

392 CH17 phy

# THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD — LYON I

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3<sup>e</sup> CYCLE)  
DE PHYSIQUE (CRISTALLOGRAPHIE)

par

**Martine MOSER**

---

## **Contribution à l'étude du polymorphisme des poly- $\alpha$ -oléfines isotactiques et en particulier du polypentène-1**

---

Soutenue le 29 septembre 1975 devant la Commission d'Examen

M. P. MICHEL

Président

M. G. VALLET

M. A.J. KOVACS

M. H. CHANZY

M<sup>lle</sup> M. BOUDEULLE

Examineurs

# THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD — LYON I

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3<sup>e</sup> CYCLE)  
DE PHYSIQUE (CRISTALLOGRAPHIE)

par

**Martine MOSER**

## **Contribution à l'étude du polymorphisme des poly- $\alpha$ -oléfines isotactiques et en particulier du polypentène-1**

*ST4/3715*

**Soutenue le 29 septembre 1975 devant la Commission d'Examen**

M. P. MICHEL

Président

M. G. VALLET

M. A.J. KOVACS

M. H. CHANZY

M<sup>lle</sup> M. BOUDEULLE

Examineurs

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président : M. le Pr J. BOIDIN

Premier Vice-Président : M. le Pr R. TOURAINÉ

Deuxième Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

Troisième Vice-Président : M. H. BONNET, Etudiant

Secrétaire Général de l'Université : M. J. RAMBAUD, Administrateur civil

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE (U.E.R.)

U.E.R. médicale GRANGE-BLANCHE : M. le Pr D. GERMAIN

U.E.R. médicale ALEXIS-CARREL : M. le Pr C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-NORD : M. le Pr J.P. GARIN

U.E.R. médicale SUD-OUEST : M. le Pr J. ROBERT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques : M. le Pr L. ODDOUX

U.E.R. des Techniques de Réadaptation : M. A. MORGON, Maître de Conférences

U.E.R. de Biologie Humaine : M. le Pr J.C. CZYBA

U.E.R. d'Education Physique et Sportive : M. A. MILLON, Professeur d'E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques : M. le Dr R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques : M. le Pr H. BUCHWALTER

U.E.R. de Physique : M. le Pr R. UZAN

U.E.R. de Chimie et Biochimie : M. le Pr J. HUET

U.E.R. des Sciences de la Nature : M. le Pr J. BRUN

U.E.R. de Sciences Physiologiques : M. R. FONTANGES, Maître de Conférences

U.E.R. de Physique Nucléaire : M. le Pr A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique : M. le Pr J. MATHIEU

OBSERVATOIRE DE LYON : M. le Pr J. H. BIGAY

I.U.T. 1 : M. le Pr B. POUYET

I.U.T. 2 : M. J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

**A mes Parents.**

**A mon MARI.**



## Avant - propos

*Le travail exposé dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université Claude Bernard LYON 1.*

*Nous remercions Monsieur le Professeur P. MICHEL de nous avoir accueillie dans son Laboratoire et d'avoir suscité en nous l'esprit d'initiative scientifique. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre admiration et de notre reconnaissance.*

*Nous adressons nos remerciements à Monsieur le Professeur G. VALLET de nous avoir permis de poursuivre ces recherches au sein de son Laboratoire et d'avoir bien voulu accepter de nous juger.*

*Nous désirons exprimer notre profonde gratitude à Monsieur A.J. KOVACS, Directeur de Recherches au C.N.R.S. d'avoir bien voulu s'intéresser à ce travail et de participer au jury de cette thèse.*

*Nous remercions très sincèrement Monsieur H. CHANZY, Chargé de Recherches au C.N.R.S., de nous avoir aidée à réaliser la partie "diffraction électronique" de cette thèse et de nous honorer de sa présence au jury de cette thèse.*

*Nous ne saurions oublier Mademoiselle M. BOUDEULLE, Maître-Assistante au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, qui nous a fait bénéficier de ses connaissances et de son expérience dans le domaine de la recherche. Les nombreuses discussions que nous avons eues avec elle, sa sympathie, nous ont permis de mener à bien ce travail dans les meilleures conditions scientifiques. Qu'elle soit assurée de notre profonde gratitude.*

*Nos remerciements s'adressent également à Monsieur J. P. PÉTISSON, avec lequel nous avons travaillé en amicale collaboration, pour l'aide qu'il nous a apportée dans la préparation des échantillons.*

*Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur S. LECOCQ pour sa contribution à la réalisation du mémoire.*

*Madame C. BARRESI nous a permis de présenter les résultats de notre travail sous une forme agréable et soignée. Nous la remercions pour la qualité et l'importance de son travail.*

*Enfin que tous nos camarades de travail trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie, pour l'excellente entente et la bonne humeur qui ont toujours régné au Laboratoire.*

# Introduction

L'intérêt accordé aux polymères, tant sur le plan théorique qu'industriel croît constamment.

