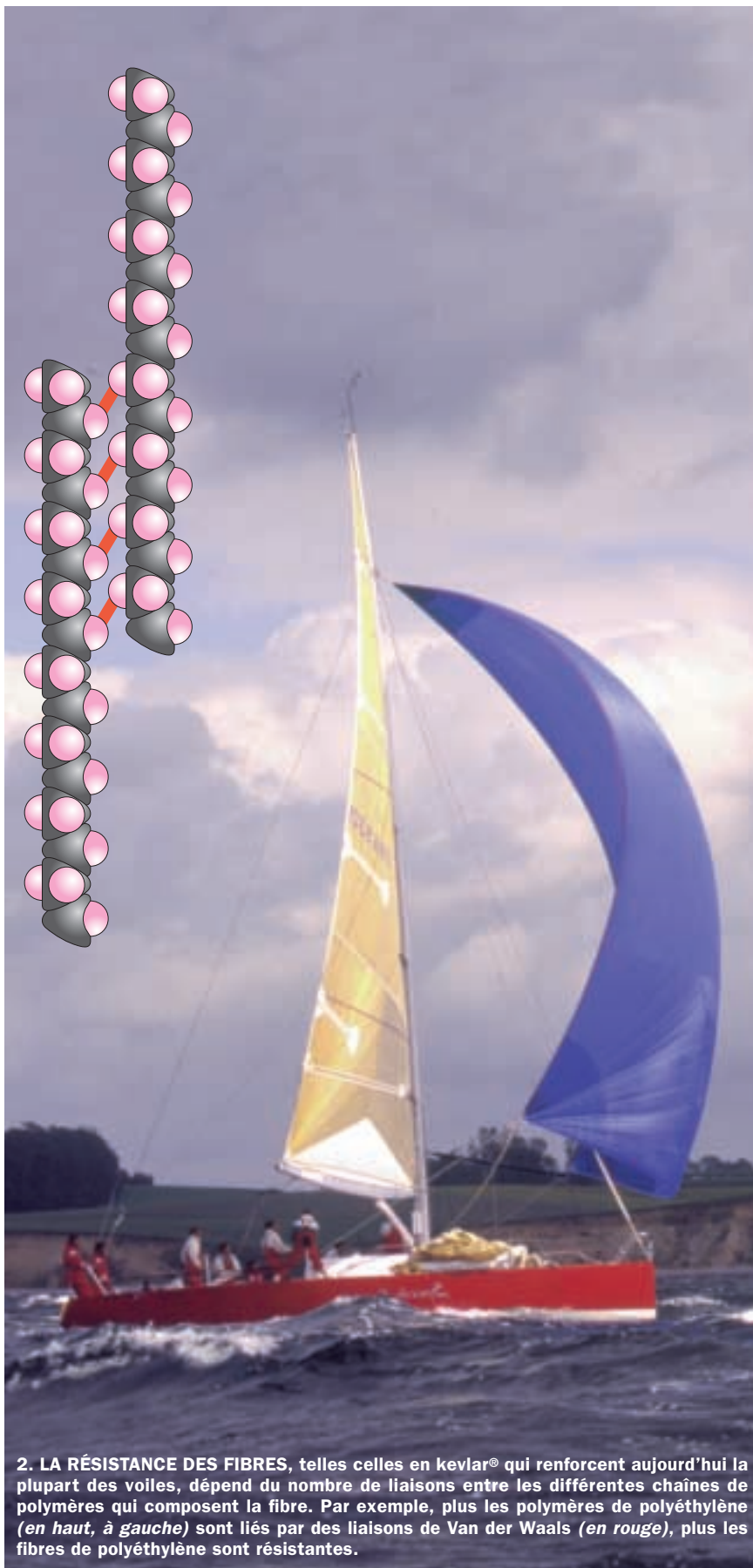


plus faibles que les liaisons chimiques qui lient les atomes au sein des molécules. Plus ces liaisons physiques sont nombreuses, plus la force est répartie et plus la fibre est résistante. Ces liaisons physiques, dont la faiblesse permet la dissolution ou la fusion des polymères nécessaires au filage des fibres, comme nous le verrons plus loin, sont de deux types. Les liaisons hydrogène relient des atomes d'hydrogène à des atomes d'oxygène ou d'azote (dont certains électrons les plus externes ne sont pas engagés dans des liaisons chimiques). Les liaisons de Van der Waals, plus faibles encore, relient des atomes voisins dont les électrons ne sont pas uniformément répartis autour des noyaux : les dipôles électriques ainsi formés s'attirent.

