180	875
1921.....	»	91	190	960
1922.....	»	171	300	1305
1923.....	838	360	1185	2630
Valeur nominale des actions.....	100	50	100	100

produisit là en 1923 de 5500 à 6000^{kg} de soie en colloidion par jour contre 500 à 600^{kg} de soie viscosée; mais la fabrication de la soie viscosée est en voie de rapide augmentation. Les filiales produisent 6000^{kg} (États-Unis), 2500^{kg} (Tomasvar) et 1500^{kg} (Savar). On monte une fabrication journalière de « célanèse », soie acétocellulosique de 1000^{kg}.

Il y a lieu de noter que les plus-values apparentes diffèrent notablement des plus-values réelles, la valeur nominale des actions était exprimée en francs-or et les cours de ces dernières années en francs-papier. Malgré cela, les souscripteurs du début ont évidemment fait une bonne affaire. Il est vrai qu'outre les usines prospères ci-dessus mentionnées, il en fut d'assez nombreuses qui se terminèrent en ruineuses liquidations.

CHAPITRE XII.

LES ÉTOFFES ARTIFICIELLES.

Encore que l'on s'extasie volontiers sur les progrès de la civilisation — de *notre* civilisation surtout, essentiellement scientifique et industrielle — il est à remarquer que si les moyens diffèrent, les choses elles-mêmes sont en principe restées ce qu'elles étaient autrefois. Nos vêtements sont faits d'étoffes découpées et cousues ensemble, les étoffes de fils tissées, et les fils de la réunion de brins soyeux élémentaires, ou de la torsion des fibres de laine ou de textiles végétaux. Or, non seulement on fabrique maintenant le fil continu de la soie, mais on est parvenu à fabriquer des fibres analogues à celles du coton. Et l'on essaie maintenant, de plusieurs façons différentes, la transformation directe de la matière plastique en une sorte d'étoffe nouvelle. Ces procédés ne sont encore qu'à la période d'essais; il n'a pas été possible de les appliquer industriellement. Mais leur étude n'est pas moins intéressante. Au contraire : ce sont les premières ébauches de l'industrie à venir ⁽¹⁾.

Nous avons dit que l'illustre savant de Réaumur avait prédit plus d'un siècle à l'avance la fabrication des soies artificielles. Il ajoutait, dans ses *Mémoires pour servir à l'histoire des insectes* :

(1) Que nous décrivons d'après nos études publiées en 1908 et 1911 dans *La Nature*, en 1910 dans la *Revue générale des matières colorantes*.

« Une autre idée qui paraîtra peut-être singulière et qui seroit peut-être praticable, ce seroit de faire avec nos vernis *des étoffes qui ne fussent nullement lissuës...* qui ne fussent point composées de fils entrelacés les uns aux autres. Imaginons une table bien unie, une glace qui est enduite de vernis soyeux; imaginons que nous avons en grand sur cette glace ce que nous avons en petit dans les coques de soye.... Ce seroit une pièce d'étoffe d'une espèce bien particulière; elle seroit de la même matière que nos tissus soyeux et ne seroit point tissuë; elle auroit des qualités qu'ils ne scauroient avoir, seroit impénétrable à l'eau et à toute humidité, seroit légère et forte... auroit un très grand éclat. »

Or, cette autre conception de Réaumur s'est également réalisée; nos pellicules de celluloïd sont des feuilles de vernis soyeux solidifié. Pourtant, elles n'ont pas les propriétés que prévoyait le savant. C'est que dans les tissus, non seulement les fils peuvent glisser les uns sur les autres, mais il existe de nombreux endroits évidés qui donnent à l'étoffe ses propriétés de plasticité et d'isolation thermique. Aussi dans la réalisation pratique de la proposition de Réaumur a-t-on associé la feuille pellicule à des étoffes tissées : c'est le cas pour certaines étoffes imperméables formées d'une mince feuille de caoutchouc adhérent de chaque côté à des étoffes ainsi rendues imperméables. Notons aussi que, les pâtes cellulosiques servant à la fabrication des soies, étant très visqueuses, on utilisa cette propriété pour réunir et agglomérer, en une sorte d'étoffe, les fils déjà produits. On conçoit qu'un tel procédé, s'il est fait avec des dispositifs mécaniques convenables, remplace économiquement le tissage. Les *Vereinigte Kunstseide Fabriken* (B. F., 1906) réunissent des fils de soies artificielles, et côte à côte, parallèlement comme dans les

chaînes ourdies des tissages; puis la nappe ainsi formée est recouverte de la même pâte qui sert à la fabrication des

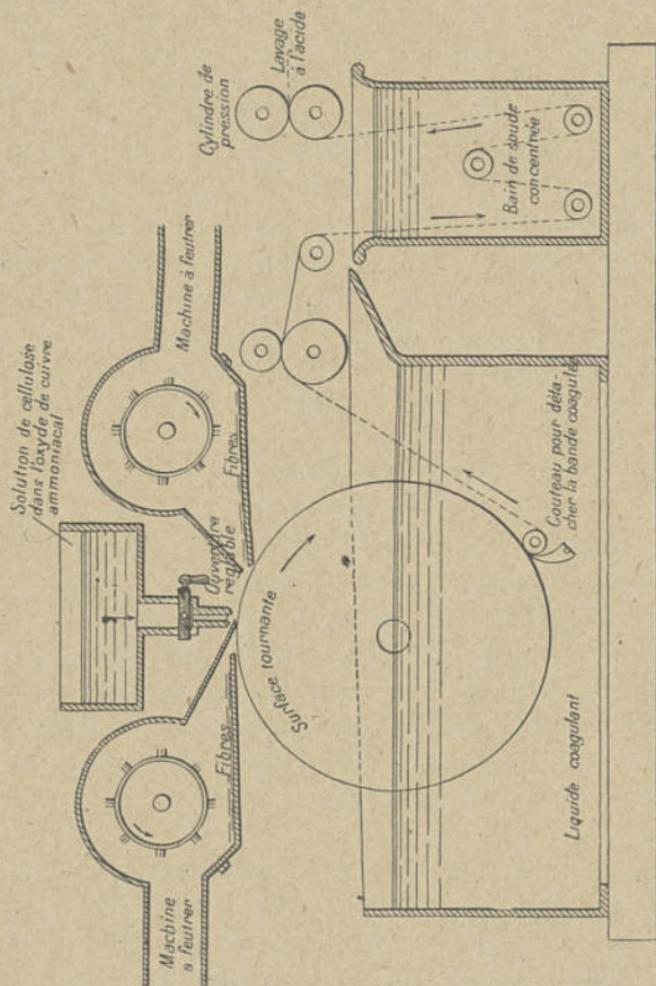


Fig. 59. — Coupe d'une machine à enduire.

fil. On coagule et imperméabilise ensuite cette sorte de colle par les procédés généralement usités, mais on n'obtient

de cette façon encore que des pellicules, non des étoffes véritables.