Les propriétés physiques et chimiques de ces composés dépendent directement de l'arrangement structural interne des phases cristallines et non cristallines qui constituent le matériau macromoléculaire. L'étude de cet arrangement a été depuis une trentaine d'années l'objet de recherches nombreuses et approfondies.

Un nombre important d'entre elles a été consacré à la série des poly- $\alpha$ -oléfines isotactiques et en particulier à ses premiers termes, polyéthylène, polypropylène et polybutène. Elles ont permis de mettre en évidence un polymorphisme des phases cristallines de tous ces composés.

Le but de ce travail est de faire mieux comprendre ce phénomène :

Nous définirons d'abord le concept de *polymorphisme* appliqué aux composés macromoléculaires, puis nous ferons une étude bibliographique des analyses structurales relatives aux trois premières poly- $\alpha$ -oléfines de la série.

La seconde partie sera consacrée aux formes polymorphes du polypentène-1 qui a été l'objet essentiel de notre recherche.

Nous essaierons enfin de montrer comment peut être interprété, en fonction de la longueur des chaînes latérales, l'ensemble de ces données.

# Polymorphisme des composés macromoléculaires

## I.1. INTRODUCTION.

Un composé est polymorphe (WESTRUM et al., 1963) lorsqu'il peut présenter à l'état solide au moins deux structures cristallines différentes.

Le polymorphisme est un phénomène très répandu qui a été beaucoup étudié pour les éléments (il est alors dénommé *allotropie*) et pour les composés minéraux. Les recherches sont plus récentes en ce qui concerne les composés organiques et particulièrement limitées pour les substances macromoléculaires.

Cela provient du fait que la préparation de polymères synthétiques cristallisables ne date que d'une vingtaine d'années. Au fur et à mesure du développement des recherches sur l'état solide des polymères, le polymorphisme des composés macromoléculaires apparaît comme un phénomène de plus en plus répandu.

## I.2. ASPECT STRUCTURAL.

Les formes polymorphes d'une substance au point de vue structural diffèrent :

- . par l'arrangement des molécules dans le réseau.
- . par l'orientation ou la conformation des molécules dans les sites du réseau.

Chacun de ces deux facteurs peut engendrer le polymorphisme. Nous allons d'abord étudier le deuxième facteur.

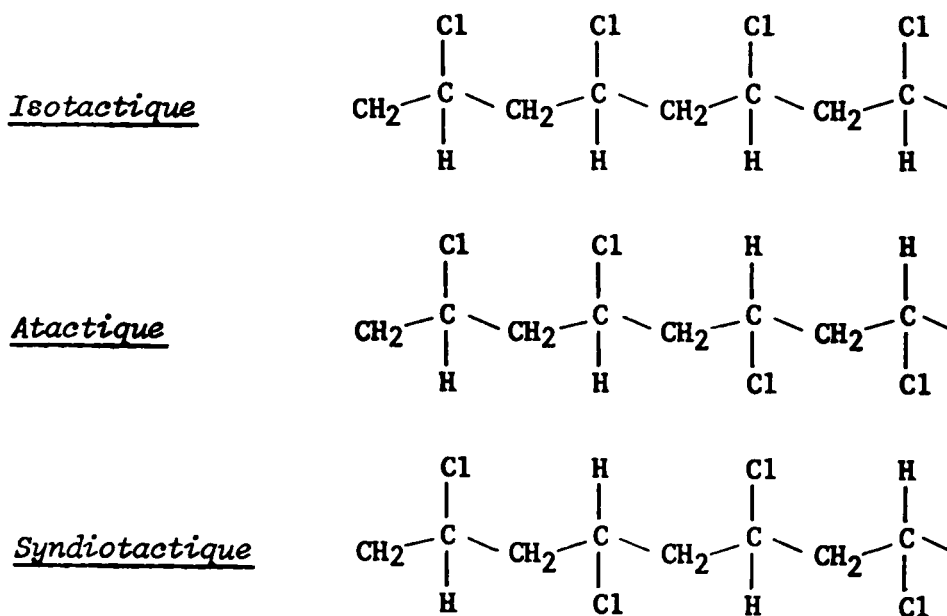
### I.2.1. Polymorphisme de la chaîne.

Pour décrire une chaîne moléculaire, il faut connaître sa configuration et sa conformation.

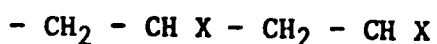
#### a) Définitions.

La *configuration* représente l'arrangement spatial des liaisons d'une molécule de composition chimique donnée, qui est, dans le cas des macromolécules, l'unité monomère à partir de laquelle la chaîne est construite par translation, rotation et inversion de ce motif. La multiplicité des arrangements spatiaux dus à des rotations autour d'une simple liaison n'intervient pas.

