

# Structure et morphologie des polymères à l'état condensé

par Bernard Lotz,

*Centre de recherches sur les macromolécules*  
6, rue Boussaingault - 67083 Strasbourg Cedex.

---

## I. INTRODUCTION.

L'état physique des polymères à l'état condensé dépend en premier lieu de leur structure chimique, ainsi que des conditions de mise en œuvre.

Ainsi, les polymères dont la constitution chimique est irrégulière (polymères atactiques) ne peuvent pas cristalliser : ils ne peuvent exister qu'à l'état fondu, surfondu (caoutchoutique) ou vitreux (dans cet ordre, en descendant l'échelle des températures).

Seuls, les polymères dont la configuration de la chaîne est parfaitement régulière c'est-à-dire les polymères linéaires (polyéthylène, polyoxyéthylène) ou les polymères stéréoréguliers (lorsqu'il y a des chaînons latéraux) sont susceptibles de cristalliser. Les morphologies cristallines sont très variées et peuvent, dans une large mesure, être contrôlées par des traitements physiques appropriés.

Dans cette partie, nous décrivons les transitions de phase des polymères, à partir d'un exemple très illustratif, le polystyrène isotactique ; nous analyserons certaines caractéristiques fondamentales de l'état vitreux ; nous décrirons la morphologie et la structure des polymères cristallisés ; enfin, nous analyserons certains aspects de la cristallisation et de la fusion de ces polymères.

Nous n'insisterons que très peu sur les techniques d'étude : toutes les techniques qui permettent de différencier les parties cristallines des parties amorphes ont été appliquées aux polymères. Les résultats les plus probants dans ce domaine ont été fournis par les techniques de diffraction aux grands et petits angles (neutrons, rayons X, électrons), les méthodes de spectroscopie infrarouge et Raman, la résonance magnétique nucléaire, etc. sans oublier les techniques d'observation plus classiques (microscopie optique et électronique).

## II. TRANSITIONS DE PHASE DANS LES POLYMERES.

La fig. 1 représente une courbe volume-masse-temperature d'un échantillon de polystyrène isotactique (PSi) en masse, de formule :  $[-CH_2 - C^*H(C_6H_5)]_n$ .

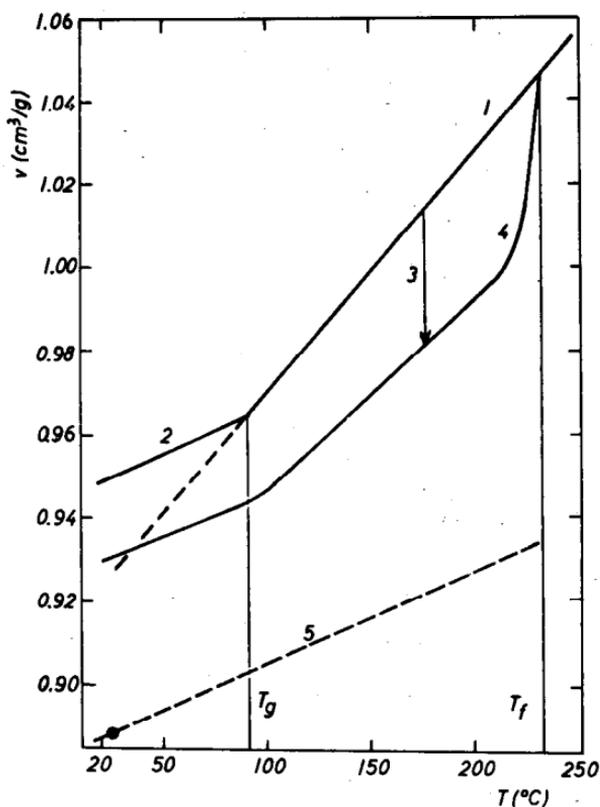


Fig. 1. — Courbes volume-temperature du polystyrène isotactique (voir texte). Le volume massique du cristal (à 25°C), calculé d'après les paramètres de la maille élémentaire, est de 0,887 cm<sup>3</sup>/g.

Les variations du volume, ou du coefficient de dilatation  $\alpha = \frac{1}{v} \frac{dv}{dT}$ , qu'elle comporte indiquent plusieurs transitions, et de ce fait, plusieurs états physiques différents.

Sur la courbe 1 :

— au-dessus de  $T_f$  (température de fusion des cristaux de PSi, examinée plus loin), l'échantillon est dans l'état fondu ;

- entre  $T_f$  et  $T_g$ , le liquide est surfondu ; la viscosité augmente rapidement lorsque  $T$  approche de  $T_g$ , et le polymère est caoutchoutique ;
- pour  $T < T_g$ , le volume spécifique du PS s'écarte de la courbe extrapolée du liquide surfondu (courbe 1, pointillés) et le polymère est dans un état vitreux (courbe 2).

*Le comportement décrit jusqu'ici (i.e. courbes 1 et 2) ne fait pas intervenir la cristallisation : il est donc également caractéristique du polystyrène atactique (PSa), dont la courbe volume-température se réduit aux seules courbes 1 et 2.*

C'est à partir du liquide surfondu (température comprise entre  $T_f$  et  $T_g$  de la courbe 1, c'est-à-dire entre la température de fusion et la température de transition vitreuse) que la cristallisation peut s'effectuer. La vitesse de cristallisation dépend évidemment du nombre de germes et de la vitesse de croissance des cristaux. Dans le cas du PSi, celle-ci est suffisamment faible pour que la cristallisation puisse être évitée par une trempe rapide de  $T > T_f$  à  $T < T_g$  : le PSi peut donc être obtenu à l'état vitreux, tout comme le PSa. Pour d'autres polymères cristallisables, la cristallisation ne peut pratiquement pas être empêchée. Elle est d'autant plus rapide que  $T < T_f$ , mais se ralentit à l'approche de  $T_g$  : pour le PSi, les vitesses maxima se situent au voisinage de  $180^\circ\text{C}$ .

La cristallisation (isotherme, dans le cas de la courbe 3), s'accompagne d'une contraction de volume, qui n'atteint cependant jamais les valeurs théoriques du cristal, calculées à partir des dimensions de la maille élémentaire (courbe 5 de la fig. 1) : les polymères comportant toujours une fraction amorphe à l'état cristallisé, on préfère parler de polymères semi (= partiellement) cristallins.

Enfin, la réchauffe du polymère cristallisé entraîne, au voisinage de  $T_f$ , la fusion des cristallites, accompagnée d'une brusque augmentation du volume (courbe 4).

### III. LA TRANSITION VITREUSE - EVOLUTION STRUCTURALE DES VERRES.

La transition vitreuse est observée lors du refroidissement d'un grand nombre de liquides qui peuvent être surfondus : corps simples, oxydes minéraux, etc. Les polymères atactiques présentent de grands avantages pour son étude car l'assemblage irrégulier des monomères interdit leur cristallisation et les domaines de température sont plus aisément accessibles.

L'état vitreux se distingue du liquide surfondu par le fait qu'il ne correspond pas à un état d'équilibre thermodynamique

(même pas métastable, comme dans le cas du liquide surfondu). La vitrification résulte du ralentissement des vitesses de réarrangement des conformations moléculaires, qui deviennent comparables ou plus lentes que la vitesse des sollicitations extérieures (variation de la température  $T$ , lors d'un refroidissement par exemple). La structure du verre, cependant, continue à évoluer lentement pour tendre vers son équilibre thermodynamique déterminé par  $T$  et la pression : le verre a donc une structure (conformations moléculaires, dans le cas des polymères) analogue au liquide surfondu dont il dérive, mais des propriétés physiques de solide ; à l'échelle de temps des sollicitations extérieures, en effet, sa *structure paraît figée*, ce qui se reflète dans la grande fragilité des verres.

La transition vitreuse est donc de caractère *cinétique* ; elle se manifeste par la variation singulière des coefficients de température (ou de pression), des propriétés physiques (chaleur spécifique, coefficient de dilatation  $\alpha$ , etc.). Il est commode d'illustrer ces dernières, de même que l'évolution structurale des verres, par la variation du volume massique en fonction de  $T$  et de l'histoire thermique.

### 1. Localisation de la transition vitreuse.

La transition vitreuse se manifeste, lors du refroidissement, par l'écart du volume massique (courbe 2, fig. 1) par rapport au volume extrapolé du liquide surfondu (courbe 1). Cet écart survient à des températures  $T_g$  qui dépendent de la nature chimique du corps : PS :  $\sim 100^\circ\text{C}$ , glucose :  $\sim 35^\circ\text{C}$ , polybutadiène (le caoutchouc synthétique) :  $\sim -55^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2$  (la silice fondue) :  $\sim 1\,200^\circ\text{C}$ . L'abscisse de l'intersection des deux courbes de la fig. 1, que l'on utilise pour localiser  $T_g$ , diminue avec la vitesse  $q$  du refroidissement ou lorsque la durée entre l'instant de la mesure et la trempe (de  $T > T_g$  à  $T < T_g$ ) augmente :

$$-\Delta T_g / \Delta \log t \sim 2 \text{ à } 3^\circ\text{C} \text{ (cf. fig. 2).}$$

D'autre part, la température de transition vitreuse est quasi indépendante de la masse moléculaire lorsque  $M > 10\,000$ . Cela implique que les mouvements moléculaires responsables des réarrangements structuraux concernent des segments relativement courts (de l'ordre d'une dizaine de monomères dans la chaîne).

