R
6B
23

que sais-je ?

CAOUTCHOUCS ET TEXTILES SYNTHÉTIQUES

PAR JEAN VÈNE

PRESSES UNIVERSITAIRES
DE FRANCE

NC

CAOUTCHOUCS
ET TEXTILES SYNTHÉTIQUES

10768

160 V
7767

DL - 24 3 1967 - 05312

DU MÊME AUTEUR

Les matières premières de synthèse, Paris, P.U.F., 1948, collection « Que sais-je ? », n° 93.

Les plastiques, Paris, P.U.F., 6e éd., 1966, collection « Que sais-je ? », n° 312.

La bière et la brasserie (en collaboration avec LE CORVAISIER), Paris, P.U.F., 2e éd., 1966, collection « Que sais-je ? », n° 440.

Chimie organique générale, Paris, Masson, 1957.

« QUE SAIS-JE? »
LE POINT DES CONNAISSANCES ACTUELLES
N° 973

CAOUTCHOUCS ET TEXTILES SYNTHÉTIQUES

par

Jean VÈNE
Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

DEUXIÈME ÉDITION
REMANIÉE ET MISE A JOUR

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

1967

SEIZIÈME MILLE

DÉPOT LÉGAL

1re édition .. .. .. 4e trimestre 1961
2e — .. .. .. 1er — 1967

TOUS DROITS
de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays

© 1961, *Presses Universitaires de France*

INTRODUCTION

Depuis les origines de l'humanité jusqu'à la fin du XIX^e siècle de notre ère, l'homme utilisait uniquement les matériaux que la nature lui offrait pour réaliser les objets de plus en plus divers et perfectionnés qui lui permettaient de pourvoir d'abord à ses besoins essentiels, défense, nourriture, habillement, puis à son confort.

Il se servit en premier lieu du silex, puis du bois, de la corne, de l'ivoire qui lui furent fournis successivement par le règne minéral, le règne végétal et le règne animal ; ensuite vint l'utilisation des premiers métaux, l'or tout d'abord, puis le cuivre, le fer, l'utilisation de la pierre que les outils en fer permirent de travailler ; enfin vinrent les différents métaux que l'homme put successivement obtenir à partir des richesses minérales terrestres.

Or, vers 1870, une substance nouvelle apparut sur les marchés commerciaux : le celluloïd, corps susceptible de se mouler, de se façonner, d'acquérir aisément les formes les plus compliquées. Cette substance était un produit sorti des laboratoires des chimistes : c'était un produit de synthèse, obtenu à partir du camphre et de la cellulose, tous deux produits naturels.

Pendant une trentaine d'années, fait assez curieux lorsqu'on le contemple avec le recul du temps, le celluloïd resta le seul représentant des produits synthétiques qui fut utilisé comme matériau de

départ pour la fabrication d'objets. Vers 1900, apparut alors la production industrielle de la galalithe, obtenue à partir de la caséine et du formol. Mais c'était là une matière dont le prix de revient resta élevé jusque vers 1922 et dont les applications furent d'abord par là même assez limitées.

L'obtention, en 1907, par Baekeland, à partir de phénol et de formol, d'une résine de condensation (appelée bakélite, d'après le nom de son réalisateur) aux propriétés analogues à celles de la gommelaque, fit entrevoir que celluloïd et galalithe n'étaient pas des cas isolés, que le chimiste pouvait créer dans son laboratoire, puis transposer sur le plan industriel, toute une série de substances susceptibles de servir de point de départ pour la fabrication des objets les plus variés.

L'avenir confirma cet espoir : les soixante ans qui viennent de s'écouler depuis l'apparition de la bakélite virent naître une multitude de produits nouveaux, issus du laboratoire, qui vinrent peu à peu concurrencer et souvent supplanter les anciens matériaux naturels, qui vinrent aussi permettre des réalisations entièrement nouvelles, qui vinrent même ouvrir des possibilités insoupçonnées dans l'utilisation de la matière.

