

celle de cohésion. C'est un noyau exotique. Au-delà de cette limite d'existence, un noyau se désintègre par émission spontanée de particules (protons ou neutrons excédentaires). Tous les modèles utilisés, qui calculent les énergies de liaison des noyaux pour rendre compte de leur cohésion, prédisent que le noyau de nickel 48 est déjà au-delà de ces limites : il devrait se désintégrer rapidement et échapper à l'observation.

Curieusement, le fait que ce noyau existe résulterait de la force de répulsion électrostatique. Cette force crée, pour le système nucléaire, une barrière de potentiel qui tend à confiner les protons, chargés positivement, à l'intérieur du noyau. Plus il y a de protons, plus la barrière est importante. Avant que le noyau se désintègre en émettant des particules, les protons doivent franchir cette barrière. C'est probablement grâce à cet effet que nous avons observé ce noyau.

En septembre 1999, au Grand accélérateur national d'ions lourd (GANIL) de Caen, avec une équipe internationale de physiciens, nous avons violemment bombardé une cible de nickel naturel avec un intense faisceau de nickel 58 (mille milliards d'ions par seconde à 120 000 kilomètres par seconde). Les noyaux produits par fragmentation des ions projectiles sont triés et finalement interceptés dans une succession de détecteurs.

Après dix jours d'expérience en continu, nous avons décelé deux noyaux de nickel 48. Le dispositif expérimental, bien qu'optimisé pour la détection du nickel 48, a également permis l'observation d'autres noyaux exotiques, très déficients en neutrons, au voisinage du nickel 48 : environ 90 noyaux de nickel 49, 40 noyaux de fer 45 et 250 noyaux de chrome 42 ont ainsi été identifiés. Cette observation confirme les résultats d'une expérience menée il y a trois ans sur l'accélérateur de Darmstadt, où ces noyaux avaient été observés pour la première fois aux nombres de 5, 3 et 12 respectivement.

Selon les résultats des mesures, la limite inférieure de la durée de vie du nickel 48 est d'environ 500 nanosecondes (500 milliardièmes de seconde). Cette durée correspond à peu près au temps que mettent les ions secondaires produits dans la cible pour parcourir la distance qui les sépare des détecteurs. Ce résultat semble contredire les prédictions de plusieurs modèles nucléaires. Très efficaces pour décrire les noyaux classiques, ces modèles échouent pour les noyaux exotiques. Cependant, un si petit nombre de noyaux nickel 48 observés est encore insuffisant pour une révision des modèles nucléaires.

B. BLANK, M. CHARTIER, J. GIOVINAZZO,
CEN de Bordeaux-Gradignan

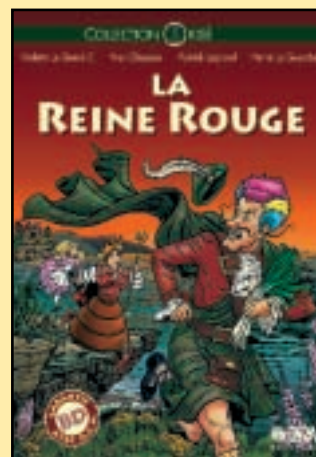


LA REINE ROUGE BD garantie avec OGM

Le Quéré C.V., Chupeau Y.,
Le Guyader H., Legrand P.

Écosse. Été 2022.

Pourquoi a-t-on voulu faire disparaître le Professeur Lautrec ? Enquête de routine pour le commissaire MacLeek ? Non ! Il ne s'attendait pas à en apprendre autant sur les Organismes Génétiquement Modifiés.



1999, 40 p., 79 F



1999, 210 p., 295 F

LA TRUFFE, LA TERRE, LA VIE

Callot G., coord.

La production de truffières sauvages, comme celle des truffières implantées, a considérablement diminué depuis le début du siècle. À partir d'observations de terrain et d'études de laboratoire, les auteurs de cet ouvrage abondamment illustré montrent que ce phénomène est lié à la dégradation biologique du milieu et en particulier à la disparition progressive de la faune du sol, indispensable pour décompacter et aérer le sol.

LE CAVIAR

Sternin V., Doré I., traduit par Bonhomme T.

Rare et mythique, le caviar est aussi un produit alimentaire dont la consommation et la fabrication se développent dans le monde entier. Pêche, traitement, qualité, étiquetage et emballage, stockage, conservation, préparation culinaire, tous les éléments techniques d'un précieux savoir-faire sont ici exposés clairement et en détail. Munis de ce manuel illustré, professionnels et amateurs sauront juger de la qualité d'un caviar et de son prix ; ils pourront lire les différentes étiquettes, connaîtront les défauts potentiels du produit... et quelques uns de ses secrets les plus jalousement gardés.



1998, 232 p., 290 F

Pour commander

Contactez votre libraire habituel

ou INRA Éditions - RD 10 - 78026 Versailles Cedex - FRANCE

Tél : (33) 01.30.83.34.06 - Fax : (33) 01.30.83.34.49

Minitel : 3614 INRA - web : <http://www.inra.fr/Éditions/>

e-mél : dessauva@versailles.inra.fr.

FRAIS DE PORT : France-CEE : 30 F pour 1 ou 2 exemplaires et ajouter **8 F** par exemplaire supplémentaire. Franco de port pour plus de 10 ex.

Autres pays : le tarif prioritaire sera systématiquement appliqué (nous consulter).

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE



Fibres, fils et tissus

THEO TERVOORT • PAUL SMITH

Les recherches portent à la fois sur la conception de fibres dont la structure physico-chimique confère les qualités souhaitées aux fils, et sur leur fabrication.

Au «fil» des millénaires, les textiles ont été perfectionnés pour se substituer aux premiers vêtements faits de peaux d'animaux. Le vêtement est une spécificité humaine (les anthropologues ont-ils pensé à cette définition de l'homme?), et l'on mesure le chemin parcouru depuis la préhistoire en détaillant le large éventail des protections à base de fibres. À l'exception de certaines déviations de Paco Rabanne, les vêtements sont faits de textiles, et les tissus nous préservent des intempéries sous forme de couvertures, de tentes et de parapluies ; les emballages souples protègent les fruits, les légumes et d'autres marchandises ; les produits tissés sont les éléments essentiels dans de multiples distractions (du filet de tennis au cordage des raquettes), et des fibres spécialisées aident le corps médical à réparer le corps humain, sous forme de

pansements pour les plaies ou de fils de suture pour les vaisseaux sanguins.

Moins apparent est le rôle protecteur des textiles dans d'innombrables produits industriels qui contribuent à notre sécurité : les filtres industriels, les tapis, les pneus, les câbles, les batteries, les composites légers et les gilets pare-balles sont quelques exemples des nombreuses applications qui tirent partie des qualités des textiles.

Les variétés des textiles

Les textiles (du latin *texeres*, signifiant tissage) sont des assemblages de filaments aux propriétés diverses. Ces propriétés sont déterminées par le choix des constituants, unique ou multiples, et par leur assemblage, éventuellement suivi d'un traitement. Ainsi, les textiles sont souples ou rigides, denses ou lâches, hydrophobes ou

hydrophiles, absorbants ou imperméables, isolants ou conducteurs, etc. Le constituant principal des textiles est bien sûr le fil, qui peut être de longueur infinie (fibre continue) ou composé de fibres relativement courtes, le plus souvent de taille supérieure à un millimètre de long. Le diamètre de la fibre est en général compris entre dix micromètres et un millimètre.

