

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 polyester 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 les 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

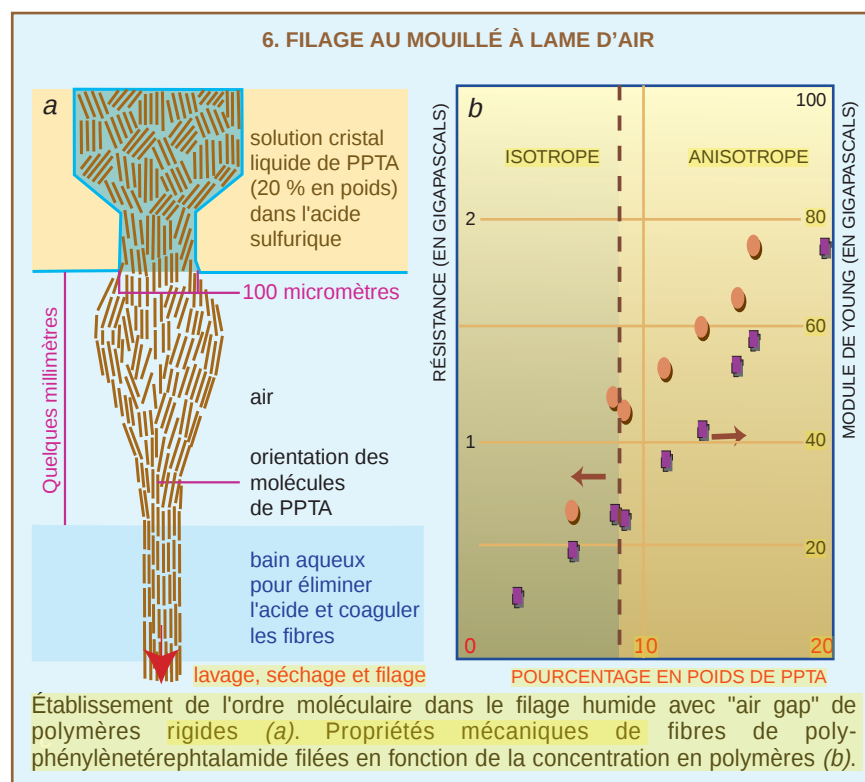
textiles courantes, des exemples bien connus de ces deux procédés sont le filage de fibres de polyacrylonitrile et d'acétate de cellulose.

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 résistant 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