Les fibres de carbone sont très différentes : elles sont formées de grandes nappes d'atomes de carbone disposés aux nœuds de réseaux hexagonaux orientés plus ou moins parallèlement à l'axe de la fibre. Ces nappes de graphite rigides s'étendent sur 5 à 100 nanomètres (milliardièmes de mètre). Elles sont reliées par des liaisons chimiques covalentes qui transmettent et répartissent l'effort appliqué sur la fibre.

Ces liaisons transverses confèrent aux fibres leur résistance aux contraintes de cisaillement, d'extension et de compression. Ces résistances, exprimées en pascals, sont mesurées par des modules qui décrivent la contrainte nécessaire pour produire une déformation d'une unité de la dimension considérée (diamètre, longueur...) : leurs valeurs révèlent la qualité des fibres (il s'agit d'une valeur calculée, car on effectue les mesures pour de très petites déformations). La résistance à la rupture, c'est-à-dire la contrainte au-delà de laquelle un matériau se rompt ou se fracture, rend également compte de la qualité d'une fibre. Cependant, sa valeur dépend de la longueur de l'échantillon testé, car les fibres contiennent toujours des défauts de fabrication qui concentrent les forces et provoquent une rupture (voir *Pourquoi les objets se cassent-ils ?*, par Mark Eberhart, *Pour la Science*, octobre 1999). Plus l'échantillon est long, plus la résistance à la rupture est faible.

Pendant la fabrication d'une fibre, les chaînes de polymères se forment.



2. LA RÉSISTANCE DES FIBRES, telles celles en kevlar® qui renforcent aujourd'hui la plupart des voiles, dépend du nombre de liaisons entre les différentes chaînes de polymères qui composent la fibre. Par exemple, plus les polymères de polyéthylène (en haut, à gauche) sont liés par des liaisons de Van der Waals (en rouge), plus les fibres de polyéthylène sont résistantes.

Sea and See, C. Borlenghi

Les liaisons covalentes sont orientées plus ou moins parallèlement à l'axe de la fibre. La structure d'une fibre est ainsi constituée de chaînes de polymères sinueuses (voir la figure 3).

Lorsqu'une fibre de polymères est étirée selon son axe, elle s'allonge parce que les polymères eux-mêmes s'allongent, en même temps que le cisaillement déforme les liaisons entre les chaînes de polymères qui glissent les unes par rapport aux autres : alors que l'allongement d'une chaîne s'exerce sur les liaisons chimiques covalentes, très rigides, le cisaillement s'exerce sur les liaisons physiques interchaînes, plus faibles (voir la figure 1). Pour les fibres principales, le module de traction est compris entre 90 milliards de pascals, pour les chaînes de cellulose régénérées, telle la viscose, et 550 milliards de pascals pour la nouvelle fibre M5 que nous avons mise au point (à titre de comparaison, le module d'élongation de l'acier est de 200 milliards de pascals).