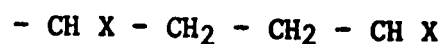
La *conformation* décrit l'arrangement spatial des atomes d'une molécule de composition et de configuration données, qui se produit par rotation autour de simples liaisons. Ainsi la position d'un groupement latéral par rapport à la chaîne principale dépend de la configuration : le polychlorure de vinyle peut présenter trois configurations différentes



La tacticité implique la présence d'un ordre stérique de la chaîne principale. Les enchaînements peuvent se faire de deux façons (exemple des monomères vinyliques) : enchaînement tête-à-queue, enchaînement tête-à-tête.



enchaînement tête-à-queue



enchaînement tête-à-tête

Enfin, la torsion d'une chaîne principale en une hélice peut se produire afin d'éliminer les problèmes d'encombrement stérique des chaînes latérales successives.

b) Conformation hélicoïdale.

Dans l'étude du polymorphisme, seule la conformation de la macromolécule intervient. Cette conformation est généralement hélicoïdale. Les paramètres qui permettent de la décrire sont résumés à l'Annexe 1.

En plus des hélices simples correspondant aux axes hélicoïdaux cristallographiques ( $2_1$ ,  $3_1$ ,  $4_1$ ), des conformations hélicoïdales plus complexes ( $5_1$ ,  $7_2$ ,  $11_3$ , ...) ont pu être observées (Figure I.1).

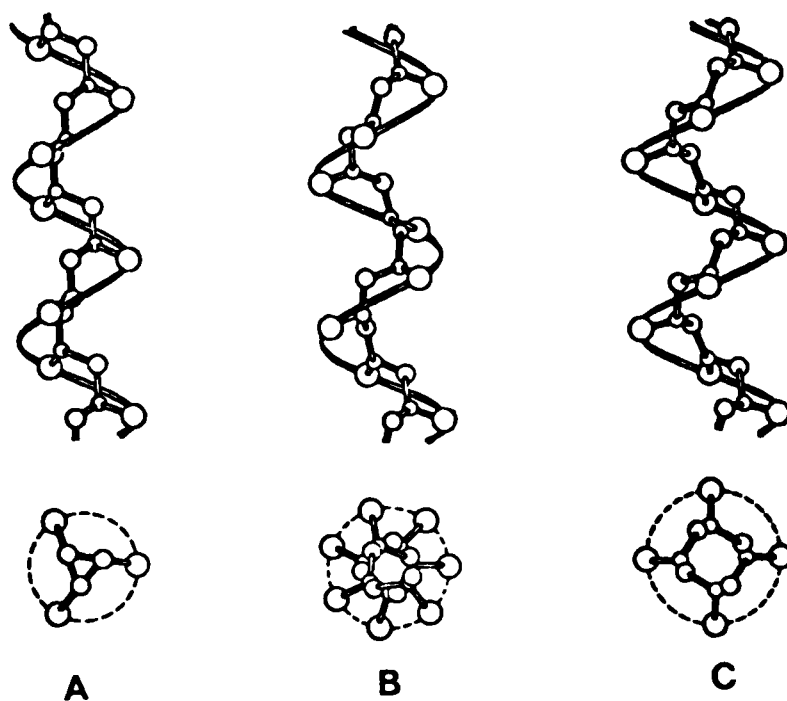


Figure I.1. Types de conformations hélicoïdales. A :  $3_1$  ; B :  $7_2$  ; C :  $4_1$

c) Allotropie.

Il est possible de rapprocher le polymorphisme dû à des conformations différentes de la chaîne macromoléculaire avec l'allotropie observée pour les éléments. (ALEXANDER, 1969 ; Annexe 3).

Nous pouvons citer par exemple le poly (méthyl-4, pentène-1) qui présente deux formes tétraogonales avec soit une hélice de type  $7_2$  (NATTA, 1960), soit une hélice de type  $4_1$  (TANADA et al., 1966). Le polyoxyméthylène cristallise sous deux formes : l'une rhomboédrique (hélice  $9_5$ ) (UCHIDA et al., 1967), l'autre orthorhombique (hélice  $2_1$ ) (CARAZZOLO et al., 1963).

### I.2.2. Polymorphisme de l'empilement.

Ce type de polymorphisme est plus classique et plus connu. La conformation de la chaîne est identique dans les différents polymorphes, mais le mode d'empilement diffère : le système cristallin ou, du moins, les paramètres de la maille varient d'une structure à l'autre.

Ainsi, le nylon 6 possède deux formes monocliniques l'une de symétrie  $P2_1$  (nylon 6, forme  $\alpha$ , (HOLMES et al., 1955)) et l'autre de symétrie  $P2_1/a$  (nylon 6, forme  $\gamma$ , (ARIMOTO, 1963)) avec la même conformation  $2_1$ .

## I.3. ASPECT ENERGETIQUE.

### I.3.1. Structure.

La structure cristalline la plus stable pour un composé est celle qui, à une température donnée, possède l'énergie libre la plus basse.

