8° Z
28960
(1282)

que sais-je ?

LA CELLULOSE

PAR MARCEL CHÊNE
ET NICOLAS DRISCH



PRESSES UNIVERSITAIRES
DE FRANCE

LA CELLULOSE

14234

8°2
28960
(1282-1284)

DL - 17 11 1967 - 17917

« QUE SAIS-JE ? »
LE POINT DES CONNAISSANCES ACTUELLES
N° 1282

LA CELLULOSE

par

Marcel CHÊNE
Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble
Directeur des études à l'École Française de Papeterie

et

Nicolas DRISCH
Directeur du Centre de Recherches
de la Compagnie Industrielle
de Textiles Artificiels et Synthétiques



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS
—
1967

DÉPOT LÉGAL
1re édition .. .. .. 4e trimestre 1967

TOUS DROITS
de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays
© 1967, *Presses Universitaires de France*



INTRODUCTION

La cellulose, constituant essentiel des poils de coton, des fibres corticales du lin, du chanvre, de la ramie, de la membrane cellulaire de tous les végétaux, est la plus abondante des substances organiques naturelles ; les longues fibres sont depuis longtemps utilisées à faire des fils et tissus, les chiffons à fabriquer du papier pour recevoir l'écriture.

Ces fabrications artisanales, qui pourvoyaient à des besoins fondamentaux de l'homme, subirent d'importantes transformations depuis le début du XIX^e^ siècle. Les progrès du machinisme sont à l'origine de cette évolution ; la chimie et la physicochimie ont joué un rôle capital dans leur développement, en particulier par l'installation dans la seconde moitié du XIX^e^ siècle, de grandes fabriques de pâtes cellulosiques préparées à partir de bois résineux ; mettant à la disposition de la papeterie les tonnages considérables de matières fibreuses que les chiffons ne pouvaient plus fournir, elles permirent aussi l'essor des industries des dérivés cellulosiques. L'addition à la cellulose de nombreuses substances chimiques a permis l'amélioration des qualités des produits finis pour les emplois les plus divers. En papeterie, l'emploi de produits synthétiques, fibreux ou non, permet de conférer aux feuilles de hautes caractéristiques à l'état conditionné ou à l'état mouillé.

Les industries des dérivés cellulosiques préparent maintenant un grand nombre de produits : films, vernis, filaments et fibres, résines à mouler, sans parler des poudres propulsives qui ont connu en 1914-18 un énorme et tragique développement.

A l'inverse de la cellulose native, nombre de dérivés sont solubles dans des solvants usuels, et à partir des solutions on peut régénérer de la cellulose, transformée chimiquement ou non, sous les formes qui viennent d'être indiquées.

Depuis quelques décades, la recherche a accéléré la création, pour l'industrie textile, de fibres préparées à partir de polymères naturels ou synthétiques ; les fibres fabriquées à partir de la cellulose ont connu un prodigieux succès, et gardent toujours une grande importance.

On trouvera dans la première partie de cet ouvrage des rappels des connaissances générales sur les constituants des végétaux et la préparation des pâtes cellulosiques, questions ayant déjà été traitées dans *Le papier* n° 84 de la collection « Que sais-je ? ». Les chapitres suivants sont consacrés à l'exposé des propriétés physiques de la cellulose, des propriétés chimiques qui ont conduit à établir sa formule de constitution, à l'étude de la macromolécule cellulosique et enfin à la structure des fibres.

La seconde partie traite des utilisations de la cellulose comme matériau chimique. Les principales d'entre elles consistant dans la réalisation de produits conformés, tels que des fibres, des fils continus et des films ou des masses poreuses. Pour transformer la cellulose fibreuse native, il est nécessaire soit de la mettre en solution, soit de la rendre plastique. On a donc étudié successivement deux types de dérivés, ceux qui permettent de régénérer la cellulose sous sa forme chimique initiale, ceux dont la nature chimique est conservée définitivement.

