

Vulcanisation précolombienne

Comment les Olmèques fabriquaient le caoutchouc.

A leur arrivée en Amérique centrale, au XVI^e siècle, les Espagnols découvrent le caoutchouc, matériau étonnant aux nombreux usages : fabrication de balles, de figurines et de bandes pour emmancher des outils de pierre, imperméabilisation de toiles, de vêtements et de chaussures. Des chroniqueurs du XVI^e siècle rapportent que les Aztèques le fabriquaient en mélangeant le jus d'une liane au latex. Quelles transformations chimiques faisaient-ils ainsi subir à ce dernier ?

Si on se contente de faire sécher le latex brut, matière première du caoutchouc, il est cassant lorsqu'il est froid, collant et nauséabond lorsqu'il est chaud. Depuis les travaux des chimistes Friedrich Ludersdorf et Nathaniel Hayward, rapidement développés par Charles Goodyear à partir de 1839, on remédie à ces défauts en vulcanisant le caoutchouc : du soufre qu'on lui incorpore à chaud établit des liaisons entre les longues molécules du polymère.



Des morceaux de caoutchouc comme celui-ci, découverts sur des sites précolombiens d'Amérique centrale, témoignent de la transformation du latex depuis au moins 3 600 ans.

EUROFORUM
ibc

Venez participer à cet échange de savoir-faire avec des experts de haut niveau !

Comment optimiser la fabrication de vos produits émulsionnés ?

Séminaire à Paris, les mercredi 24 et jeudi 25 novembre 1999

Du laboratoire à la production, la méthodologie pour améliorer la qualité de vos produits

- ▼ *Quelles sont les notions essentielles pour comprendre les émulsions ?*
- ▼ *La formulation, la stabilité du mélange, ...*
- ▼ *Quelles sont les différentes technologies utilisées à connaître ?*
- ▼ *Quels sont les éléments à maîtriser pour optimiser le transfert d'échelle du laboratoire au centre de production ?*
- ▼ *Comment rédiger son cahier des charges pour retenir le meilleur équipement ?*
- ▼ *Quels sont les enseignements à retenir de différents secteurs industriels : le médical, l'alimentaire, la pharmacie, la cosmétique, ... ?*

Pour plus de renseignements :

M/Mme, Prénom, Nom -----
Fonction ----- Service -----
Société -----
Tél. direct ----- Fax direct -----
E-mail -----
Adresse -----

Code postal, ville -----

☐ Je souhaite recevoir le programme de ce séminaire de formation.

La demande est à adresser à Euroforum, 35 rue Greneta,
75002 PARIS, ou par fax au 01 44 88 14 99,
ou par E-mail : fma@euroforum.fr

La méthode décrite par les chroniqueurs espagnols s'est toutefois perpétuée jusqu'à aujourd'hui, notamment au Chiapas, province du Sud-Ouest du Mexique, au moins dans ses grands principes. Après incision d'un arbre, le *Castilla elastica*, les autochtones récoltent du latex, émulsion blanche, laiteuse et collante. Ils ajoutent à ce liquide visqueux le jus extrait d'une liane, *Ipomea alba*, et obtiennent, après une quinzaine de minutes, un solide qui prend en masse et qui peut être modelé.

Le latex de *Castilla elastica* est une émulsion, composée de gouttelettes d'un polymère, le cis-1,4-polyisoprène, dispersées dans une phase aqueuse. Des molécules organiques, parmi lesquelles des protéines, sont dissoutes dans ces deux phases. Le jus d'*Ipomea alba* contient des hydrocarbures et des composés soufrés.

Selon D. Hosler, S. Burkett et M. Tarkania, de l'Institut de technologie du Massachusetts, qui ont analysé des latex anciens par spectrométrie infrarouge et par spectrométrie de masse, l'ajout au latex de jus d'*Ipomea alba* déstabilise l'émulsion : le polymère et la phase aqueuse se séparent. Les molécules soufrées du jus de la liane réagissent avec les chaînes de polymère du latex et créent de nouvelles liaisons entre ces chaînes, ce qui accroît leur cohésion. La viscosité du polymère semble également augmentée par l'élimination, dans la phase aqueuse, de toutes les autres molécules organiques, que l'on ne retrouve pas dans le caoutchouc à la fin du traitement et dont certaines seraient responsables de la faible viscosité du latex brut.