Pour des polymères de faible masse et pour des corps plus simples, il a été noté que la viscosité de cisaillement  $\eta$  est toujours du même ordre de grandeur à la transition vitreuse ( $\sim 10^{13}$  poises) : la transition vitreuse a été définie comme un état « iso-visqueux », qui transposé aux polymères pourrait être caractérisé par son « iso-mobilité » (des segments moléculaires). La mobilité moléculaire est possible si, dans l'échantillon, il y a du « volume libre », des trous qui permettent les changements de

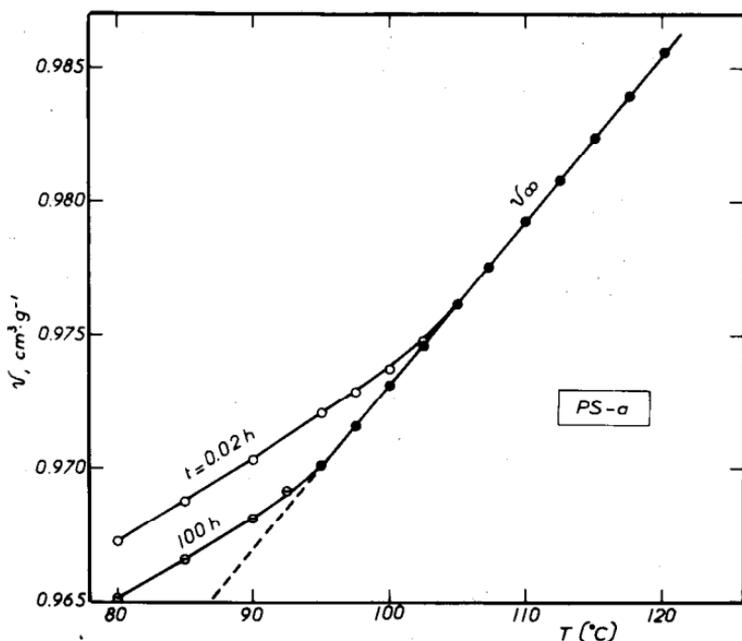


Fig. 2. — Courbe volume-température du PS actactique. Les points noirs représentent des volumes d'équilibre (métastable). Les autres points représentent les volumes spécifiques mesurés 0,02 ou 100 heures après la trempe d'un état d'équilibre métastable. Noter la variation de  $T_g$  avec l'échelle de temps.

conformation des segments moléculaires. De fait, si l'on définit la fraction libre du volume :

$$f = [v(T, t) - v_{\text{occupe}}] / v_{\text{occupe}}$$

où le « volume occupé » par les molécules peut être assimilé au volume massique du cristal, on observe que la transition vitreuse survient lorsque  $f$  est voisin de 0,02 à 0,03 (polymères semi-cristallins : 0,05 à 0,07). Remarquons que la viscosité  $\eta$  est liée à  $f$  par la relation empirique :

$$\ln \eta = a + b/f.$$

Enfin, notons que l'action des plastifiants, utilisés pour abaisser  $T_g$ , s'explique très simplement par le fait qu'ils apportent au système un excès de volume libre, et de ce fait qu'ils augmentent la valeur de  $f$ .

## 2. Evolution isotherme des verres.

### a) EVOLUTION SPONTANÉE A $T < T_g$ .

L'évolution à  $T$  constant  $< T_g$  du volume (et des propriétés qui lui sont liées : viscosité, etc.) peut être suivie au cours d'histoires

thermiques variées, par exemple après trempe d'un état d'équilibre métastable (au-dessus de  $T_g$ ). La fig. 3 représente cette

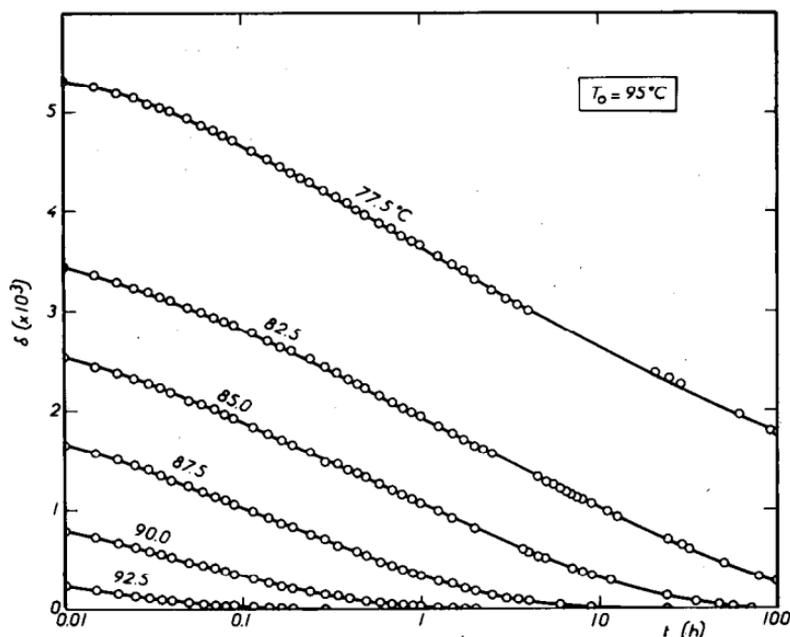


Fig. 3. — Contraction isotherme du PS atactique à différentes températures  $T < T_g$ . L'axe horizontal représente le volume d'équilibre à chaque  $T$  (obtenu par extrapolation du liquide surfondu : points noirs ou pointillés de la fig. 2). L'amplitude  $\delta$  de la contraction augmente avec  $T_g - T$ . Notez l'échelle logarithmique du temps et la pente  $\beta$  de la tangente d'inflexion, sensiblement constante et indépendante de  $\delta$ .

évolution : plus  $T_g - T$  croît, plus l'écart  $\delta$  par rapport à l'équilibre augmente (différence entre les courbes 2 et 1 extrapolée de la fig. 1). Les courbes de contraction (en fonction de  $\log t$ ) ont une allure de sigmoïde, dont la tangente d'inflexion :

$$\bar{\beta} = dv/d \log t = \sim 10^{-3}.$$

Il faut noter que la pente est sensiblement indépendante de l'écart à l'équilibre  $\delta$  initial : l'évolution (la recouvrance) structurale est donc *non-linéaire* par rapport à l'amplitude de l'écart de l'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre croît très rapidement lorsque  $T$  diminue de sorte que, dès que  $T_g - T > 10$  à  $15^\circ\text{C}$ , l'évolution structurale des verres se poursuit sur des périodes très longues, voire géologiques.

#### b) EXPÉRIENCES A DEUX SAUTS DE TEMPÉRATURE.

L'évolution spontanée décrite précédemment peut être décrite qualitativement à l'aide d'un seul mécanisme de réarrange-

ment, dont le temps caractéristique (ou temps de retard  $\tau$ ) dépend, en plus de  $T$  et de  $P$ , de la structure *instantanée* de l'échantillon.

Des expériences plus complexes, faisant appel à deux ou plusieurs sauts de température, indiquent qu'il existe en fait une distribution de mécanismes, impliquant un *spectre de temps de retard* qui s'étend sur plusieurs décades. L'évolution structurale du verre à différentes températures  $T < T_g$ , fait intervenir des portions variables du spectre, de telle sorte que l'échantillon conserve, au moins partiellement, la *mémoire* des traitements thermiques qu'il a subis depuis son dernier état d'équilibre (à  $T > T_g$ ) à partir duquel on peut dater son histoire thermique. Ces effets de mémoire sont illustrés sur la fig. 4.

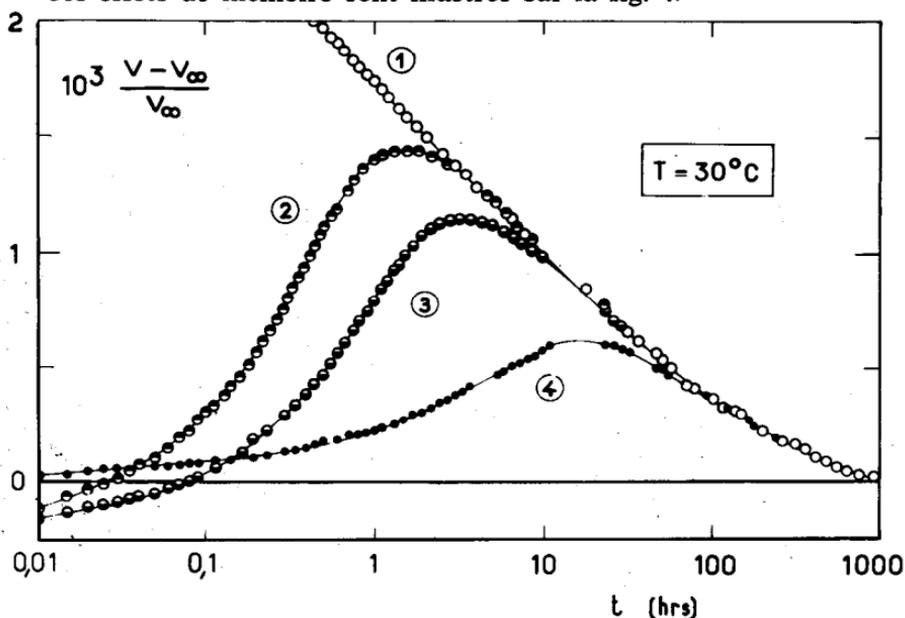


Fig. 4. — Variation isotherme du volume à  $T = 30^\circ\text{C}$  d'un polyacétate de vinyle. La courbe 1 est obtenue après trempe directe de  $40^\circ\text{C}$  (c'est-à-dire  $> T_g$ ). Les courbes 2, 3 et 4 sont obtenues pour des échantillons portés de  $40$  à  $10$ ,  $15$  et  $25^\circ\text{C}$  et stabilisés pendant  $160$ ,  $140$  et  $25$  heures respectivement. En réchauffant ces échantillons à  $30^\circ\text{C}$ , ils sont proches de leur volume d'équilibre ( $\delta \simeq 0$ ). Pourtant ces échantillons vont d'abord se dilater, puis se contracter pour revenir au volume initial, dans un nouvel équilibre. L'amplitude de ce phénomène est variable selon les histoires thermiques : les échantillons ont donc gardé une « mémoire » des traitements thermiques qu'ils ont subi.

(Reproduit de A.-J. Kowacs, Fort Hochpol. Forsch. 3, 394, 1963 Springer Verlag ed Berlin, avec l'autorisation de l'Éditeur).

Mentionnons simplement que des modèles phénoménologiques récents permettent, connaissant l'histoire thermique des échantil-

lons, de rendre compte et de prédire l'évolution de la structure. Par conséquent, elles permettent de prévoir la variation des propriétés physiques qui dépendent de cette structure, notamment les propriétés viscoélastiques et diélectriques. Il s'agit donc d'une évolution, d'un « vieillissement » physique (et non chimique), qui est actuellement l'objet d'un intérêt particulier.