Au point de vue théorique, à propos de la création des soies artificielles, on pourrait avec raison objecter qu'il n'y a pas en réalité progrès à substituer à des fils continus des fibres courtes, ce peut être plus économique, mais la chose en soi est moins perfectionnée. Puisque cette bourre est destinée à être filée, l'idéal est de l'obtenir toute filée, et puisque ces fils dans la plupart des cas sont utilisés dans le tissage, il serait évidemment bien préférable de les obtenir *naturellement lissés*. Les fils artificiels assemblés parallèlement, puis recouverts d'une solution de cellulose formant des rubans très fragiles, ne convenant que pour certains usages spéciaux, tels que la confection des formes de chapeaux (B. F. 363 782). De fait on n'emploie par le procédé.

On produit aussi par agglomération, au moyen de solutions cellulosiques, des sortes de cuirs artificiels du genre, servant surtout en carrosserie automobile. Tel que le décrit M. Flamel, l'appareil servant pour cette fabrication se compose d'un tambour à la surface duquel arrivent d'une part une mince nappe de fibres, d'autre part une couche de cellulose dissoute (*fig. 59*). Le tambour garni du mélange le plonge ensuite dans un bain coagulant où la pellicule de cellulose « armée » prend consistance; on la peut ensuite détacher et soumettre aux divers lavages usuels.

Moulage direct des solutions cellulosiques. — Millar obtient de véritables étoffes ayant absolument l'aspect des tissus et se prêtant à une plus grande variété d'effets. Il emploie le dispositif usité dans toutes les usines de soies artificielles : le collodion ou la dissolution de cellulose sous l'influence d'une forte pression (26 à 40^{atm}) passe dans des tubes capillaires (filières). Mais au lieu de soumettre le

fil formé à l'action des différents bains (coagulants, dénitants, de lavages), et de le recueillir ensuite sur une bobine, il le fait déposer sur une surface plane mobile, de telle sorte que les soies y prennent la forme de zigzags qui, en se recouvrant et s'entremêlant, constituent un réseau. Or, l'opération ayant lieu avec une vitesse suffisante et dans une atmosphère suffisamment hygrométrique, les fils restés plastiques adhèrent entre eux aux endroits de contact : ils forment une véritable étoffe.

Millar reçoit les fils sur un tablier sans fin composé d'une matière flexible à surface lisse et non adhérente (de la toile cirée, par exemple), d'une longueur de 10^m au moins, supporté par des tambours tournant lentement

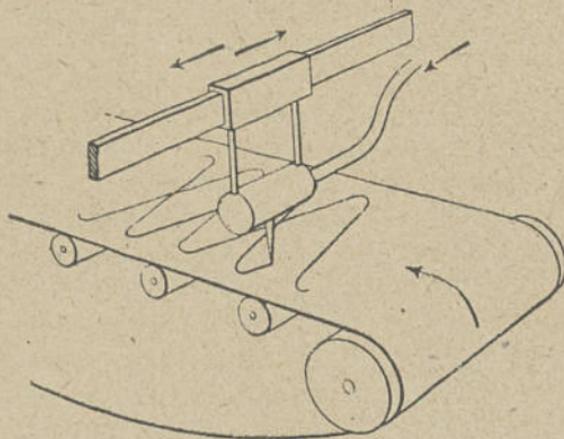


Fig. 60. — Schéma de la fabrication des simili-tissus Millar.

(fig. 60). Les filières sont placées au-dessus, elles sont réunies en un ou plusieurs groupes mobiles dans le sens transversal et mues mécaniquement par la même commande que le tablier; des dispositifs *ad hoc* permettant de régler à volonté les vitesses et les périodes de chaque élé-

ment. On peut ainsi obtenir un grand nombre de combinaisons. Finalement, on lamine le tout pour mieux assurer l'adhérence des fils, puis l'étoffe est soumise aux différents traitements (lavages, séchages), usités dans la fabrication des soies artificielles.

Il est possible de recevoir les fils formés sur un léger tissu recouvrant le tablier récepteur; ils adhèrent à l'étoffe en y formant des sortes de broderies.

Quoique les « simili-tissus » Drouinat (B.F., 1905) soient analogues à ceux de Millar, ils sont obtenus non seulement par d'autres moyens, mais par une nouvelle méthode certainement plus élégante. Il n'y a plus formation de fil, mais transformation immédiate de la pâte plastique en étoffe. L'originalité du procédé consiste en un système de filière « caractérisée par ce fait que la matière sort en nappe mince et continue, d'épaisseur uniforme ou non, et qu'elle est immédiatement divisée par un obturateur mobile glissant sur cette filière ».

On conçoit, en effet, qu'une « filière » en forme de fente très mince, débite, quand rien ne l'obture, une feuille continue, analogue aux feuilles de celluloid par exemple; mais si on l'obstrue par une plaque portant elle-même une fente en dents de scie (*fig. 61*) et animée d'un mouvement vertical de va-et-vient, la course étant égale à la hauteur des dents, on obtiendra une feuille *ajourée*. De même d'autres obturateurs de formes diverses, et agissant de la même façon, produiront des réseaux composés d'éléments s'entre-croisant de diverses façons.

En employant une série d'obturateurs différemment ajourés, on a des combinaisons différentes de simili-tissus analogues aux toiles, tulles, tresses, etc.

Évidemment, pour qui sait la difficulté que l'on éprouve à filer les solutions cellulosiques (forte pression qu'il faut exercer sur la masse visqueuse, diamètre microscopique

des filières, où le moindre grain de poussière, la plus infime bulle d'air, amène l'arrêt ou la casse du fil), le procédé Drouinat ne paraît pas praticable : la pellicule sortant de la fente serait certainement percée de nombreux trous, pleine d'irrégularités.

Pour ingénieux soient-ils, les procédés Millar et Drouinat

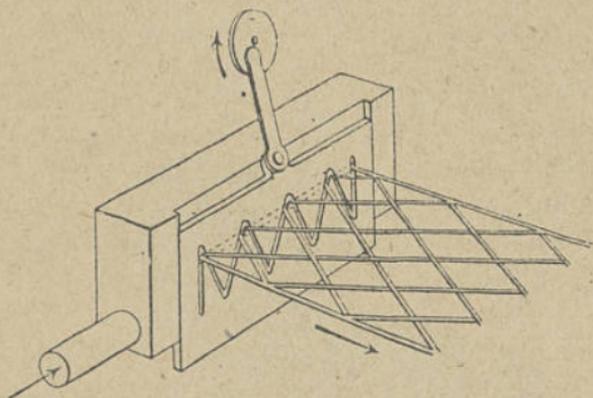


Fig. 61. — Schéma de l'appareil Drouinat.

n'eurent aucun succès pratique à cause de la délicatesse de fonctionnement des organes d'appareils nécessairement compliqués en raison du grand nombre de fils composant un tissu. Les seules étoffes artificielles jusqu'alors produites industriellement sont des gazes obtenues par une sorte de gaufrage-moulage des solutions cellulosiques. Nous reproduisons la description que nous fîmes du procédé de fabrication lors de l'apparition des articles sur le marché parisien en 1911 :

