
Généralités Etat amorphe et état cristallin.

Dans ce chapitre quelques généralités sur les polymères et fibres semi-cristallins seront exposées. Le procédé de mise en forme des fibres synthétiques sera présenté, de la synthèse du polymère jusqu'au filage et l'étirage des fibres.

Les propriétés générales des fibres PA66 et PET, ainsi que la gamme d'applications de ces fibres, seront indiquées. Les principaux modèles utilisés pour décrire la microstructure de ces matériaux seront développés.

Enfin une approche bibliographique sur la fatigue de fibres thermoplastiques complétera ce chapitre.

Les deux formes d'organisation de la matière solide sont ^[G^{SE95}] :

- l'état solide cristallin, état ordonné dans lequel les atomes, ions ou molécules, sont répartis de façon périodique suivant les trois directions de l'espace
- l'état désordonné ou amorphe, dans lequel il y a une disposition aléatoire des atomes, ions ou molécules. C'est le cas de gaz, des liquides, des solides amorphes (par exemple, les verres minéraux ou métalliques).

Pour constituer un cristal, les chaînes macromoléculaires doivent a priori présenter une périodicité dans leur structure chimique, impliquant en particulier :

- une configuration régulière, isotactique ou syndiotactique ;
- une conformation globale régulière. Pour les polymères thermoplastiques, les conformations régulières sont le zigzag planaire ou l'hélice.

En revanche, une configuration atactique ou une conformation en pelote statistique sont caractéristiques de l'état amorphe.

1.1.2 Les polymères semi-cristallins.

Le comportement des polymères à l'état solide – par opposition à l'état caoutchoutique ou encore visqueux – résulte des deux formes d'organisations limites que peuvent adopter les chaînes macromoléculaires, à savoir celles du cristal et du verre ^[FON94]. Dans un cristal, les chaînes de polymères sont organisées selon un ordre tridimensionnel tandis que, dans un verre, où seul un ordre courte distance prévaut, les chaînes macromoléculaires sont par essence à l'état amorphe. Tous les polymères ne se prêtent pas à la cristallisation : seules les chaînes caractérisées par une structure conformationnelle régulière et symétrique ou celles porteuses de groupes capables d'interactions intermoléculaires fortes (liaisons hydrogène), sont sujettes à former des zones cristallines. Les chaînes macromoléculaires s'assemblent dans ces zones cristallines selon le principe de l'encombrement minimal et de l'état énergétiquement le plus stable.

Le processus de cristallisation implique, en réalité, trois niveaux d'organisations :

- la maille cristalline, unité structurale de base, reflet de la conformation de la chaîne et de sa position par rapport aux chaînes voisines ;

- la lamelle cristalline, correspondant à l'état d'association supérieur, formée de chaînes repliées en forme d'accordéon. L'épaisseur de ces cristallites est de l'ordre de 10 à 20 nm ;
- des textures à symétrie circulaire telles que les sphérolites, issues de l'association de cristallites, dont la taille est de l'ordre du millimètre.

Les cristallites sont des entités qui se forment par refroidissement des polymères à l'état fondu. La structure lamellaire est là encore la caractéristique qui prévaut, mais, à la différence des monocristaux, ces cristallites sont de plus petites dimensions et surtout, jouxtent des régions amorphes. Cristallites et zones amorphes ne constituent pas toujours des entités isolables. On parle, dans ce cas, de polymères semi-cristallins. Les dimensions de ces cristallites sont de quelques dizaines de nanomètres. Leur proportion volumique peut être très élevée pour des échantillons hautement réguliers tels que le polypropylène isotactique et très faible – voire négligeable – pour des polymères ne présentant pas une grande régularité configurationnelle. Le taux de cristallinité de l'échantillon est défini à partir des mesures de la proportion relative des motifs unitaires entrant dans la constitution des cristallites et dépend de la méthode de mesure utilisée. Ce taux de cristallinité est influencé non seulement par la structure moléculaire de l'échantillon, mais aussi par les traitements thermiques qu'il a subis. L'influence du taux de cristallinité sur les propriétés physiques et mécaniques des polymères synthétiques est extrêmement importante.

Enfin, une macromolécule ne pouvant jamais être entièrement régulière, à cause des extrémités de chaîne qui sont obligatoirement différentes du reste du polymère, on comprend alors qu'un polymère ne peut jamais être 100% cristallin ^[OUD94].

1.1.3 Les polymères thermoplastiques.

Les polymères thermoplastiques (aussi appelés thermoplastes) forment le groupe le plus important parmi les polymères synthétiques ^[OUD94]. Ils sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées. L'adjectif thermoplastique vient à l'origine du fait que ce type de polymère passe de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de la température. Ce processus est théoriquement entièrement réversible, et peut donc être répété un grand nombre de fois sans modification de la structure et sans altération des propriétés. De ce fait, ces polymères sont faciles à mettre en œuvre et leur recyclage ne pose généralement pas de problèmes. Actuellement on regroupe sous le terme thermoplastique tous les polymères dont la cohésion latérale n'est assurée que par des liaisons secondaires (Van der Waals, hydrogène, etc.). De ce fait, ces polymères sont sensibles à la température, mais aussi aux solvants.

1.1.4 Concept de fibre.

Une fibre est un filament fin et long de matière avec un diamètre généralement de l'ordre de quelques microns (7-30 μm) et avec un rapport longueur/diamètre entre cent et virtuellement infini pour les fibres continues ^[BUN96]. Les fibres sont l'une des formes les plus extraordinaires de la matière. Elles sont souvent beaucoup plus résistantes et plus rigides que le même matériau sous forme massive. Elles ont des propriétés spécifiques remarquables, par exemple pour une résistance mécanique donnée, un fil d'acier sera trois ou quatre fois plus lourd que la plupart des fibres de polymère. La finesse des fibres leur permet d'être tissées et drapées dans des formes complexes. Le textile, tissé ou non tissé, est un moyen de transformer un filament unidimensionnel en un composant bidimensionnel, voire tridimensionnel. Le tissage et l'aiguilletage tridimensionnels sont des techniques récentes de l'industrie textile, également employées pour les composites.