NATTA et CORRADINI (1959, 1960 c) ont proposé les principes de base de l'organisation cristalline des polymères stéréoréguliers, en formulant les trois postulats suivants :

- . *L'axe de la macromolécule (c'est-à-dire celui de l'hélice) est parallèle à un axe cristallographique et chaque unité monomère occupe géométriquement des positions équivalentes en relation avec cet axe. Ce postulat est appelé d'équivalence.*
- . *La conformation de la chaîne principale d'un polymère à l'état cristallin correspond approximativement à la conformation de la chaîne isolée qui possède l'énergie potentielle minimale. Ainsi, le mode d'empilement des chaînes dans le cristal n'a qu'une importance secondaire dans la détermination de la conformation.*

La conformation stable d'un polymère stéréorégulier est évidemment hélicoïdale : en effet, les unités monomères adjacentes sont identiques et

se suivent deux à deux dans un enchaînement reproductible, cela implique obligatoirement une telle conformation. Dans certains cas (le polyéthylène, par exemple), il arrive que la conformation dégénère en un zig-zag planaire, de telle façon que tous les atomes de carbone se trouvent dans le même plan. Les répulsions entre les atomes des chaînes latérales ainsi que leur encombrement stérique ne le permettent pas en général : les unités monomères adjacentes tournent alors l'une par rapport à l'autre pour former une hélice.

. *Les chaînes des macromolécules sont parallèles et séparées les unes des autres par des distances caractéristiques observées pour les polymères de bas poids moléculaire.*

Ce postulat implique que les principes de l'empilement compact généralisé s'appliquent aux macromolécules. Les distances intermoléculaires correspondent aux longueurs des liaisons de Van der Waals ou des liaisons hydrogène, liaisons faibles. Ainsi la contribution de ces liaisons est réduite dans le bilan énergétique de la structure.

### 1.3.2. Polymorphisme.

Le polymorphisme apparaît lorsque deux structures cristallines distinctes possèdent une énergie libre suffisamment voisine.

#### a) Conformation.

En se basant sur les postulats de NATTA et al. (1959, 1960 c) et en tenant compte des interactions de Van der Waals entre atomes, la valeur de l'énergie interne d'une chaîne peut se calculer en fonction des angles de rotation interne qui caractérisent la conformation : l'énergie interne la plus basse correspond à la conformation la plus stable. Un tel calcul effectué dans le cas du polypropylène syndiotactique (NATTA, CORRADINI et GANIS, 1962) permet de conclure à deux conformations énergétiquement quasi équivalentes : hélice binaire droite ou gauche et zig-zag planaire. Nous savons que ce polymère présente effectivement deux modifications polymorphiques avec les conformations décrites ci-dessus.

Les différences entre les angles de rotation interne des hélices de type  $3_1$ ,  $7_2$ ,  $11_3$  sont si faibles que l'on peut considérer qu'elles correspondent au même minimum d'énergie. Nous verrons plus loin les conséquences de ce résultat dans le cas du polymorphisme des poly- $\alpha$ -oléfines.



b) Empilement.

Le problème de l'empilement des chaînes macromoléculaires est en fait un problème bidimensionnel : les axes des chaînes étant parallèles, c'est la section de la chaîne macromoléculaire qui conditionne les possibilités d'empilement compact.

Deux types d'empilement compact sont possibles pour des sections de forme arbitraire : soit avec une maille oblique, soit avec une maille rectangulaire (KITAÏGORODSKY, 1973). Les possibilités de polymorphisme de l'empilement apparaissent ainsi aussitôt, surtout dans les cas où les interactions entre chaînes se réduisent aux liaisons de Van der Waals.

c) Monotropie et énantiotropie.

Le passage d'une forme polymorphe à l'autre est en général possible. Deux cas peuvent se présenter :

- . Lorsque chaque polymorphe est thermodynamiquement stable dans une gamme de température et de pression déterminées, il existe une température dite *de transition* et cette transformation est réversible ou *énantiotrope*.
- . Lorsque l'un des polymorphes est thermodynamiquement instable à toutes les températures en dessous de son point de fusion, seule la transformation de ce polymorphe dit *métastable* en l'autre est observée directement.

Les composés moléculaires métastables peuvent en réalité être relativement *stables* car les différences d'énergie entre la forme stable et la forme instable sont très faibles.

Nous pouvons en résumé dire que le polymorphisme macromoléculaire provient :

- . soit des différences de conformation de la chaîne principale,
- . soit des différences dans l'empilement des chaînes de même conformation.

Nous allons essayer de mettre en évidence ces deux possibilités en étudiant les premiers termes de la série des poly- $\alpha$ -oléfines isotactiques. Nous pourrons en particulier envisager l'influence de la longueur des chaînes latérales sur le type de polymorphisme.

## Etude bibliographique des variétés polymorphes connues des poly- $\alpha$ -oléfines

### II.1. POLYETHYLENE.

La première forme cristalline du polyéthylène dont la structure a été élucidée (BUNN, 1939) est orthorhombique. Il existe deux autres formes polymorphes, monoclinique et triclinique.