Les techniques de fabrication les plus courantes sont le tissage de fibres courtes ou de fils continus (qui sont souvent eux-mêmes obtenus par filage de courtes fibres), et l'entrelacement et la stabilisation de filaments courts dans des non-tissés. Les variantes de l'assemblage des fibres et des fils déterminent, pour un même type de filaments, les propriétés du produit final, comme la souplesse, le drapé, la porosité, etc.

Les fibres textiles sont classées en fibres naturelles, en fibres artificielles et en fibres synthétiques. Les différentes

1. DENIER ET TEX

L'une des caractéristiques dimensionnelles les plus importantes d'une fibre est l'aire de sa section, que l'on peut déterminer avec précision par microscopie. Malheureusement, la mesure au microscope est destructive et laborieuse. Une mesure plus accessible de la surface moyenne de la section d'une fibre consiste à diviser sa masse linéaire (masse divisée par la longueur) par sa masse volumique (masse par unité de volume). Dans l'industrie textile, on indique la masse linéaire par l'aire moyenne de la section ; dans le cas d'une section circulaire, on considère que cette masse linéaire mesure le diamètre. Deux unités de masse linéaire sont couramment uti-

lisées dans l'industrie textile pour indiquer la finesse : le denier et le tex. Le denier (du nom d'une monnaie romaine, le *denarius*, qui servait à peser les soies) est une unité ancienne : elle correspond au poids en grammes de 9 000 mètres

de fil. Il a été remplacé par le tex, qui correspond au poids en grammes par kilomètre de fil ; un tex est égal à neuf deniers. Afin d'utiliser des nombres plus commodes, on utilise un sous-multiple le décitex ou dtex ($1 \text{ dtex} = 0,1 \text{ tex} = 0,9 \text{ denier}$).

Le tex est aujourd'hui l'unité standard de masse linéaire des fibres textiles. Les masses linéaires vont de 1 dtex à 2 tex (10 à 50 micromètres à une densité de 1 g/cm^3). On sait aujourd'hui fabriquer des filaments de PES de 10^{-5} tex , ce qui correspond à 0,1 micromètre de diamètre ; 4,16 grammes seulement de ce filament suffisent pour couvrir la distance de la Terre à la Lune !



Denarius d'argent (157 av. JC)



(brevets américains 2.130.947 et 2.130.948). Ces chercheurs désiraient prouver l'existence (initialement très contestée) de molécules géantes à chaîne linéaire, postulées par Herman Staudinger. D'autres exemples de fibres entièrement synthétiques sont le polyéthylène téréphtalate (polyester, Dacron), le polyacrylonitrile (Orlon, Dralon), le polypropylène isotactique et les copolymères élastomériques à base de polyéthylène glycol et de diisocyanates (Spandex, Lycra).

Les fibres synthétiques offrent aujourd'hui une extraordinaire panoplie de propriétés, de l'ultra-haute résistance (dix fois celle de l'acier) à d'exceptionnelles propriétés ignifuges. On ajuste ces propriétés en choisissant la composition chimique des molécules de la chaîne et en les disposant judicieusement à l'intérieur de la fibre.

Structures et propriétés des fibres

Pour comprendre et choisir les propriétés des fibres, nous prendrons en compte une hiérarchie de niveaux d'organisations dont les dimensions vont de la taille d'un atome à la longueur d'un câble transatlantique.

L'élément primordial est la composition et l'organisation atomique et moléculaire, à l'échelle de 0,1 à 1 nanomètre (ou milliardième de mètre). La nature des atomes détermine les propriétés intrinsèques et les caractéristiques physiques et chimiques. Ces atomes sont regroupés dans une entité de base, le monomère, simple dans le polyéthylène, complexe dans le Nylon.

Les groupes amides ($-C(O)NH-$) du Nylon établissent des liaisons hydrogène entre les différentes chaînes ; ces liaisons relativement fortes (environ un dixième de la force des liaisons covalentes entre les atomes de la chaîne principale) font que les nylons, même ceux à chaînes relativement courtes ont des bonnes propriétés mécaniques et ne gonflent pas en présence d'eau. En outre, la réactivité des groupements amides permet de colorer aisément les nylons avec des teintures ou, au contraire, de les rendre intachables, par réaction avec des composés fluorés, par exemple (voir *Halte aux taches*, page 102). En revanche, le polyéthylène

n'est constitué que d'unités $-CH_2-$ qui interagissent par des forces de Van der Waals (environ 100 fois plus faibles que les liaisons covalentes). Par conséquent, les fibres constituées de ce polymère ne sont pas affectées par la présence d'eau, sont difficiles à teindre, flue facilement et les propriétés mécaniques souhaitables n'apparaissent qu'avec des chaînes longues.

Verre ou cristal

La seconde caractéristique de la structure des fibres, et donc de leurs propriétés, apparaît à l'échelle du nanomètre. À cette échelle, les paramètres critiques sont la régularité et la flexibilité des liaisons chimiques entre les monomères du polymère. La régularité ou l'irrégularité des éléments de la chaîne déterminent notamment la capacité du polymère à s'ordonner en une structure cristalline (régulière) ou amorphe (désordonnée).

L'absence d'ordre n'est pas sans conséquence : un polymère non ordonné est généralement transparent et ne présente qu'une seule température de ramollissement au-delà de laquelle le matériau est un liquide dont la viscosité dépend de la longueur des chaînes et en dessous de laquelle le matériau est cassant. Un exemple classique de tels polymères amorphes est le polyméthacrylate de méthyle, utilisé dans les fibres optiques.

Les polymères comprenant des monomères qui se répètent régulièrement et qui sont solidarisés par le même type de liaison forment des domaines tridimensionnels ordonnés, c'est-à-dire des zones cristallines ou «cristallites» ; au-dessus de leur température de fusion, ces zones cristallines fondent et donnent une masse visqueuse. Toutefois la formation d'un ordre cristallin tridimensionnel nécessite un réarrangement complexe et souvent très lent des chaînes moléculaires, et toutes les parties des molécules ne se réarrangent pas à la même vitesse lors de la formation de la fibre (durée de l'ordre de quelques secondes). Même les polymères bien cristallisables n'engendrent que des matériaux semi-cristallins où seulement 30 à 70 pour cent de la matière est ordonnée.