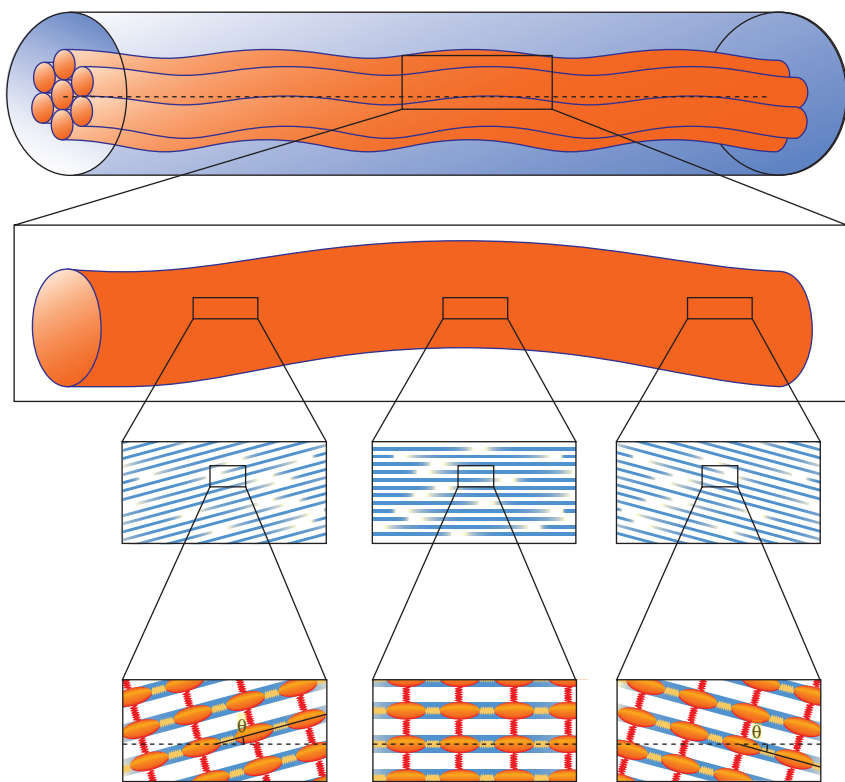
La valeur du module de cisaillement, qui résulte de l'attraction entre les chaînes de polymères, est souvent 50 à 200 fois inférieure au module de

traction. C'est donc la rupture par cisaillement des liaisons interchaînes, et non la rupture des liaisons covalentes de la chaîne, qui limite la résistance des fibres. Plus les chaînes de polymères d'une fibre sont longues et reliées entre elles, plus la fibre est résistante. En outre, une fibre de polymères est plus rigide lorsque les monomères sont eux-mêmes rigides, c'est-à-dire qu'aucun groupe d'atomes ne peut tourner autour de l'axe d'une liaison covalente. Par exemple, la liaison centrale dans l'éthane, ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$) n'est pas rigide : les deux groupes méthyle (CH_3) tournent l'un par rapport à l'autre. En revanche, dans l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), la double liaison est fixe : aucune rotation n'est permise. Le module de traction croît également lorsque les liaisons interchaînes sont fortes (les liaisons hydrogène sont plus fortes que les liaisons de Van der Waals) et lorsque les chaînes sont peu sinueuses, c'est-à-dire qu'elles s'écartent peu de la direction de l'axe de la fibre : leurs liaisons sont plus parallèles à l'axe de la fibre et donc plus résistantes. Comment obtenir de telles qualités lors d'une production industrielle ?

La technique des fibres

L'industrie textile produit des fibres résistantes de plusieurs façons. Le procédé d'«étrirage» consiste, comme son nom l'indique, à étirer, à l'état solide, un précurseur des fibres. Par exemple, lorsqu'elle est sous forme de gel, une fibre de polyéthylène (le monomère des chaînes de polyéthylène est l'éthylène), peut être allongée jusqu'à 40 fois sa taille, car les molécules de polyéthylène glissent dans le sens des chaînes de polymères. L'attraction interchaîne ne confère alors une résistance notable aux contraintes que lorsque les chaînes de polymères sont très longues (environ dix micromètres). Les fibres ainsi obtenues ont un module de traction d'environ 100 milliards de pascals et une résistance à la rupture de six milliards de pascals. Néanmoins, l'attraction relativement faible des forces de Van der Waals, dans les fibres de polyéthylène, provoque, sous l'effet d'une charge constante, une déformation indésirable, et la résistance à la compression est très mauvaise. Ces défauts, auxquels s'ajoutent de médiocres propriétés adhésives, font des fibres de polyéthylène de mauvaises candidates pour le renforcement de matériaux composites. Toutefois, elles résistent bien aux forces de courte durée et aux chocs : on les utilise pour des câbles de sécurité et des gilets pare-balles.

