

II. HISTOIRE DES POLYMERES²

LES ARCHEOPOLYMERES : DE L'ORIGINE DE LA VIE AU DEBUT DU 19^{ème} SIECLE

Un des premiers polymères utilisé fut la **cellulose**.

Résistante, fibreuse, non soluble dans l'eau, la cellulose doit ses qualités à ses molécules géantes.

La sélection naturelle des plantes s'est effectuée, dès les premiers âges, à partir des plantes sauvages. Le lin, le chanvre, le jute, selon les contrées habitées, ont fourni des tiges flexibles et résistantes se prêtant à la technique de la vannerie et du tissage. Le **lin** qui, dès le Paléolithique, croissait à l'état sauvage tel qu'il est demeuré à notre époque, a pu conquérir aisément la première place parmi les textiles grâce à la longueur et la finesse de ses cellules élémentaires. La primauté du lin a pu aussi résulter de sa grande blancheur, symbole de pureté pour les anciens Egyptiens³.

Mais il est bien d'autres polymères et fibres naturelles (coton, laine, soie ...), utilisés depuis des millénaires qui sont toujours aujourd'hui des produits industriels.

Les anciens artisans savaient aussi tanner les peaux pour fabriquer le **cuir**. La matière sèche des peaux est constituée de protéines fibreuses comme le collagène, la kératine, l'élastine et la réticuline. Pour transformer les peaux en cuir, il faut une série d'opérations dont le tannage ; historiquement, celui-ci était réalisé au moyen d'extraits végétaux de tannin⁴. Le tannage a pour but de stabiliser les fibres de collagène pour les rendre non biodégradables. Cette industrie existait déjà il y a 5000 ans !

On utilisait aussi les **résines naturelles** qui sont des substances organiques solides ou à moitié solides, inflammables, généralement transparentes ou translucides, de couleur jaune brun et provenant essentiellement des sécrétions d'arbres et des plantes. Les historiens romains et grecs rapportaient déjà leur collecte et leur utilisation. On croit que les sarcophages, les corps embaumés des civilisations égyptienne, carthaginoise, vénitienne et inca (-2000 à -1000 av.J.-C.) contenaient des résines naturelles.

On croit aussi que REMBRANDT et Léonard de VINCI utilisaient des vernis à base de résines naturelles.

LA FIBROÏNE, UNE PROTEINE SOYEUSE⁵

La soie contient une protéine (la fibroïne) sécrétée par le ver à soie (chenille d'un papillon, le bombyx du mûrier). Les propriétés de la soie trouvent leur origine dans des chaînes polypeptidiques ($M_r = 350.000$ à 415.000) arrangées de manière particulière en feuillets plissés.

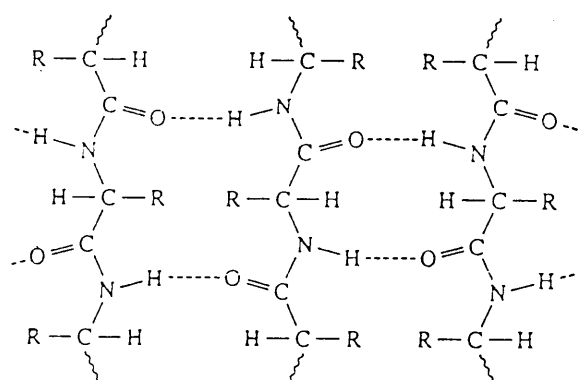
Dans la soie, on trouve une succession de motifs :

(sérine, glycine, alanine)_n
($\text{CH}_2\text{OHCHNH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$)

L'arrangement moléculaire permet un empilement des feuillets; ces derniers sont maintenus uniquement par des interactions de Van der Waals entre chaînes latérales d'acides aminés de feuillets voisins; c'est la raison pour laquelle la fibroïne de la soie est flexible.

La cohésion des fibres provient de l'abondance des liaisons hydrogène entre chaînes adjacentes et de l'effet cumulatif des interactions de Van der Waals entre chaînes empilées.

La fibroïne de la soie est à peu près inextensible car ses chaînes polypeptidiques sont déjà presque entièrement étirées.



Structure du feuillet plissé de la fibroïne

2) a) P. TEYSSIE, « Polymères industriels », U.Lg. b) H. MARK, « Les matières plastiques », Life Collection, 1967.

3) Extrait et adapté de l'Encyclopédie Universalis

4) Aujourd'hui, le tannage est réalisé au moyen de sulfate de chrome.

5) J. David RAWN, Traité de Biochimie, traduit par C. FRANCOIS, 80 - 81, Bruxelles, De Boeck, 1990.

On connaissait aussi certains élastomères : le caoutchouc, utilisé par les Indiens d'Amérique du Sud et le bitume employé par les Assyriens. Le mot caoutchouc signifie « l'arbre qui pleure » dans le langage des Indiens; ces derniers pratiquaient une incision sur l'écorce de l'hévéa et recueillaient le latex qui, en se coagulant, pouvait prendre la forme de divers objets; ils l'utilisaient aussi sous forme de balles pour jouer.

Le caoutchouc a été introduit en Europe par Christophe COLOMB au XV^e siècle mais ce fut C.M. de la CONDAMINE qui, au XVIII^e siècle, en dégagait l'intérêt commercial.

A cette époque, la croyance en une « force vitale » qui se retrouvait dans les molécules produites par les êtres vivants était très tenace.

L'HOMME TRANSFORME LES POLYMERES NATURELS : DU DEBUT DU 19^{ème} SIECLE AUX ENVIRONS DE 1920

Cette période se caractérise par la transformation des produits naturels - principalement la cellulose et le caoutchouc - et par la synthèse des premiers polymères, avec le modèle proposé par STAUDINGER.