Par conséquent, les fibres sont hétérogènes : elles présentent des zones cristallines dont les dimensions sont de

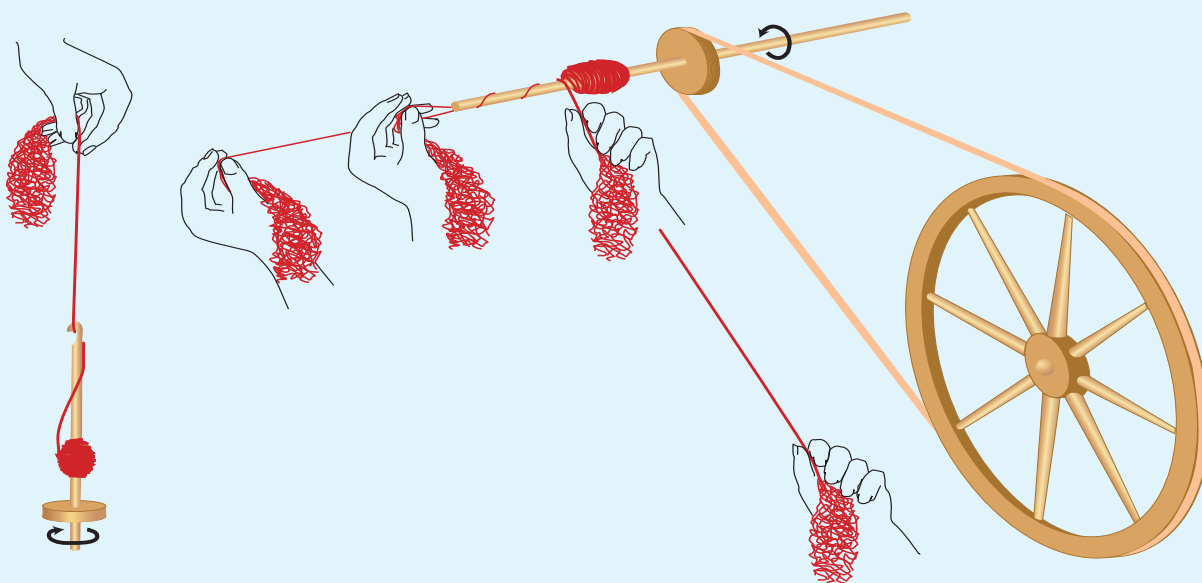


l'ordre de dix nanomètres, auxquelles des zones amorphes sont associées par liaisons covalentes.

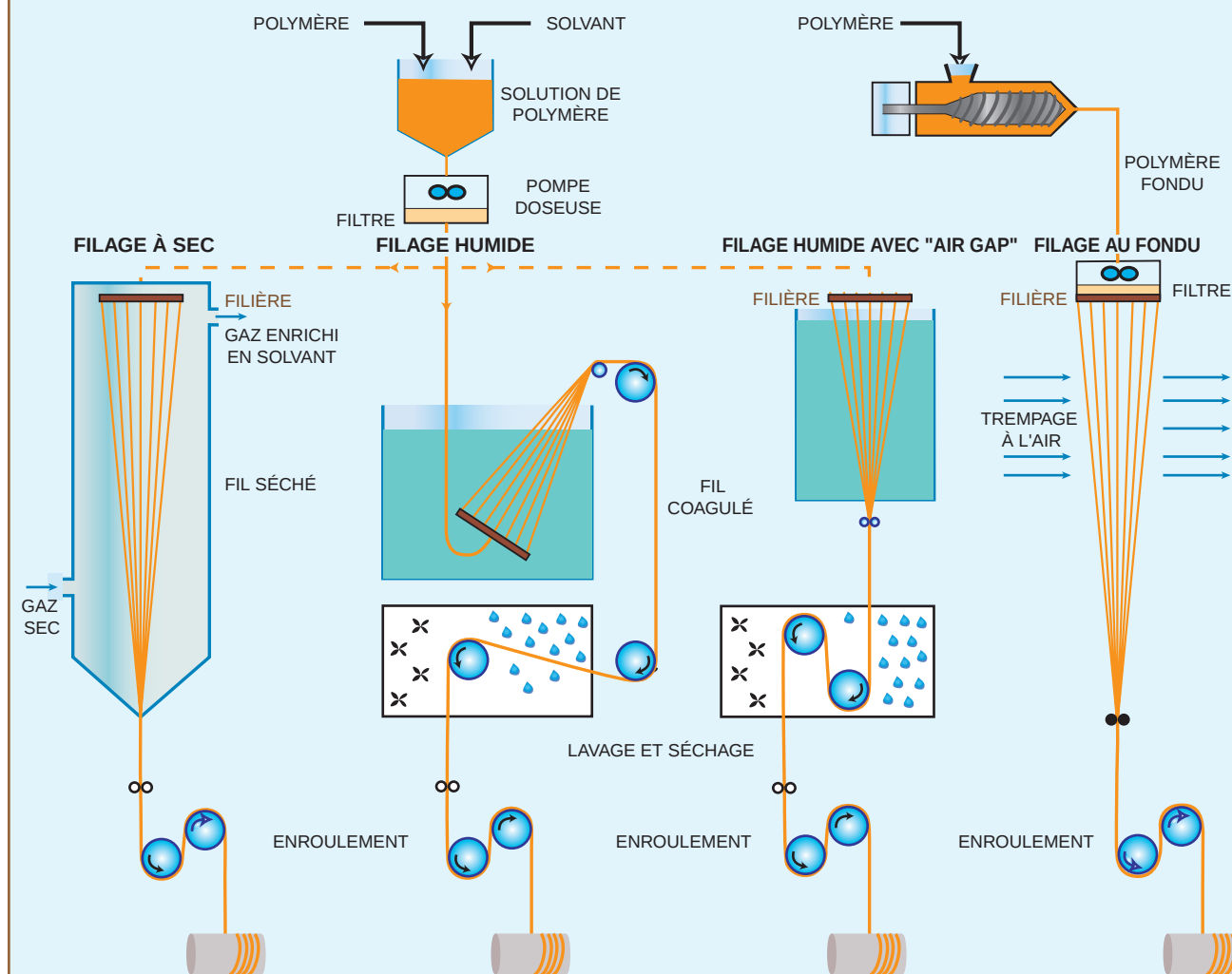
Ces matériaux semi-cristallins présentent deux températures de transition, la température de fusion cristalline et la température de transition vitreuse, située entre 0,5 et 0,8 fois la valeur de la température de fusion (en kelvins ou degrés au-dessus du zéro absolu). Entre ces deux températures, la matière est résistante et supporte d'importants allongements sans rompre. De tels polymères sont le polypropylène isotactique, les Nylons 6.6 et 6, le poly(éthylène téréphtalate) et le polyéthylène linéaire.

La plus ou moins grande flexibilité de la liaison entre les monomères de la chaîne du polymère détermine sa rigidité. Aux deux extrêmes, le Nylon 6.6 est très souple, et l'aramide poly (para-phénylène téréphtalamide) (PPTA), utilisé dans des fibres hautes performances (par exemple, le Kevlar et le Twaron), est très rigide. En l'absence de forces extérieures (pas de cisaillements dus à un écoulement qui oriente les molécules), les polymères souples s'enroulent en pelote, alors que les polymères rigides conservent leur structure linéaire. Les polymères les plus communs sont souples. Depuis leur découverte à la fin des années 1960 par Stéphane Kwolek, de la Société Du Pont de Nemours, quelques autres macromolécules «rigides» ont été synthétisées.

3. FILAGE À L'ANCIENNE : FUSEAU ET ROUET



4. LES TECHNIQUES DE FILAGE MODERNES



La flexibilité des macromolécules a d'importantes conséquences sur leurs températures de transition thermique et, par voie de conséquence, sur leurs utilisations possibles. Par exemple, le PPTA, plutôt rigide, a une température de fusion cristalline qui dépasse 600 °C, alors que le Nylon 6.6, son homologue souple, fond déjà vers 265 °C. D'autre part ces transitions, ainsi que d'autres propriétés associées à la rigidité de la chaîne, sont d'une importance capitale pour la transformation des polymères en fibres.