Les plus anciennes boules de caoutchouc que nous connaissons en Amérique centrale ont été fabriquées 1 600 ans avant notre ère, par les Olmèques. Les analyses, par résonance magnétique nucléaire, d'échantillons de ces boules confirment l'utilisation du latex de *Castilla elastica* comme matière première : elles contiennent du cis-1,4-polyisoprène. Même si les Olmèques ne connaissaient pas les mécanismes chimiques sous-jacents, ils auraient donc découvert la vulcanisation, au moins partielle, du latex, il y a 3 600 ans. Cette invention a permis la fabrication de balles, dont les rebonds à plus de deux mètres de haut impressionnèrent Hernán Cortés lui-même. Les jeux organisés avec ces balles, sur des courts construits exprès, avaient une place très importante dans les cultures d'Amérique centrale : ils donnaient lieu à des manifestations sportives, mais aussi religieuses et politiques.

Martine REGERT, UMR 171, CNRS-LRMF

Couleurs chaudes

Des peintres préhistoriques ont synthétisé des pigments par chauffage.

Il y a environ 35 000 ans, en Europe, des hommes commencent à peindre des parois de grottes. Sans doute d'autres avaient-ils peint bien avant des objets, ou leur propre corps. Bien que leurs motivations et le sens de leur art nous échappent, nous pouvons retrouver quelles techniques et quelles matières premières ils utilisaient. Ainsi, ces peintres paléolithiques ont parfois préparé des pigments rouges en chauffant des minéraux d'autres couleurs.

Au début du xx^e siècle, les préhistoriens s'accordent sur l'ancienneté des grottes ornées du Paléolithique. Des chimistes analysent alors les pigments préhistoriques avec lesquels les peintures et les dessins ont été réalisés. Les deux couleurs dominantes sont le rouge, souvent improprement appelé ocre, et le noir. Le rouge provient d'un oxyde de fer, l'hématite. Pour le noir, il s'agit de charbon de bois ou d'oxydes de manganèse.

Quelle était l'origine de ces pigments ? L'hématite est abondante dans les sols naturels, mais elle est aussi obtenue par chauffage, à plus de 250 °C, d'un hydroxyde de fer, la goethite, de couleur jaune. Or, on a trouvé, dans plusieurs sites, tels la Grotte du Renne d'Arcy-sur-Cure, dans l'Yonne, ou le gisement de La Ferrassie, en Dordogne, des oxydes de fer de diverses couleurs, du jaune au rouge violacé, à l'intérieur de foyers, dans leur proximité immédiate ou dans des cendres.

Comment déterminer l'origine de l'hématite utilisée par les hommes préhistoriques ? Nous avons synthétisé de la goethite en laboratoire, et nous l'avons chauffée, entre 200 °C et 1 000 °C. Le matériau obtenu par chauffage à plus de 270 °C se différencie de l'hématite naturelle par deux caractéristiques principales : d'abord, l'élargissement anormal de plusieurs raies de diffraction des rayons X révèle une moindre régularité des cristaux d'hématite synthétique ; ensuite, ces cristaux synthétiques sont poreux, en raison de poches de quelques nanomètres de diamètre qui contiennent des molécules d'eau ; à mesure du chauffage, ces molécules d'eau migrent vers la surface des cristaux et, finalement, s'échappent.

Le même type d'analyses, effectuées sur des blocs d'hématite découverts



Le pigment rouge des peintures rupestres, ici à la grotte de Cougnac, dans le Lot, était de l'hématite.

dans le site de Troubat, dans les Hautes-Pyrénées, occupé d'environ 11 000 à 6 500 avant notre ère, a révélé qu'environ 25 pour cent de ceux-ci proviennent de goethite chauffée. En outre, d'autres phases minérales associées à l'hématite synthétique confirment son identification : en particulier, le chauffage de goethite en présence de matière organique produit un autre oxyde de fer, la maghémite.

Cette hématite synthétique a-t-elle été utilisée pour peindre ? Nous avons prélevé des cristaux d'hématite sur des peintures pariétales de la grotte de Lascaux, en Dordogne, réalisées il y a environ 20 000 ans, et sur des blocs retrouvés au pied des parois. La similitude morphologique des cristaux confirme que les blocs ont servi à la réalisation des peintures, mais nous n'avons détecté aucune trace de chauffage dans cette hématite : elle est très pure et présente des cristaux en feuillets minces de grande taille, caractéristiques d'une croissance naturelle.

Les peintres de Lascaux ignoraient-ils la synthèse de l'hématite ? Bien approvisionnés en pigment de bonne qualité, n'éprouvaient-ils simplement pas le besoin d'en fabriquer ? À moins que leur tâche n'ait été trop sacrée pour qu'il recourant à des colorants artificiels.

Marie-Pierre POMIÈS, Colette VIGNAUD et Michel MENU, LRMF