

Considérations fondamentales sur la technologie des hauts polymères¹

Par H. MARK

Directeur de l'Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, New-York

On sait que les matériaux macromoléculaires sont doués de propriétés mécaniques très diverses; quelques-uns constituent des fibres dont les points d'amollissement sont très élevés (280° C et plus), les ténacités considérables (6—8 g. par denier) et les modules d'élasticité très grands ($5 \cdot 10^{11}$ dynes par cm^2). D'autres présentent les propriétés caractéristiques des caoutchoucs, souplesse et nervosité, points de fragilité très bas (-10° C et moins), modules d'élasticité très petits (10^6 dynes par cm^2), et grands allongements réversibles (1000 % et plus). De nouveaux autres hauts polymères se comportent comme des verres organiques. Ils sont rigides, durs et absolument transparents. Leurs propriétés mécaniques sont intermédiaires entre celles des fibres et celles des caoutchoucs.

On a cru d'abord que ces trois groupes de hauts polymères, les fibres, les plastiques et les caoutchoucs, étaient essentiellement différents les uns des autres et qu'à leurs propriétés caractéristiques correspondaient des différences fondamentales de leurs structures. On a parlé de chimistes de la cellulose, du caoutchouc, des plastiques, considérant que ces trois types de chimistes s'occupent de matières qui sont en principe différentes. Le développement récent de la physico-chimie des systèmes macromoléculaires semble indiquer cependant que la différence entre ces matières n'est pas fondamentale, mais une question du degré de développement de certains détails de la structure moléculaire. En effet, du point de vue fondamental, il semble que ces trois catégories de substances, formant le grand groupe des systèmes macro-

moléculaires, se ressemblent beaucoup; les propriétés spécifiques fibreuses, plastiques ou gommeïdales² sont plutôt une question de différences secondaires dans la structure des macromolécules et dans leur arrangement dans l'échantillon.

Dans cet aperçu, nous énumérerons les qualités communes des fibres, plastiques et caoutchoucs, puis nous discuterons le principe par lequel ces trois catégories diffèrent les unes des autres.

Une première condition nécessaire pour obtenir une substance qui puisse produire des fibres, des plastiques ou des caoutchoucs de bonne qualité est un poids moléculaire très élevé. On n'est encore jamais arrivé à obtenir des propriétés mécaniques intéressantes dans le cas de matériaux non hautement polymérisés. Ainsi, le coton et la ramie ont un degré de polymérisation de l'ordre de 10 000, la rayonne de 500 à 1000, le nylon de 200 à 300, le polyéthylène vers 600, le polystyrène vers 1200, etc.

Une seconde condition générale paraît être que les macromolécules possèdent de longues chaînes douées d'une certaine flexibilité interne. Un grand nombre de méthodes synthétiques permettent d'arriver à de telles chaînes. On peut aussi préparer des macromolécules formant un réseau tridimensionnel de petites mailles, mais les matériaux ainsi obtenus ne fournissent que des matières insolubles, infusibles, dures et rigides. On peut donc affirmer que la production de macromolécules en chaînes très

¹ Conférence faite le 14 mai devant l'Association des Chimistes de Genève.

² Le terme « gommeïdal », au lieu de « caoutchouteux » ou « caoutchoutique », a été proposé par K. H. MEYER (Experientia 2, 120, 1946).

longues et flexibles est la condition nécessaire pour obtenir des fibres, des plastiques et des caoutchoucs de bonne qualité.

La cause de la diversité entre les trois catégories des matières précitées est à rechercher dans le détail de la structure des chaînes individuelles, en particulier dans l'existence éventuelle de groupes polaires, responsables d'une attraction latérale entre celles-ci; de même, le volume, la forme et la répartition des substituants sur les chaînes principales ont une influence marquée sur les propriétés mécaniques. Le principe fondamental paraît être la facilité plus ou moins grande des macromolécules à cristalliser. On remarque que toujours, des chaînes de structure simple, qui s'arrangent aisément en un réseau cristallin, et qui contiennent un grand nombre de groupes polaires régulièrement distribués dans leur longueur, forment des polymères excellents pour la production de fibres. Lors du filage ou de l'étirage, de tels matériaux forment un grand nombre de petits cristaux, bien établis et bien orientés, qui ont des points de fusion élevés et donnent aux échantillons la rigidité et la ténacité nécessaires pour une bonne fibre.