Nous allons maintenant examiner la conformation et l'arrangement des macromolécules au sein de la fibre. Les caractéristiques structurales dépendent bien sûr de la longueur réelle (ou de la masse molaire) de la chaîne moléculaire, mais apparaissent en général entre 10 et 100 nanomètres.

À cette échelle, la question principale est : l'arrangement des polymères est-il isotrope ou existe-t-il une orientation préférentielle, le long de l'axe de la fibre par exemple ? Cette dernière configuration, plutôt rare, confère aux fibres des propriétés inhabituelles, mécaniques et autres. Une structure non orientée est désirable si l'on veut réaliser des fibres à propriétés isotropes, par exemple les fibres optiques.

En raison de leur processus de croissance, les molécules constituant les fibres naturelles, adoptent une configuration parallèle. Pour les polymères synthétiques, cet arrangement moléculaire résulte du processus de fabrication de la fibre.

À l'échelle macroscopique, on observe que les fils des textiles classiques sont généralement constitués de fibres entrelacées, continues ou discontinues. Les fibres ont généralement un diamètre entre cinq micromètres (ou millionième de mètre) et 50 micromètres (le diamètre d'un cheveu humain) et présentent des sections de diverses formes. Ces dernières déterminent de nombreuses caractéristiques physiques de la fibre, comme la diffusion de la lumière (brillance), l'état de surface (absorption de l'eau et adhérence), le toucher (voir *De l'étoffe à la main*, page 144), ainsi que les propriétés mécaniques (souplesse, drapé).

Un dernier commentaire quant à la porosité des fibres : la plupart des fibres qui constituent les fils naturels ou synthétiques forment des faisceaux denses d'une largeur de 5 à 10 nanomètres, séparés par des vides oblongs. Cette porosité détermine la capacité du fil à absorber des liquides. En revanche, les textiles employés dans les membranes

de dessalement de l'eau de mer ou les membranes échangeuses d'ions ont une structure poreuse différente : les fibres sont creuses, et leur paroi, d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre, présente une perméabilité sélective pour certaines molécules.

La formation des fibres

Pour former des fils naturels, on récolte, on nettoie ou l'on traite chimiquement des fibres relativement courtes que l'on file pour former des filés de fibres ou que l'on agglomère pour obtenir des non-tissés, avec ou sans additifs. Dans certains cas, par exemple le jute, on extrait les fibres des parois végétales ou de l'écorce par des procédés complexes, comme le rouissage. La formation de fibres à partir de matières naturelles fait rarement intervenir des manipulations et des réarrangements au niveau moléculaire ou même à des échelles de longueur plus grandes ; les propriétés macroscopiques de ces fils sont déterminées par la nature des fibres constitutives, modifiées principalement par l'art et la manière dont elles sont assemblées pour donner le produit final.

En revanche, dans la production des fibres, artificielles ou synthétiques, des processus (macro) moléculaires

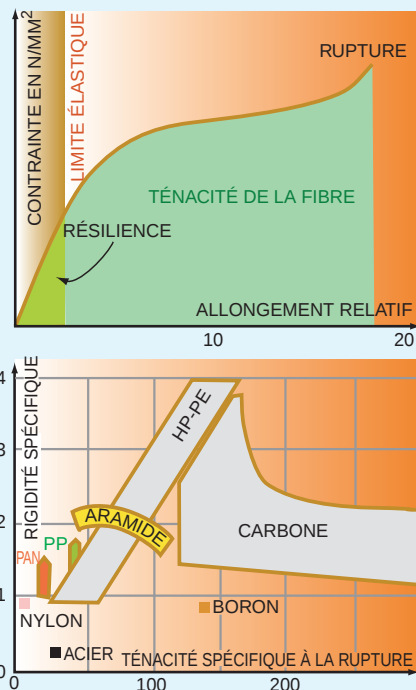
5. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES

Les propriétés mécaniques des fibres sont habituellement mesurées en tension axiale : on mesure l'allongement en fonction de la charge. Pour supprimer l'effet de la géométrie de la fibre, les résultats de ces essais charge/allongement sont consignés en termes de contrainte (σ , force par unité de surface de la section) et d'allongement (ϵ , élancement par unité de longueur initiale). La contrainte est exprimée en newtons par mètre carré (N/m²) ou en pascals (Pa) et souvent en MPa (10⁶ Pa), tandis que l'allongement est sans dimension.

Au XVII^e siècle déjà, Robert Hooke a observé qu'un objet soumis à une charge faible (déformation élastique) s'étire proportionnellement à la force appliquée. Cette proportionnalité est la loi de Hooke : $\sigma = E \epsilon$.

La constante de proportionnalité E , ou *module d'élasticité de Young*, mesure la rigidité. Comme la déformation est sans unité, la rigidité s'exprime avec la même unité que la contrainte. La surface sous la zone d'élasticité de la courbe charge-allongement correspond à la *résilience*, la capacité de stocker l'énergie sous forme élastique. La surface sous la totalité de la courbe mesure le travail nécessaire pour casser la fibre, également dénommée *résistance mécanique*. La charge au point de rupture est la *résistance de la fibre* ou *ténacité*.

Les propriétés mécaniques des fibres sont exprimées par unité de masse linéaire et non par unité de surface de la section. Par exemple, la charge par unité de masse linéaire s'appelle *contrainte spécifique* et s'exprime en N/tex ou en gramme-force par denier. Une quantité spécifique, comme la contrainte spécifique, est la quantité elle-même divisée par la densité. La rigidité spécifique exprimée en N/tex est importante dans les applications où l'on cherche à gagner du poids. La même chose vaut pour la résistance spécifique d'une fibre, également dénommée *ténacité à la rupture*. Les diagrammes de la rigidité spécifique en fonction de la ténacité à la rupture pour diverses fibres sont présentés ci-contre.



jouent un rôle fondamental. La matière, organique ou inorganique, artificielle ou synthétique, n'est pas sous une forme fibreuse utilisable, mais transformée en fibres ou en filaments par diverses opérations. Au cours de ces processus, on ajuste les paramètres de fabrication pour arranger les molécules selon la hiérarchie de structures désirée.

Les fibres synthétiques sont créées à partir de tous les états de la matière, le choix de la méthode de fabrication dépendant des propriétés du matériau de base, comme sa capacité à fondre sans se décomposer, de considérations économiques et de la structure souhaitée. Nous examinerons les procédés de fabrication dans l'ordre de leur complexité croissante.

Le premier processus fait appel au chauffage de la matière première au-delà de la température de ramollissement (au voisinage de la température de transition vitreuse pour la matière amorphe et de la température de fusion pour les cristaux). On extrude ensuite la masse fondue à travers des trous de filières dont la géométrie détermine l'aire et la forme de la section, puis on refroidit les filaments liquides pour les solidifier. Les fibres fabriquées par ce processus, dénommé filage au fondu, sont les fibres en verre inorganique, les nylons, les polyesters et le polypropylène isotactique.