1.1.5 Polymères orientés.

Outre la tendance naturelle qu'éprouvent certaines chaînes régulières à s'organiser en zones cristallines, il est possible de développer la cristallisation par une orientation mécanique des chaînes de polymères

[FON94]. Il résulte de cette orientation des polymères par étirage, une très nette amélioration des propriétés mécaniques, induisant une importance technique considérable. De plus, l'étirage de la matière provoque un accroissement très net du module d'Young selon l'axe de la fibre, une diminution tout aussi nette étant observée dans la direction perpendiculaire. L'élongation à rupture est réduite dans les deux directions.

Sur le plan structural, on peut considérer que l'étirage provoque une réorganisation de la structure sphérolitique du polymère semi-cristallin et conduit à une orientation privilégiée des chaînes et des lamelles cristallines (Fig. 1.1).

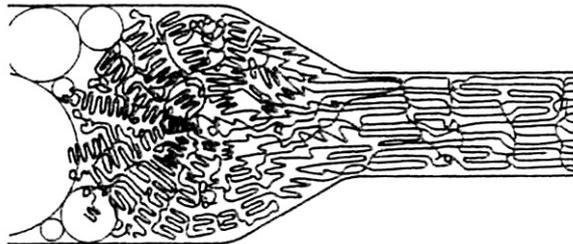


Fig. 1.1 Schématisation de l'effet de l'étirage sur la modification de structure d'un polymère semi-cristallin [FON94].

La température à laquelle est réalisé l'étirage joue un rôle prépondérant sur la qualité de l'orientation : l'étirage doit être impérativement effectué au-dessous de la température de fusion, afin d'empêcher la relaxation immédiate du système dès que la contrainte est relâchée.

1.1.6 Procédé de fabrication des fibres synthétiques.

Les premières fibres synthétiques véritablement organiques (fibres de polyamide ou NylonTM, DuPont) sont apparues indépendamment aux Etats-Unis et en Allemagne vers la fin des années 30 [BUN96]. Puis les fibres de polyester se sont développées en Grande Bretagne dans les années 40, pour devenir les fibres synthétiques les plus produites. Depuis de nombreux développements ont permis d'accroître les propriétés mécaniques des fibres qui désormais rivalisent avec les meilleures propriétés mécaniques des aciers mais avec un gain de poids considérable (1/5). Pour accéder à de telles propriétés, deux approches ont été adoptées : d'abord, les structures moléculaires des fibres organiques ont été rendues plus complexes et par conséquent plus raides. La deuxième approche a été d'aligner la structure moléculaire des polymères simples pour améliorer considérablement les propriétés mécaniques.

Beaucoup de fibres, particulièrement les fibres organiques, sont produites par étirage-filage suivi d'une opération de bobinage [BUN96]. Le processus d'étirage réduit le diamètre des filaments de 1 ou 2 mm à quelques microns. Il permet de modifier l'arrangement chaotique des molécules longues en une orientation ordonnée suivant l'axe des fibres. Ce changement de forme induit immédiatement des conséquences sur la résistance et le module d'Young des fibres.

1.1.6.1 Les fibres PA66.

En septembre 1931, le chimiste américain Wallace Carothers a fait part à la communauté scientifique de ses recherches dans les laboratoires de DuPont Company sur les molécules "géantes" appelées polymères [FIB03]. Le Nylon ou la "fibre miracle", plus connu alors sous le nom de "66", un numéro dérivé de sa structure moléculaire, était né.

Le Nylon 6,6 est synthétisé à partir de la réaction entre l'hexaméthylène diamine et l'acide adipique qui permet d'obtenir l'adipamide diammonium hexaméthylène ou "sel de Nylon" [HU00]. Celui-ci est obtenu par réaction d'une solution à 70% méthanolique de diamine avec une solution à 20% méthanolique du

diacide. Le sel de Nylon précipite à mesure qu'il est produit. Pour extraire le poly(hexaméthylène adipamide) ou Nylon 6,6, la solution aqueuse à 60% de sel de Nylon est polymérisée. La polycondensation complète est représentée par la réaction suivante :



Les fibres Nylon 6,6, comme la plupart des fibres thermoplastiques, sont produites principalement par le procédé de filage à l'état fondu ; le filage à partir d'une solution concentrée n'est pas très répandu dans l'industrie. Du fait de sa stabilité à l'état fondu et de sa basse viscosité, le Nylon 6,6 peut être filé à grandes vitesses. Plus récemment, un nouveau procédé de fabrication combinant à la fois filage et étirages a été développé : les cadences de production peuvent ainsi atteindre des vitesses d'étirage de l'ordre de 5000-7000 m/min, rendant le procédé de fabrication très économique. De plus, ce procédé s'avère moins polluant et plus simple à mettre en œuvre pour des matériaux dont le point de fusion est bien défini.

Pour obtenir des fibres de Nylon, le polymère est tout d'abord introduit dans une extrudeuse sous forme de granulés de Nylon puis fondu par extrusion (Fig. 1.2). Le polymère fondu est alors pompé vers une filière, en passant par d'une série de filtres. L'opération de filage, c'est-à-dire la transformation d'une masse visqueuse de polymère en un filament continu, est un procédé complexe qui conditionne en grande partie les propriétés physiques et mécaniques du matériau.