On obtient également des fibres résistantes par «extrusion», en plaçant des molécules rigides en solution, puis en les poussant à travers une filière : les molécules, tels des bâtonnets, s'orientent au cours du filage. Par exemple, les fibres d'aramide, où des cycles de benzène sont reliés par des groupements amide ($-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$), commercialisées par les Sociétés *Acordis* et *Dupont de Nemours* sous les noms de *Twaron®* et de *Kevlar®*, s'obtiennent à partir de monomères dissous dans un mélange de solvants, les polymères qui se forment sont alors isolés, lavés et séchés. Ils sont ensuite redissous dans de l'acide sulfurique concentré, en une solution qui sera filée : la solution s'écoule à travers de petits orifices de 60 micromètres de diamètre (voir la figure 5). Avant d'être extrudée, la solution est composée de régions où les polymères sont orientés plus ou moins parallèlement. Cet arrangement interne, qui dépend de la concentration en polymères, de la température



3. UN FIL est composé de petites fibres identiques issues des filières (par étrirage ou par extrusion). À l'intérieur des fibres, les chaînes de polymères (en bleu) sont sinueuses. À un endroit donné, les chaînes de polymères (les monomères sont en orange) forment un angle θ avec l'axe de la fibre.

et de la rigidité et de la longueur des polymères, permet de manipuler une solution peu visqueuse, puisque les polymères ne sont pas complètement enchevêtrés. L'écoulement du liquide organise cette orientation locale des chaînes en une orientation générale : les chaînes sortent quasi parallèles des filières. À la sortie de l'extrudeuse, la traction de la solution accentue l'orientation des fibres. Dans un bain d'extrusion, la probabilité de conserver l'orientation des chaînes de polymères à la fin de la phase d'étirement, après la coagulation, dépend du temps de relaxation des polymères, c'est-à-dire du temps nécessaire pour perdre une organisation donnée par agitation thermique : plus ce temps de relaxation est long, plus l'orientation sera maintenue. Les filaments sont enfin lavés, séchés et enroulés sur une bobine.

Plus les polymères sont rigides, plus le temps de relaxation est long, car la rigidité accroît la viscosité : le procédé de filage par extrusion est ainsi extrêmement efficace. L'orientation trans, c'est-à-dire que deux monomères consécutifs sont situés de part et d'autre du plan de leur liaison (dans l'autre orientation, nommée cis, les deux monomères consécutifs sont du même côté), augmente également le temps de relaxation.

Le renouveau de la cellulose

Après un siècle de filage de fibres artificielles ou de cellulose par étirage ou extrusion, les chimistes peuvent-ils encore améliorer les performances et les qualités des fils produits ?