On notera l'importance de la recherche dans le développement de ces industries ; ajoutons que dans ces domaines, l'industrie française s'est placée et reste à la pointe du progrès.

PREMIÈRE PARTIE

CELLULOSE NATIVE

Chapitre Premier

LA CELLULOSE, SUBSTANCE FIBREUSE DE LA MEMBRANE DES CELLULES VÉGÉTALES AUTRES CONSTITUANTS DES VÉGÉTAUX

La cellulose, substance organisée en fibres, est le constituant le plus abondant des membranes des cellules formant les tissus des plantes supérieures : les phanérogames ; la plupart des cryptogames en contiennent également mais en proportions moindres ; certaines bactéries prolifèrent dans des milieux de culture à base de sucres, en donnant à la surface des membranes cellulosiques. Dans le règne animal la présence de la cellulose est exceptionnelle ; cependant on la trouve dans la tunique qui enveloppe l'organisme de quelques variétés d'animaux marins appelés précisément Tuniciers.

Les poils de cotons en contiennent plus de 90 % (matériau desséché) ; le taux de cellulose est presque aussi élevé dans les fibres corticales du lin, du chanvre, de la ramie... ; pour les bois résineux,

les bois feuillus, les pailles, l'alfa, les roseaux, matières premières les plus généralement utilisées à la préparation des pâtes cellulosiques, les teneurs en cellulose vont de 30 à 50 % ; elles sont du même ordre, ou plus faibles, s'il y a beaucoup de moelle, dans les tiges de canne à sucre (bagasse), de sorgho, de maïs, de millet, dans des feuilles comme celles de l'agave (sisal) ou les cosses de diverses graines, matériaux employés dans quelques pays.

L'abondance de la cellulose dans la nature dépasse de loin celle de toutes les autres matières organiques d'origine biologique ; son importance industrielle est considérable : les fabrications très anciennes des tissus, des papiers et cartons, sont devenues de puissantes industries ; elles ont été entièrement rénovées par la chimie, qui par ailleurs a donné naissance aux nombreuses industries des dérivés cellulosiques, les fabrications de fils (rayonnes), de films, de résines moulables, de vernis, de poudres propulsives, étant les plus connues.

L'étude de la cellulose est intéressante à un autre point de vue. Elle est composée des trois éléments : carbone, hydrogène, oxygène, qui forment le groupement $C_6H_{10}O_5$, ayant la structure du glucose ; la masse moléculaire est très grande et les macromolécules constituées par de longues chaînes de ces groupements (monomères) sont arrangées en fibres, dont la structure complexe sera étudiée ci-après, ayant de remarquables caractéristiques physico-mécaniques. Les études sur ce haut polymère naturel, aux points de vue chimique et structural ont profité largement à la chimie et à la physico-chimie des hauts polymères synthétiques — qui parfois concurrencent les produits cellulosiques, mais très souvent entrent dans la préparation de complexes.

I. — Constituants des végétaux

Le coton, les matières premières servant à préparer des pâtes cellulosiques ont été desséchés ; les tissus sont morts, le protoplasme des cellules s'est résorbé et il ne reste pratiquement que les membranes. Il est nécessaire d'en connaître les constituants, car les substances non cellulosiques doivent être plus ou moins complètement éliminées et, s'il s'agit de fibres papetières, en évitant dans toute la mesure du possible de les affaiblir par dégradation de la cellulose.