Le réseau constituant la gaze est moulé à l'aide d'un cylindre métallique dont le pourtour est finement gravé de lignes convenablement entre-croisées. Ce rouleau tourne le long d'un récipient contenant la solution cellulosique de façon que les creux gravés à la surface se remplissent

de mixture; des rouleaux et racles *ad hoc* nettoient parfaitement ensuite la surface cylindrique pour que seules les rainures retiennent la pâte. Le cylindre-moule rencontre ensuite une sorte de courroie sans fin sur la surface de laquelle, sous l'influence de la pression, il se produit une

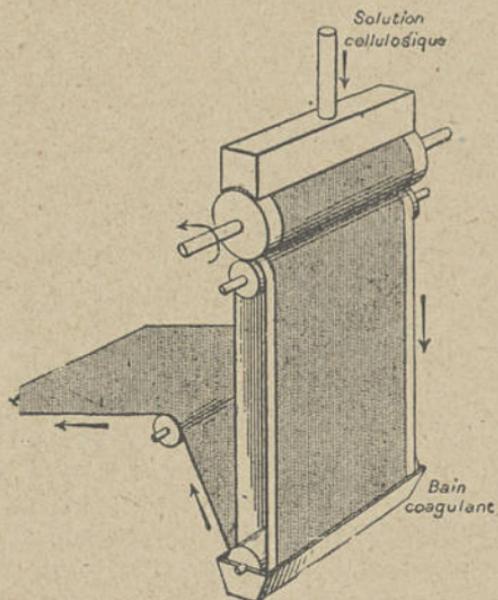


Fig. 62. — Schéma de la fabrication des tulles artificiels.

espèce de décalque. Le réseau des fibres celluloses se détache du cylindre matrice pour adhérer à la toile sans fin (fig. 62). Le phénomène est d'ailleurs assez difficile à obtenir; la nature de la surface réceptrice joue un certain rôle, et, pour que le réseau se détache du cylindre régulièrement sans déchirement partiel, il faut d'abord amorcer soigneusement au début de la rotation, ensuite réunir un ensemble de conditions indispensables; telles que viscosité des solutions, température de formation des fibres, etc.

Arrivée à l'extrémité de la course du transporteur, la gaze est encore extrêmement fragile, mais possède cependant un peu plus de consistance qu'au moment de la formation, par suite de l'évaporation partielle du solvant; elle est définitivement solidifiée par immersion dans un bain coagulant. La nature des diverses solutions cellulosiques, fixatives, dénitantes ou incombustibilisantes ne diffère d'ailleurs pas, tout au moins en principe, de celles employées usuellement dans les usines de soies artificielles. Finalement, les pseudo-tissus sont détachés du tablier-support; après quoi, on les fait sécher après teinture ou passage en bains de formol pour augmenter la solidité.

Pour ingénieux que soit le procédé, et pour satisfaisants qu'aient été les résultats obtenus, les étoffes artificielles obtenues de la sorte ne sont susceptibles que d'applications très restreintes; nous avons vu que la fabrication pratique se bornait aux genres gazes et tulles. C'est qu'il serait impossible d'obtenir des produits à fils serrés des genres les plus employés; on aurait des sortes de pellicules ne possédant pas les caractères des véritables tissus. En effet, les fils trop rapprochés lors du moulage se souderaient les uns aux autres; même s'ils restaient isolés, soudés ensemble aux autres, et ne pouvant glisser aux entre-croisements, ils n'auraient jamais la plasticité des tissus véritables.

Coton artificiel. — On a monté dans une usine américaine — qui n'obtient d'ailleurs aucun succès financier — un procédé pour la fabrication de *coton artificiel* qui mérite d'être rapproché des méthodes pour l'obtention des soies artificielles.

La matière première, reporte M. Villon, est le bois de sapin, sous forme de rondins longs d'environ 5^m. Ces rondins sont écorcés et les nœuds sont enlevés au moyen d'une

machine perceuse. Le bois que l'on emploie doit être parfaitement sain, exempt de vermoulure, de moisissures et de parties piquées. Les rondins, bien blancs et propres, sont ensuite déchiquetés en petits éclats de 3 à 4^{cm} de longueur, autant de largeur, et de quelques millimètres d'épaisseur. La machine qui fait ce travail se compose d'une roue horizontale, munie de couteaux tranchants, et armée d'un mouvement rapide de rotation. Le bois, amené par deux rouleaux compresseurs, est soumis à l'action de cette roue; il est immédiatement réduit en éclats, avec une rapidité surprenante. Il faut à peine 25 ou 30 secondes pour débiter un rondin de 1^m de longueur, sur 25^{cm} de diamètre.

Le bois est ensuite cuit dans un grand cylindre horizontal, nommé lessiveur, mesurant 12^m de longueur et 4^m de diamètre. Il peut contenir 100^{m³} de bois découpé. Cet appareil est en cuivre et doublé de plomb à l'intérieur. Le bois étant chargé dans l'appareil, on envoie de la vapeur par le bas, et on laisse dans cet état pendant 10 heures. On introduit 60^{m³} de lessive de bisulfite de soude, et l'on chauffe, sous pression de 3^{atm}, pendant 32 à 36 heures, c'est-à-dire deux jours et une nuit.

Au sortir de cet appareil, le bois est désagrégé et blanc. On le soumet à un lavage et à un pilage au moyen d'une série de maillets ou pilons, mus mécaniquement. Après le pilage, on lave la matière à fond, et on la presse entre deux forts rouleaux pour l'essorer. Avant de la presser, on la blanchit au moyen du chlorure de chaux, ou par le procédé électrochimique.

La cellulose pure ainsi obtenue est chauffée dans un autoclave, sous pression, avec du chlorure de zinc, de l'acide chlorhydrique, et de l'acide acétique, un peu d'huile de ricin, de caséine, et de gélatine. Ces trois dernières matières servent à donner de la cohésion à la fibre. On obtient ainsi

une masse pâteuse qui est introduite dans un récipient où un piston la comprime, et la force à passer dans une filière où elle se réduit en fils. Les fils sont reçus sur une toile caoutchoutée qui les soutient, et les fait passer d'abord entre deux cylindres chauffés, puis dans une solution faible de carbonate de soude, puis dans l'eau, et enfin entre deux cylindres sécheurs.

Le fil ainsi obtenu se travaille convenablement et peut se teindre comme du coton naturel. On peut lui donner une semi-transparence en le parcheminant par le procédé chimique usuel. La fabrication des étoffes à bon marché trouvera probablement dans ce nouveau produit une matière fructueusement utilisable.