La soie naturelle, par exemple, qui possède une structure relativement simple, comprend un grand nombre de groupes ---CONH--- qui peuvent créer des ponts latéraux d'hydrogène. La cellulose est formée de chaînes très régulières, possédant des groupes hydroxyles susceptibles d'établir des ponts d'hydrogène entre les chaînes voisines. Les nylons formés de chaînes simples, qui contiennent également des groupes ---CONH--- et qui s'arrangent aisément en un réseau cristallin, le térylène dont les fonctions carbonyles, polaires, alternent avec des restes phényles d'une grande polarisabilité (une telle alternance crée une forte attraction latérale entre les chaînes) sont autant d'exemples des influences mentionnées.

D'autre part, en absence de groupes exigeant une attraction latérale entre les chaînes individuelles, et si ces chaînes sont d'une structure irrégulière et ne s'arrangent que difficilement en réseaux cristallins, le matériau est doué des propriétés typiques des caoutchoucs. Dans l'état étiré, les chaînes, parallèles et orientées, et même si leur structure le permet arrangées en un réseau tridimensionnel, ne sont pas liées entre elles par des forces latérales suffisamment fortes pour maintenir cette structure régulière sans l'action de la force de traction. Aussitôt que celle-ci est relâchée, l'orientation des chaînes ne peut être maintenue par les faibles forces d'attraction intermoléculaires: les macromolécules retournent donc à l'état de plus grande probabilité, l'échantillon subit une contraction qui est caractérisée par une

augmentation considérable de l'entropie, alors que l'énergie interne du système ne varie pas notamment.

Les polymères fibreux ont donc une grande tendance à la cristallisation permanente et forment ainsi des fibres résistantes et rigides. Les polymères gommoidaux ont une grande tendance à affecter l'état désorganisé et constituent des caoutchoucs souples, extensibles et nerveux. Finalement les polymères plastiques, intermédiaires entre les précédents, ont un certain nombre de groupes polaires qui favorisent l'attraction moléculaire réciproque, mais leur action n'est pas assez forte (en particulier les groupes ne sont pas assez régulièrement distribués) pour provoquer une cristallisation parfaite; cette action est toutefois suffisante pour produire une grande viscosité interne qui ralentit tous les mouvements à la température ordinaire; cette viscosité diminue considérablement aux températures élevées. On a donc les propriétés typiques des plastiques.

En résumé, une forte attraction intermoléculaire favorise la formation des polymères fibreux, alors qu'à des forces intermoléculaires modérées correspond l'état plastique, et que des forces très petites et des chaînes très irrégulières sont caractéristiques des polymères gommoidaux.

Il ressort de ces considérations préliminaires et superficielles que c'est l'interaction moléculaire plutôt que la structure chimique des molécules elles-mêmes, et l'agencement des molécules dans un échantillon donné, qui règlent les propriétés mécaniques et thermiques.

Du point de vue de la configuration des macromolécules et de leur mobilité, on distinguera les états suivants:

- 1° État solide cristallisé. Caractéristique: Chaque monomère ou chaque segment de chaîne est situé dans une position permanente d'équilibre, et ces positions d'équilibre sont arrangées en un réseau tridimensionnel, bien organisé. Cet état peut être réalisé avec beaucoup de polymères, par orientation répétée et refroidissement à température suffisamment basse.
- 2° État solide amorphe (vitreux). Nombre de polymères et de copolymères (polystyrolènes, JR-S, Vinylite) ne sont pas formés de chaînes assez régulières pour que celles-ci puissent former un réseau cristallin bien organisé. Par refroidissement de tels polymères fondus, chaque segment de chaîne se situe bien dans une position d'équilibre permanente; toutefois ces positions ne sont plus distribuées qu'irrégulièrement. On obtient un verre qui est dans un état désorganisé. Les

polymères qui se trouvent sous cette forme sont durs et rigides, quelquefois même fragiles, comme les solides cristallisés.