Ces matériaux synthétiques peuvent actuellement être divisés en trois grandes catégories d'après leurs propriétés physiques et mécaniques et, par là même, d'après la nature de leurs applications, qui découlent de ces propriétés :

1° Les matières plastiques, plus généralement désignées sous le vocable abrégé : les plastiques. La propriété essentielle que présente un plastique est la suivante : solide et rigide à la température ordinaire, il perd sa rigidité lorsqu'on le chauffe suffisamment et se prête alors à une mise en forme

par moulage. On sait le prodigieux développement qu'a connu en une soixantaine d'années l'industrie des plastiques et les étonnantes réalisations de tous ordres qu'elle a déjà permises. Nous n'étudierons pas dans ce livre ces matières plastiques et nous prions le lecteur intéressé par ces substances de se reporter à l'ouvrage que nous avons consacré à ce sujet dans la même collection (1) ;

2° Les caoutchoucs synthétiques (appelés également élastomères), substances élastiques, c'est-à-dire ayant la propriété de reprendre leur forme et leur volume après les avoir perdus par une compression ou une extension ;

3° Les textiles synthétiques (2), matériaux de synthèse que l'on peut obtenir aisément sous forme de fils aptes à être tissés.

Ce sont ces deux dernières catégories de matériaux synthétiques qui seront étudiées dans cet ouvrage.

Mais, pour que le lecteur puisse bien comprendre les problèmes qui se posent dans la réalisation et la mise en œuvre de ces substances, ainsi que les solutions qu'on leur a apportées, il nous semble nécessaire de lui exposer d'abord brièvement, certaines notions fondamentales relatives à l'élaboration d'un tel produit de synthèse.

Les deux types essentiels de transformation qui vont intervenir dans la genèse de la molécule d'un matériau synthétique sont : la polymérisation et la polycondensation.

(1) *Les plastiques*, par Jean VÈNE (coll. « Que sais-je ? », n° 312).
(2) Nous précisons que nous ne nous occuperons pas ici des fibres dites artificielles obtenues par simple régénération, dans des conditions convenables, d'un principe essentiel (cellulose, protéine) existant déjà dans le produit naturel servant de point de départ. Ces textiles sont notamment étudiés dans l'ouvrage intitulé *Les textiles chimiques*, P. AGULHON (coll. « Que sais-je ? », n° 1003).

On dit qu'il y a polymérisation lorsque l'on obtient, à partir d'une molécule de base dite monomère un corps de poids moléculaire plus élevé, ou polymère, qui résulte de la juxtaposition convenable de molécules de ce monomère, sans qu'il y ait élimination d'un tiers produit ; le schéma représentatif d'une réaction de polymérisation sera donc :

$$nA \rightarrow A_n$$

Par exemple, le passage de l'acétylène au benzène :

$$3\ C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$$

constitue une polymérisation.

Remarquons d'ailleurs qu'un phénomène analogue peut intervenir dans certains cas (nous en verrons dans la suite des exemples importants) lorsque deux molécules se polymérisent simultanément ; il peut y avoir production d'une macromolécule mixte en quelque sorte :

$$nM + nM' \rightarrow (MM')_n$$

(en considérant le cas simple où le même nombre de molécules M et M′ participent à la constitution de la macromolécule) ; on a alors une copolymérisation.

On dit qu'il y a polycondensation lorsque la substance obtenue résulte de la réaction généralisée de molécules de base, mais cette fois avec élimination d'un tiers corps, dont la molécule est généralement très simple ; le corps éliminé est le plus souvent de l'eau, mais ce peut être aussi un acide, un sel, un alcool, une amine, etc. ; les éléments constitutifs de ce corps sont empruntés à chacune des deux molécules qui se trouvent ainsi soudées. Lorsque, par exemple, la nature élabore les molécules de cellulose à partir de molécules de glucose, il y

a élimination d'une molécule d'eau pour deux molécules de glucose qui se soudent : c'est une polycondensation.

Remarquons ici aussi que plusieurs types de molécules peuvent être soumis ensemble à une telle réaction se traduisant par une union avec élimination d'un tiers corps : on aura alors une copolycondensation.

Au point de vue physico-chimique, il faut remarquer qu'il existe une différence essentielle entre polymérisation et polycondensation. La polycondensation est une véritable réaction chimique qui s'effectue progressivement, parfois assez lentement ; dès lors, on a souvent la possibilité d'isoler les corps intermédiairement formés : dimère, trimère, tétramère, etc. Au contraire, les réactions de polymérisation sont plutôt des transformations physiques, d'une grande sensibilité vis-à-vis des phénomènes de catalyse ; elles s'accomplissent très rapidement dans les conditions ordinaires, ce qui ne permet pas de les arrêter à volonté à des stades intermédiaires.

Enfin, du point de vue de la composition chimique, il est à noter qu'un produit issu d'une réaction de polymérisation possède la même composition centésimale que le monomère de départ, ce qui ne sera pas le cas pour un polycondensat, puisqu'il y aura là élimination d'un tiers corps.