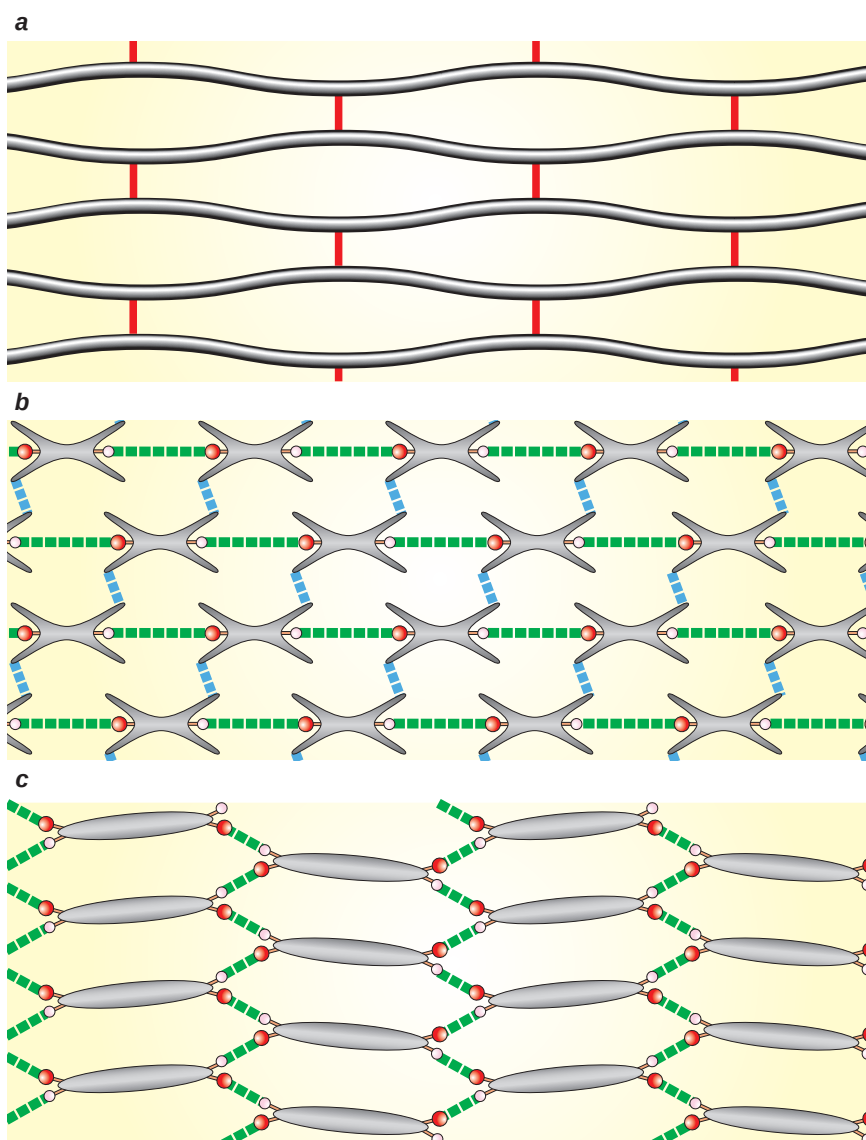
La cellulose, un des principaux constituants des végétaux, est le polymère biologique le plus abondant sur la Terre. Formée par l'enchaînement de molécules de glucose, elle compose notamment les fibres de coton, de lin et de sisal (une plante grasse du Mexique). Dans sa forme naturelle, nommée cellulose I, deux liaisons hydrogène relient deux monomères de glucose successifs. Son module d'élongation atteint 90 milliards de pascals, mais cette forme est difficile à fabriquer : classiquement, on dissout de la cellulose naturelle, que l'on cristallise à nouveau en milieu humide. Dans la cellulose régénérée, nommée cellulose II, deux monomères de glucose successifs ne sont reliés que par une seule liaison hydrogène : le module d'élongation est inférieur à celui de la cellulose I.

Notre collègue Hanneke Boerstel a obtenu des fibres de cellulose II très orientées par une méthode élégante de dissolution et de précipitation. Ces nouvelles fibres ont un module d'élongation de 45 milliards de pascals et, surtout, une résistance de 1,5 milliard de pascals. Les nouvelles fibres peuvent renforcer des produits flexibles, tels les pneus et les tuyaux souples : leurs propriétés mécaniques sont intermédiaires entre celles des chaînes d'aramides et celles des fibres classiques de polyamides, tel le Nylon, et elles adhèrent bien aux mélanges de caoutchouc.

De nouvelles fibres

Parallèlement à l'amélioration des fibres classiques, les chimistes créent de nouvelles fibres plus performantes. Dans les années 1980, en étudiant la synthèse de polymères plus rigides que les aramides, l'armée de l'air américaine a inventé la fibre de polybenzobisoxazole (PBO), où la molécule de polymère est un bâtonnet rigide.

Dans la molécule de PBO, les doubles liaisons sont conjuguées, c'est-à-dire que les électrons des doubles liaisons se répartissent sur les liaisons simples adjacentes : les



4. LES FEUILLETS DE GRAPHITE, ou les chaînes de polymères, ici vus de face, sont reliés par des liaisons diverses. Les feuillets de graphite des fibres de carbone (a) sont reliés par des liaisons covalentes (en rouge). Dans une fibre d'aramide (b), grâce à des liaisons hydrogène (en vert) entre des atomes d'oxygène (billes rouges) et des atomes d'hydrogène (billes roses), les chaînes de polymères forment des feuillets ; ceux-ci sont joints par des liaisons de Van der Waals (en bleu). Dans une fibre M5 (c), les chaînes de polymères sont reliées dans deux directions par des liaisons hydrogène qui tissent un réseau hexagonal.