Évidemment, pour que ce procédé soit applicable, il faut que la matière première ne se décompose pas à la température d'extrusion, qui est souvent supérieure de 20 à 100 °C à la température de «ramollissement», et que la viscosité de la masse fondue permette l'extrusion (ce qui n'est pas le cas pour des molécules extrêmement longues comme le polytétrafluoroéthylène).

Lorsque les propriétés intrinsèques des matières ne permettent pas le filage à l'état fondu, on pratique l'extrusion à partir d'une solution de polymère. Cette technique consiste à ajouter un solvant pour abaisser la température de fusion ou de ramollissement sous la température de décomposition thermique. Là encore, une masse visqueuse est créée par mélange du polymère et du solvant, que l'on extrude ensuite à travers des trous de filières. La solidification des fibres s'effectue par évaporation du solvant (filage à sec) ou par extraction du solvant à l'aide d'un autre liquide (filage humide). Parmi les fibres

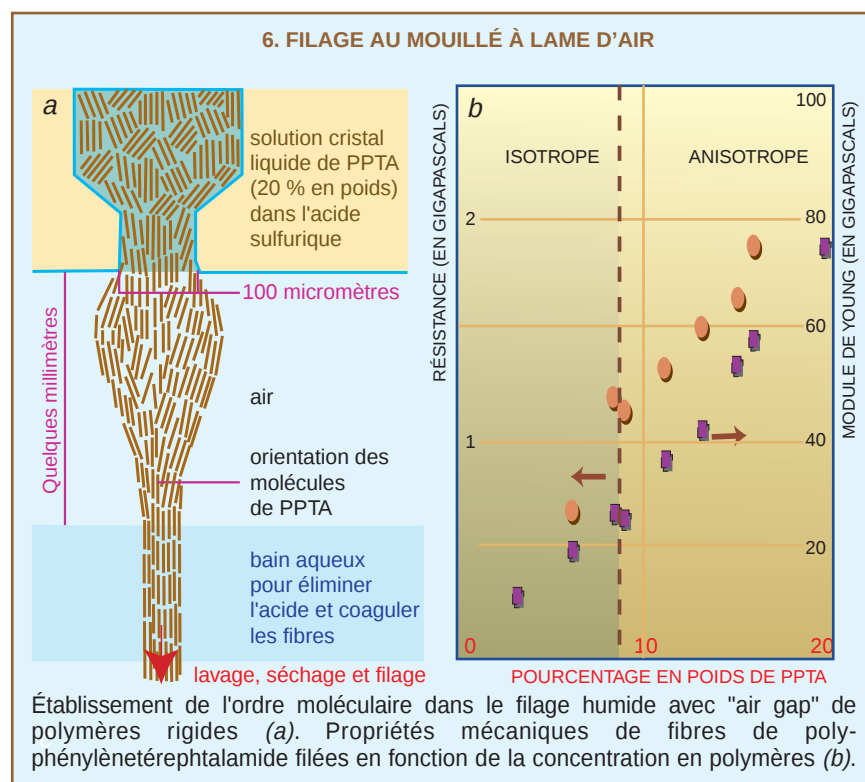
textiles courantes, des exemples bien connus de ces deux procédés sont le filage de fibres de polyacrylonitrile et d'acétate de cellulose.

Quand la matière première choisie ne peut être fondue sans décomposition ou présente une viscosité excessive pour l'extrusion et, de plus, n'est pas soluble, on a recours à des procédés plus élaborés. De telles matières sont, par exemple, la cellulose, qui se décompose à une température bien inférieure à sa température de fusion, et le polytétrafluoroéthylène ou PTFE dont la viscosité à l'état fondu est supérieure à 10 milliards de pascal seconde (la viscosité de l'eau est égale à 0,001, celle de l'huile moteur à 0,01).

Une méthode chimique élégante pour le filage de la cellulose, inventée en 1890 par Hilaire Bernigaud, comte de Chardonnet, consiste à transformer temporairement la matière première en un polymère soluble, à filer des fibres à partir de cet intermédiaire, puis à régénérer la matière désirée. Dans le cas de la cellulose, on synthétise d'abord du xanthate de cellulose en faisant réagir de la cellulose traitée à la soude avec du disulfure de carbone. Le polymère ainsi obtenu est dissous et filé dans un bain acide, puis chimiquement retransformé en cellulose pour former les fibres de

rayonne bien connues (le mot vient du verbe «rayonner»). Depuis la découverte du N-oxyde de N-méthylmorpholine, un solvant qui ne transforme pas chimiquement la cellulose au sens strict, le procédé au xanthate, «écologiquement incorrect» parce que polluant, n'est plus indispensable. Cependant, le principe même de Bernigaud continuera à être appliqué, faute de mieux, pour des polymères comme les polyimides.

La fabrication des fibres de polytétrafluoroéthylène, utilisées par exemple dans les filtres industriels et la soie floche pour usage dentaire, contourne les inconvénients de la viscosité extrêmement élevée du polymère à l'état fondu : la matière est transformée en fibres à l'état solide. Dans l'une des techniques, le polymère en poudre est d'abord comprimé en un bloc cylindrique et fritté à 345 °C, température supérieure à celle de la fusion cristalline. Après refroidissement à la température ambiante, les filaments sont découpés dans le bloc. Dans d'autres techniques, on extrude les fibres à partir d'une suspension ou d'une pâte de particules de polytétrafluoroéthylène d'environ 0,2 nanomètre, puis on fritte la matière pour la renforcer.



Il existe d'autres procédés de formation de fibres et de tissus, comme le filage éclair, la découpe de filaments à partir de films, l'électro-filature, la filature à bout libre et la fabrication directe de voiles minces (*spun bound*) ou de membranes microporeuses (par exemple le Gore-Tex), mais que nous n'aborderons pas ici. Les nombreux post-traitements, comme la texturation, le crêpage, la teinture et l'apprêtage sont examinés dans ce numéro spécial (voir *L'ennoblissement des textiles*, page 118 et *L'ensimage*, page 108).

Des fibres «sur mesure»

Comme nous l'avons évoqué plus haut, l'arrangement particulier des molécules qui constituent les fibres est d'une importance primordiale pour la détermination des propriétés finales : la rigidité, la solidité et l'allongement à la rupture, la conductivité thermique et, enfin, la tendance à former des fibrilles.

L'ajustement précis de l'ordre moléculaire a permis la conception, entre 1970 et 1985, de fibres ultrarésistantes. Les textiles faits avec de telles fibres ont servi à fabriquer des gilets pare-balles ultralégers, des gants de chirurgien résistants aux coupures, des composites de haute performance et une multitude d'autres produits innovants (voir *Les textiles techniques*, page 176).

Les procédés de fabrication et de création d'un ordre moléculaire traduisent les progrès de la connaissance : nous en donnerons un aperçu pour deux catégories très différentes de fibres hautement résistantes : les fibres à base d'aramide rigide (PPTA) et le polyéthylène flexible à ultra-haut poids moléculaire (PE UHPM).

