

SUPPLÉMENT TECHNIQUE

FIBRES DE PROTÉINE

Caséine et arachide

par

G. GÉNIN

Ingénieur E. P. C.

Historique.

La première mention que l'on trouve de l'existence d'une fibre de protéine nous est donnée par une ancienne publication *Micrographia* qui contient un article de Robert KOOK, publié en 1665, dans lequel cet auteur signale la possibilité de réaliser des fibres artificielles en utilisant une qualité pure de gélatine. C'est également en utilisant cette matière première que le français Paul-Emile GÉRARD, essaya de fabriquer industriellement des fibres artificielles à une époque où le comte de CHARDONNET procédait à la mise au point de sa fabrication de soie artificielle, en partant de dérivés cellulosiques. GÉRARD procédait au filage d'un mélange de gélatine et de nitrocellulose, en solution dans de l'acide acétique glacial, et coagulait le filament ainsi obtenu dans une atmosphère chaude, saturée de vapeur d'ammoniaque ou de vapeur d'eau. L'invention de GÉRARD est encore signalée dans de nombreuses publications, lorsqu'il s'agit d'établir le point de départ des nombreux brevets qui ont donné naissance à l'industrie moderne des fibres de protéine. La fibre de GÉRARD fut connue à un moment donné sous le nom de « la soie de France », mais il semble que ce procédé n'ait pas été exploité industriellement.

On trouve ensuite, en 1894, le compte rendu des travaux d'un Ecossais, Adam MILLAR qui, se basant sur l'action durcissante de la formaldéhyde sur la colle ou sur le blanc d'œuf, action découverte l'année précédente par GEGNER, eut l'idée d'appliquer ce traitement pour le durcissement de filaments de gélatine. La fibre préparée par MILLAR fut connue à l'époque sous le nom de Vanduara.

Toujours dans l'ordre chronologique, nous trouvons ensuite les travaux de l'Allemand F. TODTENHAUPT, qui, en 1904, entreprit des travaux sur le filage de dispersions de caséine dans une solution alcaline d'ammoniaque ou de soude caustique, en utilisant, comme bain de coagulation, un mélange d'alcool, d'acide sulfurique et de formaldéhyde. C'est à cet auteur que l'on doit un certain nombre de techniques qui ont été conservées par la suite et par exemple, TODTENHAUPT indique que l'on peut coaguler les filaments par

l'action du gaz sulfureux, et que l'on peut empêcher, à la sortie de la filière, le collage des filaments, en les traitant au moyen d'acide naphtholsulfonique.

Déjà à cette époque, l'inventeur allemand se heurta aux difficultés de teinture de cette fibre qui ne pouvait résister à l'action des bains de colorants chauds, et il envisagea de colorer la dissolution de caséine dans la masse, de façon à obtenir par filage un filament déjà teint. Cette méthode tend aujourd'hui à se répandre, non seulement pour la teinture de la viscose, mais également pour la teinture de certaines fibres synthétiques.

La fabrication commerciale des fibres de caséine.

C'est en 1935 que l'on assiste pour la première fois à un essai de fabrication de fibres de caséine, essai couronné de succès sur le plan industriel. C'est en effet à cette date, qu'un Italien, Antonio FERRETTI, qui travaillait sur le problème depuis 1924, parvint à réaliser une fabrication convenable de fibres de caséine, et la plus importante contribution de cet auteur au progrès de l'industrie des fibres de protéine, est sa découverte de l'action du chlorure de sodium, ou d'autres sels comme le sulfate de sodium, comme agent de durcissement des fibres. Les fibres ainsi traitées étaient moins collantes, plus faciles à manipuler, et de qualité mécanique améliorée.

Ces fibres furent vendues sous le nom de Lanital et le succès de cette industrie engagea de nombreux chercheurs de différents pays à s'intéresser aux fibres de caséine. Aux Etats-Unis, deux chimistes du Ministère de l'Agriculture, WHITTIER et GOULD, mirent au point une fibre industrielle qui trouva sous le nom d'Aralac, certains débouchés et FORD, le constructeur bien connu d'automobiles, eut l'idée d'utiliser comme matière première non plus de la caséine animale, mais des protéines extraites du soya, protéines qui avaient déjà été employées pour la fabrication de certaines matières plastiques.

En Angleterre, trois savants se réunirent afin de mettre au point un procédé de préparation de fibres artificielles applicables à un grand nombre de protéines d'origine naturelle, il s'agit de ASTBURY, CHIBNALL et BAILEY. Ils parvinrent en particulier à mettre au point la fabrication de filaments en partant de diverses graines végétales, de fèves de soya, et d'autres produits analogues. La grande firme anglaise Courtaulds, s'intéressa également au procédé et put, par différents traitements, améliorer certaines des qualités de ces fibres de protéine.

En Hollande, c'est aux efforts de la grande firme ENKA que l'on doit la mise au point d'une fibre artificielle à base de protéine,

dénommée Casenka, dont l'insolubilisation était assurée par l'emploi d'acide nitreux. Enfin, au Japon, un chimiste du nom de MIYOSHI parvint à réaliser la fabrication d'une fibre de soya en utilisant comme matière première les fèves de soya importées de Mandchourie.