#### II.1.1. Forme orthorhombique.

a) BUNN a proposé pour la forme orthorhombique du polyéthylène les paramètres suivants (Tableau II.1, référence 1) :

$$\left\{ \begin{array}{lll} a = 7,40 \text{ \AA} & b = 4,93 \text{ \AA} & c = 2,534 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Ceux-ci ont été calculés à partir de clichés de poudre par diffraction de rayons X (radiations Cu  $K_{\alpha}$  et Co  $K_{\alpha}$ ).

Le groupe spatial est Pnam. Les extinctions sont {okl} avec  $k + l = 2n + 1$  et {hol} avec h impair. La maille contient deux unités monomères - (CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>) de densité cristalline 1,008. Les positions des quatre atomes de carbone sont les suivantes :

$$\left[ \begin{array}{l} x, y, \frac{1}{4} \\ -x, y, \frac{3}{4} \\ -x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \\ x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4} \end{array} \right. \quad \text{avec :} \quad \begin{array}{l} x = 0,038 a \\ y = 0,065 b \end{array}$$

La structure correspondante est représentée par la figure II.1.

La conformation est en zig-zag planaire. La distance C - C est alors de 1,53 Å et l'angle de valence entre deux liaisons C - C successives, égal à 112°. Le plan du zig-zag fait un angle d'environ 41° avec l'axe b de cette maille.

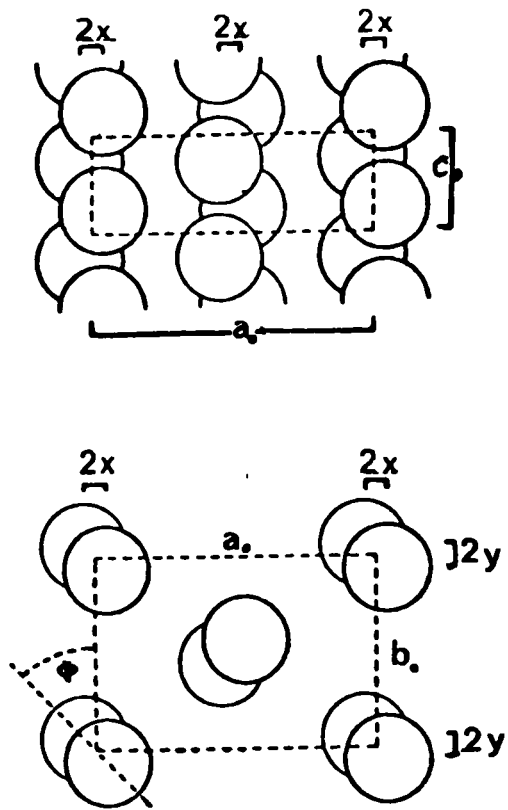


Figure II.1. Structure cristalline du polyéthylène\*  
 (en haut) le long de l'axe b,  
 (en bas) le long de l'axe c.

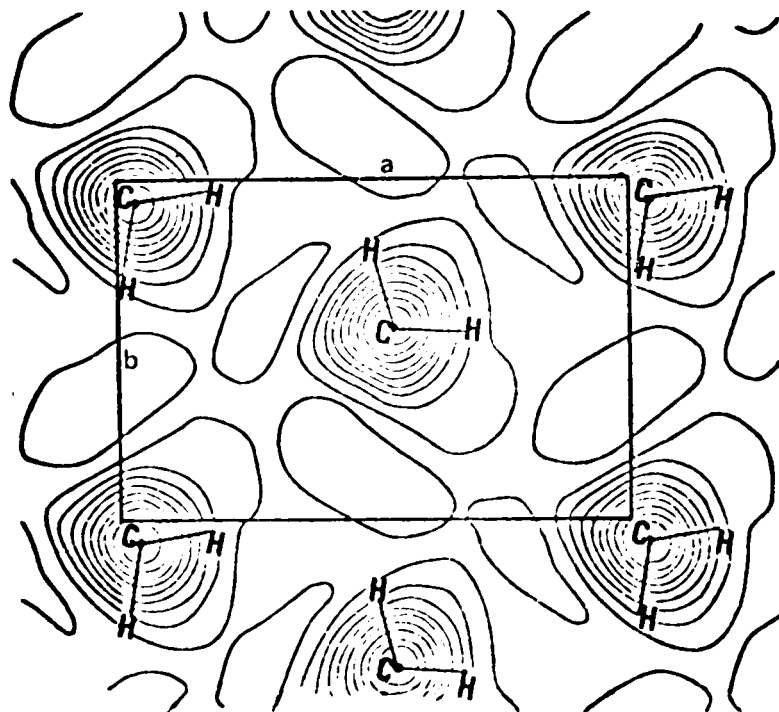


Figure II.2. Position des noyaux de carbone du polyéthylène.\*

\* D'après BUNN (1939).

BUNN a obtenu à partir de synthèses tridimensionnelles de Fourier, des diagrammes de densité électronique. Ces diagrammes montrent selon la figure II.2 la distorsion réelle des nuages électroniques des groupements - CH<sub>2</sub> - (forme non sphérique) et les vibrations thermiques des atomes dans des directions perpendiculaires à l'axe de la chaîne.