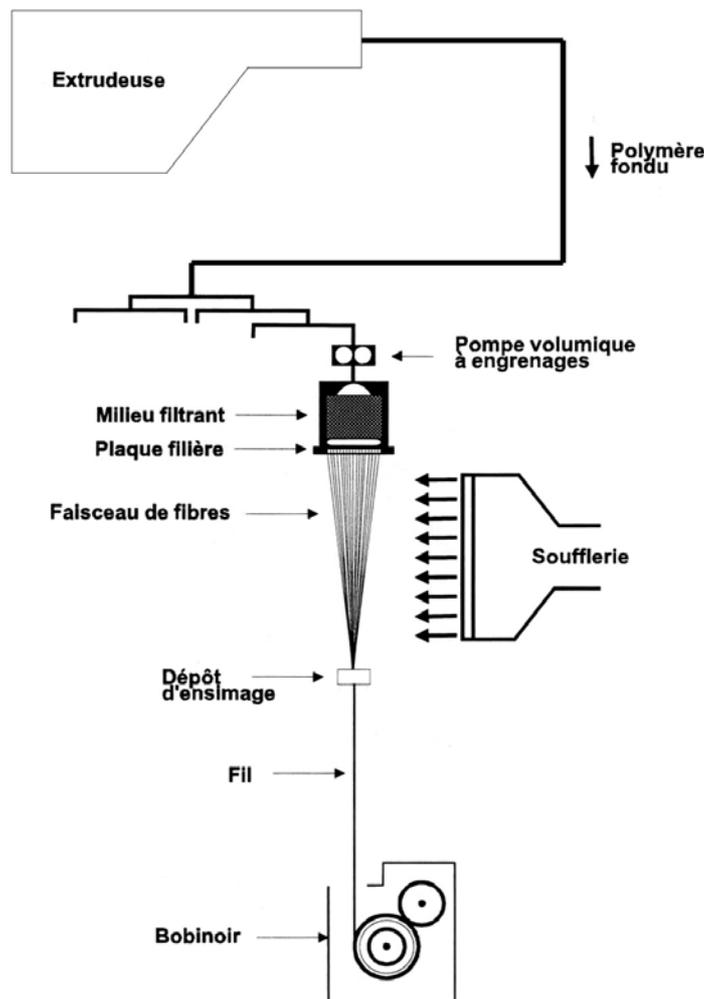


Fig. 1.2 Schéma des procédés de filage et d'étirage des fibres PA66 et PET.

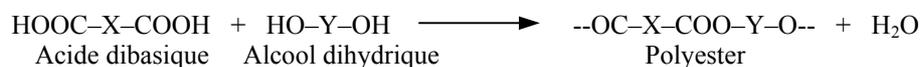
La filière a normalement 24 à 120 capillaires pour former des monofilaments. Dès la sortie de la filière, les monofilaments se solidifient immédiatement au contact de l'air. L'application d'un jet d'air transversal permet de compléter leur solidification. Les fibres sont ensuite recouvertes par une fine couche huileuse. L'ensimage garantit la lubrification des fibres de manière à faciliter leur passage dans les différents outils du procédé de bobinage et à éliminer l'excès de charges électrostatiques.

L'opération de bobinage confère une orientation préférentielle aux molécules du polymère, ce qui est déterminant pour les propriétés mécaniques des fibres. La résistance et le module des fibres sont augmentés et l'allongement à la rupture est diminué. Pour la production de cordes de pneumatiques, ces propriétés s'avèrent primordiales. Le bobinage permet d'étirer la fibre de plusieurs fois sa taille initiale, grâce à des vitesses de rotation différentes des bobinoirs. A température ambiante, une déformation de 100 à 400% peut être obtenue, dépendant de la vitesse de filage ; une augmentation de la température lors de cette opération induit des déformations supplémentaires. Pour améliorer leur stabilité à la chaleur, les fibres sont traitées à la vapeur. Pour certaines applications, par exemple dans l'industrie textile, les fibres sont délustrées en ajoutant du dioxyde de titane pendant la polycondensation ou avant l'extrusion.

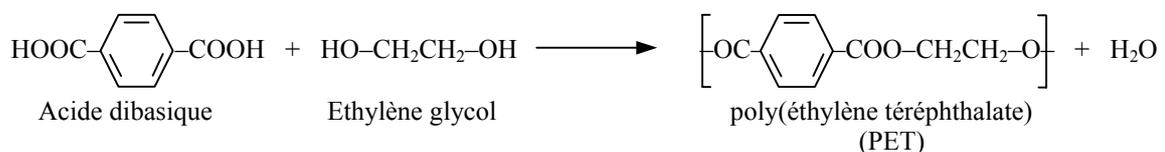
1.1.6.2 Les fibres PET.

En 1941, deux britanniques, J.R. Whinfield et J.T. Dickson, ont réussi à obtenir des fibres de polyester, à partir des travaux préalablement réalisés sur ce matériau par Carothers. Les premiers travaux de ce dernier portaient à la fois sur le Nylon et sur le polyester ; mais pensant que le Nylon était plus adapté à la fabrication de fibres synthétiques, il avait abandonné ses recherches sur les polyesters. La fabrication industrielle des premières fibres de polyester remonte à 1947 par la société ICI, sous le nom de Terylène. Cependant, la société DuPont, soucieuse de rester dans la course, a obtenu des inventeurs une licence d'exploitation.

Les polyesters sont des polymères contenant des groupes ester caractéristiques, $-O-CO-$, dans leur chaîne principale. Ils sont communément préparés par la réaction d'un acide dibasique avec un alcool dihydrique [HU00].



où X et Y sont des unités aromatiques ou alcalines. Dans le cas du poly(éthylène téréphtalate), PET, X est un anneau 1,4-phénylène et Y est éthylène. La polycondensation a lieu entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol :



Le procédé synthétique du PET peut être divisé dans deux étapes :

- La première étape est, soit l'échange d'ester, soit l'estérification suivant le produit de départ. Si le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol sont utilisés, la première étape est un échange d'ester, où le méthanol est distillé et un oligomère linéaire, bis(hydroxyéthyle)téréphtalate, est formé. Si l'acide téréphtalate et l'éthylène glycol sont utilisés, la première étape est un processus d'estérification, formant directement un oligomère linéaire, avec un dégagement d'eau.
- La deuxième étape est un processus de polycondensation. Un catalyseur est ajouté au mélange des oligomères linéaires. Le glycol libre est distillé lorsque la polymérisation est effectuée à environ 285°C et à une pression inférieure à 25 Pa, jusqu'à l'obtention de la masse moléculaire

désirée. Le catalyseur le plus utilisé pour cette étape est le trioxyde d'antimoine, mais le pentoxyde d'antimoine ou le dioxyde de germanium peuvent aussi être utilisés.