Outre la *cellulose*, qui s'hydrolyse quantitativement en glucose ($C_6H_{12}O_6$), on trouve des quantités variables suivant les espèces d'autres polysaccharides, groupés sous le nom d'*hémicelluloses*. Ce sont des *hexosanes*, qui ont même composition élémentaire que la cellulose ($C_6H_{10}O_5$), mais donnent par hydrolyse d'autres sucres en C_6, principalement le mannose, et dont les masses moléculaires sont relativement faibles ; des *pentosanes* donnent à l'hydrolyse des sucres en C_5($C_5H_{10}O_5$), le plus abondant est toujours le xylose, et les masses moléculaires sont petites par rapport à celle de la cellulose ; des *hexosanes-pentosanes* à chaînes ramifiées. Les taux d'hémicelluloses, le coton et les fibres libériennes qui en contiennent très peu étant mis à part, vont de 20 à 30 % des matériaux desséchés à l'air, les hexosanes prédominant dans les bois résineux, les pentosanes dans les autres matières premières. L'ensemble des polysaccharides constitue *l'holocellulose* ; certains réactifs permettent d'extraire des holocelluloses fibreuses, dont la composition se rapproche de celle de cet ensemble : cellulose et hémicelluloses.

Par traitement d'échantillons des végétaux à

l'acide sulfurique à concentration élevée, 72 % en poids, les polysaccharides sont transformés en sucres solubles ; *la lignine*, ensemble de substances macromoléculaires beaucoup plus riches en carbone que l'holocellulose (environ 64 % contre 44 %), est peu attaquée. La composition de la lignine native varie suivant les végétaux et leurs organes, celle des résidus d'attaque, ou lignines d'extraction, s'en rapproche beaucoup si l'on choisit convenablement les conditions de traitement et de lavage. Les lignines sont des corps cycliques : la formule comporte un noyau benzénique ; la présence de différents groupements est également générale : méthoxyles : — OCH_3 ; hydroxyles : — OH ; carbonyles : — CO. Les taux de lignine des bois et plantes annuelles varient de 15 à 30 % environ.

Notons que dans la membrane une partie des hémicelluloses est intimement liée à la lignine ; il est impossible de délignifier complètement l'holocellulose sans la dégrader ; une autre fraction des hémicelluloses est fortement liée à la cellulose : l'attaque par la soude à 17,5 % en poids laisse un produit purifié, l'α-cellulose, qui renferme encore des pentosanes (fig. 1).

Les tissus végétaux contiennent, en quantités globalement très faibles, des substances extractibles par des solvants : matières albuminoïdes, matières grasses, produits de réserve notamment l'amidon, colorants, résines, cires... Leurs taux sont très variables suivant les espèces, par exemple les bois des gymnospermes contiennent jusqu'à 1 % de résine, localisée dans des canaux ou des poches, les bois feuillus n'en contiennent pas, mais ils renferment des tannins.

A l'incinération, les tissus laissent un résidu, ces cendres sont constituées surtout de carbonates,

phosphates, sulfates des métaux alcalins et alcalino-terreux ; les métaux, les métalloïdes autres que C, H, O sont dits *éléments minéraux.*

Enfin, les tissus végétaux contiennent de *l'eau,* en quantité variable suivant l'époque de la coupe et les conditions de stockage : 20 à 35 % dans les

