

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.

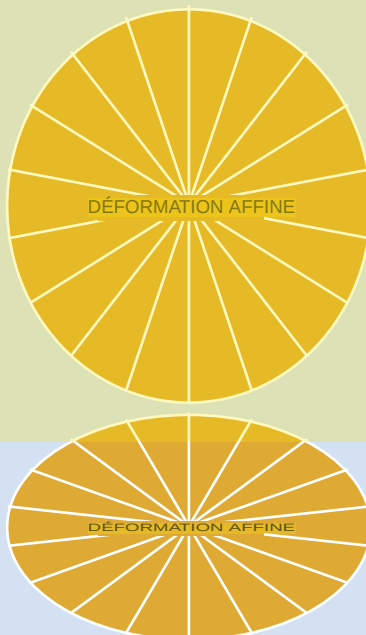
7. ORIENTATIONS

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 :

$$f_h = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2,$$

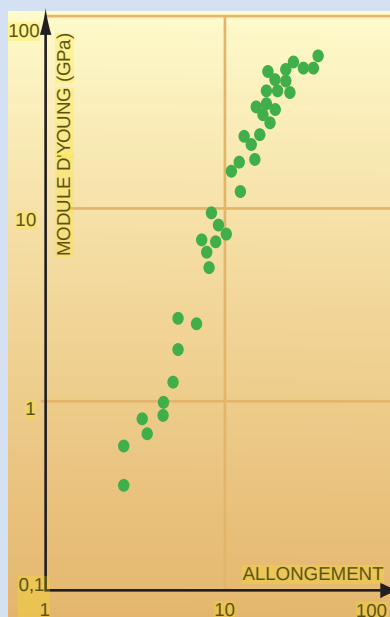
θ étant l'angle entre l'axe de la chaîne d'un segment de polymère et l'axe de l'orientation privilégiée, les parenthèses indiquant que l'on prend la moyenne des orientations. La valeur de f_h est zéro pour les systèmes isotropes et un quand tous les segments sont alignés.

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.



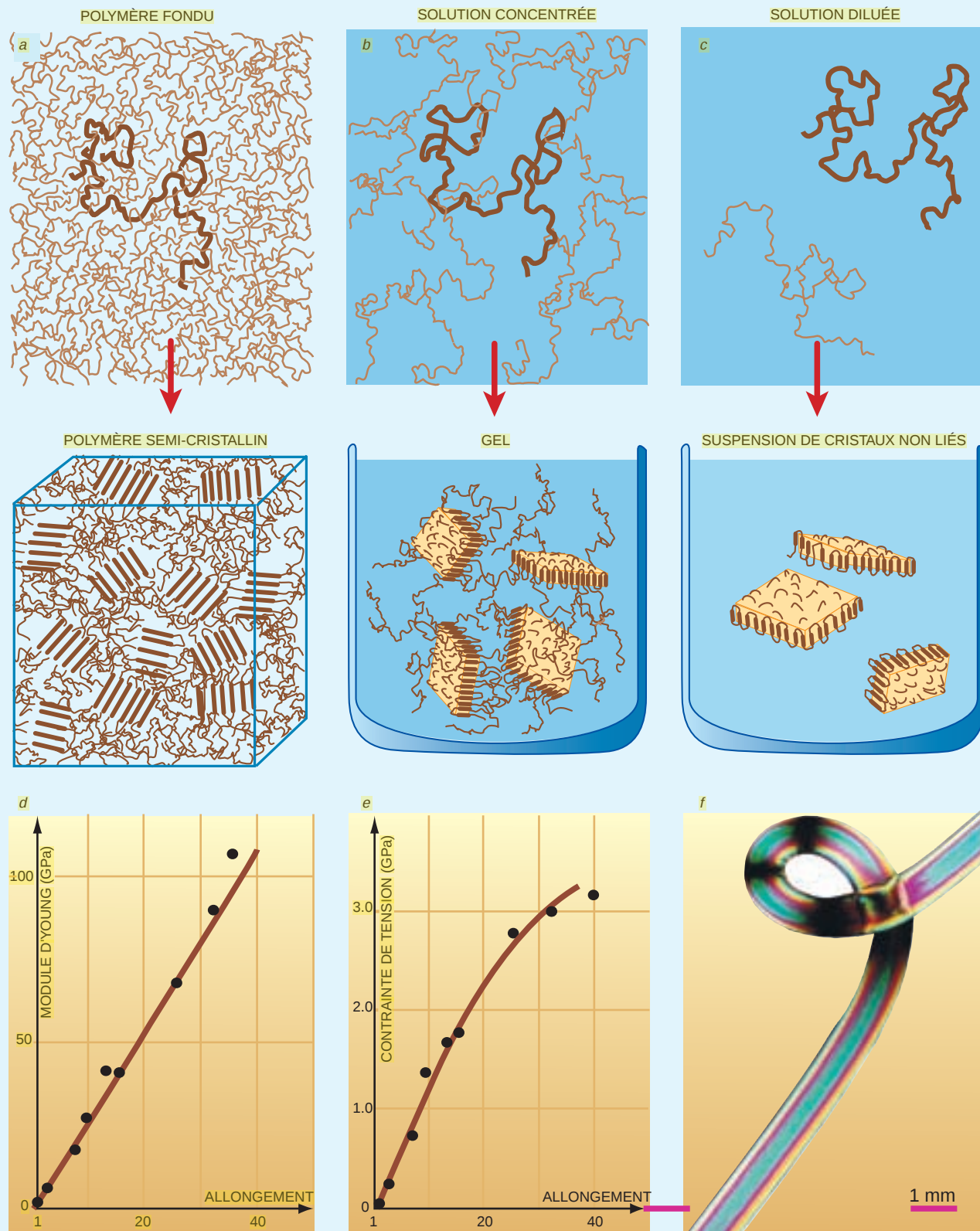
Pour d'autres propriétés, comme la rigidité et la conductivité électrique, la dépendance selon l'orientation est plus complexe.

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).