A) LE CAOUTCHOUC ⁶

En 1770, PRIESTLEY découvrit l'utilité du caoutchouc comme gomme à effacer et lui donna le nom anglais de *rubber*.

Thomas HANCOCK en 1820 observa qu'un bloc de caoutchouc fraîchement coupé se ressoudait sur lui-même. Il fabriqua une machine qui broyait le caoutchouc, le masticateur. Les morceaux obtenus adhéraient parfaitement entre eux et on pouvait façonner toutes sortes d'objets.

En 1823, le caoutchouc, élastique, souple, imperméable trouva une application en Grande Bretagne. En dissolvant du caoutchouc dans du naphthé⁷, Charles MACKINTOSH réussit à insérer une couche de caoutchouc entre deux pièces d'étoffe; il créa ainsi le premier tissu imperméable.

Hélas, la canicule estivale transformait le tissu imperméable en une masse gluante et l'on imagine ce qui arrivait si l'on n'avait pas pris la précaution de le disposer entre deux épaisseurs de tissu. D'autre part, par temps froid, le caoutchouc devenait cassant.

En 1839, Charles et Nelson GOODYEAR chauffèrent du caoutchouc avec du soufre et obtinrent le **caoutchouc vulcanisé**.

La vulcanisation⁸ du caoutchouc le rendit beaucoup plus résistant à la chaleur tout en lui conservant son élasticité aux basses températures. De plus, le caoutchouc vulcanisé résistait aux solvants généralement employés pour dissoudre caoutchouc brut. Ce matériau pouvait dorénavant avoir plusieurs applications et on s'intéressa à sa production à grande échelle.

En 1875, les Britanniques transplantèrent l'hévéa en Extrême-Orient où les conditions d'exploitation étaient meilleures qu'en Amérique. C'est à peu près à la même époque que le Français G. BOUCHARDAT (1879) et l'Anglais William TILDEN (1884) montrèrent que l'isoprène⁹ pouvait être extrait du caoutchouc naturel par distillation destructive puis être recombinaison pour donner du caoutchouc.

En 1900, C.O. WEBER caractérisa le caoutchouc comme étant un «**isoprène polymérique**»¹⁰. Le caoutchouc était alors surtout utilisé dans les pneumatiques et sa production était devenue vitale pour l'économie mondiale.

En introduisant une plus grande proportion de soufre dans le caoutchouc naturel, on obtint l'**ébonite**, un caoutchouc fortement réticulé. Elle permit la fabrication de matériaux moulés infusibles. Sa fabrication industrielle a débuté aux environs de 1900 et a été primordiale, par ses propriétés d'isolant, pour le **développement de l'industrie électrique**.

6) M. BREDIMAS, M. BARQUINS et J.P. QUESLEL, Revue du Palais de la Découverte 19, 20 - 46, avril 1991.

7) Produit provenant de la distillation du pétrole.

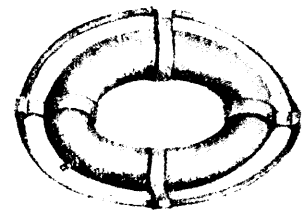
8) Par allusion à Vulcain (dieu du feu) et au volcan (lieu d'extraction du soufre).

9) 2-méthylbutadiène

10) H. MARK, « The Early Days of Polymer Science, Journal of Chemical Education, 50, 757 -759, 1973.



Accessoires imperméables en caoutchouc pour marins¹¹



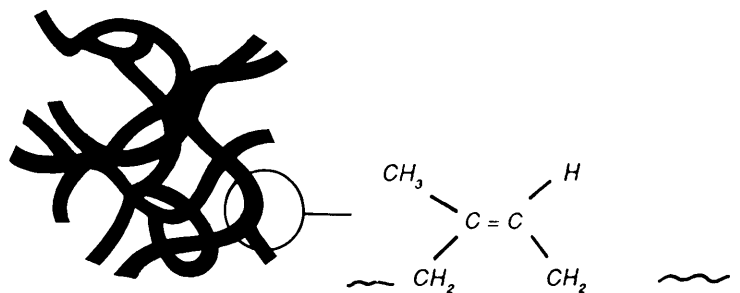
Bouée de sauvetage

LA VULCANISATION DU CAOUTCHOUC⁵

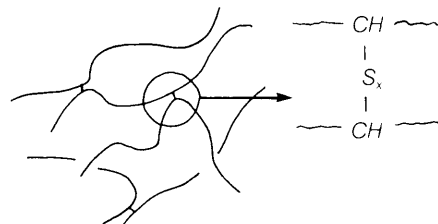
On peut représenter le caoutchouc par un ensemble de chaînes enchevêtrées.

A température ambiante, les interactions entre les chaînes sont faibles et l'énergie thermique est suffisante pour permettre leur rotation autour des liaisons carbone-carbone.

Comme une chaîne comporte un grand nombre d'unités monomères, le nombre de configurations de cette chaîne est très important.



Dans le processus de vulcanisation, on établit des ponts S_x entre les longues chaînes qui forment alors un réseau doté d'une certaine stabilité.



Si on introduit **peu de soufre** (0,5 à 3 % en masse), les ponts entre les chaînes sont assez éloignés et les chaînes peuvent se déformer sans pouvoir glisser l'une sur l'autre. Ainsi, lorsque l'étirement cesse, les chaînes reprennent leur position initiale. On obtient un élastomère ayant d'excellentes propriétés élastiques.

Schéma de la structure des chaînes de caoutchouc liées entre elles par des atomes de soufre :



Si on introduit **suffisamment de soufre**, l'ensemble forme un réseau indéformable; le caoutchouc est transformé en matériau très rigide : l'ébonite.

11) Synthetischer Kautschuk, Darstellung einer Industrie, New York, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 1973.