La justification de l'intérêt des fibres de protéine.

Plusieurs facteurs justifient l'intérêt apporté par les différents pays industrialisés à la fabrication des fibres de protéines. Tout d'abord, ce sont les fibres naturelles constituées de protéines, comme la laine et la soie qui, jusqu'à présent, ont été les plus appréciées par leur aspect et par leurs qualités. Il n'est donc pas étonnant que l'on ait cherché à imiter ces fibres naturelles, en utilisant dans leurs produits de remplacement les mêmes constituants que ceux que l'on trouve dans les produits naturels, car la laine et la soie ont été toujours considérées comme des fibres de prix élevé. Cela résulte de ce que les animaux producteurs de laine ou de soie, le mouton ou le ver à soie, doivent consommer des quantités considérables d'aliments, avant de pouvoir produire une minime quantité de fibre.

Par ailleurs, la laine et la soie présentent certains inconvénients ; il n'est pas possible de modifier à volonté le diamètre et la longueur de ces fibres naturelles, d'autre part, on sait que la soie est recouverte d'écaillés qui présentent à certains points de vue des avantages mais qui, par ailleurs, sont la source de certains inconvénients. Au contraire, par le filage de dissolutions de protéines naturelles, il est possible d'obtenir toute une gamme de filaments ou de shappes, dont la finesse ou la longueur peuvent être réglées à volonté. Pour ces raisons et pour d'autres, sur lesquelles nous passons, il n'est donc pas étonnant que l'esprit inventif de l'homme ait été rapidement dirigé vers l'utilisation des protéines dont il pouvait disposer pour réaliser des filaments artificiels et il fut tout naturellement conduit à envisager l'emploi de la caséine, protéine connue depuis la plus haute antiquité. Par la suite, au fur et à mesure que nos connaissances sur la nature complexe des protéines se développaient, on envisagea d'utiliser dans la fabrication des fibres artificielles d'autres protéines ou encore des protéines naturelles, ayant subi un traitement particulier pour en modifier les propriétés.

A l'heure actuelle, ce sont surtout la caséine et la protéine extraite de l'arachide qui sont utilisées pour la fabrication des fibres industrielles.

Il existe une certaine similitude entre les méthodes de séparation de la caséine du lait et de la protéine d'arachide. Pour séparer la caséine du lait, on commence tout d'abord par écrémer ce lait,

c'est-à-dire par séparer la matière grasse qu'il contient. De même, pour extraire la protéine contenue dans les graines d'arachides, on élimine l'huile contenue dans ces graines, tout d'abord par pression et à chaud, et on termine l'extraction par un traitement au moyen d'un solvant, comme par exemple le trichloréthylène.

Si dans le cas du lait, la caséine, après séparation de la crème, peut être obtenue à un état de pureté satisfaisant, dans le cas de la protéine d'arachide, le tourteau obtenu après séparation de l'huile, est constitué d'un mélange d'hydrates de carbone et de protéine. Il faut extraire de ce tourteau la protéine soluble, au moyen d'une solution diluée d'alcali, coaguler ensuite la protéine contenue dans cette solution et on obtient donc, tout d'abord, les fibres celluloseuses et les protéines insolubles qui ne sont pas dissoutes par la solution alcaline et, après acidification de la solution de protéine, on obtient un liquide qui renferme du sucre, et des traces de protéines solubles.

La production de ces deux protéines est d'ailleurs beaucoup plus liée qu'on le pense en général. En effet, l'augmentation de la consommation mondiale de beurre et de crème conduit à une augmentation de la production laitière, mais, pour nourrir les animaux, il faut leur fournir des aliments, et les tourteaux d'arachides constituent un aliment très précieux. Il s'ensuit qu'il existe un parallélisme assez étroit entre la production de la caséine et celle de la protéine d'arachide.

La fabrication des fibres en partant de protéine.

La première opération dans la fabrication des fibres de protéine est la préparation d'une dispersion concentrée de la protéine dans une solution alcaline. Cette dispersion, ou collodion, traverse alors une filière et le filament est coagulé dans une solution de sel et d'acide, comme l'est le filament de viscose dans la fabrication de la rayonne viscose. La fabrication de la fibre de caséine peut être très facilement conduite sur une échelle réduite, en utilisant un appareillage de préférence en acier stainless, relativement simple. Le sel généralement utilisé pour la coagulation du filament est habituellement du sulfate de sodium, mais on peut également employer le sulfate d'aluminium qui agit comme un agent tannant, analogue aux composés de chrome employés pour le tannage du cuir. Les composés d'aluminium, en se combinant au groupe acide libre de la molécule de caséine, font apparaître entre ces molécules des liaisons transversales nécessaires à l'obtention d'une macromolécule possédant les qualités mécaniques convenables.