- b) Les données numériques fournies ensuite par différents auteurs (WALTER et REDING (1956), SWAN (1962), ZUGENMAÏER (1969) et WEISS et al. (1974)) présentent des variations importantes des paramètres a et b : a varie de 7,36 à 7,42 Å et b de 4,92 à 4,95 Å (Tableau II.1, références 3 à 6). Quant à la valeur de c précitée, elle semble constante. En conclusion, les paramètres de référence pour cette forme (Crystal Data (1963)) sont les suivants (Tableau II.1, référence 2) :

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,428 \text{ \AA} \\ b = 4,934 \text{ \AA} \\ c = 2,532 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ (CHARLESBY, 1945).}$$

- c) GEIL (1963) a obtenu les premiers clichés de diffraction électronique sur des monocristaux de polyéthylène qui s'indexent avec une maille hexagonale :

$$\left. \begin{array}{l} a = b = 4,9 \text{ \AA} \end{array} \right\}$$

ORTH et FISCHER (1965) ont également obtenu une phase stable de structure hexagonale par recuit de monocristaux à une température supérieure à 65°C. Cette même observation a été faite ensuite par KIHO et INGRAM (1968), (1970), ainsi que par THOMAS et SASS (1973) ; ces derniers ont montré que la transformation du polyéthylène de forme orthorhombique en forme hexagonale peut s'obtenir à 110°C par irradiation sous un faisceau électronique.

### II.1.2. Forme monoclinique.

Sur un échantillon de polyéthylène étiré à froid, recuit et comprimé perpendiculairement à l'axe de la chaîne, TANAKA, SETO et HARRA (1962) ont effectué des clichés de diffraction X sur lesquels apparaissent quinze réflexions supplémentaires, qui ne sont pas indexées par la maille orthorhombique. Ils suggèrent une maille monoclinique dans laquelle les chaînes en zig-zag planaire ont toutes la même orientation perpendiculaire à l'axe a et dont les paramètres confirmés par TEARES et HOLMES (1957) ainsi que par KIHO et al. (1964), (1965) ont pour valeur :

$$\left\{ \begin{array}{ll} a = 8,09 \text{ \AA} & \alpha = \beta = 90^\circ \\ b = 4,79 \text{ \AA} & \gamma = 107,9^\circ \\ c = 2,53 \text{ \AA} & \end{array} \right. \quad (\text{Tableau II.1, r\u00e9f\u00e9rences 7 \u00e0 9})$$

La masse volumique th\u00e9orique calcul\u00e9e est de  $0,977 \text{ g/cm}^3$ . Cette forme monoclinique peut se transformer en la forme orthorhombique par d\u00e9formation des monocristaux (KIHO et al.).

### II.1.3. Forme triclinique.

Elle a \u00e9t\u00e9 observ\u00e9e sur des films et des monocristaux pyramidaux obtenus par croissance en solution. NIEGISCH et SWAN (1960) ont propos\u00e9 la maille suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} a = 7,84 \text{ \AA} & \alpha = 62,7^\circ \\ b = 5,56 \text{ \AA} & \beta = 71,0^\circ \\ c = 125 \text{ \AA} & \gamma = 81,5^\circ \end{array} \right. \quad (\text{Tableau II.1, r\u00e9f\u00e9rence 10}).$$

TABLEAU II.1. FORMES POLYMORPHES DU POLYETHYLENE

Références	Forme	Système cristallin	Paramètres cristallins				Conformation de la chaîne	Nombre d'unités monomères par maille	Groupe spatial	Densité cristalline	Point de fusion (°C)
			a Å	b Å	c Å	α, β, γ °					
(1)	I	O	7,40	4,93	2,534		Z	4	Pnam	1,008	110
(2)	I	O	7,428	4,934	2,532		Z	4	"	1,008	
(3)	I	O	7,36	4,92	2,534		Z	4	"	1,014	137
(4)	I	O	7,406	4,939	2,547		Z	4	"	0,999	141
(5)	I	O	7,418	4,946	2,546		Z	4	"	0,997	
(6)	I	O	7,388	4,929	2,539		Z	4	"	1,005	
(7)	II	M	8,10	4,85	2,54	γ = 105	Z	4		0,965	
(8) (9)	II	M	8,09	4,79	2,53	γ = 107,9	Z	4	$C \frac{2}{m}$	0,977*	
(10)	III	T	7,84	5,56	125	α = 62,7 β = 71,0 γ = 81,5	Z			=1,013*	

\* Densité cristalline calculée.

O Orthorhombique  
M Monoclinique  
T Triclinique  
Z Zig-Zag planaire

## II.2. POLYPROPYLENE.

Le polypropylène isotactique présente trois formes polymorphes désignées par  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  qui ont la même conformation hélicoïdale  $3_1$  mais différent par le mode d'empilement des chaînes.