Étoffes feutrées artificielles. — La fabrication de tels produits n'existe pas encore et ne fut sans doute jamais essayée industriellement. Mais les essais de laboratoire faits dans cette voie sont si intéressants que nous pensons indispensable d'en reproduire un compte rendu, emprunté à l'étude que publia M. Beltzer (*Moniteur scientifique*, 1909) :

« On peut se demander, puisque la nature peut produire de la cellulose à structure fibreuse, directement, ne pourrait-on pas artificiellement reproduire des fibres, sans passer les solutions cellulosiques à travers les filières, comme cela se pratique dans l'industrie des soies artificielles. S'il nous est permis de risquer, dès à présent, une comparaison entre les deux formes physiques de la cellulose, nous dirons : la cellulose fibreuse est une forme cristallisée de ce corps, et la cellulose agglomérée en masses compactes est une forme amorphe.

» La cellulose fibreuse semble, en effet, être le produit d'une agglomération cristalline, résultant de l'adjonction de molécules cellulosiques, s'étendant en longueur et

de proche en proche, au fur et à mesure de la croissance du végétal, pour fournir la structure fibreuse. L'amiante nous offre l'exemple, dans le règne minéral, d'une aggrégation cristalline à structure fibreuse semblable. Les filaments capillaires de l'amiante ont quelquefois peu d'adhérence entre eux, comme les filaments capillaires du coton; ils se détachent facilement les uns des autres; ils ont une certaine ténacité et résistent bien à la traction. De même que certains végétaux abandonnent assez facilement leurs fibres ligneuses, qui se détachent du corps du végétal et les unes des autres; les fibres d'amiante se détachent aussi du corps du minéral, et les unes des autres pareillement.

» La cellulose amorphe ou agglomérée ne présente plus la structure précédente; elle est en masses compactes et ténues, pouvant se mouler, se modeler et se façonner, absolument comme les matières plastiques n'ayant pas de formes propres, mais ayant une cohésion analogue à celle de certains corps amorphes.

» En résumé, la cellulose fibreuse correspondrait à une agglomération cristalline; elle serait de la cellulose cristallisée, tandis que la cellulose compacte correspondrait à de la cellulose amorphe.

» La sève, chargée d'hydrates de carbone dissous, montant par les vaisseaux capillaires des plantes, se concentre peu à peu dans cette ascension; elle se déshydrate par évaporation ou par osmose. Les sucs qu'elle contient se dialysent à travers les membranes humides et colloïdales cellulosiques, formées précédemment. Les colloïdes restant à l'intérieur contribuent à former constamment la membrane qui devra s'étendre plus haut et qui servira elle-même, dans la suite, à dialyser la sève nouvelle qui monte constamment. Les parois des vaisseaux capillaires se forment ainsi de membranes colloïdes cellulosiques, et le végétal s'étend en hauteur. La cellulose colloïdale, qui

forme ces parois vasculaires, est forcément de la cellulose amorphe. Les cristoalloïdes en solution, ayant traversé les membranes, viennent en général se réunir à la périphérie du végétal ou aux extrémités supérieures. Ils se trouvent au contact de l'air : l'évaporation et la déshydratation se produisent alors. Au fur et à mesure de cette déshydratation il se précipite une quantité correspondante de cellulose cristoalloïde insoluble, dont les molécules s'ajoutent à mesure que la sève perle par capillarité au sommet des vaisseaux.

» La formation des filaments cellulosiques doit s'effectuer nécessairement en longueur, à mesure que la sève monte et arrive au contact de l'air.

» On peut comparer ce phénomène à une sorte de cristallisation, par déshydratation analogue à la formation des stalagmites, provenant de la cristallisation du carbonate de chaux, tenu en dissolution à la faveur de l'acide carbonique. Au contact de l'air, l'anhydride carbonique se dégage de la solution de bicarbonate et abandonne un précipité cristoallin de carbonate de chaux.

» Presque tous les exemples analogues de cristallisations minérales pourraient être invoqués en faveur de la formation de la cellulose à structure fibreuse.

» Poussant plus loin l'analogie et la comparaison indiquée plus haut, nous avons effectué plusieurs essais, dans le but de régénérer la cellulose de certaines solutions cellulosiques, à l'état filamenteux ou cristoallin, ou à l'état compact ou amorphe. Sous certaines conditions physiques et chimiques, et sous certaines influences analogues à celles qui provoquent les cristallisations des minéraux, nous avons pu obtenir de la cellulose régénérée à l'état fibreux, en filaments assez longs, pour permettre de les employer comme fibres textiles. Dans d'autres conditions, la cellulose fut précipitée à l'état compact.

» Si l'état fibreux correspond à l'état cristallin de la cellulose, il est évident qu'en opérant ou provoquant les cristallisations des solutions cellulosiques de façon analogue à celles des corps minéraux, on devra obtenir de la cellulose fibreuse. Plusieurs essais effectués dans ce sens nous ont conduit à constater la possibilité de régénérer la cellulose de ses solutions sous forme fibreuse.

» Nous avons préparé une solution diluée de xanthate de cellulose, en dissolvant des fibres de coton, bien purifiées et bien lavées, dans un mélange de lessive de soude caustique, à 36° B. et de sulfure de carbone.

» On laissa la digestion s'opérer librement, en agitant de temps en temps la liqueur. On obtient finalement une solution de xanthate de cellulose, visqueuse et de couleur jaune brun. Si l'on étend d'eau cette solution visqueuse, de façon à obtenir un liquide d'une fluidité convenable, et si l'on précipite par l'acide chlorhydrique étendu d'eau, on obtient des masses floconneuses blanches, qui, lavées à l'acide et rincées à l'eau, présentent absolument l'aspect de bourre filamenteuse, se composant d'un enchevêtrement de fibres très fines, assez résistantes et assez longues.

» Dans une autre expérience, nous avons abandonné à l'air, en couche mince, une solution très diluée de xanthate de cellulose, préparée comme précédemment avec du coton. Après plusieurs jours, la carbonatation de la lessive caustique contenue dans la solution s'effectua sous l'influence de l'acide carbonique de l'air. Au fur et à mesure, on put constater la formation de filaments qui envahissaient le liquide de plus en plus, et finalement, on retira une sorte de tissu formé de l'enchevêtrement de fibres cellulosiques précipitées. Ce tissu, très léger, lavé à l'acide et rincé, présentait l'aspect d'une sorte de gaze ou d'une toile d'araignée très irrégulière.

» Il est donc possible, dans certaines circonstances, de reproduire ou régénérer la cellulose de ses solutions, à l'état filamenteux ou à l'état cristallisé.

» Est-il possible maintenant, en dissolvant de la cellulose compacte, amorphe ou pâteuse, dans un des solvants habituels, de provoquer la formation de cellulose fibreuse ou cristalline, par précipitation ou par tout autre moyen? Une dissolution de xanthate de cellulose, préparée avec la pâte de bois et précipitée dans les mêmes conditions que ci-dessus, ne donna qu'un magma compact et ténu, sans filaments longs.