#### IV. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DES POLYMERES CRISTALLISABLES.

La nature cristalline de certaines fibres naturelles (soie, cellulose, etc.) était connue de longue date : les premiers clichés de diffraction des rayons X de la soie datent des débuts de cette technique (1913). De même, la structure cristalline du polyéthylène a été établie dès avant la deuxième guerre mondiale. Pourtant, l'organisation des parties cristallines dans les polymères cristallisés a longtemps posé problème. Pour concilier la coexistence de parties cristallines et amorphes, dont l'existence était connue par les études de volume massique (cf. I. précédent), de rayons X ou de chaleur de fusion, on a longtemps utilisé le modèle de « micelle à franges » dans lequel des petits cristallites, orientés au hasard, sont noyés dans une matrice amorphe, les chaînes pouvant traverser plusieurs cristallites et les zones moins ordonnées (fig. 5).

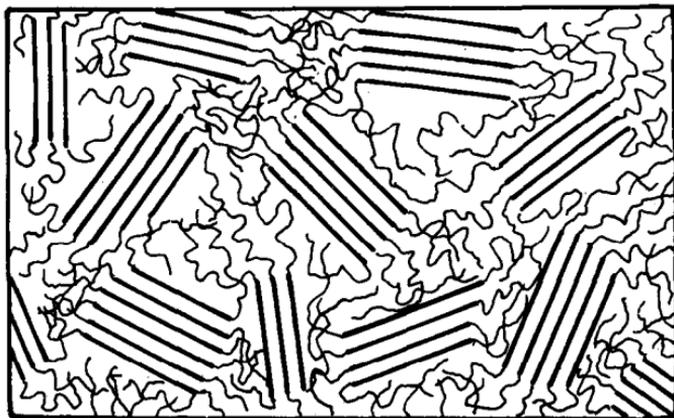


Fig. 5. — Modèle classique de la « micelle à franges » (« fringed micelle »). Les chaînes traversant les zones cristallisées sont représentées en traits plus gros. Ce modèle de la structure des polymères semi-cristallins n'a plus qu'un intérêt historique.

Ce modèle a pourtant été battu en brèche par des observations plus récentes (1957-1960), et qui ont imposé le concept de *repliement des chaînes et de structure lamellaire*.

Pour décrire la morphologie et la structure des polymères semi-cristallins, il est pratique de distinguer trois échelles d'organisation :

- 1) la *structure cristalline* (à l'échelle de quelques Å, et jusqu'à  $\sim 20$  Å), qui traite de la *conformation* des chaînes et de leur empaiquetage dans la *maille élémentaire* ;
- 2) la *structure lamellaire*, qui résulte du repliement des chaînes et qui est une caractéristique propre aux polymères (échelle des dimensions courantes :  $\sim 50$  à  $500$  Å) ;
- 3) l'organisation de ces lamelles dans des éléments plus complexes : *sphérolites* et fibrilles qui définissent la morphologie (échelle des dimensions : des  $\mu\text{m}$  aux mm).

### 1. Conformation hélicoïdale et maille élémentaire.

#### a) CONFORMATION HÉLICOÏDALE.

Comme indiqué dans l'introduction, seuls les polymères linéaires ou stéréoréguliers (iso- ou syndiotactiques) sont susceptibles de cristalliser. Cette restriction tient au fait que seuls ces polymères peuvent adopter une conformation régulière.

La structure chimique et la configuration moléculaire déterminent un ensemble de longueurs de liaison et d'angles de valence entre atomes liés, qui sont à peu près invariants. Par contre, les angles de rotation autour des liaisons peuvent varier, et leurs valeurs les plus probables sont fixées par la balance énergétique mettant en jeu le potentiel de torsion sur le cône de valence, et les interactions entre atomes non liés. Pour un polymère donné, une ou quelques *conformations stables du motif élémentaire* peuvent donc être déterminées *a priori*. Leur répétition le long de la chaîne conduit nécessairement à la formation d'une *structure en hélice* (analogie avec l'escalier en colimaçon formé de marches identiques).

La conformation hélicoïdale est entièrement définie par les angles de rotation interne. Sa géométrie est déterminée par l'interprétation de clichés de diffraction (de rayons X ou électrons) de fibres, dans lesquelles l'axe des chaînes est parallèle à l'axe de la fibre. Ces clichés comportent des taches de diffraction réparties en strates (fig. 7). Les taches de la strate centrale (équateur) permettent de déterminer l'empaquetage des chaînes. Les hauteurs de la première strate intense, et de la première réflexion méridionale sont inversement proportionnelles respectivement à la hauteur  $l$  d'un tour d'hélice et  $h$  d'une unité répétitive (d'une marche), projetée sur l'axe de l'hélice. Le rapport de ces deux quantités donne le nombre de résidus  $n$  par tour d'hélice.

Exemple :

Polyéthylène, hélice  $2_1$  (2 résidus en 1 tour, c'est-à-dire un zig-zag planaire,  $h = 1,27$  Å).

Polystyrène isotactique, hélice  $3_1$ ,  $h = 2,22$  Å.

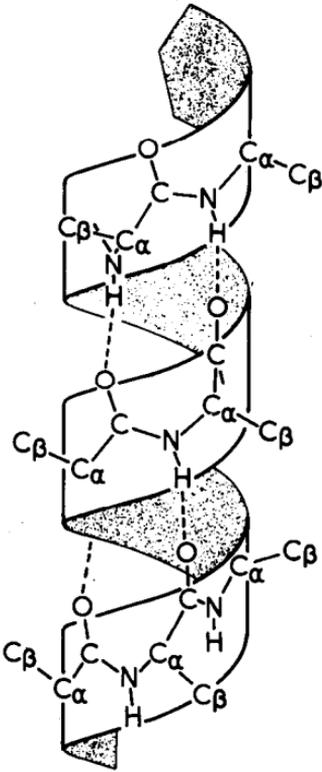


Fig. 6 a.

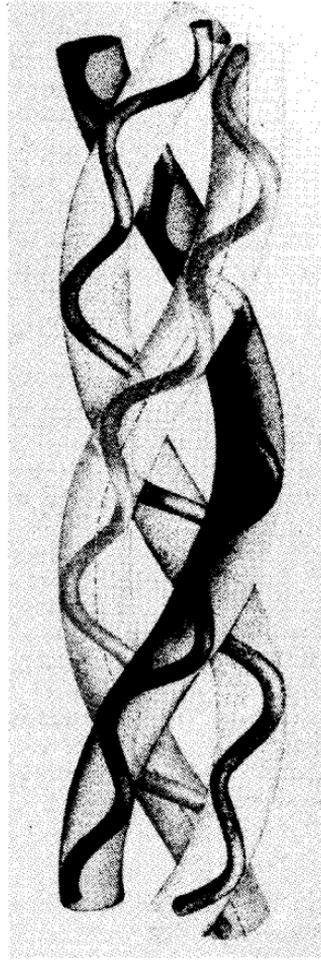


Fig. 6 b.

Fig. 6. — Conformations en hélice :

- (a) l'hélice  $\alpha$  des protéines ; notez le décalage des motifs selon une génératrice du cylindre : l'hélice  $\alpha$  est irrationnelle et comprend environ 3,6 résidus par tour ;
- (b) exemple de super-hélice : la structure du collagène comprend trois hélices (dont le pas est à gauche) ; l'ensemble de ces hélices forme une super-hélice droite (figure reproduite de : « The Structure and Action of Proteins » Dickerson et Geiss, Harper and Row, ed. New York, 1969, avec l'autorisation de l'Editeur).

Pour optimiser l'empaquetage de ces hélices, celles-ci ont souvent un *nombre entier* de résidus par tour d'hélice. Si cependant les interactions internes à l'hélice sont très supérieures au

gain d'énergie résultant d'un empacquetage régulier, ces hélices peuvent être *irrationnelles*. C'est le cas notamment de nombreux biopolymères (structure de l'hélice stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculeaires) ou du polytétrafluoréthylène (teflon  $(CF_2-CF_2)_n$ ) dont la conformation dévie du zig-zag planaire du polyéthylène en raison de l'encombrement des atomes de fluor.

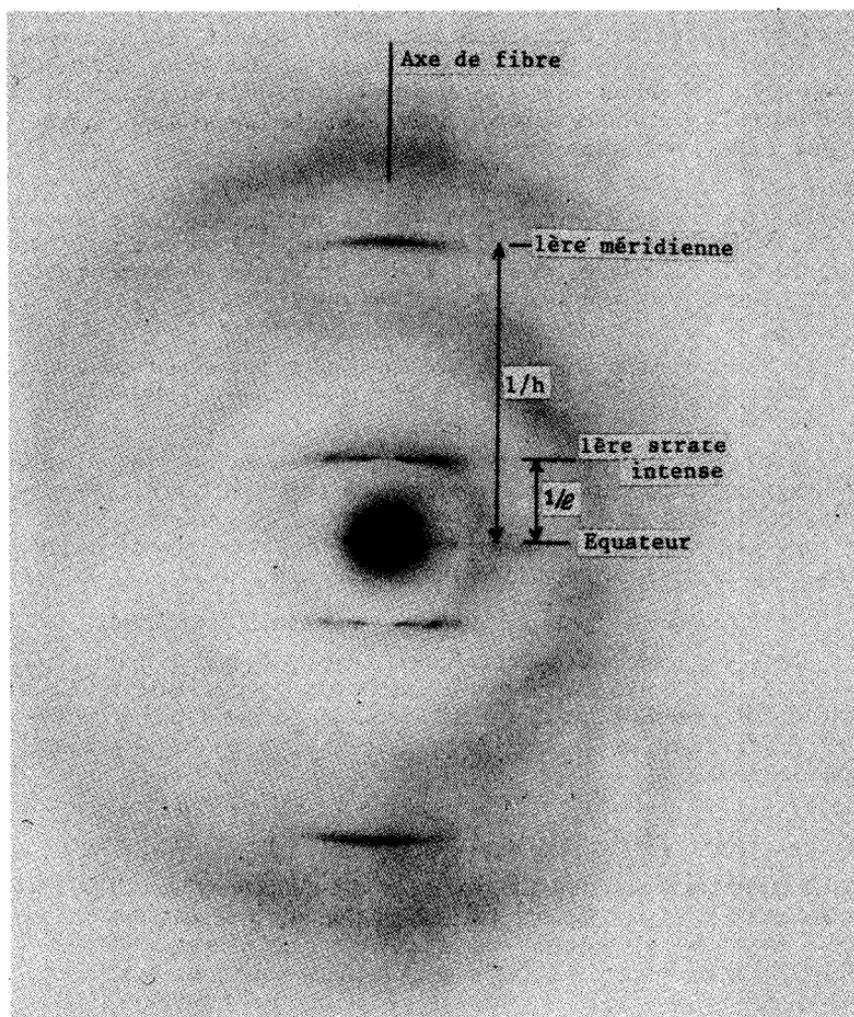


Fig. 7. — Diagramme de fibre très simple. Cas de l'hélice  $\alpha$ .  
Le rapport  $l/h = n$  indique environ 3,6 résidus par tour (hélice irrationnelle).