En général, le procédé de fabrication des fibres PET consiste en un filage à l'état fondu suivi de plusieurs étirages à 90°C (Fig. 1.2). Il existe deux procédés de filage du polyester en fonction de la vitesse de bobinage: (i) un procédé à vitesse relativement basse (~1500 m/min) produit des fibres avec peu ou aucune orientation et (ii) un procédé à vitesse élevée (~3200 m/min) produit des fibres partiellement orientées. Ensuite, deux techniques de fabrication sont possibles : la première sépare les étapes de filage et d'étirage ; la seconde, par un couplage filage-étirage, permet d'atteindre des vitesses de bobinage avoisinant 6000 m/min.

Le filage des fibres induit une texture à faible orientation cristalline. Les opérations successives d'étirages orientent favorablement les microstructures et confèrent des propriétés mécaniques utiles. Le procédé implique le passage des fibres autour d'une série de bobines avec des vitesses de plus en plus élevées pour atteindre un certain degré de déformation (taux d'étirage). Même si les fibres de polyester peuvent être étirées à la température ambiante, pour obtenir une fabrication homogène des fibres, il est nécessaire de les étirer à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Usuellement, la température d'étirage se situe dans la gamme de 90 à 100°C. Celle-ci est déterminée précisément en utilisant soit un manchon chauffant entre les bobines, soit une bobine chauffée. Les taux d'étirage se trouvent habituellement entre 1.5:1 et 6:1. Pour la fabrication des fibres haute ténacité, on applique des taux d'étirage plus élevés et le procédé d'étirage s'effectue en deux étapes : au cours de la première étape, les fibres sont faiblement étirées puis lors de la seconde étape, on applique un taux d'étirage d'environ 6:1 à une température légèrement plus élevée. Si certes le procédé d'étirage confère un certain degré de cristallinité aux fibres, celui-ci s'avère insuffisant pour stabiliser la microstructure des fibres et ainsi empêcher un éventuel retrait thermique. Il est souvent nécessaire de cristalliser les fibres en les plaçant sur une plaque chaude ou une bobine de chauffage à 140-220°C pendant le procédé d'étirage.

1.1.7 Caractéristiques et propriétés des fibres.

Afin de permettre la comparaison des matériaux étudiés au cours de cette étude avec d'autres types de fibres, quelques données physiques et mécaniques rapportées dans la littérature sont fournies dans ce paragraphe. La connaissance de ces propriétés est nécessaire pour définir le matériau approprié pour une application donnée. Par exemple, les propriétés recherchées dans un pneumatique sont une haute résistance, stabilité dimensionnelle, résistance à la fatigue, stabilité thermique et une bonne liaison avec la matrice.

1.1.7.1 Fibres PA66.

Les fibres PA66 présentent une grande flexibilité car la molécule du polyamide 6,6 est elle-même flexible et peut s'orienter à chaque liaison ^[BUN96]; elles ont aussi une haute résistance à la traction, à l'abrasion, à la chaleur et possèdent une bonne stabilité dimensionnelle.

La résistance à la traction des fibres PA66 est généralement affectée par les conditions et temps de chargement, le degré d'orientation moléculaire, la température et l'humidité relative ^[HU00]. Par exemple le taux d'humidité s'avère être un facteur plus pénalisant sur la propagation des fissures que sur l'évolution de la charge à rupture. Quant à l'effet de la température, il est plus significatif à un haut degré d'hygrométrie. La prise d'humidité du PA66 est typiquement conditionnée par la température ambiante et l'humidité relative. Celle-ci diminue avec l'incrément de l'orientation moléculaire et de la température.

La recouvrance élastique des fibres est importante quand elles sont utilisées comme matériaux de renforcement, particulièrement pour des applications dans les pneus et pièces mécaniques en caoutchouc. Les fibres PA66 présentent une quasi totale recouvrance même à des charges élevées. Celle-ci dépend de la durée d'application de la charge et du temps permis pour la récupération.

Quand le PA66 est exposé à la lumière solaire, il subit une dégradation qui provoque une perte de résistance. La photodégradation est oxydante, car la fibre est beaucoup plus stable dans l'azote. Un incrément de la température accroît la photodégradation, tandis que l'humidité n'a pas de grande influence. La présence d'un pigment augmente la dégradation, spécialement avec de l'oxyde de titane.

1.1.7.2 Fibres PET.

La molécule de polyester contient des noyaux aromatiques la rendant moins flexible que la molécule de polyamide ^[BUN96]. La conséquence de cette rigidité moléculaire accrue est une augmentation du module des fibres de polyester, comparées aux fibres de polyamide.

Le point de ramollissement des fibres PET est approximativement 260°C ^[HU00]. À environ 180°C, la ténacité des fibres PET est d'environ la moitié de sa valeur à la température ambiante. Les fibres PET ont une excellente résistance à l'oxydation et à la réduction. Elles résistent mieux au blanchissement sévère que d'autres fibres textiles. Les fibres PET ont une haute résistance à la plupart des solvants organiques et hydrocarbures communs. La gamme de produits chimiques qui dissolvent les fibres PET aux températures normales ou modérées est limitée. Les fibres PET ont une résistance à l'humidité considérablement élevée, dû à leur faible absorption d'eau (0.5 %).

Les fibres PET présentent d'excellentes propriétés telles qu'une ténacité à rupture et un module élastique élevés, une résilience élastique modérée, des bonnes propriétés à la chaleur, une bonne résistance thermique et à la lumière ^[HU00]. Les tissus de fibre PET ont une bonne esthétique, une bonne résistance à la pliure, des bonnes propriétés de lavage et d'usage, et sèchent rapidement. Dû à leur excellente thermoplasticité (possibilité de thermofixage), les fibres PET retiennent le pli (elles ont été les premières fibres à être mises au point pour la réalisation de tissus à pli permanent). En plus, elles sont difficilement inflammables, sauf lorsqu'elles sont mélangées avec des fibres cellulosiques.