» Nous savons, cependant, que la génération des formes cristallines minérales peut être provoquée dans beaucoup de cas. Elle exige en général la présence, dans la solution, d'un petit cristal, autour duquel se groupe la cristallisation en masse, mais de forme définie. La structure ou l'agrégat cristallin résulte de l'adjonction d'une multitude de petits cristaux isomorphes avec le cristal générateur (isomorphisme). Si donc, en procédant par analogie, nous introduisons dans la solution de xanthate de cellulose, préparée avec la pâte de bois, une certaine quantité de fibres de coton, ou si l'on mélange à la solution de pâte de bois une petite quantité d'une solution xanthique de coton, nous devons obtenir, dans les mêmes conditions en répétant avec cette solution, les mêmes expériences que celles décrites ci-dessus, des précipités ou des cristallisations de celluloses fibreuses.

» Une solution diluée de xanthate de cellulose, obtenue avec de la pâte de bois, additionnée d'un peu de bourre de coton, donna par précipitation avec l'acide chlorhydrique, un magma qui, lavé à l'acide et rincé, présentait l'aspect de bourre filamenteuse, avec fibres assez longues.

» Partant de ces faits, on peut dire que la cellulose, à l'état fibreux ou cristallin, peut être régénérée de ses

solutions sous le même état, et l'on peut entrevoir de suite l'immense intérêt industriel qu'on peut en retirer. Les fibres régénérées en vrac, pour ainsi dire par cristallisation, sont des filaments textiles qu'on peut utiliser au même titre que les filaments naturels. Les procédés connus de filature des fibres peuvent s'appliquer, et il peut en résulter une foule d'applications nouvelles intéressantes. »

Enfin et surtout, il est évident qu'un simple traitement d'apprêt suffirait pour donner aux pellicules feutrées suffisamment de consistance si elles en manquaient. On pourrait alors les utiliser directement en confection.

FIN.

BIBLIOGRAPHIE.

TRAITÉS OU TRAVAUX GÉNÉRAUX.

- BELTZER (Francis). — *Moniteur scientifique*, 1907-1908.
Technique moderne, 1912.
- BECKER (E.). — *Die Kunstseide*, Halle, 1912.
- BERNARD. — *Moniteur scientifique*, 1905.
- BRÖNNERT (D^r). — *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*,
1897.
Journal of the Society of Dyers, 1922.
- CHAPLET et ROUSSET. — Les succédanées de la soie, Paris, 1911
(*Encyclopédie des Aide-Mémoire Léauté*).
- FOLTZER. — *Les soies artificielles*, 1918.
- GRANDMOUGIN. — *Tiba*, 1924 et 1925.
- HASSAK. — *Österreichische Chemiker Zeitung*, 1900.
- HAZARD. — *Revue de la soie artificielle*. Annexe très développée
publiée mensuellement par la revue *Tiba* depuis 1925.
- HERZOG. — *Comptes rendus du Congrès berlinois international de
Chimie pure et appliquée*, 1908.
- KLOTZ. — *Le celluloid et les soies artificielles*, Paris, 1904.
- LEFÈVRE. — *Matières colorantes et textiles à l'Exposition de 1900*.
- MÉNÉGAUX. — *Revue générale des Sciences*, 1898.
- PRUDHOMME. — *Rapport de la classe 38 à l'Exposition de 1900*.
- SÜVERN. — *Die Kunstliche Seide*, Berlin, 1908.
- THIELE. — *Zeitschrift für Farben*, 1903.
- WILLEMS. — *La soie artificielle*, Paris, 1904.
- WILSON (L.-P.). — *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1917.

MONOGRAPHIES.

- BELLER. — La soie de Chardonnet (*Caoutchouc et Gutta*, 1912).
- BELTZER. — Les éthers de la cellulose (*Revue générale de Chimie*, 1906). Teinture des soies artificielles (*Moniteur scientifique*, 1908).
- BARDY. — Viscose (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1900).
- CHAPLET. — Soies cupro-ammoniacales (*Revue générale de Chimie*, 1908). Étoffes artificielles (*Revue générale des Matières colorantes*, 1910).
- CLÉMENT et RIVIÈRE. — Les acétates de cellulose (*Caoutchouc et Gutta*, 1908, et *Bulletin de la Société d'Encouragement à l'industrie*, 1913).
- DESCHIENS. — L'acétate de cellulose (*Chimie et Industrie*, 1920).
- CROSS et BEWAN. — *The cellulose*, in-8°, London, 1922.
- ESCHALIER. — Sténosage (*Revue générale des Matières colorantes*, 1907).
- HESZOG et GOWELL. — Structure interne des soies artificielles (*Kolloidzeitschrift*, 1924).
- HILADOR. — Soie viscosse (*Tiba*, 1925).
- JAENSCH. — Teinture des soies artificielles (*Farber Zeitung*, 1908).
- JENTGEN. — Les pompes de filature (*Kunstseide*, 1925).
- LENTICCHIA. — Caractères physiques et microscopiques des soies artificielles (*Industria Tessile e tintoria*, 1908).
- LUNGE. — Nitrocellulose et collodion (*Moniteur scientifique*, 1902).
- MARGOSCHE. — *Ueber die Viscose*, Leipzig, 1901.
- MILLAR. — Soie de gélatine (*Journal of the Society of Chemical Industry*, 1899).
- PONCHON. — Récupération des solvants volatils (*Science et Industrie*, 1918).
- PRÉVOST. — La viscosse (*Revue scientifique*, 1908).
- RENOUARD. — *La soie artificielle, étude d'économie industrielle*, Paris, 1911.
- VERDIER (H.). — La soie viscosse (*Revue des Produits chimiques*, 1922).

INDEX ALPHABÉTIQUE.

Les mots en capitales sont des noms d'auteurs ; nous avons indexé les seuls noms d'auteurs ayant imaginé des procédés qui concernent directement les méthodes ou l'appareillage de soierie artificielle.

A

Acétocellulose, 12, 114.
Acétonitrocellulose, 13.
Acétonine, 194.
Acétonol, 194.
Acétylation des celluloses, 118.
Albumine, 131.
Alcali-cellulose, 10.
AUDERMARS, 7.
Appareillage et installation, 143.
Azonines, 194.

B

Baignades et lavages, 171.
Bancs de filature, 163.
BARBET, 109.
BARDY, 199.
Battage, 102.
BECHTEL, 29.
BELLER, 75.
BELTZER, 34, 39, 51, 66, 82, 243.

BEMBERG, 23, 128, 174.
Benzoate de cellulose, 13.
BERGIEN, 77.
Blanchiment des cotons, 77.
Blanchiment des soies, 187.
BLOCH, 220.
Bobines de soie : traitement, 177.
BOISSON, 59, 156.
Bombyx, 1.
BONAVITA, 57.
BORZYKOWSKI, 27, 48, 164.
BOUCQUEY, 31, 34.
Boudinage, 54.
BOUFFÉ, 127.
BOUILLOT, 95.
BOULLIER, 95, 199.
BRÉGEAT, 47, 111.
BRANDENBERGER, 62, 64.
BRONNERT, 26, 32, 38, 49, 60, 65, 89, 129.
Butyrate de cellulose, 13, 128.
Butyronitrocellulose, 13.