*
* *

Ce qui précède laisse pressentir que les matériaux de synthèse seront des corps à grosses molécules : ce sont en fait des composés à très grosses molécules ou, comme on dit, macromoléculaires. Les poids moléculaires de ces substances sont de l'ordre de 1 000 fois plus considérables que celles

des substances ordinaires de la chimie organique : ils dépassent généralement 50 000 et peuvent atteindre 4 à 500 000.

Les macromolécules qui constituent les caoutchoucs et textiles synthétiques sont formées par des enchaînements atomiques se développant dans une seule direction de l'espace : elles sont filiformes ou, comme on dit encore, linéaires ou monodimensionnelles. Une fibre de caoutchouc, par exemple, est formée par la juxtaposition de tout un groupe de ces longues macromolécules, parallèles les unes aux autres.

Mais il est possible, dans différents cas, de créer, entre ces macromolécules linéaires certaines liaisons transversales, sorte de ponts jetés entre les chaînes filiformes : on dit alors qu'il y a rétification : c'est ce qui se produit, par exemple, dans le cas de la vulcanisation du caoutchouc où l'on crée, par fixation transversale de soufre ou de chlorure de soufre, un pontage entre les macromolécules isopréniques du caoutchouc brut.

Chapitre Premier

NAISSANCE ET DÉVELOPPEMENT DES CAOUTCHOUCS SYNTHÉTIQUES

Le caoutchouc naturel, dont les propriétés nous sont si familières, est le type des substances élastiques ; c'est le produit de la coagulation du suc de différentes espèces végétales, principalement de l'hévéa ; il est connu depuis fort longtemps des Indiens d'Amérique ; avant la découverte de ce continent par Christophe Colomb, ceux-ci l'utilisaient déjà à la confection de divers objets d'usage journalier et même de balles pour jouer à la paume. Le caoutchouc fut introduit en Europe, vers 1740, par le mathématicien français La Condamine, retour des Amériques. On devine la curiosité que souleva ce nouveau produit. Pourtant, durant un siècle, on ne sut lui donner que peu d'applications pratiques, dans lesquelles on mettait en œuvre le caoutchouc à l'état absolument naturel, ce qui présentait de multiples inconvénients ; il fallut la découverte de l'Américain Goodyear, en 1840, qui réussit à stabiliser le caoutchouc par vulcanisation au soufre, puis, en 1850, la mise au point par Morey de la fabrication du caoutchouc durci, ou ébonite, pour que la consommation mondiale du caoutchouc montât en flèche ; mais alors, l'essor fut prodigieux, cette consommation passant de 10 000 t en 1850,

à 50 000 t en 1900, à 90 000 t en 1910 et dépassant 300 000 t en 1920.

C'est le caoutchouc qui permit en effet, grâce aux pneumatiques, le déplacement rapide des véhicules et, à son tour, l'énorme développement que connut l'usage des cycles et des autos, puis des avions, provoqua une demande considérable en caoutchouc.

Mais, en même temps que se développaient les applications du caoutchouc, les efforts des chimistes se poursuivaient, d'abord en vue d'en établir la structure, ensuite d'en réaliser la synthèse. Plusieurs des grands pionniers de la science chimique, notamment Dumas, Liebig et Dalton avaient défriché, dès la première moitié du XIX^e siècle, ce terrain difficile et, en 1860, Greville Williams réussit à isoler, dans les produits de distillation du caoutchouc un produit pur qu'il appela : isoprène. Il fallut encore attendre une vingtaine d'années avant que le Français Bouchardat montrât que l'on pouvait transformer l'isoprène en une substance solide analogue au caoutchouc, dont il réalisait ainsi la première synthèse. Mais il faut bien remarquer que l'isoprène avait été obtenu, lui-même, à partir du caoutchouc naturel. Ce fut Tilden qui montra, en 1884, que l'isoprène pouvait être isolé parmi les produits de décomposition de l'essence de térébenthine. Puis, de 1900 à 1910, différents chimistes, en particulier Kondakov, Thiele et Lebedev mirent en évidence l'aptitude de différents homologues de l'isoprène à se transformer en substances élastiques, notamment son homologue inférieur, carbure à chaîne droite, le butadiène. C'est en partant de ces travaux scientifiques de base que, dans différents pays, des ingénieurs essayèrent d'amorcer la fabrication industrielle du caoutchouc synthétique.