Les produits de fibre PET régulier sont employés comme matériaux textiles. Les fibres PET industrielles sont classées en fibres de ténacité moyenne (MT), de haute ténacité (HT), de haut module (HM), de bas rétrécissement (LS) et les grades récemment développés de haut module/bas rétrécissement (HM/LS) ou les "dimensionnellement" stables (DSP).

Beaucoup des produits de fibres PET sont employés dans les matériaux composites renforcés avec des fibres. Parmi eux, les fibres HM/LS, récemment développées, sont largement utilisées dans les pneumatiques, les ceintures de sécurité, les bandes transporteuses et autres produits mécaniques utilisant une matrice de caoutchouc. Grâce à leur haute stabilité dimensionnelle, les fibres PET HM/LS ou DSP sont aujourd'hui les fibres les plus avancées pour le renfort de pneumatiques. Les fibres HM/LS offrent la même ténacité que les fibres Nylon de haute résistance. Leur retrait est typiquement de 6%, contre 8-12% pour le Nylon 6,6. Pour le renfort de pneumatiques, les fibres PET présentent une meilleure résistance à la fatigue et au "flat spotting", par rapport aux fibres de Nylon. Ainsi, ce type de fibres PET s'avère plus approprié pour être incorporé sous forme de cordes dans les pneumatiques en caoutchouc, et ainsi fournir une meilleure résistance à la fatigue.

Les propriétés des fibres PA66 et PET sont rapportées dans un grand nombre de publications ^[BRA99, BUN96, CAH93, CUL57, DAV65, HU00, KAU01, MAR03A, MEMO, OUD86, WUN80] et elles sont très variées, en fonction du type de fibre.

Dans les tableaux 1.1 et 1.2, sont résumées les principales caractéristiques et propriétés.

Fibre	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	T _f (°C)	T _g (°C)	ΔH_f (J/g)	X _c (%)
PA66	12000-20000	1.14-1.20	260	50	196-234	39-46
PET	32000	1.33-1.40	242-260	75-80	135-163	44-52

Tableau 1.1 Caractéristiques physiques des fibres PA66 et PET.

Fibre	Module d'Young (GPa)	Contrainte à rupture (GPa)	Déformation à rupture (%)
PA66	< 5	0.5-1.2	17-30
PET	< 18	0.8-1.2	7-30

Tableau 1.2 Propriétés mécaniques des fibres PA66 et PET.

1.1.8 Applications industrielles.

Les fibres PA66 et PET sont bien connues comme fibres textiles ^[HU00]. Dans la perspective actuelle d'une évolution croissante des techniques, faisant sans cesse appel à de nouveaux matériaux, les matériaux textiles trouvent naturellement leur place dans la confection des matériaux composites. Au cours de ces dernières années, les fibres de Nylon et de polyester de haute résistance se sont fortement développées et sont de plus en plus utilisées dans les applications industrielles (Fig. 1.3). Ces fibres sont largement employées pour renforcer le caoutchouc ^[BUN96], constituant de base de l'industrie pneumatique.

On assiste aujourd'hui à une expansion sans précédent de l'utilisation des fibres synthétiques dans le domaine marin ^[DAV04]. Traditionnellement ces matériaux sont employés dans les domaines de la plaisance, la pêche et des bateaux de course. Les haussières et lignes d'amarrage de gros diamètre (Nylon, polyester) sont bien connus dans la marine militaire et marchande et des câbles hautes performances sont utilisés pour l'océanographie, pour la manutention d'engins jusqu'à des profondeurs de 6000 mètres.



Fig. 1.3 Exemples des applications des fibres synthétiques.

1.1.8.1 Fibres PA66.

DuPont a commencé la production commerciale du Nylon 6,6 en 1939 ^[FIB03] et sa commercialisation a rapidement dépassé celle de la soie ^[HU00]. L'une des premières applications de ces fibres a été l'utilisation du Nylon comme un fil de couture, dans le tissu des parachutes et dans la bonneterie.

Pendant la guerre, le Nylon a remplacé la soie asiatique pour la fabrication des parachutes ^[FIB03]. Il a également été utilisé dans les pneus, les tentes, les cordes, les ponchos et dans d'autres matériels militaires, et il a été même employé dans la production d'un papier à haut grade des dollars des Etats Unis.

Aujourd'hui l'essentiel des applications des fibres PA66 concerne le textile, mais on trouve ces fibres synthétiques dans un bon nombre d'autres applications techniques (automobile, renforts, sport et loisirs) qui exigent des performances mécaniques et une excellente fiabilité. Ainsi, les fibres PA66 sont utilisées dans les amarrages de bâtiments, les corderies, les sangles, les fils de cannes à pêche, l'enveloppe de ballons stratosphériques, les structures spatiales et les pneumatiques.

1.1.8.2 Fibres PET.

Le PET est le polymère le plus populaire ^[HU00]. Il est largement utilisé dans la production de fibres et films et comme matrice pour moules et composites. Les fibres PET offrent des propriétés mécaniques et thermiques attractives non seulement comme fibres textiles, mais aussi industrielles. En particulier, les fibres PET à haute masse moléculaire sont utilisées dans une large gamme d'applications comme matériaux de renforcement du caoutchouc, où une haute résistance et une excellente durabilité, en combinaison avec un retrait à la chaleur sont nécessaires.

Suite à des essais malheureux de câbles en aramide au début des années 80, l'industrie pétrolière a redécouvert les câbles synthétiques en polyester pour l'amarrage de plate-formes flottantes ^[DAV04]. C'est plus particulièrement cette application qui a engendré un développement très important des moyens de fabrication et initié des programmes de recherche dans ce domaine depuis 1995. Dans le domaine maritime, les fibres sont recouvertes d'un ensimage permettant d'améliorer la résistance à l'abrasion.

1.2 Microstructure des fibres PA66 et PET.

Les chaînes macromoléculaires forment des arrangements réguliers que l'on peut qualifier de réseau cristallin ^[OUD94]. Cependant, l'ordre est très différent dans le sens de chaînes et dans celui perpendiculaire à celles-ci. Les structures les plus courantes sont : triclinique, monoclinique, orthorhombique, quadratique ou tétragonale et rhomboédrique ou trigonale.