Comme nous l'avons noté, le PPTA, qui est synthétisé par polycondensation d'une solution de chlorure de téréphthaloyl et de phénylène diamine 1,4, est une macromolécule très rigide. Cette rigidité intrinsèque fait qu'un ordonnancement régulier des polymères en solution apparaît au-dessus d'une concentration minimale où le rapprochement renforce les interactions des chaînes, donc l'ordre (cristal liquide). Ce comportement a fait l'objet d'études théoriques menées, entre autres, par M. Flory, et Pierre-Gilles de Gennes a proposé une élégante théorie. Flory a montré que la

fraction volumique f de tiges nécessaire pour que se forme une phase cristal liquide stable est égale à $(8/x)$ $(1 - 2/x)$ pour des valeurs élevées de x (le rapport longueur/diamètre des tiges). La phase ordonnée des aramides cristaux liquides est nématique et consiste en arrangements de chaînes à peu près parallèles.

Une propriété techniquement importante est la faible viscosité de la phase ordonnée. En général, la phase cristal liquide, anisotrope, est transformée en fibres de haute résistance et à haut module d'Young par un procédé d'extrusion appelé filage humide avec «air-gap». Dans cette technique, dont Herbert Blades de la Société *Du Pont de Nemours* fut le premier à reconnaître l'importance, le fil fluide extrudé dans la phase cristal liquide, est consolidé juste à la sortie de la filière, avant la coagulation des fibres qui se fait par exemple dans de l'eau. Cette dernière opération renforce l'orientation des chaînes moléculaires rigides. Les diagrammes de diffraction de rayons X par de telles fibres révèlent le haut degré d'alignement préférentiel des macromolécules dans le sens de l'axe des fibres. C'est de cet arrangement moléculaire particulier que découlent la haute résistance et la rigidité de fibres telles que le Kevlar, de la Société *Du Pont de Nemours*. Les propriétés mécaniques de ces fibres sont comparables à celles de l'acier et du verre, mais leur densité est bien moindre, de l'ordre de 1,45.

On sait également produire des fibres résistantes et de fort module d'Young, quoique plus difficilement, à partir de solutions isotropes de molécules à chaînes rigides, à condition que l'extrusion des fibres se fasse à des forces de cisaillement suffisamment élevées pour induire une orientation axiale et qu'une coagulation rapide assure la relaxation de cet ordre. Ces derniers points sont illustrés par les résultats présentés sur la figure 6, où l'on a représenté les propriétés mécaniques de PPTA filées par cette technique en fonction de la concentration en polymère des solutions. Le facteur d'étirement au filage (vitesse d'enroulement/vitesse d'extrusion) a été ajusté pour chaque concentration, afin de maintenir constant le diamètre de la fibre. Il est remarquable que ces résultats n'indiquent pas de discontinuité dans la résistance à la traction ou dans la rigidité

des fibres lors de l'apparition de la phase anisotrope.

Ainsi, l'apparition de l'état cristal liquide n'est pas une garantie de haute résistance ou de rigidité élevée. Les aramides décrites précédemment tirent leurs excellentes propriétés mécaniques de leur rigidité intrinsèque, qui fait que ces macromolécules s'orientent facilement dans l'écoulement du filage pour produire des structures axiales, ainsi que de leur capacité à former des liaisons intermoléculaires secondaires fortes, comme des liaisons hydrogène. Ces liaisons résistent aux concentrations de contraintes produites par le grand nombre d'extrémités de chaînes résultant des poids moléculaires modestes de ces polymères.

La découverte par Stéphanie Kwolek de la synthèse de polyamides aromatiques rigides et par Herbert Blades de la transformation de ces matières en une catégorie, alors nouvelle, de polymères de hautes performances, ont fait exploser ces activités de recherche. Ces efforts ont amené la synthèse d'un certain nombre d'autres molécules à chaînes rigides qui forment des phases cristaux liquides : par exemple, les familles des polybenzothiazoles et des oxazoles, encore plus rigides que les aramides. On a plus tard synthétisé un grand nombre de polymères thermotropes (par exemple, le polyester aromatique Vectran), qui sont des molécules à chaînes modérément rigides. Ces matières, contrairement aux aramides, peuvent être transformées à partir de la masse fondue, car leurs températures de fusion sont inférieures, mais, comme on pouvait le supputer, leur rigidité et leur résistance à la traction sont plus faibles.

Des fibres ultrarésistantes sont également obtenues à partir de polymères à chaînes flexibles. On sait depuis longtemps que les propriétés mécaniques potentielles de ces polymères peuvent être supérieures à celles des métaux, des céramiques et du verre, à condition que les molécules à longues chaînes soient arrangées selon une structure orientée sans défaut. Les propriétés macroscopiques le long de l'axe de la chaîne de ces structures idéales sont alors déterminées, non pas par les forces interchaînes faibles, mais par les liaisons covalentes intra-chaînes très fortes, l'effet des liaisons interchaînes se cumulant sur des

longueurs suffisantes. Ainsi, la rigidité axiale théorique de nombreuses chaînes macromoléculaires est comparable ou supérieure au module d'Young de l'aluminium et de l'acier.

L'étirement des pelotes

Nous savons que les polymères à chaînes flexibles adoptent, à l'état liquide, une conformation enroulée en pelote, engendrant des solides isotropes non orientés ; pour conférer à ces solides isotropes semi-cristallins la structure axiale désirée, les macromolécules flexibles sont étirées et orientées.

La macromolécule en pelote doit être étirée jusqu'à un rapport d'étirement (longueur finale/longueur initiale) qui varie approximativement en fonction de la racine carrée de sa longueur et qui peut dépasser 100 pour des polymères de masses molaires supérieures à 1 000 000 kg / kmole. En réalité, les pelotes

ne sont pas isolées, mais incorporées dans un réseau moléculaire enchevêtré et dans les cristallites qui constituent des zones semi-cristallines des polymères. Aussi la mobilité des chaînes est-elle entravée et souvent les rapports d'étirement nécessaires pour une extension totale des chaînes ne sont pas atteints. En fait, de nombreux solides semi-cristallins de polymères cassent dès qu'ils atteignent un allongement compris entre 300 et 600 pour cent (soit des rapports d'étirement de seulement 4 à 7). On nomme classiquement ces valeurs «rapports d'étirement naturel» des polymères. Manifestement, pour que les macromolécules soient complètement étirées, il faut les libérer (temporairement) des contraintes imposées par les interactions interchaînes. Cependant, la déformation des macromolécules dans un état de trop grande liberté de mouvement, comme dans l'état liquide ou dans certains états solides plastiques désordonnés, ne

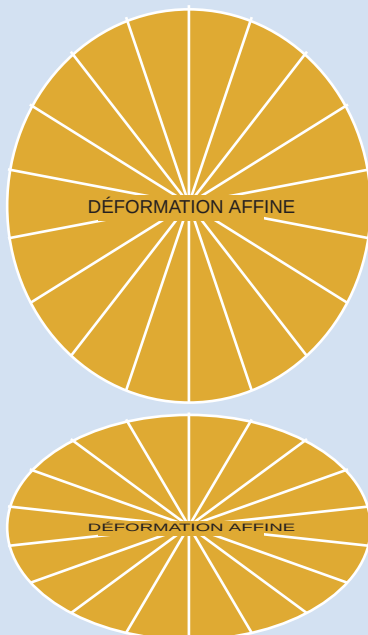
produira pas une extension et une orientation efficaces des chaînes, en raison d'une relaxation et d'un réenroulement rapides. Il faut donc opérer dans des conditions expérimentales où les chaînes ont suffisamment de liberté de mouvement pour s'orienter par étirement, mais pas assez pour permettre un réenroulement significatif des macromolécules déformées.