*Exemple :*

L'hélice  $\alpha$  des polypeptides et protéines (liaisons H intramoléculaires) comprend  $\sim 3,6$  résidus par tour ( $h = 1,5$  Å), soit environ 18 résidus pour 5 tours d'hélice.

*Exemple :*

Hélice  $13_6$  du PTFE,  $h = 1,298$  Å.

Pour un même polymère, il peut exister plusieurs conformations hélicoïdales d'énergies voisines, qui peuvent être obtenues en variant les conditions de cristallisation (solvant, température, etc.). De même, des traitements thermiques et mécaniques sur les polymères cristallisés peuvent induire une transformation d'une forme cristalline en une autre.

*Exemple :*

Polyfluorure de vinylidène  $(CF_2 - CH_2)_n$  transformé à haute température et sous traction, d'une forme II (hélice  $2_1$ ,  $h = 2,31$  Å) en une forme I (zig-zag planaire,  $h = 2,56$  Å) dont les propriétés piézoélectriques sont utilisées dans certains écouteurs.

*Exemple :*

Le PTFE présente l'une des rares transitions réversibles entre une hélice  $13_6$  ( $h = 1,298$  Å) pour  $T < 19^\circ C$  et une hélice  $15_7$  ( $h = 1,30$  Å) pour  $T > 35^\circ C$ .

Enfin, dans les polymères biologiques surtout, on connaît des hélices doubles, centrées sur le même axe (exemple : acide désoxyribonucléiques) ou des associations d'hélices, elles-mêmes tordues en une super-hélice (exemple : collagène, qui est l'un des constituants de la peau, des os, des tendons, etc.) (fig. 6 b).

*b) L'EMPAQUETAGE DES HÉLICES : LA MAILLE ÉLÉMENTAIRE.*

Dans les polymères cristallisés, l'axe des hélices constitue une direction cristallographique privilégiée (généralement, c'est l'axe  $c$  de la maille) dans laquelle les motifs élémentaires sont liés par des liaisons covalentes : le paramètre  $c$  est égal à la périodicité de l'hélice :

(pour l'hélice  $\alpha$  :

$$18 \times 1,5 \text{ \AA} = 27 \text{ \AA} ; \text{ polyéthylène : } 2 \times 1,27 \text{ \AA} = 2,54 \text{ \AA} .$$

L'empaquetage latéral des hélices dont l'axe est parallèle est par contre régi par les mêmes forces que dans le cas des molécules organiques simples (forces de VAN DER WAALS, électrostatiques, etc.), et les distances réticulaires sont comparables : quelques Å à  $\sim 10-20$  Å, suivant le diamètre des hélices. Des interactions intermoléculaires fortes peuvent évidemment stabiliser des conformations de la chaîne peu favorables si celle-ci était prise isolément (exemple : liaisons hydrogène entre chaînes de polypeptides pratiquement étendues, comme dans la structure de la soie ; de même pour les nylons).

La structure des polymères cristallins est donc fortement anisotrope, car mettant en jeu des interactions très différentes selon l'axe des hélices (liaisons covalentes) ou dans des directions normales à cet axe. D'autre part, les dimensions des cristaux sont obligatoirement limitées selon l'axe par la longueur des chaînes, alors qu'elles ne le sont pas *a priori* dans les directions transversales (fig. 8).

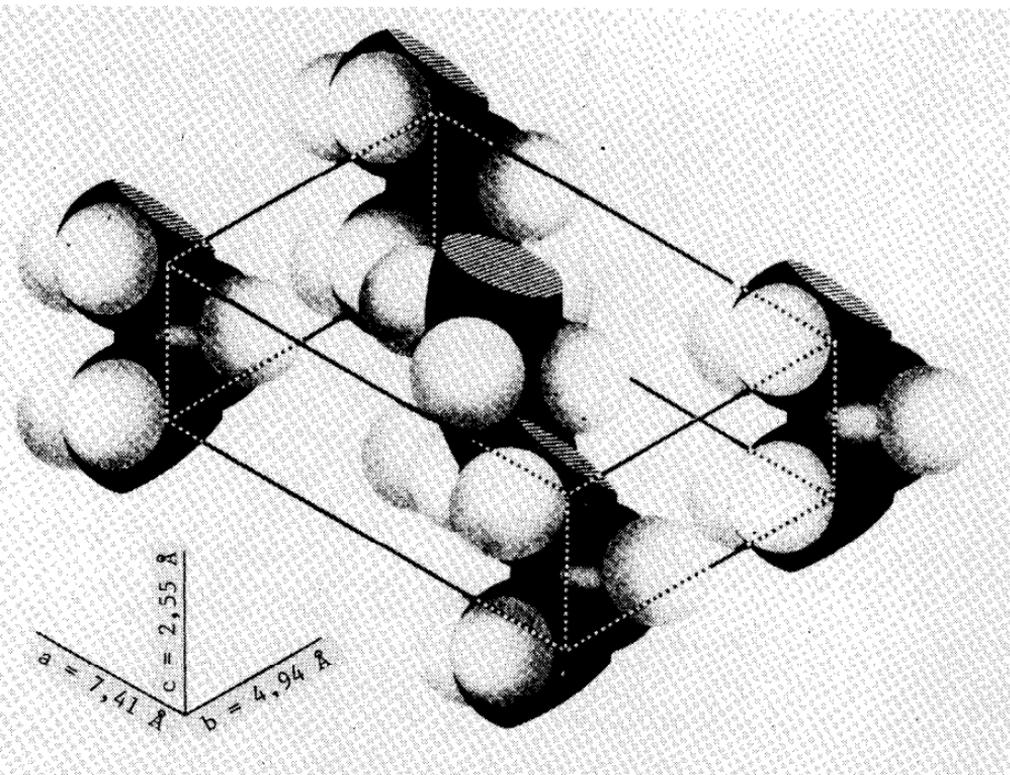


Fig. 8. — Maille élémentaire du polyéthylène. La maille contient deux unités répétitives (zig-zags planaires). Les atomes de carbone sont en noir, d'hydrogène en blanc (Reproduit de : « Polymer Single Crystals », P.-H. GEIL, Interscience Publishers, 1963, avec l'autorisation de l'Editeur).

## 2. Mise en évidence de la structure lamellaire : les monocristaux.

L'étude de cristaux formés à partir de solution a permis de mettre en évidence l'un des phénomènes fondamentaux de la cristallisation des polymères, à savoir le *repliement des chaînes*.

Les monocristaux sont obtenus à partir de solutions diluées (1‰ à 1%) par dissolution à  $T > T_f$ . Les dimensions latérales des cristaux monolamellaires formant le précipité vont de 1 jus-

qu'à  $100\ \mu\text{m}$  (dans les cas favorables), et leur épaisseur de l'ordre de  $100\ \text{\AA}$  ( $60\ \text{\AA}$  à  $\sim 200\text{-}300\ \text{\AA}$ ), ce qui permet leur étude par microscopie optique ou électronique à transmission (fig. 9).

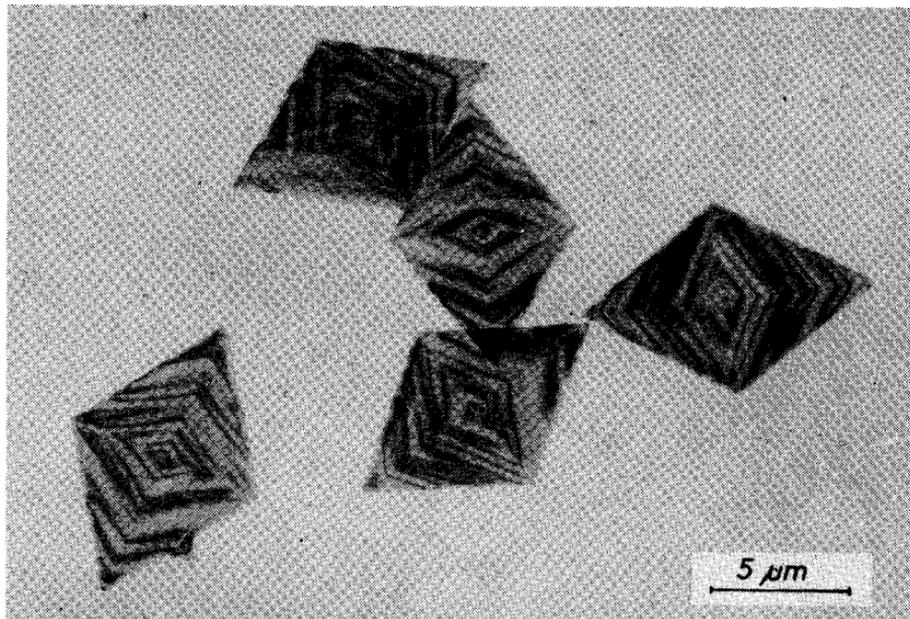


Fig. 9. — Monocristaux de polyéthylène obtenus à partir d'une solution dans le tétrachlorure de carbone ( $c \sim 0,1\%$ ,  $T_c \sim 90^\circ\text{C}$ ).

Les zones plus sombres correspondent à des régions qui diffractent les électrons (« contraste de Bragg »).

Micrographie électronique en transmission.