C

- CADORET, 92, 141.
 Caséine, 131.
 CAZENEUVE, 87, 95.
 Cellit, 114.
 Cellulose et dérivés, 9.
 Celluloses alcoylées, 127.
 Cellulose : propriétés, 14.
 Cellulosyl, 40.
 CHARDONNET, 7, 73, 85, 97, 159, 164, 177.
 CHEVASSIEU, 138.
 CLÉMENT, 116.
 Coagulation, 135.
 COCHUIS, 172.
 Collodion : adjuvants, 91.
 Commerce des soies, 228.
 Contrôle de la nitratio, 80.
 Coton artificiel, 241.
 COURTAULDS, 52.
 Crins artificiels, 220.
 Crin de Florence, 140.
 Crin marin, 140.
 CROOKES, 7.
 CROSS et BEVAN, 39.
 CRUMIÈRE, 26, 33

D

- DAMMAN, 127.
 Déchets de coton, 74.
 DELPEUCH, 20, 33, 125.
 DENIS, 153, 159, 172, 177.
 Dénitrage, 97.
 Dérivés cellulosiques, 9.
 DESCHIENS, 124.

- DESPEISSIS, 20.
 Détrancannage, 103.
 Dévidage des soies, 3.
 DIETL, 90.
 Différenciation des soies artificielles, 201.
 Dissolution des nitrocelluloses, 84.
 DONNERSMARK, 114, 120, 128.
 DOW, 101.
 DREAPER, 24, 37.
 DREYFUS, 92.
 DROUINAT, 238.
 DUBET, 5.
 DUBOSC, 38, 93, 100.
 DUBOT, 153.
 DUQUESNOY, 90.
 DUVIVIER, 132.

E

- Eau céleste, 19.
 Écheveaux : traitement, 177.
 EICHENGRUN, 114.
 Emploi des soies, 219.
 Épuration des viscoses, 55.
 ERNST, 57, 61, 62, 63.
 ESCHALIER, 197.
 Essoreuses à nitrer, 144.
 Éthers cellulosiques : solvants, 16.
 Étirage des soies artificielles, 164.
 Étoffes artificielles, 233.
 Étoffes feutrées artificielles, 243.
 Examen microscopique des soies, 212.
 Exportation, 228.

F

- Feutres artificiels, 243.
 Fibroïne, 138.
 Filaments de lampes électriques, 222.
 Filature, 93, 125, 135, 151, 163.
 Filières, 151.
 Filière tournante, 155.
 Filtration, 147.
 FOLLET et DITZLER, 139.
 FOLTZER, 35.
 Forme des soies, 212.
 Formiates de celluloses, 13, 128.
 FRONKE, 159.
 FREMERY, 34.
 FRIEDRICH, 22, 24, 25, 29, 159, 172, 199.

G

- GALIBERT, 140.
 Gélatine, 130.
 GÉRARD, 132.
 Géluse, 142.
 GERMAIN, 92, 101.
 GIRARD, 156, 220.
 GLOVER, 52.
 Gluten, 132.
 GODET, 164.
 GRANDQUIST, 152.
 Grès, 3.

H

- HEYDE, 49.
 HEYDEN, 53.
 Historique, 4.
 HOMBERG, 29.
 HORTELOUP, 74.

- HOYNE, 38.
 HUMMEL, 135.
 Hydracelluloses, 10.
 Hydrocellulosate de cuivre, 19.
 Hydrocelluloses, 11.
 HUBNER, 199.
 HUWART, 89.

I

- Importations, 228.
 Installations usinières, 67 à 72, 143, 230.
 Ionamines, 194.

J

- JANNIN, 135.

K

- KNÖFLER, 221.
 KNOLL, 129.
 KRAFT, 164.
 KUTTNER, 62.

L

- LACROIX, 91.
 LANCE, 47.
 LANGE, 63.
 LANGHAM, 36.
 LAROCHE, 153.
 LARSON, 89.
 Lavage des soies, 35, 171.
 LECŒUR, 24, 31.
 LEDERER, 114, 121.
 LEGRAND, 33.
 LEHNER, 28, 81, 85, 91, 94, 99.
 LENCHS, 53.
 Lignocelluloses, 9.

LILIEFELD, 127.
 LINKMEYER, 24, 26, 31, 34, 159.
 Linters, 75.
 LÈVE, 153.
 LUMIÈRE, 86, 150, 159, 173.

M

Maïsine, 131.
 Magnaneries, 2.
 Malaxeurs, 41, 146.
 Manchons à incandescence, 221.
 MARE, 221.
 MARTIN, 159.
 Matières premières, 43, 74.
 Maturation des viscoses, 42, 49.
 MEISTER, 34.
 MERCER, 19.
 MERTY, 154, 163, 171.
 Métiers de filature, 163, 165.
 MILLAR, 134, 141, 237.
 Mise en bobines, 158.
 Mise en écheveaux, 158.
 MONDON, 60.
 MORANE, 145.
 MULLER, 58, 159.

N

NAPPER, 63.
 NAUDIN, 56.
 Nitration, 78.
 Nitration mécanique, 144.
 Nitrocellulose, 11.

O

OLIVIER, 57.
 Orthocellulose, 77.
 Oxycellulose, 11.

P

PALMER, 127.
 PAULY, 21, 25.
 Pectocellulose, 9.
 PELLERIN, 156.
 PEREYRON, 199.
 PETIT, 61, 101.
 PETTIT, 63, 187.
 Phénylcelluloses, 13.
 PISSARER, 63.
 PLAISSETTY, 88, 93, 101, 221.
 PLANCHON, 62.
 POLLACK, 34.
 Pot Linkmeyer, 159.
 Pot Topham, 159.
 POWELL, 7, 37.
 Préface, v.
 Préinvention des soies artificielles, 5.
 Prix des soies artificielles, 229.
 Production des soies artificielles, 223.
 Propriété des soies artificielles, 201.
 PRUDHOMME, 26.

R

Racine anglaise, chinoise, 140.
 RÉAUMUR, 4.
 Récupération des acides, 103.
 Récupération des solvants, 104.
 RIVIÈRE, 116.
 Roquelle Chardonnat, 178.

S

SARASON, 142.
 SAUVERZAC, 88.