Le filage du collodion peut se faire à sec ou par voie humide. Ce deuxième procédé est le plus souvent utilisé et en employant

des filières percées d'un nombre considérable de trous, il est possible d'obtenir une mèche constituée par un nombre élevé de filaments dans des conditions économiques.

Cette mèche, à la sortie de la filière, se déplace à la surface du bain de coagulation qui, outre le sel décrit ci-dessus, renferme de la formaldéhyde dont le but est de durcir le filament.

Les idées ont profondément évolué en ce qui concerne la structure des protéines fibreuses. Pendant longtemps, ce sont les théories du célèbre chimiste allemand, Emil FISCHER qui ont prévalu. On admettait à cette époque que les protéines fibreuses étaient constituées par des molécules à longue chaîne, disposées parallèlement les unes par rapport aux autres, de façon à constituer des micelles cristallines. Aujourd'hui, une théorie nouvelle a été proposée et vérifiée par les moyens d'investigation physico-chimiques dont nous disposons et d'après laquelle on peut considérer aujourd'hui les protéines fibreuses, comme constituées de chapelets de molécules plus ou moins rondes. Cette théorie, qui a reçu le nom de théorie corpusculaire, permet de donner aux fibres de protéines des dimensions bien supérieures à celles que l'on imaginait auparavant. Les globules sont liés entre eux, soit par leurs extrémités, soit latéralement et dans le cas des fibres régénérées, cette liaison est en particulier assurée par le traitement du filament, au moyen de formaldéhyde ou d'autres agents. Les globules ne sont d'ailleurs pas de véritables sphères, ils ont la forme plutôt de ballons de rugby et même dans certains cas de cigares allongés.

L'examen par les rayons X a permis de mettre ces différents faits en évidence et c'est ainsi qu'on a procédé par cette méthode à l'étude de la constitution des fibres de caséine, ou des fibres de protéines d'arachide, en particulier des produits fabriqués industriellement en Angleterre par COURTAULDS Ltd, sous le nom de Fibrolane BX pour la fibre de caséine et Fibrolane C pour la fibre d'arachide. On a pu également montrer la modification de structure qui se produit sous l'influence de l'allongement au cours de la fabrication des filaments, et confirmer également ces différentes hypothèses par un examen au microscope électronique.

Cette nouvelle hypothèse concernant la constitution des fibres de protéines a permis d'expliquer beaucoup des caractéristiques de ces fibres. C'est ainsi, par exemple, qu'on a pu établir que les globules constituant les grains du chapelet ne sont pas garnis intégralement de matière. Il y a donc emprisonnement d'air dans les cavités de ces globules et c'est ce qui communique aux fibres de protéines leurs qualités isolantes analogues à celles que possède la laine. On a pu également expliquer de la même façon les qualités de résilience et d'élasticité des fibres.

En ce qui concerne les possibilités de teinture de ces fibres, l'utilisation possible des colorants acides s'explique facilement, puisqu'il peut y avoir combinaison chimique de ces colorants avec les groupements basiques de la molécule de protéine. Toutefois, lorsqu'on acceptait l'ancienne théorie de la micelle cristalline, on s'expliquait difficilement l'utilisation possible, révélée par la pratique, de colorants contenant des anions de grande dimension. On ne pouvait pas penser en effet que ces anions puissent pénétrer dans la structure cristalline des micelles pour neutraliser les groupements basiques présents dans la protéine. Au contraire, dans la théorie corpusculaire, l'existence admise de cavités de dimensions importantes explique pourquoi les colorants à gros anion peuvent pénétrer dans la fibre et atteindre les groupes basiques.

La même théorie corpusculaire explique également pourquoi l'emploi de colorants directs pour la teinture des fibres de protéine est possible. Ces colorants peuvent en effet pénétrer dans les corpuscules et être fixés par des liaisons hydrogène.

Les fibres de caséine ou d'arachide peuvent être utilisées comme le sont les fibres naturelles et en général avec le même outillage de filature et de tissage. Ces fibres sont surtout intéressantes en mélange : on peut par exemple, les combiner avec la laine pour la fabrication de feutre, et on a également essayé depuis peu l'emploi de mélanges triples de laine, de fibre d'acétate de cellulose et de fibre de protéine.

Un point faible de ces protéines reste leur sensibilité à l'humidité. On peut d'ailleurs réduire cette sensibilité en augmentant les liaisons transversales et des travaux sont en cours qui permettront d'améliorer ces fibres à ce point de vue. Alors que la laine a une résistance à l'état humide qui est encore égale à 70 % de sa résistance à l'état sec, les anciennes fibres de caséine, comme par exemple le Lanital, avaient une résistance à l'état humide inférieure au tiers de leur résistance à l'état sec. On a pu porter aujourd'hui cette proportion à 50 % et par le traitement des fibres avec différentes résines, ou avec des combinaisons de résines et de formaldéhyde, on espère parvenir à des résultats encore supérieurs.

Citons pour terminer que les tissus en fibre de caséine peuvent subir des traitements de dégraissage à sec qui ont la propriété de ne pas gonfler la fibre et de ne pas exercer d'action défavorable sur leurs qualités.