1.2.1 Structure du PA66.

Les liaisons hydrogène sont présentes dans la plupart des macromolécules d'origine biologique ; ainsi, la structure des polyamides présente des analogies avec celle de la soie ^[FON94]. Dans le polyamide 6,6, les liaisons hydrogène s'établissent entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène de deux chaînes adjacentes (Fig. 1.4).

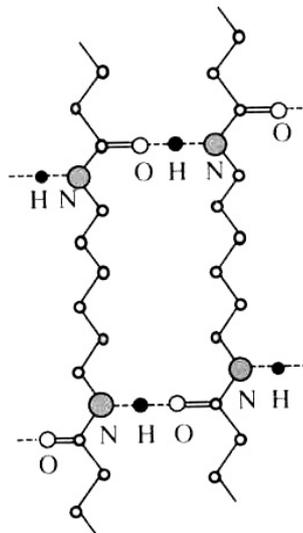


Fig. 1.4 Représentation schématique des liaisons hydrogène (en pointillé) entre les chaînes de PA66.

La structure cristalline du PA66, initialement identifiée par Bunn et Garner ^[BUN47], consiste en une structure sous forme de feuillets. Les différences dans les nombres d'unités méthyliques influencent les propriétés des différents polyamides. Les numéros "66" indiquent la quantité d'atomes de carbone qui comportent les deux constituants de base : la diamine et le diacide.

Différentes études ont permis d'identifier les trois principaux polymorphismes du PA66 : α , β et γ , qui coexistent dans divers quantités, selon les conditions de fabrication. La structure la plus stable est la phase α , qui se compose des feuillets planaires de molécules empilées les unes sur les autres et reliées par des liaisons hydrogène. Les molécules sont arrangées dans une conformation en zigzag complètement étendue, selon une maille cristallographique triclinique, dont l'axe cristallographique c coïncide avec l'axe de la chaîne carbonée (Fig. 1.5).

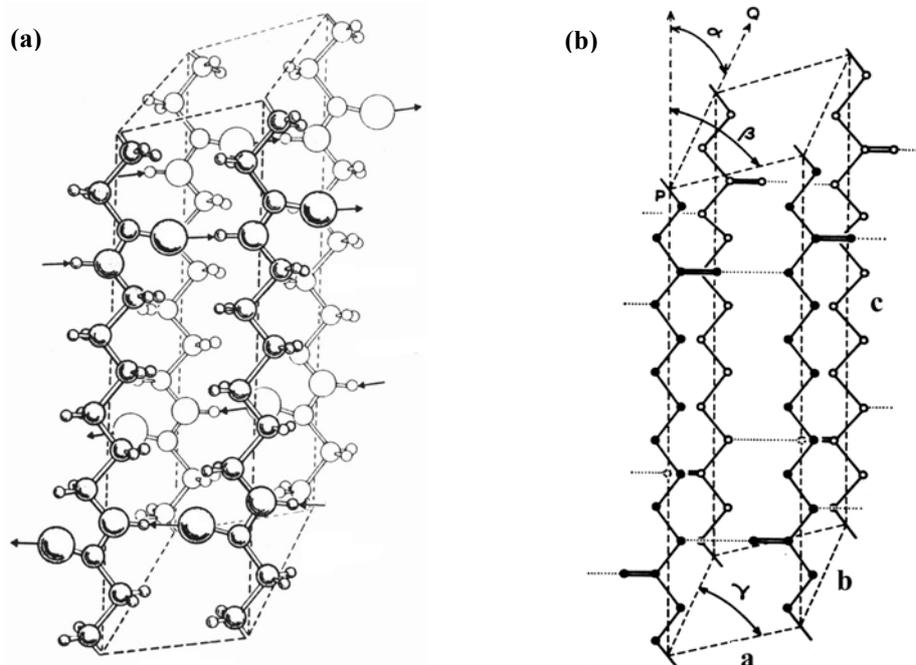


Fig. 1.5 Schémas de la maille unitaire du PA66 α . (a) Les liaisons hydrogène sont matérialisées par des flèches ^[KOH73]. (b) $a = 4.9 \text{ \AA}$, $b = 5.4 \text{ \AA}$, $c = 17.2 \text{ \AA}$, $\alpha = 48.5^\circ$, $\beta = 77.0^\circ$ et $\gamma = 63.5^\circ$ ^[HEA70B].

Les analyses de Haberkorn et al. ^[HAB79A] ont mis en évidence l'existence de deux types de phases cristallines α tricliniques : la phase α_1 et la phase α_2 , dont les caractéristiques sont légèrement différentes. La phase α_1 présente une organisation plus proche de la maille de Bunn et Garner et plus ordonnée. Elle est obtenue par cristallisation isotherme à une température supérieure à 220°C , par recuit au-dessus de 175°C après trempe ou bien encore par traitement sous air chaud à 180°C . Quant à la phase α_2 , elle est obtenue à des températures de cristallisation inférieures, de l'ordre de 100°C et pour des temps courts. Les autres conditions de cristallisation conduisent à une variation continue des phases α_1 et α_2 .

1.2.2 Structure du PET.

La conformation de la structure du PET est plane, c'est-à-dire que les noyaux benzéniques se trouvent dans le plan du zigzag planaire. Il existe deux isoméries de conformation : la conformation trans qui donne le zigzag planaire et la conformation gauche (Fig. 1.6).

La conformation trans est la seule qui conduit à une cristallisation du PET. Cependant, une autre conformation peut également exister dans un état partiellement ordonné lorsque le matériau se trouve sous une forme mésomorphe. La conformation est alors gauche-trans, dans laquelle les liaisons $-\text{COO}-\text{C}-\text{C}$ font un angle de l'ordre de 80° . La forme la plus courante correspond à une maille cristalline triclinique ne contenant qu'un motif constitutif (Fig. 1.7). L'axe c de la maille élémentaire est dans la même direction que les chaînes du polymère. L'axe a est le long de la ligne d'interaction des électrons π des noyaux aromatiques. L'axe b est dans la ligne d'interaction dipôle-dipôle des groupes carboxyle des mêmes chaînes.