### II.2.1. Forme $\alpha$ .

a) NATTA et al. (1956 a), (1960 a) ont proposé pour la forme  $\alpha$  du polypropylène isotactique les paramètres suivants, confirmés par MILLER et NIELSEN (1960) ainsi que par WILCHINSKY (1960) (Tableau II.2, références 1 à 4).

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 6,65 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b = 20,96 \pm 0,15 \text{ \AA} \\ c = 6,50 \pm 0,04 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad \gamma = 99 \pm 1^\circ$$

La maille comprend quatre chaînes, soit douze unités monomères. (Densité cristalline théorique 0,936). Le groupe spatial est  $B \frac{2}{b}$ , les extinctions sont :  $\{hol\}$  pour  $h + 1 = 2n + 1$ . NATTA et al. ont étudié la structure de cette forme. Le coefficient de reliabilité calculé pour toutes les réflexions (non observées comprises) est de 0,24.

La conformation de la chaîne est une hélice  $3_1$ . Cet axe ternaire n'est pas un élément de symétrie du cristal. L'angle entre deux liaisons C - C successives de la chaîne principale est de  $114^\circ$  et l'angle  $CH_2 - CH - CH_3$  est égal à  $110^\circ$ .

Deux groupements méthyle portés par des chaînes adjacentes sont distants au minimum de  $4,35 \text{ \AA}$  et orientés suivant l'axe a tandis que les groupements méthyle et méthylène de deux chaînes voisines sont espacés au minimum de  $4,0 \text{ \AA}$  (Figure II.3) et orientés suivant l'axe b.

L'empilement des chaînes est représenté par la figure II.4.

b) MENCÍK (1960) a observé une réflexion avec  $d = 2,82 \text{ \AA}$ , qui n'est pas permise par le groupe spatial proposé par NATTA et al. :  $B \frac{2}{b}$ . Il a donné à cette réflexion les indices  $(\bar{1}61)$  et a suggéré le groupe spatial  $P \frac{2_1}{b}$  (Tableau II.2, référence 5).

c) Plus récemment, TURNER JONES et al. (1964) ont pu vérifier la précision des paramètres de NATTA et al., comme l'indique le Tableau II.2, référence 6. MORROW et al. (1965), SAUER et MORROW (1965) ainsi que KOJIMA (1967) ont précisé les conditions d'obtention de cette forme.

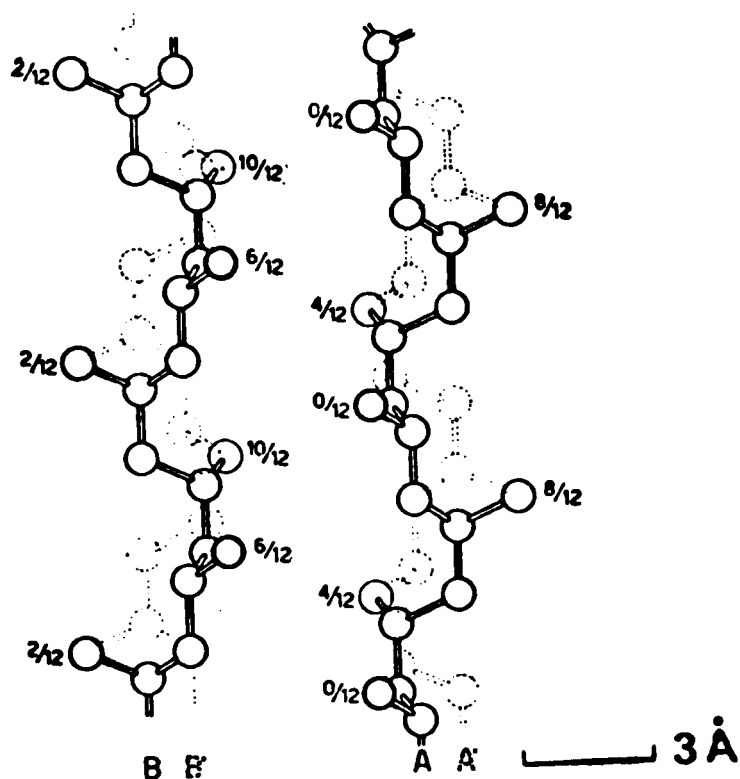


Figure II.3. Modèle d'une macromolécule de polypropylène (forme  $\alpha$ ).<sup>\*</sup>