Cette optimisation a d'abord été obtenue pour le polyéthylène linéaire. Ce polymère, nous l'avons vu, se caractérise par des liaisons interchaînes faibles de type Van der Waals ; aussi peut-on, en appliquant des contraintes modérées à des températures inférieures au point de fusion, déplacer les macromolécules à travers le maillage cristallin. Ainsi, le degré maximum d'orientation que l'on peut atteindre par étirement du polyéthylène est déterminé par la topologie des zones amorphes et non par celle des zones cristallines.

7. ORIENTATIONS

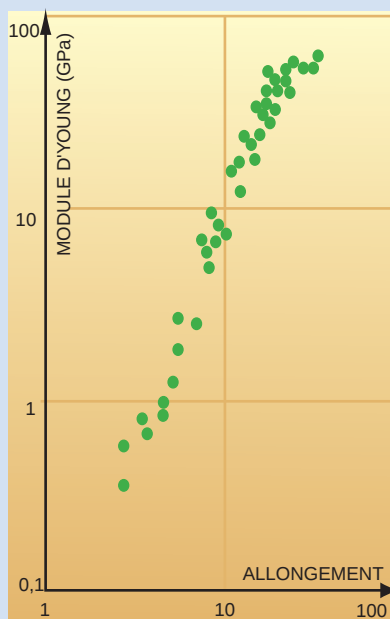
Les polymères sont naturellement anisotropes : les propriétés dans la direction de la chaîne sont dominées par des liaisons covalentes fortes, tandis que les propriétés perpendiculaires à la chaîne sont déterminées par des liaisons intermoléculaires beaucoup plus faibles, comme des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène. Dans le cas du polyéthylène, par exemple, la rigidité le long de la chaîne en zigzag est 300 fois plus forte que dans la direction perpendiculaire ; il en est de même des conductivités thermique et électrique, de la polarisabilité et d'autres propriétés. L'anisotropie intrinsèque des polymères se manifeste à un niveau macroscopique et le paramètre d'ordre, f_h , la mesure : $f_h = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2$, θ étant l'angle entre l'axe de la chaîne d'un segment de polymère et l'axe de l'orientation privilégiée, les parenthèses indiquant que l'on prend la moyenne des orientations. La valeur de f_h est zéro pour les systèmes isotropes et un quand tous les segments sont alignés.

Certaines propriétés, comme la biréfringence et la capacité de polariser la lumière, sont proportionnelles au paramètre d'ordre et peuvent servir à quantifier le degré d'orientation.



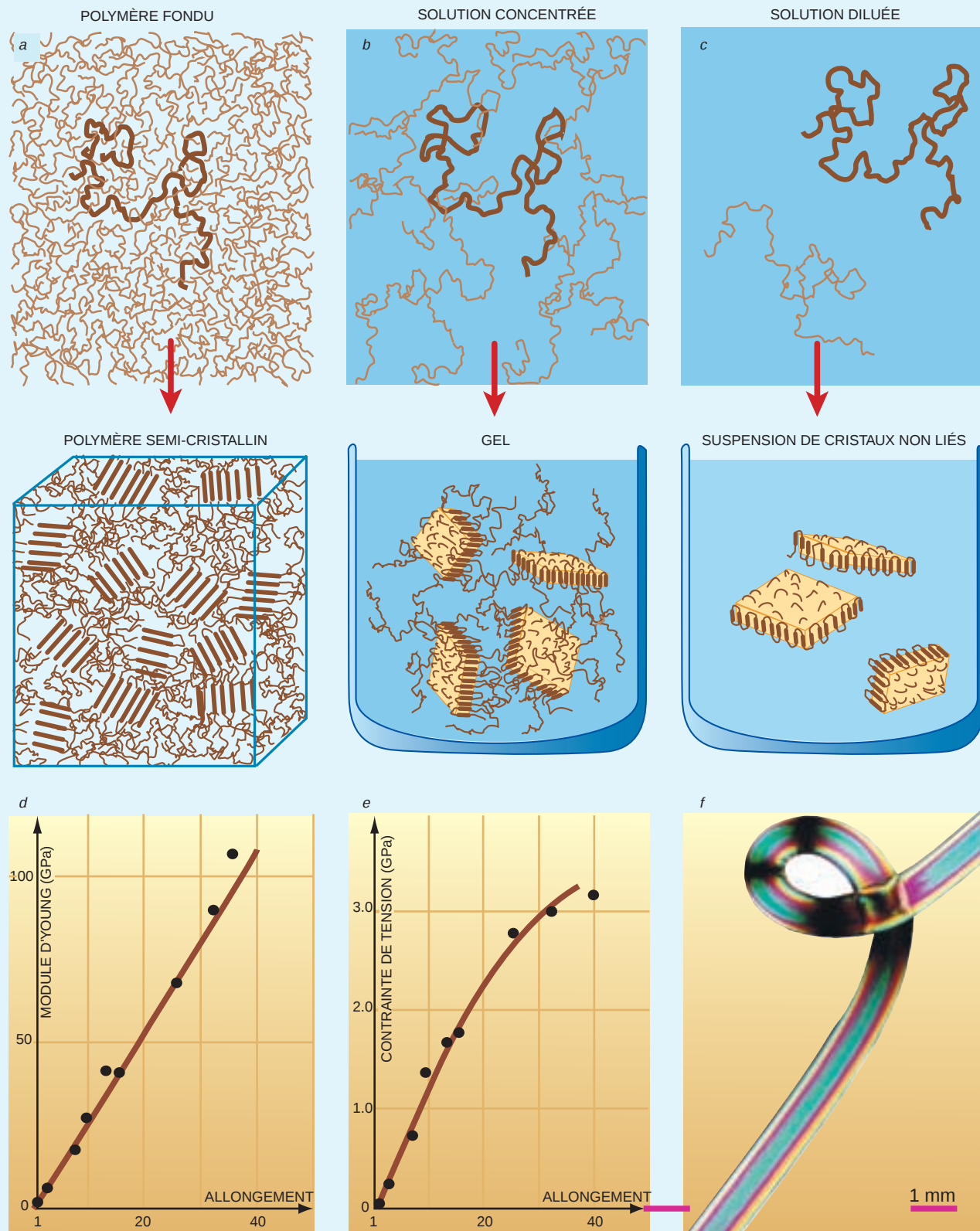
Pour d'autres propriétés, comme la rigidité et la conductivité électrique, la dépendance selon l'orientation est plus complexe.

Un concept puissant pour décrire l'orientation par déformation est ce que le modèle de déformation affine, où l'on suppose que les éléments linéaires au sein d'un objet se déforment comme la déformation macroscopique qui s'applique aux bords de l'objet. Alors l'évolution du paramètre d'ordre, et donc les propriétés de la matière, dépendent uniquement du degré de déformation (plastique) et non des détails de structure, comme le degré de cristallinité.