#### a) LE REPLIEMENT DES CHAÎNES.

Les cristaux ont des formes géométriques simples (losange pour le polyéthylène). Leur cliché de diffraction des électrons (cette technique permet de sélectionner un seul cristal, soit  $10^{-13}$  à  $10^{-14}$  gramme de matière) est un diagramme de taches, indiquant une structure de monocristal (fig. 10).

Les taches sont uniquement celles du plan équatorial du cliché de la fibre : le « faisceau des électrons ne voyant que l'empaquement des hélices », celles-ci sont parallèles à ce faisceau, c'est-à-dire *normales* au plan de la lamelle. L'épaisseur des monocristaux (mesurée à partir de la longueur de l'ombre du bord du cristal au préalable ombré sous faible incidence avec un métal lourd) n'est que de  $\sim 100\ \text{\AA}$  alors que la longueur : une chaîne étirée de PE de masse  $10^6$ , en conformation de grandeur : une chaîne étirée de PE de masse  $10^6$ , en conformation de zig-zag planaire, mesure  $10^5\ \text{\AA}$ .

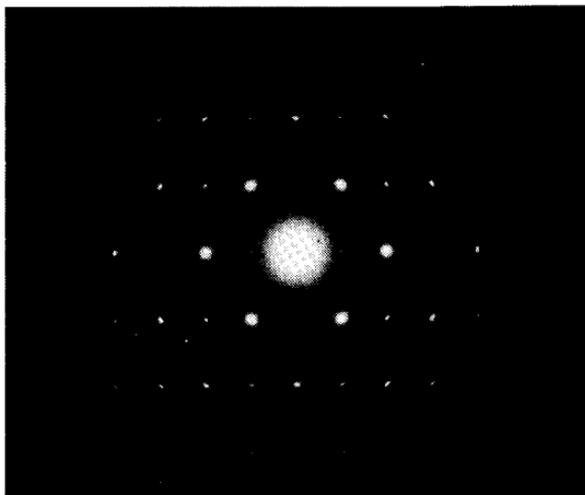


Fig. 10. — Cliché de diffraction des électrons d'un monocristal de la fig. 7. Axe *b* (petite diagonale) du cristal vertical.

Les chaînes doivent donc nécessairement être repliées dans le monocristal, comme dans un pliage accordéon (fig. 11). Ce raisonnement, formulé par KELLER (1957) pour les cristaux du polyéthylène avait déjà été tenu en 1938 (STORKS, cristaux de gutta-percha), mais sans que toutes les conséquences en soient perçues.

Le phénomène de repliement des chaînes est général pour les polymères cristallisables. Il a été observé pour la majorité des polymères synthétiques, et de nombreux polymères biologiques : dérivés de la cellulose, protéines fibreuses (soies,...) et acide désoxyribonucléique (ADN).

#### b) STRUCTURE COMPOSITE DE MONOCRISTAUX DE POLYMÈRES.

La structure des monocristaux lamellaires de polymères est donc complexe puisqu'une âme de chaînes cristallisées, c'est-à-dire en conformation hélicoïdale en zig-zag, est prise en sandwich entre deux zones supérieure et inférieure dans lesquelles les chaînes se replient pour retourner dans le cristal, ces zones étant probablement moins bien ordonnées. De fait, les propriétés de ces cristaux traduisent cette dualité (fig. 11).

La *nature cristalline* se manifeste par le fait que ces cristaux se conforment aux lois de la croissance cristalline de molécules simples, tout au moins dans les directions normales à l'axe des chaînes : on note la présence de cristaux mâclés (c'est-à-dire résultant de l'association suivant des lois de symétrie

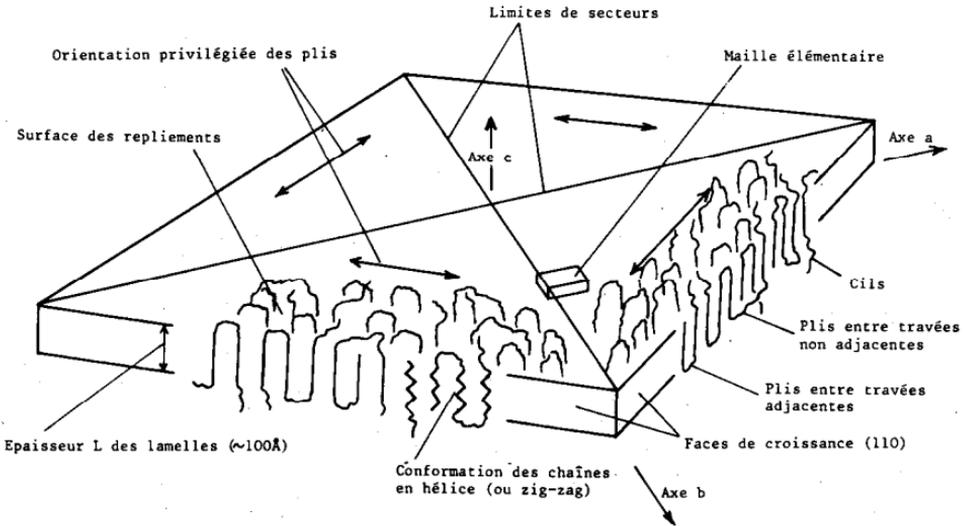


Fig. 11. — Représentation schématique d'un monocristal de PE. La conformation en zig-zag des chaînes n'a été que partiellement représentée.

simples de deux cristaux qui sont dits en relation de môle), les faces de croissance sont des plans cristallographiques d'indices faibles (plans 110 dans le cas du polyéthylène). On observe aussi des défauts très caractéristiques de croissance cristalline, telles que les croissances en spirale résultant de dislocations-vis, qui sont toujours parallèles à l'axe des chaînes. Ces dislocations permettent notamment d'expliquer la multiplication du nombre de lamelles lors de la croissance sphérolitique (fig. 12).

*La présence de repliements* introduit un élément supplémentaire, qui n'est pas observé ailleurs que dans les cristaux de polymères. Ainsi, si l'on admet que les molécules se déposent à tour de rôle sur les faces de croissance, et qu'une fois déposées elles cristallisent entièrement, il est évident que le dépôt se fait sur une ou quelques couches seulement de la face de croissance : les plis sont alors en moyenne, orientés parallèlement aux faces de croissance. Chaque face de croissance délimite donc un secteur qui se distingue des voisins par l'orientation de ses plis, bien qu'il fasse partie du même « monocristal » (cf. fig. 11).

Ces particularités sont bien mises en évidence sur des monocristaux déchirés dans des directions parallèle et perpendiculaire aux faces de croissance. Dans ce dernier cas seulement, des fibrilles de polymères, provenant des chaînes dépliées, joignent les lèvres de la déchirure.

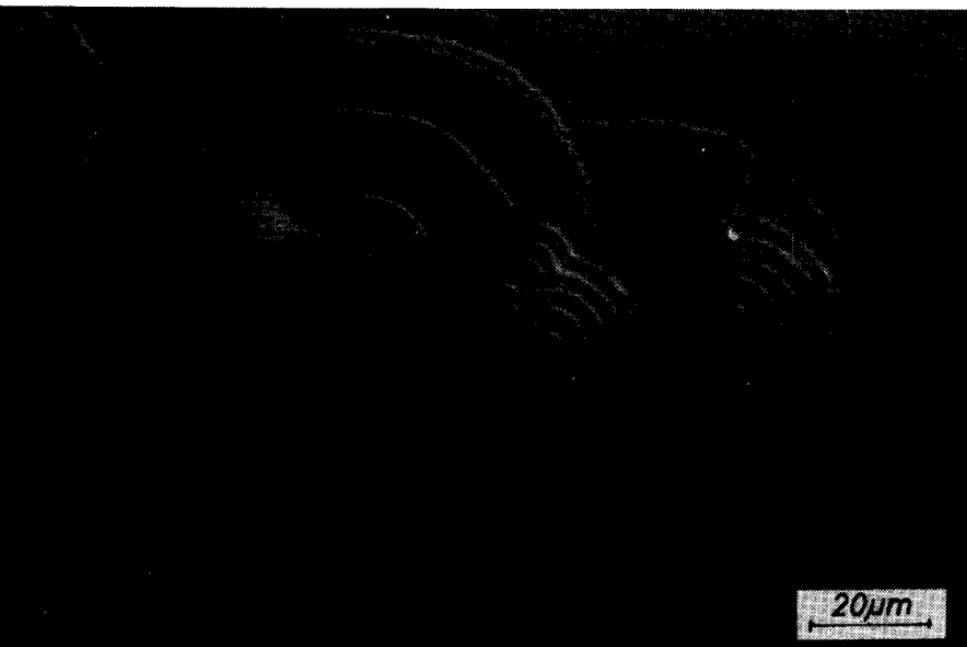


Fig. 12. — Croissances en spirale de cristaux lamellaires de POE, résultant de dislocations-vis.

Notez que dans chaque dislocation-vis, plusieurs lamelles sont formées à partir d'une seule lamelle de base (cristal de droite).

### 3. La cristallisation sphérolitique : morphologie cristalline.

Les monocristaux sont des éléments de structure simples, observés surtout par cristallisation en solution diluée. Dans des solutions plus concentrées, des associations tridimensionnelles plus complexes de ces monocristaux sont formés. *A partir de leur état surfondu, les polymères cristallisent en général sous la forme caractéristique de sphérolites* (fig. 13). La croissance sphérolitique est un phénomène très général, qui n'est pas limité aux polymères, et qui est observé lorsque les viscosités sont élevées, ou que des impuretés sont ajoutées au milieu de cristallisation. La structure des sphérolites peut être bien comprise en examinant les stades initiaux de leur croissance. Ceux-ci montrent des formes de gerbes constituées de lamelles cristallines formées de chaînes repliées, dont la structure est voisine de celle des monocristaux décrits précédemment (fig. 14).

La formation des gerbes résulte de :

- la multiplication de nombre des lamelles par des dislocations-vis ;
- la rotation et la courbure des lamelles cristallines.