3° *État gommeïdal*. Caractéristique : conditions telles que les segments individuels des macromolécules peuvent se déplacer sans difficulté, avec grande vitesse, tandis que les chaînes elles-mêmes ne sont pas encore libres de glisser les unes sur les autres. Cet état est intermédiaire entre le solide (cristallisé ou amorphe) où il n'y a pas de déplacement du tout, et le liquide où tous les déplacements sont réalisables. Il est caractérisé par le fait que les déplacements locaux de parties de molécules sont possibles, mais non les déplacements des molécules tout entières. On peut dire qu'un caoutchouc est un liquide à petite viscosité locale et à grande viscosité générale, ou un liquide avec un système de points fixes. L'état gommeïdal est un compromis structural situé entre l'état solide et l'état liquide. Il n'est réalisable qu'avec des matériaux à macromolécules en longues chaînes flexibles, car seul ce type permet la combinaison de la mobilité locale et de la rigidité générale.

4° *État liquide*. A une température suffisamment élevée, tous les mouvements moléculaires (locaux et généraux) sont activés. L'état liquide est réalisé lorsque le déplacement rapide non seulement des segments de chaînes, mais des chaînes entières se produit. Les matériaux macromoléculaires fondus sont des liquides très visqueux qui n'obéissent pas aux lois simples des liquides normaux.

Tous les matériaux formés de longues chaînes flexibles sont susceptibles de se présenter, à l'état d'équilibre, dans les trois états, solide, gommeïdal et liquide. Un polymère donné est entièrement dans l'état solide si sa température est suffisamment basse, entièrement dans l'état liquide si elle est suffisamment élevée, et entièrement dans l'état gommeïdal dans le domaine des températures intermédiaires. Mais les matériaux pratiques et commerciaux, les fibres, les pellicules, les articles moulés, etc., ne sont jamais dans l'état d'équilibre. Ils représentent toujours un mélange

de divers états, mélange qui fut établi à des températures élevées et qui a été gelé dans l'échantillon au cours des processus de manufacture. Les propriétés mécaniques et thermiques dépendent évidemment des proportions suivant lesquelles les trois états, solide, gommeïdal et liquide, sont représentés dans l'échantillon.

Si dans une fibre, nous consolidons, par exemple par refroidissement, une proportion élevée de l'état cristallisé, cette fibre sera résistante et rigide. Si nous fixons au contraire une grande quantité de l'état gommeïdal, la fibre sera très élastique; et si nous incorporons une forte proportion de l'état liquide, le matériau sera pliable et pourra subir de grandes déformations permanentes.

Nous pouvons donc modifier à notre gré les qualités mécaniques d'un matériau, en ajustant les proportions appropriées des trois états dans lesquels un système macromoléculaire peut exister.

Dans les opérations telles que le filage, le moulage, l'étirage, l'extrusion, on ne donne pas seulement au matériau la forme désirée, mais on établit aussi les proportions désirées des trois états, et on obtient ainsi les propriétés mécaniques voulues.

C'est une situation semblable à celle de la métallurgie, où l'on opère également presque toujours sur des mélanges de phases hors d'équilibre, établis à températures élevées, dont l'état est figé par la trempe. On sait que pour les métaux comme pour les polymères, les propriétés mécaniques, thermiques et même chimiques, dépendent fortement de la composition du mélange des diverses phases dans lesquelles les composants du système existent.

Dans la métallurgie organique des matériaux macromoléculaires, qui est actuellement développée théoriquement et pratiquement, on a sur la métallurgie des métaux l'avantage de disposer de trois états de la matière au lieu de deux. La présence des longues chaînes flexibles nous permet de créer l'état gommeïdal, et d'incorporer aux matériaux l'élasticité réversible à longs allongements, caractéristique du caoutchouc.

On a établi ainsi une théorie et une technologie des phases ou des états macromoléculaires, qui donnent non seulement l'explication des faits déjà connus, mais nous amèneront, comme la métallurgie des métaux l'a fait, à la création de nombreux matériaux nouveaux à propriétés intéressantes et précieuses.