SCHAUMAN, 89.
 SCHLUMBERGER, 86.
 SCHULKE, 159.
 SCHWEITZER, 19.
 SEIBEL, 150.
 SELWIG, 144.
 SÉNÉCHAL DE LA GRANGE, 92.
 SERRET, 100, 138.
 SHRAGER, 47.
 Sociétés françaises, 231.
 Soies d'acétocellulose, 114.
 Soies de fibroïne, 138.
 Soies de gélatine, 132.
 Soies de gélose, 142.
 Soies de gluten, 132.
 Soies de matières grasses, 141.
 Soies aux matières protéiques,
 130.
 Soies naturelles, 1.
 Soies de nitrocellulose, 73.
 Soies de solvants divers, 36.
 Soie Vandura, 134.
 Soies de viscosé, 39.
 Solvants cupro-ammoniacaux,
 19.
 Solvants des éthers cellulosiques,
 16.
 Solvants des nitrocelluloses, 84.
 STERN, 41, 49, 63.
 Sténosage, 197.
 STEWARD, 74.
 STREHLEUERT, 92.
 STULEMEYER, 156.
 Sulfate de cellulose, 13.
 Sulfures servant au dénitration,
 98.
 SWINBURNE, 7.

SWAN, 7.

T

Table des matières, vii.
 Taux de reprise, 211.
 Teinture, 189.
 Ténacité des soies, 208.
 Textiloïd, 142.
 THIELE, 32, 156.
 TIMPE, 137.
 TODTENHAUPT, 137.
 TOMPKINS, 37.
 TOPHAM, 63, 159.
 TRAUBE, 24.
 TRIGOS, 74.
 Tulle artificiel, 240.
 Turbines à nitrer, 144.
 TURGARD, 89.

U

Usines (plan d'), 67 à 72.
 Usines, 227, 230.

V

VALETTE, 88, 101.
 VAN DEN BOSCH, 74.
 VENNOOT, 57.
 Ver à soie, 151.
 VERHAVE, 60.
 VERMEESH, 34.
 VIEVEG, 126.
 VINDRIER, 220.
 Viscosé, 39.
 VITTENET, 95, 173.

W

WALTHER, 63.

WESTON, 7.

WILSON, 37, 52.

WYNNE, 7, 37.

X

Xanthates cellulosiques, 40.

ATELIERS DE CONSTRUCTION DE BITSCHWILLER

Teleph. N° 19 Thann BITSCHWILLER-THANN (HAUT-RHIN) Adr. Tel. Ateliers Thann

ANCIENS ATELIERS MARTINOT & GALLAND

MATERIEL de FILATURE et de RETORDAGE

pour

SOIE ARTIFICIELLE

PROCÉDÉ VISCOSE



MÉTIERS à TISSER PERFECTIONNÉS

pour

SOIE

et

SOIE ARTIFICIELLE

BIEMANS FRÈRES & C^{IE}
30, Rue de Pétrograd — PARIS. (8^e)

Celluloses spéciales

POUR LA FABRICATION

des Soies artificielles

SOCIÉTÉ ANONYME DES

PAPETERIES DE ROTTERSAC

CAPITAL : 2 MILLIONS DE FRANCS

Anciennement LES ENFANTS DE L. SCHNÉEBERGER

193, Faubourg Poissonnière, PARIS (18^e)

Tél.: Trud., 25-94 à Paris, N° 1 à Lalinde — Adr. Tél.: Patechif-Paris
R. C. : Paris 76 094

Fabrication spéciale de Pâtes de Chiffons
de toutes qualités, servant à la fabrication
des papiers à cigarettes, des papiers à registre
buvards, celluloid, acétate de cellulose
soie artificielle

Procédé spécial de blanchiment

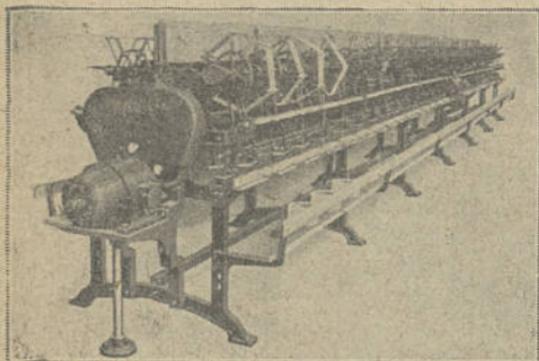
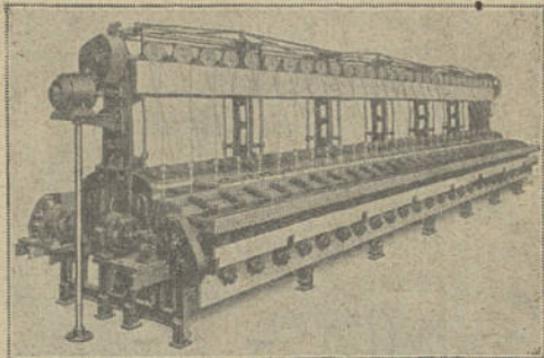
Siège social à Paris : 193, Faubourg Poissonnière, *Usines :* à ROTTERSAC par Lalinde, Dordogne

Haubold

*construit toutes les machines et installations complètes
pour les fabriques de*

SOIE ARTIFICIELLE

Machines à filer à
pots centrifuges
avec commande
individuelle d'a-
près tous les sys-
tèmes.



Dévidoirs spéciaux
à tournettes indivi-
duelles brevetées.

Installations
frigorifiques
Essoreuses

Un grand nombre de machines des types ci-dessus
sont toujours en construction dans nos usines.



C.G. HAUBOLD A.G. CHEMNITZ ALLEMAGNE

Schweiter

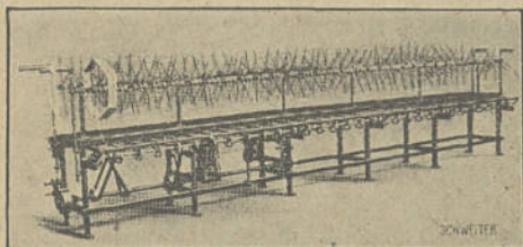
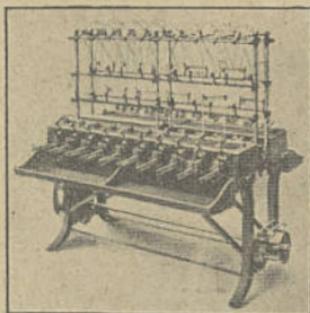
MACHINES PRÉPARATOIRES

PERFECTIONNÉES

pour les **Soies artificielles**

SPÉCIALITÉS :

CANNETIÈRES
BOBINOIRS
DÉVIDOIRS
DOUBLEUSES
RETORDEUSES
REFLOTTEUSES
ASSEMBLEUSES
ACCESSOIRES



Ateliers de Constructions Schweiter S. A.
HORGEN-ZURICH (Suisse)

RIORDON SALES CORPORATION

LIMITED

MONTREAL

(Canada)

PATE "KIPAWA"