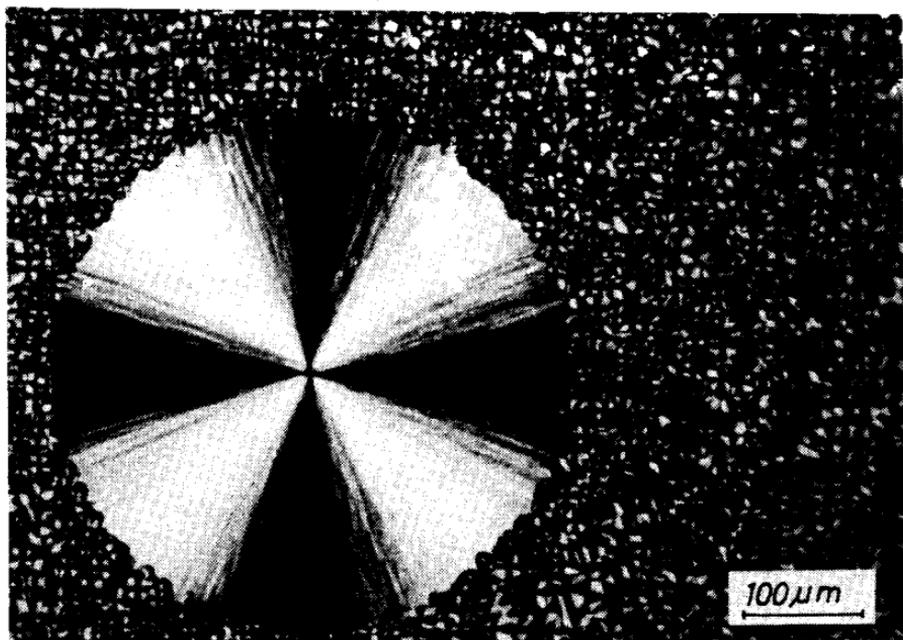


Fig. 13. — Sphérolite de polybutène 1, observé au microscope polarisant, entre nicols croisés. Cette morphologie est caractéristique de tous les polymères cristallisables. Notez la croix de Malte. L'échantillon a été trempé après un certain temps : de nouveaux germes de croissance sont devenus actifs, donnant naissance à de nombreux petits sphérolites (contrôle de la morphologie par le traitement thermique).

De ce fait, la symétrie sphérique n'existe que dans la partie externe du sphérolite, où toutes les lamelles cristallines ont une orientation radiale. Cette symétrie sphérique peut cependant être atteinte plus rapidement si, comme c'est en général le cas, les sphérolites sont formés à partir de germes polycristallins présentant plusieurs orientations.

Les sphérolites, malgré leur géométrie simple, ont donc une structure composite. Les lamelles cristallines radiales qui les composent ont des épaisseurs de l'ordre de la centaine d'Å, et sont formées de chaînes repliées. La direction cristallographique radiale est celle de plus grande vitesse de croissance (axe  $b$  dans le cas de PE). Comme les chaînes se déposent sur les faces de croissance extérieures de ces lamelles (sur la tranche des monocristaux), leur axe est *perpendiculaire* au rayon du sphérolite : la structure lamellaire en chaînes repliées explique de façon logique cette orientation des chaînes dans les sphérolites qui, sans ce modèle, resterait une énigme.

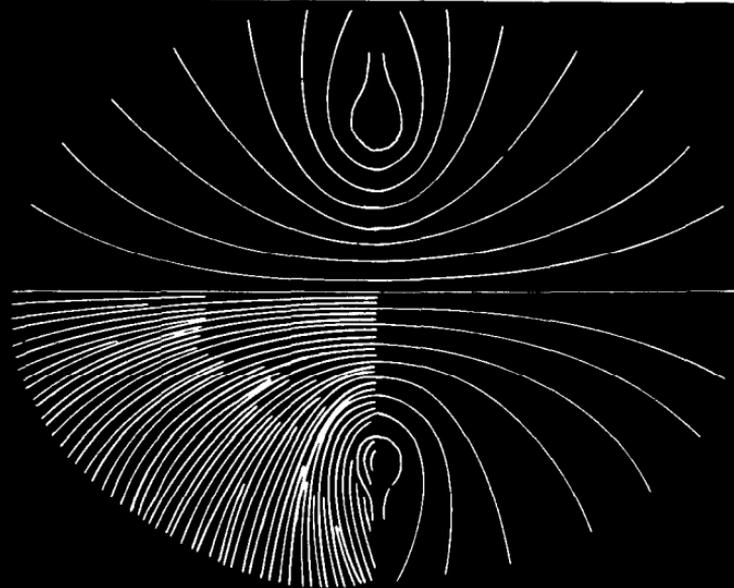


Fig. 14. — Représentation schématique de la structure des sphérolites. Chaque trait représente une, ou un paquet de lamelles cristallines formées de chaînes repliées.

Une complication supplémentaire est souvent introduite par le fait que les lamelles cristallines sont vrillées, comme un tire-bouchon. Ce mouvement des lamelles peut être coopératif et donner lieu à des cercles d'extinction caractéristiques entre nicols croisés ; cette géométrie des lamelles ne permet pas, pour des raisons topologiques, le remplissage uniforme des sphérolites. Ces zones contiennent sans doute les « impuretés » qui ne cristallisent pas. Dans le cas des polymères, ces « impuretés » peuvent être des chaînes de masse plus faible, ou des molécules plus ou moins atactiques.

#### Propriétés optiques des sphérolites.

Les polymères cristallisés sont par nature optiquement anisotropes puisqu'un axe cristallographique (en général  $c$ ) est parallèle à l'axe des hélices (d'où l'indice  $n_c \neq n_a$  et  $n_b$ ). Entre nicols croisés, ou dans l'expérience décrite ci-après, la croix noire (croix de Malte) est liée au fait que l'axe des chaînes est, dans ces zones, dans un plan parallèle à la direction du polariseur ou de l'analyseur.

#### Dispositif expérimental pour illustrer la croissance sphérolitique :

Nous utilisons un projecteur de diapositives d'un ancien modèle, avec le cadre de diapositives extérieur et non ventilé. Un polariseur et

un analyseur (polaroïds) sont montés de part et d'autre du cadre de diapositive. Nous y ajoutons souvent une feuille de mica clivée, qui permet d'obtenir de très jolies couleurs. Dans le cadre plastique de la diapositive, est placé un mince film de polyoxyéthylène (POE) entre deux lamelles couvre-objet. Ce polymère est intéressant car les domaines de température de fusion et de cristallisation sont bien accessibles (entre la température ambiante et  $60^{\circ}\text{C}$ , selon la masse moléculaire), les vitesses de croissance et la densité de germes faibles ( $\Rightarrow$  gros sphérolites). Comme ce polymère remplace fréquemment le beurre de cacao comme excipient dans les suppositoires, l'approvisionnement est aisé. Enfin, les traitements thermiques, dans ce montage, sont réalisés avec un sèche-cheveux. Par des expériences de fusion partielle, il est également possible d'illustrer le phénomène d'auto-ensemencement (cf. plus loin) (fig. 15).

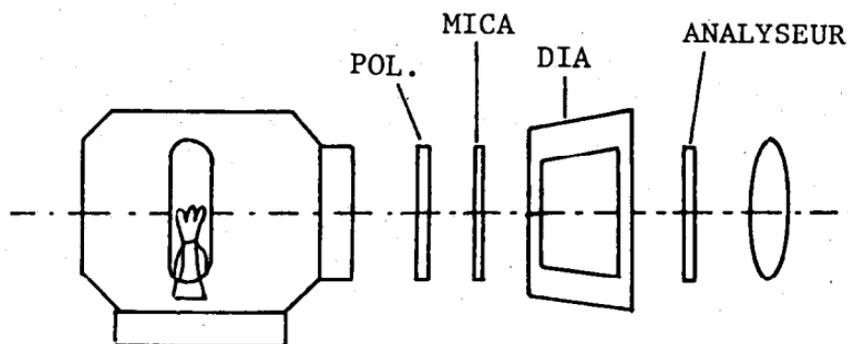


Fig. 15. — Dispositif utilisé pour illustrer la croissance sphérolitique. (La lame de mica introduit une rotation du plan de polarisation, variable selon la longueur d'onde  $\lambda$ . Certaines  $\lambda$  sont éliminées par l'analyseur, d'où production de la couleur).

#### 4. Caractéristique de la structure lamellaire.

L'arrangement des chaînes de polymères dans des lamelles cristallines dont l'épaisseur est faible est une caractéristique fondamentale de ces corps, qui n'a pas d'équivalent parmi les molécules de corps simples.

Nous donnons ici quelques caractéristiques et quelques conséquences notables de cette structure composite.

##### a) ÉPAISSEUR DES LAMELLES CRISTALLINES.

Elle dépend très peu de la masse moléculaire, mais très fortement de la température de cristallisation, ou plus précisément du degré de surfusion,  $\Delta T = T_f - T_c$ , en solution comme en masse. L peut atteindre des valeurs importantes ( $\sim 3\,000 \text{ \AA}$ ) lorsque le PE est cristallisé sous pression (5 kbar,  $T_c = 180 - 220^{\circ}\text{C}$ ). L'épaisseur des lamelles n'est pas immuable : un échantillon recuit à  $T_c < T < T_f$  se modifie : l'épaisseur des lamelles augmente jusqu'à

prendre la valeur de  $L$  caractéristique de  $T$  : ces phénomènes de recuit supposent une certaine mobilité (longitudinale) des chaînes dans la structure cristalline (fig. 16).

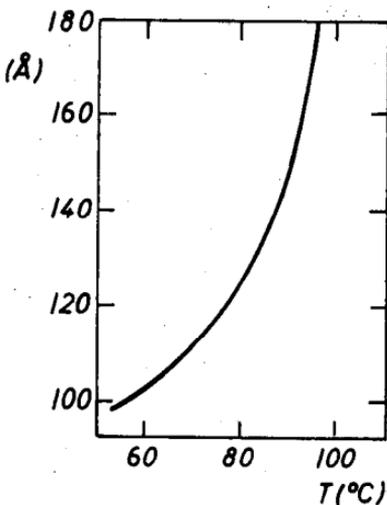


Fig. 16 a.