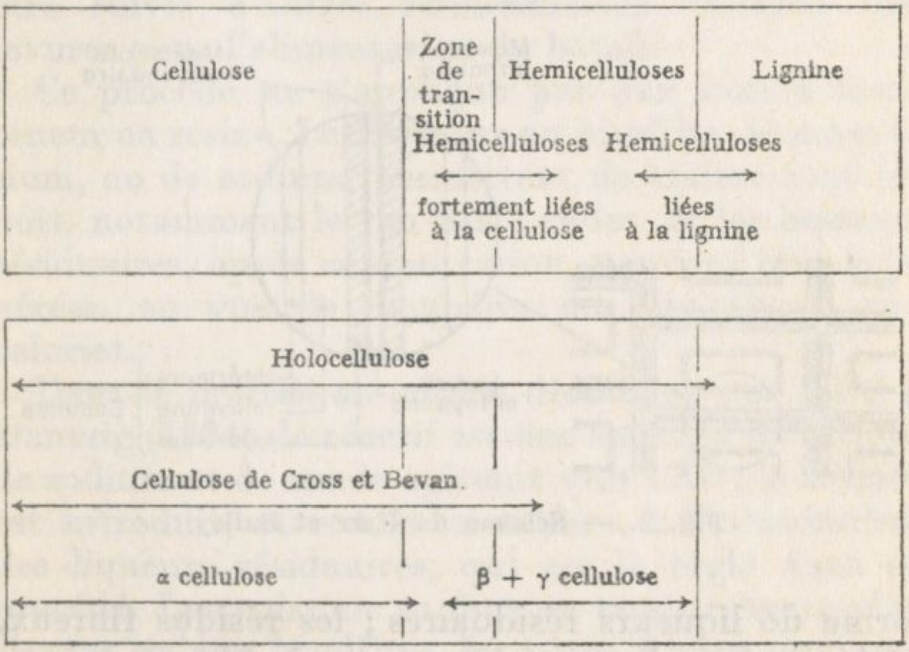


Fig. 1

bois conservés sous l'eau, 10-12 % pour les matériaux séchés à l'air. Après séchage à l'étuve à 100°, il reste de l'eau très fortement liée aux constituants des tissus (ordre de 1 %).

II. — Principes de la fabrication des pâtes cellulosiques

Le principe de la préparation de toutes les pâtes chimiques, celluloses techniques destinées à la papeterie ou aux industries des dérivés cellulosiques,

est le même : dans les tissus, les fibres sont séparées par la lamelle mitoyenne riche en lignine (71 % pour le sapin Douglas) (fig. 2), les copeaux de bois ou les fragments des autres matériaux sont soumis, dans des autoclaves, à l'action de réactifs qui solubilisent la lignine et attaquent peu les autres constituants ; les produits dissous sont évacués sous

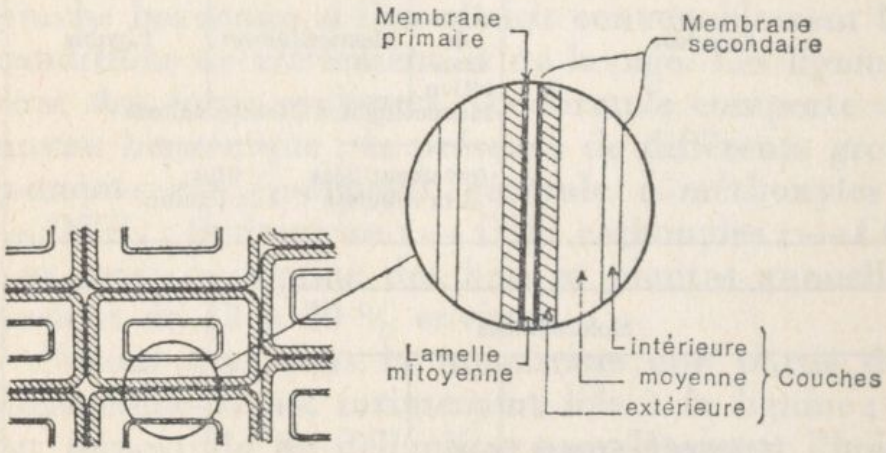


Fig. 2. — Schéma de Kerr et Bailey

forme de liqueurs résiduaires ; les résidus fibreux, 50 % environ du matériau sec, après lavage, constituent les *pâtes écrues*.

Deux procédés fournissent la plus grande part des celluloses mondiales.

1. **Le procédé acide au bisulfite de calcium.** — Cette méthode utilise une solution de ce sel et d'anhydride sulfureux en excès, vers 130°-140°. Elle est due à l'Américain Tilgham (1867), elle a été redécouverte et améliorée en 1874 par Ekmann en Suède, Mitscherlich en Allemagne, perfectionnée encore par Ritter et Kellner en Autriche (1878) ; elle a été implantée en France dans les Alpes et dans des ports d'importation de bois. Elle permet d'obtenir des