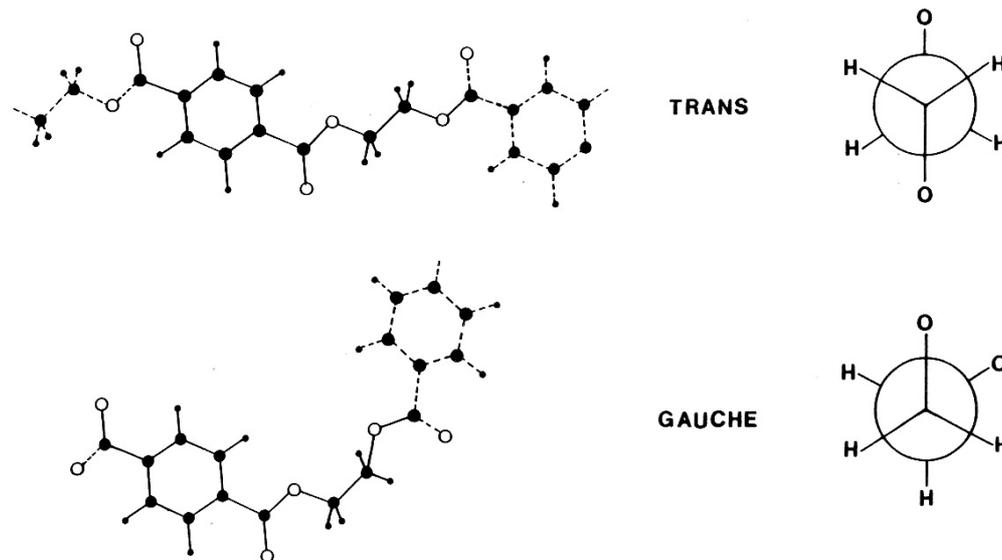


Fig. 1.6 Conformations moléculaires *trans* et *gauche* des chaînes du PET.

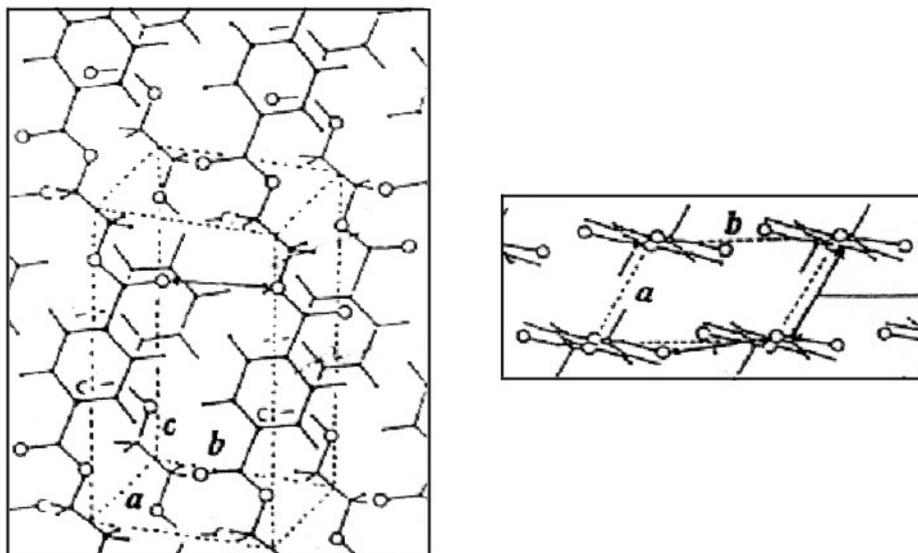


Fig. 1.7 Schéma de la maille unitaire de la phase cristalline du PET.

1.2.3 Modèles microstructuraux.

Depuis des décennies, un consensus s'est développé dans la formulation d'un modèle de la structure des fibres Nylon et polyester. Des exemples typiques sont montrés sur la figure 1.8. Leurs principales caractéristiques sont les suivantes :

1. Modèle à cordes de Statton ^[STA59].

Le concept de microfibrille – molécules en agrégats longilignes – est introduit. Les microfibrilles sont formées d'alternance de zones ordonnées et de zones amorphes ; chaque ligne symbolise une macromolécule (Fig. 1.8a).

2. Modèle de Peterlin ^[PET67].

Le concept de repliement de chaînes cristallines est introduit. Des molécules-liens assurent les liaisons intrafibrillaires (A) et interfibrillaires (B) des cristallites. La densité et le degré de tension des

molécules-liens intramicrofibrillaires sont supposés être responsables des propriétés mécaniques et les molécules-liens intermicrofibrillaires constituent une phase amorphe de faible densité, ayant une influence négligeable sur les propriétés mécaniques (Fig. 1.8b).

3. Modèle de Hearle et Greer ^[HEA70B].

Ces auteurs considèrent que la structure du polyamide 6,6 est formée par un empilement successif de lamelles orientées différemment et elles-mêmes reliées par des molécules-liens, donnant une structure pseudo-fibrillaire (Fig. 1.8c).

4. Modèle de Prevorsek ^[PRE73].

Ce modèle constitue une extension du modèle de Peterlin. Prevorsek a proposé un modèle pour les fibres PET (Fig. 1.8d) et un autre pour les fibres PA6 et PA66 (Fig. 1.8e). Deux morphologies de phase amorphe sont proposées : un domaine amorphe orienté et un domaine amorphe isotrope. Le domaine amorphe orienté est constitué de chaînes fortement étendues dans la direction des fibres, liant les fibrilles entre elles, et dont résulte l'ensemble des principales propriétés mécaniques. Quant au domaine amorphe isotrope, il assure la liaison entre deux cristallites consécutives au sein d'une même microfibrille.

5. Modèle d'Oudet ^[OUD86].

C'est un modèle développé pour les fibres PET où des groupements de dizaines de microfibrilles sont organisés en agrégats définis comme des macrofibrilles, dont le diamètre est de l'ordre de 300 à 1000 Å (Fig. 1.8f) ; les carrés représentent les cristallites. La liaison entre macrofibrilles est assurée par une phase amorphe orientée intermacrofibrillaire, dont la densité est inférieure à celle de la phase amorphe intermicrofibrillaire.