Dans des conditions optimales d'étirement (sans relaxation de l'orientation durant la déformation), la validité de cette approche a été confirmée pour de nombreux systèmes de polymères. La figure ci contre montre l'augmentation du paramètre d'ordre mesuré par le module d'Young, en fonction de la déformation de divers échantillons de polyéthylène de formes différentes. Un haut degré d'ordre, dans ce cas dû à des déformations importantes, donne des modules élevés pour les polymères à chaînes flexibles.

8. PRÉPARATIONS ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FIBRES



Enchevêtrement de polymères flexibles à l'état fondu (a), formation de gels à partir d'une solution semi-diluée (b) et diluée (c). Propriétés mécaniques des fibres de polyéthylène

à ultra-haute masse moléculaire en fonction de l'allongement (d et e), micrographie prise en lumière polarisée d'une fibre de gel de polyéthylène à ultra-haute masse moléculaire (f).

Des études systématiques effectuées notamment par Ward et ses collaborateurs à Leeds ont démontré que les polyéthylènes de masses molaires d'environ 100 kg / mole peuvent être étirés efficacement à l'état solide jusqu'à des rapports d'étirement de plus de 20, soit proches de la valeur maximale calculée pour cette longueur de chaîne. Fait plus important encore, les auteurs en ont conclu que la rigidité finale des polyéthylènes étirés était dictée uniquement par le rapport d'étirement absolu, et non par la masse moléculaire, et que le rapport d'étirement maximal des polyéthylènes linéaires cristallisés à partir du polymère fondu diminue quand la masse molaire augmente.

Ce comportement est contradictoire avec notre analyse antérieure des chaînes isolées. La cause de cette diminution du rapport d'étirement maximal en fonction de l'augmentation de la longueur de la chaîne de polyéthylène fondu, puis cristallisé, réside dans l'augmentation linéaire du nombre d'enchevêtrements («nœuds moléculaires») par molécule. Ces enchevêtrements de chaînes agissent comme des points de friction et bloquent la déformation.

Des techniques pour contourner ces limites ont été mises au point à la fin des années 1970 chez la Société DSM, aux Pays-Bas. On découvrit alors que les gels de polyéthylène à ultra-haute masse moléculaire (supérieur à 1 000 000 kg / kmole) obtenus par cristallisation à partir de solutions semi-diluées, où les molécules de polymère sont pour la plupart désenchevêtrées, s'allongent facilement jusqu'à des rapports d'étirement 25 fois supérieurs à ceux du même polymère cristallisé à partir de la masse fondue, dans des conditions expérimentales par ailleurs identiques.

Les rapports d'étirement extraordinairement élevés du PE UHPM cristallisé en solution s'accompagnent d'augmentations marquées de la rigidité et de la résistance à la traction. L'utilisation de masses moléculaires encore supérieures, associée à une optimisation des concentrations des solutions de polymère initial, amène une résistance à la traction encore plus élevée. Les rapports d'étirement très élevés modifient la forme et la structure de la chaîne, et améliorent les propriétés mécaniques, ce qu'ont montré les photographies au microscope électronique à balayage et

les diagrammes de diffraction X. Le bon alignement exceptionnel des chaînes de polyéthylène, mis en évidence par les rayons X contraste avec l'orientation obtenue avec des matières à l'état de cristaux liquides.

Le procédé décrit ci-dessus, couramment appelé filage en gel, a été commercialisé par DSM / TOYOBO et ALLIEDSIGNAL. Les fibres disponibles sur le marché ont en général une résistance à la rupture de 4 à 5 gigapascals et un module de 100 à 150 gigapascals. L'inconvénient majeur de ces matières est leur faible température maximale d'utilisation (environ 130 °C), plus basse que celle des aramides ; en revanche, les fibres de polyéthylène résistent mieux que les aramides à l'abrasion et aux chocs.

Le procédé et les éléments examinés ici ne concernent pas exclusivement le polyéthylène. Le filage à l'état de gel a également été appliqué avec un certain succès au poly(vinylalcool) et au polypropylène, même si l'on a obtenu des caractéristiques mécaniques moins spectaculaires (pour le polypropylène, en raison d'une rigidité intrinsèque plus faible du polymère due dans sa conformation cristalline hélicoïdale).

Autres développements

Outre la recherche de nouvelles fibres de performances accrues, d'importants efforts visent à développer des fibres et des textiles plurifonctionnels, c'est-à-dire possédant des propriétés et des fonctionnalités additionnelles. Parmi ces développements, citons la réalisation remarquable, notamment par les producteurs de fibres japonais, de la fabrication de filaments «sub-deniers» par exemple en polyester, de diamètres inférieurs à environ trois micromètres. Les textiles constitués de ces fibres exceptionnelles (*Shin-gosen*) présentent, selon leur structure, la qualité *high touch* (l'apparence et le toucher du cuir ou de la suédine) et peuvent être nettoyés avec une extrême facilité. Un exemple typique, bien que quelque peu exotique, de fibres plurifonctionnelles sont les fibres caméléons, qui changent de couleur avec la température ou la lumière. D'autres fibres ayant des propriétés additionnelles spéciales sont les fibres biorésorbables (par exemple, à base d'acide lactique), utilisées en chirurgie et les fibres optiques utilisées dans les

télécommunications. Chacune de ces fibres doit avoir, pour être fonctionnelle, un ensemble de caractéristiques extrêmement contraignantes. Pour les premières, les conditions préalables sont la biocompatibilité et la dégradation contrôlée dans le corps humain, en plus de propriétés mécaniques appropriées, tandis que les secondes doivent présenter une pureté absolue et un profil spécifique d'indices de réfraction.

Parmi les autres nouveaux développements, encore balbutiants, figure celui de fibres de polymères conducteurs (par exemple, la polyaniline) et plus généralement des fibres de semiconducteurs. Outre les applications évidentes en électronique, de telles fibres permettront des utilisations nouvelles où l'élasticité et la remarquable transformabilité de nombreux polymères s'ajouteront à la fonctionnalité opto-électronique.

Que reste-t-il à trouver ?

Que reste-t-il à faire ou à inventer ? Par certains aspects, cette question (quelque peu rhétorique) est déjà résolue. Établissons une liste de ce que l'homme n'a pas pu obtenir jusqu'à présent : (1) conférer aux fibres le confort exceptionnel qu'offrent les fibres de coton, ainsi que d'autres fibres naturelles ; (2) produire des filaments polymériques possédant la propriété de résistance à la compression des fibres de verre ; (3) imiter le processus de formation de la soie, dans lequel un polymère hautement résistant est produit dans les conditions ambiantes à partir de l'eau.

Les efforts visant à résoudre les problèmes qui subsistent devraient se révéler non seulement gratifiants sur le plan intellectuel, mais également d'une grande valeur sociale.

Theo TERVOORT et Paul SMITH sont professeurs dans le Département Matériaux-Polymères de l'École polytechnique fédérale de Zurich.

W.E. MORTON et J.W.S. HEARLE, *Physical Properties of Textile Fibers*, The Textile Institute, Manchester, 1993.

Advanced Fiber Spinning Technology, Woodhead, Cambridge, 1994.

T. HONGU et Glyn O. PHILLIPS, *New Fibers*, deuxième édition, Woodhead, Cambridge, 1997.