SPÉCIALE POUR LA FABRICATION DE

SOIE ARTIFICIELLE

F. W. WARREN

Adresse télégr. : FRANCWARN

2, Rue Édouard-VII, PARIS

Téléphone : CENTRAL 22-13

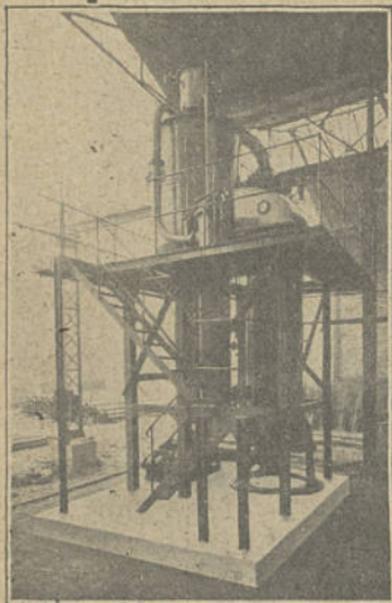
R. C. : SEINE 144 629

UTILISEZ
l'eau distillée

Par les *PROCÉDÉS*

PRACHE & BOUILLON

pour les Bains
et l'alimentation des Générateurs



Récupération de
la **soude**
des lessives résiduaire



Société Générale d'Évaporation
Procédés PRACHE & BOUILLON
25, Rue de la Pépinière, PARIS

2 Diplômes d'honneur / Exposition de
1 Médaille d'or GAND 1923
1 Grand Prix : Exp. de NANTES 1924
1 Grand Prix : Exp. de TURIN 1925

Téléph. : LOUVRE 17-80
Inter 1043

Téleg. : PRAEBOU-PARIS

INDUSTRIELS

Chefs d'Industries, Chimistes lisez la

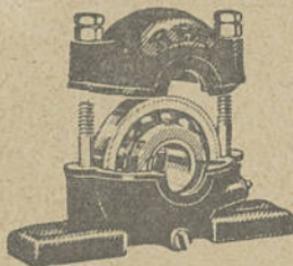
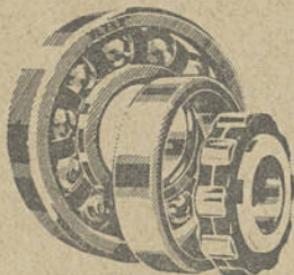
“ REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE ”

Publication mensuelle, 34^e année. Directeur-rédacteur en chef :
Eugène GRANDMOUGIN.

L'ORGANE TECHNIQUE DONNANT UN RÉSUMÉ SUCCINCT ET INÉDIT
:: DE LA CHIMIE DANS SES APPLICATIONS INDUSTRIELLES ::

Abonnement annuel : France, 35 francs ; Etranger 40 et 50 francs.

« La CAM n'impose pas de la fabrication. »



LES PALIERS, ROULEMENTS RBF

à Billes _____
— à Galets _____
_____ à Rouleaux
élastiques.

Notice et Catalogue franco sur demande

CAM 15 AVENUE DE LA GRANDE ARMÉE PARIS

602

ÉDITIONS TEXTILES

29, Rue Turgot, PARIS

Revue Textile

FILATURE · TISSAGE · SOIERIE · BONNETERIE · RUBANERIE · TRESSÉS · LACETS

ABONNEMENTS : FRANCE : 60 FR. — ÉTRANGER : 80 FR.
TISSAGE, BONNETERIE, DE LA **SOIE ARTIFICIELLE**. TRANSFORMATION DE TOUTES LES AUTRES FIBRES, COTON, LAINE, LIN, CHANVRE, JUTE, SOIE NATURELLE, RAMIE, POILS, CHEVEUX.

REVUE GÉNÉRALE DE

TEINTURE IMPRESSION TIBA BLANCHIMENT APPRÊT

ET DE CHIMIE TEXTILE ET TINCTORIALE

ABONNEMENTS : FRANCE : 60 FR. — ÉTRANGER : 80 FR.
TRAITEMENT DE TOUTES FIBRES ET TISSUS. APPLICATION DE LA CHIMIE A L'INDUSTRIE TEXTILE. ANNEXE : **REVUE DE LA SOIE ARTIFICIELLE**, 20 PAGES : PRÉPARATION DE LA SOIE ARTIFICIELLE, TEINTURE, BLANCHIMENT, APPRÊT DES SOIES ARTIFICIELLES.

RMP REVUE GÉNÉRALE RMP
DES

MATIÈRES PLASTIQUES

ABONNEMENTS : FRANCE : 60 FR. — ÉTRANGER : 80 FR.
PRÉPARATION ET ÉTUDES DES NITROCELLULOSES, VISCOSE, ACÉTATES DE CELLULOSE, EMPLOYÉS DANS LA **FABRICATION DE LA SOIE ARTIFICIELLE**.

PARIS — 29, Rue Turgot, 29 — PARIS

TÉLÉPHONE : TRUDAINE 03-54 — R. C. : 229 035

NORDBERG, HÉBERT & C^{ie}

Librairie GAUTHIER-VILLARS et C^{ie}

55, Quai des Grands-Augustins, 55 — PARIS (6^e)

Tél : FLEURUS 50-14, 50-15

R. C. Seine 22520

Envoi dans toute la France et l'Union postale contre chèque
ou valeur sur Paris. Frais de port en sus 10 %.
(Chèques postaux : Paris 29 323)

CHAPLET (A.), Ingénieur-Chimiste, ancien Directeur d'usine. — **Les apprêts textiles**. In-8 (25-16) de iv-360 pages, avec 68 figures; 1914 20 fr.

CHAPLET (A.), Ingénieur-Chimiste, ancien Directeur d'usine, et **ROUSSET (H.)**, Ingénieur-Chimiste. — **Les succédanés de la soie. Les soies artificielles**. In-8 (19-12) de 168 pages, avec 19 figures; 1908. 3 fr. 75

— **Les succédanés de la soie. Le mercerisage et le machines à merceriser**. In-8 (19-12) de 156 pages, avec 24 figures; 1908. 3 fr. 75

— **Le blanchiment. Chimie et technologie des procédés industriels de blanchiment**; 1925 .. (sous presse).

— **Blanchissage et nettoyage**. In-8 (19-12) de 162 pages, avec 39 figures; 1910. 3 fr. 75

LAZARKEVITCH (N. A.). — **Le Lin, sa culture et son industrie dans l'Europe occidentale**. In-8 (25-16) de 408 pages, avec 158 figures et 5 planches hors texte; 1925. 50 fr.

CELLULOSES

3, rue Nouvelle, PARIS (9^e)

MAISON FONDÉE EN 1806

**SOCIÉTÉ GÉNÉRALE
DES PÂTES A PAPIER**

NORDLING MACÉ & C^{le}

11, rue de la Pépinière, PARIS (8^e)

Maison à ANVERS, 38, rue d'Arcberg

CELLULOSES BLANCHIES
spéciales pour Fabrication
de Soies artificielles

AGENCES A OSLO, STOCKHOLM, TOLOSA

Adresses Télégraphiques :

NORDREL - PARIS
NORDREL-ANVERS
NORDREL-TOLOSA



Téléphone :

OSLO 45-55
— 35-93
— 21-31

Registre du Commerce : Seine 119 320