Ainsi, depuis des années, les fibres PA66 et PET sont considérées comme possédant une structure moléculaire constituée des microfibrilles alignées plus ou moins parallèles à l'axe de la fibre. Ces microfibrilles se composent de blocs cristallins de molécules régulièrement pliées, liées par des molécules moins ordonnées. En entourant les microfibrilles, des molécules élargies et disposées irrégulièrement forment une phase mésomorphe.

Les caractéristiques communes de ces modèles sont [HEA91] :

- une claire distinction entre les régions cristallines et non cristallines,
- des cristallites en forme de briques empilées en pseudofibrilles,
- empilement parallèle parfait des chaînes le long de la cristallite,
- extrémités d'une cristallite composées d'un mélange de plis de chaînes, de bouts de chaîne libres et de chaînes liées à d'autres cristallites,
- les cristallites liées par des molécules-liens, qui forment les régions amorphes intra et interfibrillaire.

Il faut bien noter que ces modèles n'ont pas la prétention d'être une représentation vraie de la structure, mais d'illustrer les aspects particuliers de la structure. Au mieux, ils doivent être considérés comme des approximations d'une structure qui n'est pas tout à fait régulière, pouvant changer d'un endroit à un autre dans la fibre. Les modèles présentent les limites suivantes :

- représentations bidimensionnelles d'une réalité tridimensionnelle,
- simplification des séquences moléculaires d'atomes aux lignes,
- orientation cristalline parfaite sur la petite région montrée,
- forme statique d'un système ayant des mouvements thermiques intenses.

En dépit de leurs limites et hypothèses, ces modèles sont utilisés comme les outils de base permettant de comparer et d'analyser de différente manière les résultats des observations et propriétés des matériaux.

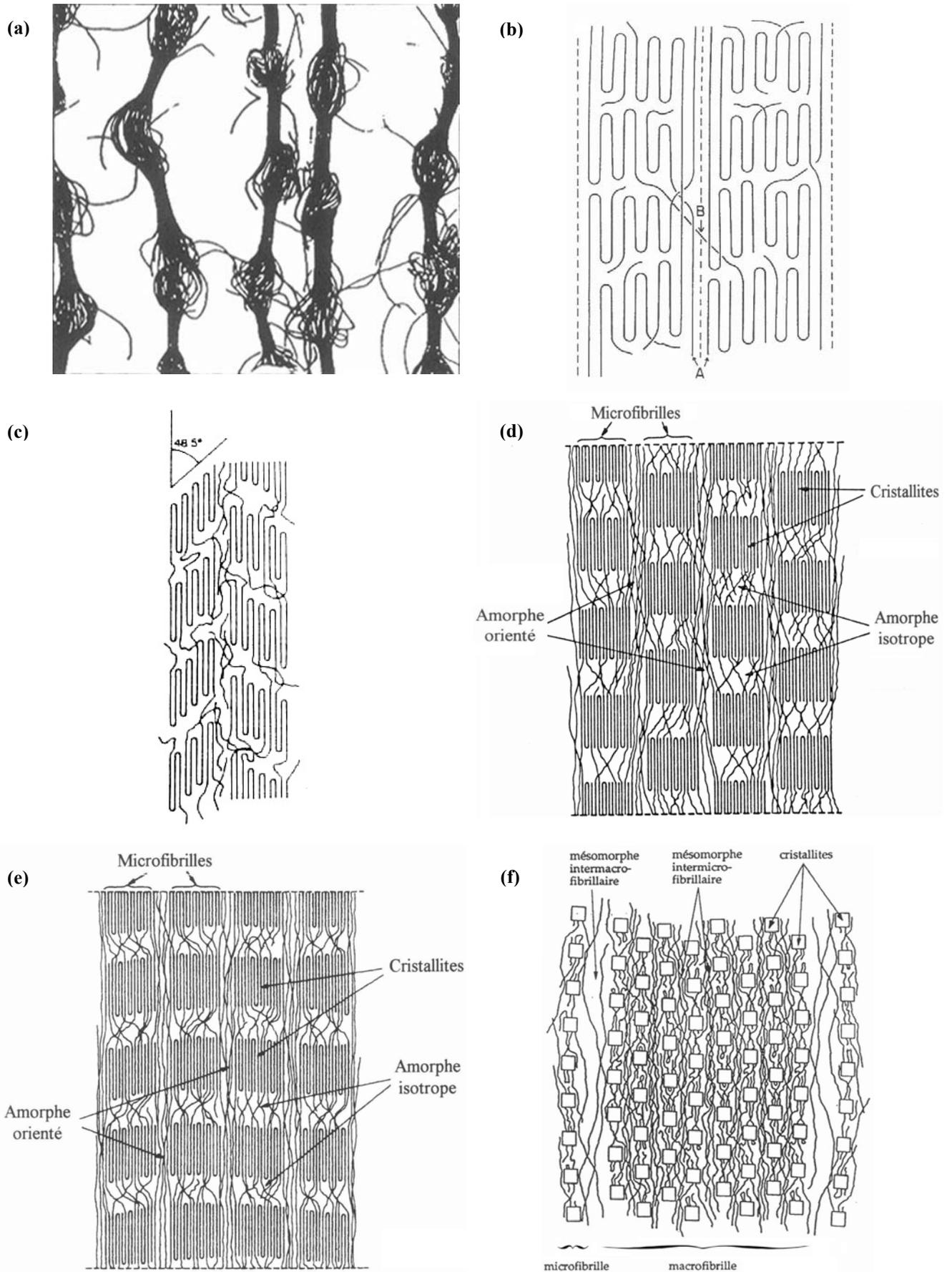


Fig. 1.8 Différents modèles pour décrire la structure des fibres polymériques (a) Statton, (b) Peterlin, (c) Hearle et Greer (Nylon), (d) Prevorsek (polyester), (e) Prevorsek (Nylon) et (f) Oudet (polyester).