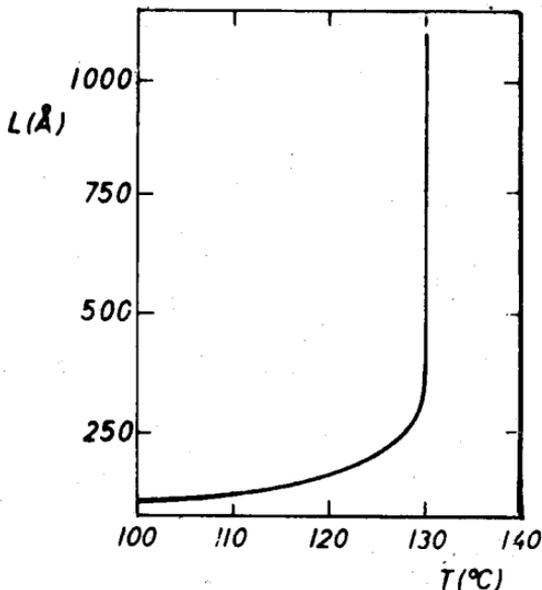


Fig. 16 b.

Fig. 16. — Variation de l'épaisseur de lamelles cristallines de PE, en fonction de la température de cristallisation  $T_c$  :

(a) en solution (xylène);

(b) en masse.

Notez la différence d'échelle.

#### b) NATURE DES PLIS.

Les zones extérieures des lamelles, contenant les plis sont nécessairement moins ordonnées que leur intérieur. Dans les plis, la chaîne ne peut pas conserver sa conformation hélicoïdale caractéristique de l'état cristallin. De nombreuses études (et controverses !) sont encore en cours pour déterminer la conformation des chaînes dans les plis. Ces plis peuvent contenir un nombre variable de motifs monomères. Il semble qu'une certaine proportion de plis doit avoir un faible nombre de motifs monomères et se faire entre travées voisines, sans quoi le passage de la zone cristalline à la zone amorphe poserait des problèmes de densité. La proportion de ces plis varie aussi avec les conditions et les vitesses de cristallisation : à faible vitesse et en solution, les macromolécules ont le temps de se réarranger et de former des

plis plus réguliers. A forte vitesse de croissance et en masse, l'avancée du front de cristallisation peut être plus rapide que le temps de relaxation de la macromolécule, qui a dans ce cas une conformation de pelote « collapsée ». Enfin, c'est à la surface des lamelles que sont concentrés préférentiellement les irrégularités de structure des chaînes (branchements courts, type  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$  sur les chaînes de PE, défauts de stéréorégularité, bouts de chaînes, qui forment des cils sur les lamelles, etc.) (fig. 11).

c) TAUX DE CRISTALLINITÉ : POLYMÈRES « SEMI-CRISTALLINS ».

L'alternance, à une toute petite échelle, de zones cristallines et moins ordonnées explique que les taux de cristallinité (\*) soient toujours inférieurs à 1. Quelques taux de cristallinité caractéristiques (qui dépendent du traitement thermique appliqué) :

- PE haute densité (i.e. très linéaire) :  $\sim 1$  (par cristallisation sous forte pression)  $\rightarrow \sim 0,7$  ;
- PE branché : de  $\sim 0$  à  $0,3 - 0,4$  suivant le nombre de branchements ;
- Polyoxyéthylène :  $\sim 0,9$  ;
- Nylons :  $0,5 - 0,6$ .
- PS isotactique :  $0$  (si trempé à  $T < T_g$ ) ;  $\sim 0,3$  à  $0,6$  si cristallisé vers  $180^\circ\text{C}$  (cf. fig. 1).

Il est évident qu'aux basses températures, les parties amorphes d'un polymère semi-cristallin subissent également la transition vitreuse des polymères amorphes correspondants, et dans le même domaine de température (cf. fig. 1).

## V. CINÉTIQUES DE CRISTALLISATION ET ASPECTS THÉORIQUES.

### 1. Caractères généraux de la cristallisation isotherme.

La cristallisation isotherme suivie par des méthodes globales de mesure (dilatométrie par exemple) est caractérisée par une période d'attente, d'incubation (jusqu'à  $t_1$ ) pendant lequel les germes de cristallisation deviennent actifs, suivie d'un rapide développement de la cristallinité (croissance des sphérolites) et, pour  $t > t_2$ , d'une contraction linéaire en fonction de  $\log t$  (réarrangement de la structure lamellaire et cristallisation des molécules rejetées entre les lamelles).

(\*) Si, à une température  $T$ ,  $v_c$  et  $v_a$  sont les volumes spécifiques du polymère cristallisé et amorphe (ce dernier déterminé par extrapolation à  $T$  du volume du liquide) et  $v$  le volume spécifique de l'échantillon (déterminé par picnométrie, colonne à gradient de densité, etc.), le taux de cristallinité  $x$  est défini par :

$$v = x v_c + (1 - x) v_a.$$

La forme des courbes reste invariante en fonction de  $T_c$ , mais ces courbes se déplacent // à  $\log t$ , comme indiqué par leur temps de demi-cristallisation ( $t_{1/2}$ ). Cette variation est surtout liée à celle de la vitesse de croissance des sphérolites (cf. fig. 17 et 18).

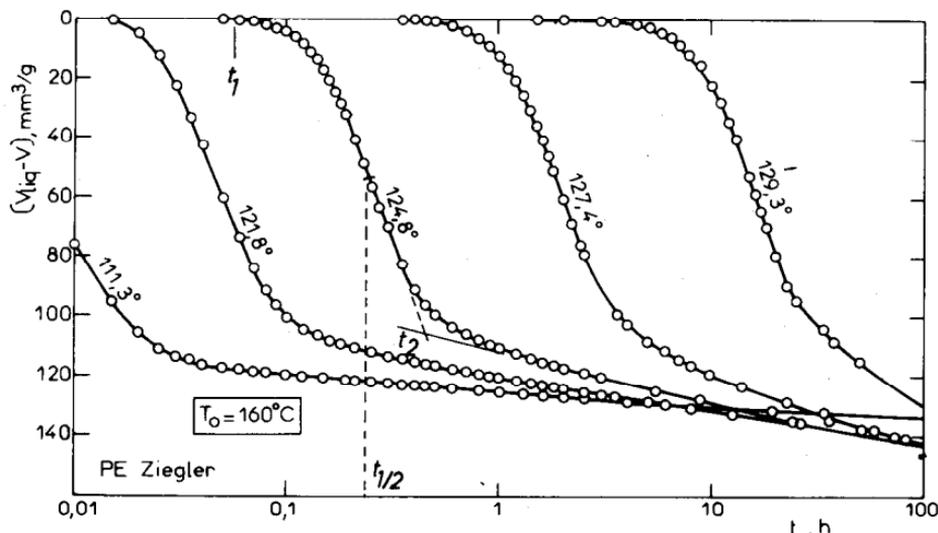


Fig. 17. — Cinétiques de cristallisation du PE en fonction de  $T_c$ . Notez le ralentissement lorsque  $T_c$  augmente. Le temps de demi-cristallisation ( $t_{1/2}$ ) est représenté sur l'une des courbes.

Les cinétiques de cristallisation sont souvent analysées en termes d'une équation, dite d'AVRAMI, du type :

$$x/x_{max} = 1 - \exp(-kT^n)$$

ou  $x$  est le taux de cristallinité ;

la constante  $k$  et l'exposant  $n$  ( $n$  varie de 1 à 4) dépendent de la géométrie de croissance et du type de germination. Cette analyse ne fournit pas directement les deux paramètres indépendants : nombre de germes, et vitesse de croissance  $G$  des sphérolites, qui doivent être déterminés par une expérience supplémentaire (mesure par microscopie optique par exemple).

## 2. Germination.

Dans la cristallisation des polymères, c'est le seul paramètre que l'on puisse faire varier, bien qu'on ignore la nature exacte des germes.

Même s'ils sont chauffés à  $T \gg T_f$ , les polymères contiennent des germes de cristallisation indestructibles (résidus de catalyseurs, impuretés... ?) Leur nombre varie beaucoup selon les polymères et, pour un polymère donné, selon le mode de fabrication (POE :  $\sim 0$ , PE ou PSi :  $\sim 10^6/\text{cm}^3$ ).

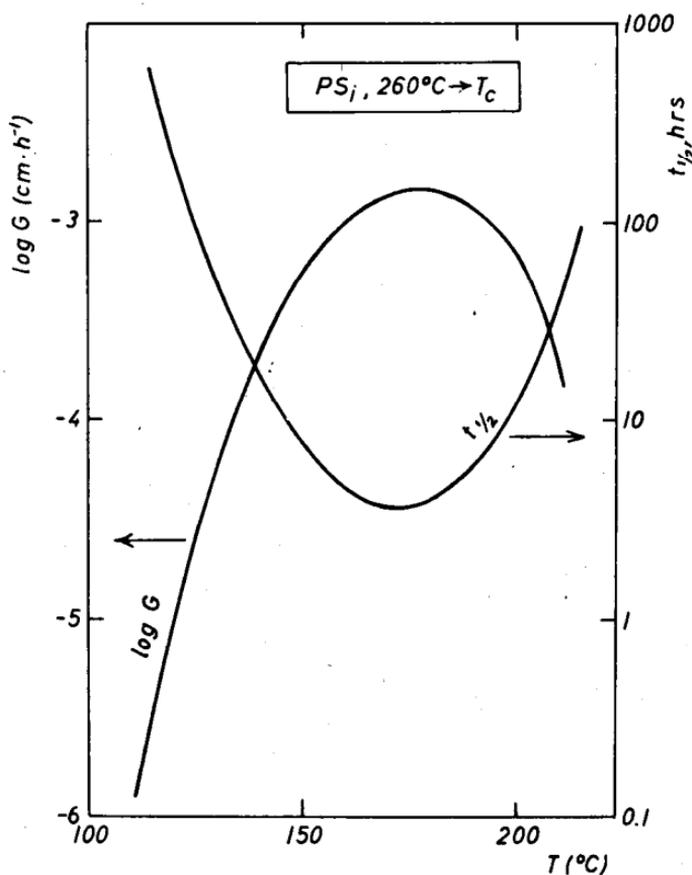


Fig. 18. — Variation de la vitesse de croissance  $G$ , et du temps de demi-cristallisation  $t_{1/2}$  en fonction de  $T_c$  (cas du PS isotactique). Notez le ralentissement considérable de  $G$  à proximité de  $T_f$  et de  $T_g$ .

Ce nombre peut être augmenté, et la taille moyenne des sphérolites diminuée :

- en ajoutant des agents de germination, en général des sels minéraux ou des sels d'acides organiques. Ces agents servent souvent de substrats à une croissance épitaxique (qui peut se faire lorsqu'il y a concordance géométrique des deux réseaux cristallins) du polymère sur le sel ;
- par des traitements thermiques tels que la fusion presque totale ( $\sim 99\%$  de l'échantillon). Les fragments non fondus des lamelles les mieux organisées, servent alors de sites de croissance lors d'un refroidissement ultérieur (« l'autoensemencement »).

### 3. Vitesse de croissance des sphérolites.

La vitesse de croissance isotherme,  $G$  ( $= dR/dt$ , pour les sphérolites) est constante pendant la cristallisation, et varie avec  $T_c$  : ce n'est donc pas un paramètre que l'on maîtrise.

A proximité de la température de fusion, la croissance est contrôlée par un mécanisme de germination secondaire (et  $G$  augmente rapidement avec  $\Delta T$ ) ; lorsque  $T_c$  se rapproche de  $T_g$ , la croissance est contrôlée par la viscosité du milieu. Cette loi de variation est exprimée par :

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta \Phi^*}{kT}\right)$$

La première exponentielle représente le « facteur de transport », c'est-à-dire la probabilité pour qu'un segment de chaîne de longueur critique atteigne la surface du cristal ;  $\Delta F^*$  est la barrière d'activation qui contrôle la mobilité moléculaire et exprime donc la viscosité du liquide.

Le second facteur représente la probabilité pour qu'un germe se déposant sur une face de croissance existante (et qui va initier le dépôt d'une nouvelle couche cristalline) atteigne une taille critique,  $\Delta \Phi^*$  étant l'énergie d'activation impliquée dans ce processus. Cette énergie a été évaluée dans plusieurs théories, qui admettent un dépôt adjacent des segments moléculaires sur la face de croissance. Cette condition, nécessaire pour stabiliser les germes, est conforme au repliement des chaînes et l'explique par une balance énergétique favorable. D'autre part, ces théories cinétiques admettent, ce qui est vérifié par l'expérience, qu'à chaque température, c'est le cristal qui croît le plus vite, et pas forcément le plus stable, qui se forme.

La vitesse de croissance s'exprime, après évaluation de  $\Delta F^*$  et  $\Delta \Phi^*$ , par :

$$\log G = \log G_0 - U/2,303 R (T_c - T_\infty) - KT_f/T_c \Delta T$$

où  $G_0$  est une vitesse sensiblement constante,  $U$  une énergie ( $\sim 14$  kcal/mol<sup>-1</sup>),  $T_\infty$  la température où la mobilité moléculaire s'annule (à « volume libre » nul, c'est-à-dire à l'intersection des courbes 1 et 4 de la fig. 1) et  $K$  un paramètre de germination.

Cette équation rend bien compte des données expérimentales. On note en particulier, qu'aux faibles taux de surfusion (loin de  $T_\infty$ ), le terme de transport est sensiblement constant, et  $\log G \propto 1/T_c (T_f - T_c)$ , comme observé.

## VI. FUSION DES POLYMERES CRISTALLISABLES.

La température de fusion se réfère toujours à celle d'un cristal idéal et de dimensions infinies. Les cristaux lamellaires de poly-

mères sont loin de remplir ces conditions, car l'épaisseur des lamelles est en général inférieure à la longueur des chaînes. Comme cette épaisseur augmente avec  $T_c$ , on peut déterminer  $T_f$  en portant la température de fusion (mesurée souvent par calorimétrie différentielle à balayage), en fonction de la température de cristallisation, et extrapoler vers la droite  $T_f(d) = T_c$  (fig. 19).

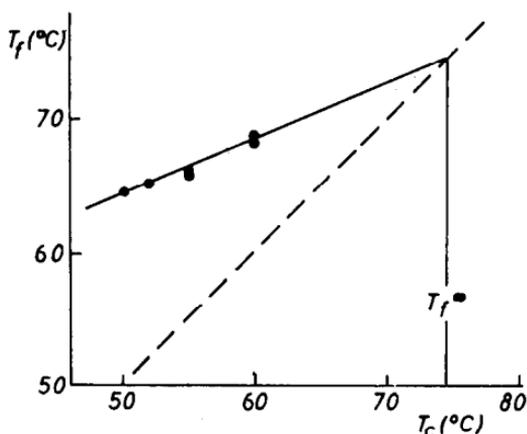


Fig. 19. — Méthode d'extrapolation pour déterminer la température de fusion « limite » des polymères. Cas du poly (oxyde de propylène).

Cette méthode s'appuie sur l'équation de TAMMAN, qui donne la température de fusion de cristaux lamellaires de substances simples, d'épaisseur  $d$  :

$$T_f(d) = T_f(\infty) \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H \cdot d} \right)$$

où  $\Delta H$  est l'enthalpie de fusion, et  $\sigma_e$  l'énergie libre de GIBBS des surfaces de cristal (pour les polymères,  $\sigma_e \sim 0,05$  à  $0,15$  J/m<sup>2</sup>). Cette expression cesse cependant d'être valable pour des cristaux formés de chaînes relativement courtes, lorsque la longueur devient comparable, ou égale à l'épaisseur des lamelles.

Dans des cas très particuliers, la fusion d'une lamelle isolée, noyée dans un milieu de polymère fondu a pu être observée et s'effectue par les bords de la lamelle. Ce phénomène est sans doute beaucoup plus complexe dans les agrégats multilamellaires formés en masse. Il faut remarquer en particulier que la fusion y est graduelle, car il existe une certaine distribution des épaisseurs de lamelles autour de la valeur moyenne. Les lamelles les moins stables fondent, ou sont l'objet de réarrangements structuraux importants, et épaississent; tous ces phénomènes se pro-

duisent également lors de la mesure de  $T_f$  par calorimétrie différentielle, et rendent la détermination de  $T_f(\infty)$  délicate.

## VII. POLYMERES ORIENTES - APERÇU SUR LES PROPRIETES MECANIKES.

Les propriétés, notamment mécaniques, des polymères dépendent d'un ensemble de facteurs : leur constitution chimique ( $\rightarrow$  polymères vitreux ou cristallisés), les transitions caractéristiques ( $T_f, T_g$ ) et pour les polymères cristallisés, de la morphologie cristalline (taille et nombre de sphérolites, taux de cristallinité...).

Ainsi, un tuyau de caoutchouc trempé dans l'azote liquide ou un mélange acétone-carboglace, devient cassant ( $T < T_g$ ); deux polytéréphtalates d'éthylène-glycol de mêmes caractéristiques et même cristallinité, peuvent être l'un cassant (structure sphérolitique développée), l'autre élastique (très petits sphérolites).

L'analyse des relations entre la structure et les propriétés des polymères à l'état condensé est un sujet trop vaste pour être abordé ici. Je ne décrirai, dans ce domaine, que quelques résultats récents ayant trait à l'orientation des chaînes.

La mise à profit de l'anisotropie des dimensions moléculaires inhérente aux polymères est ancienne. Les polymères sont orientés de deux manières :

- (a) par étirement dans une ou deux directions de la masse fondue à chaud, accompagné ou suivi d'un refroidissement qui fige la conformation des molécules ( $T < T_g$  pour les polymères amorphes) ou qui entraîne une cristallisation orientée (fibres obtenues par filage);
- (b) par une action mécanique qui entraîne une modification de la structure interne : l'étirement, le laminage de polymères cristallisés entraînent une destruction de la structure sphérolitique. Les chaînes s'orientent parallèlement à la direction d'étirement ou de laminage, le plan des lamelles cristallines lui étant perpendiculaire.

Ces méthodes d'orientation conduisent cependant à des structures composites avec, toujours présentes, les lamelles cristallines et leurs zones amorphes : les propriétés mécaniques, bien qu'acceptables, sont très loin des valeurs théoriques possibles. En effet, le long de l'axe de la chaîne du PE, les liaisons sont de même nature que dans le diamant, et dans cette direction le module d'YOUNG théorique est comparable à celui de l'acier ( $\sim 200$  giganeutons/m<sup>2</sup>).

Citons quelques valeurs caractéristiques :

Aluminium	: 70
Polymères vitreux	: $\sim 3$
Caoutchouc	: $< 0,3$
PE (isotrope)	: $\sim 0,04$ .

L'intérêt d'obtenir des fibres formées de chaînes étirées, dépourvues de zones amorphes liées à la structure lamellaire est donc évident. Plusieurs méthodes pour former de telles fibres « à haut module » ont été mises au point récemment et des modules expérimentaux égaux au tiers des valeurs théoriques ont été obtenus. Une méthode qui est au stade de l'expérimentation industrielle et qui permet d'obtenir ces fibres en continu, utilise la cristallisation d'une solution à 2 % dans la décaline de PE contenant (c'est important) des fortes masses ( $M > 10^6$ ). La solution (visqueuse) est filée à  $\sim 130^\circ\text{C}$  et le fil trempé à l'ambiante. Il est ensuite recuit à  $100-140^\circ\text{C}$  et étiré simultanément de plus de 30 fois. Le module atteint 90 GPa. Ce procédé fait donc appel aux deux modes d'orientation mentionnés précédemment, et met à profit un grand nombre de connaissances acquises ces vingt dernières années sur la structure des polymères.

### VIII. CONCLUSION.

Nos connaissances sur la structure et la morphologie des polymères en masse, tels qu'ils sont le plus souvent utilisés, ont profondément évolué au cours des vingt dernières années. Le modèle classique de la « micelle à franges » n'est pas satisfaisant pour décrire la structure des polymères cristallins pour lesquels trois niveaux d'organisation peuvent être distingués : maille élémentaire, lamelle cristalline et morphologie sphérolitique. Cette structure se forme dans les conditions habituelles. Elle peut cependant être altérée par des traitements chimiques ou physiques appropriés, pour obtenir les propriétés désirées. L'intérêt économique de ces études explique que, bien que les grandes lignes de la structure et de la morphologie des polymères à l'état condensé soient maintenant bien établies, ce domaine de recherche reste vivant et varié.