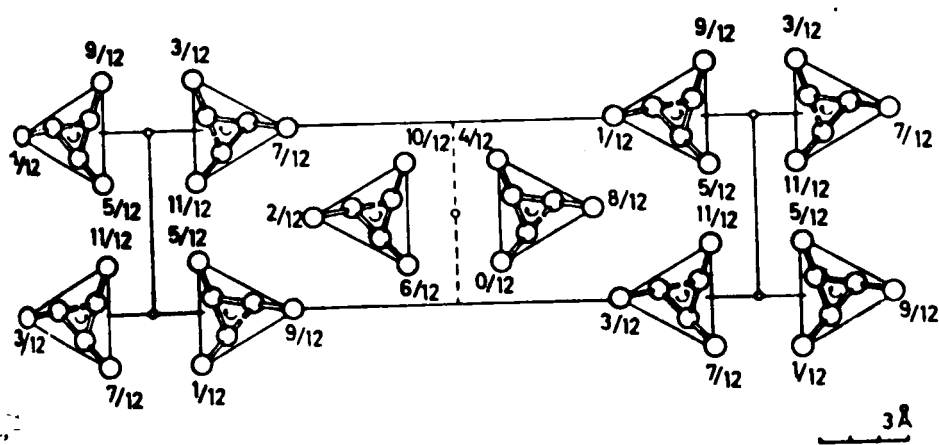


Figure II.4. Projection de la forme  $\alpha$  sur le plan (001).<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> D'après NATTA et al. (1960 a).



Ils ont obtenu sa cristallisation par refroidissement des échantillons de polymère à l'état fondu et en solution diluée dans l' $\alpha$ -chloronaphtalène (concentrations 0,02 à 0,05 %).

Enfin HIKOSAKA et al. (1973) ont préparé des cristaux de forme  $\alpha$  étirés à la température de transition de la forme  $\alpha$  en la forme  $\gamma$  ( $T_{\alpha \rightarrow \gamma} = 275^\circ\text{C}$ ) et sous une pression de quatre atmosphères. Ils suggèrent que cette transformation ne résulte pas seulement d'une simple transition de phase à l'intérieur de la cristallite mais s'accompagne également d'un changement radical de texture dû à la contraction de la longue période.

### II.2.2. Forme $\beta$ .

- a) KEITH et al. (1959) ont obtenu préférentiellement la forme  $\beta$  par fusion des échantillons de polymère au-dessus de  $230^\circ\text{C}$  et cristallisation par trempe au-dessous de  $130^\circ\text{C}$ . Ils proposent une maille hexagonale avec les paramètres suivants (Tableau II.2, référence 7) :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = b = 12,74 \text{ \AA} \\ c = 6,35 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Cette maille contient quatre chaînes dont l'empilement est présenté à la figure II.5.

ADDINK et al. (1961) contestent l'empilement décrit par KEITH et al. car les distances méthyle-méthyle sont trop courtes ( $3,6 \text{ \AA}$ ). En se basant sur deux réflexions observées par KEITH et al. avec  $d = 5,35 \text{ \AA}$  et  $d = 4,127 \text{ \AA}$ , ils ont fait l'hypothèse d'une maille hexagonale, dont les paramètres auraient pour valeur (Tableau II.2, référence 8) :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = b = 6,38 \text{ \AA} \\ c = 6,33 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Le groupe spatial serait  $P3_121$  ou  $(P3_221)$  : les hélices ayant le même sens de rotation (Figure II.6), il n'est alors pas nécessaire de doubler le paramètre  $a$ .

- b) TURNER JONES et al. en 1964 ont caractérisé quatre mailles hexagonales différentes, dénommées "A", "B", "C", "D", dont les paramètres figurent au Tableau II.3.

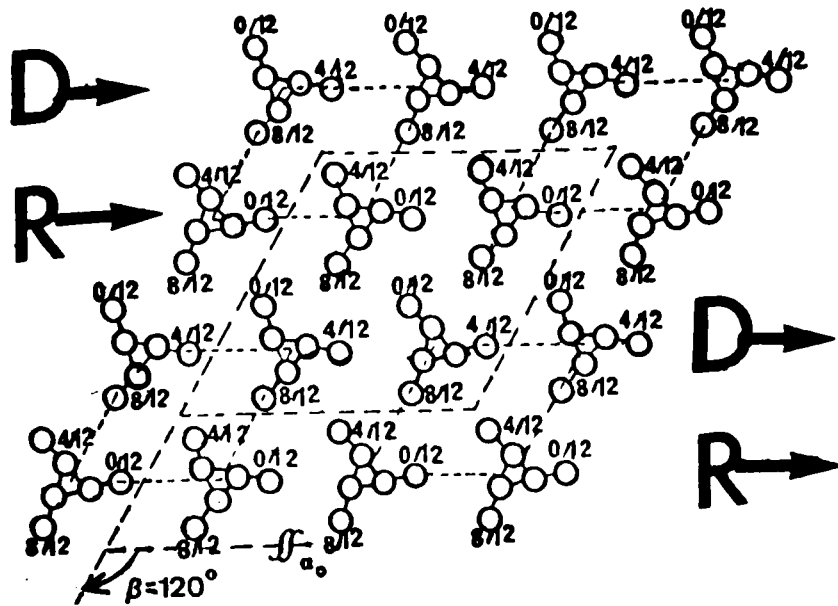


Figure II.5. Empilement de la forme  $\beta$  du polypropylène proposé par KEITH et al. (D : direct, R : rétrograde).

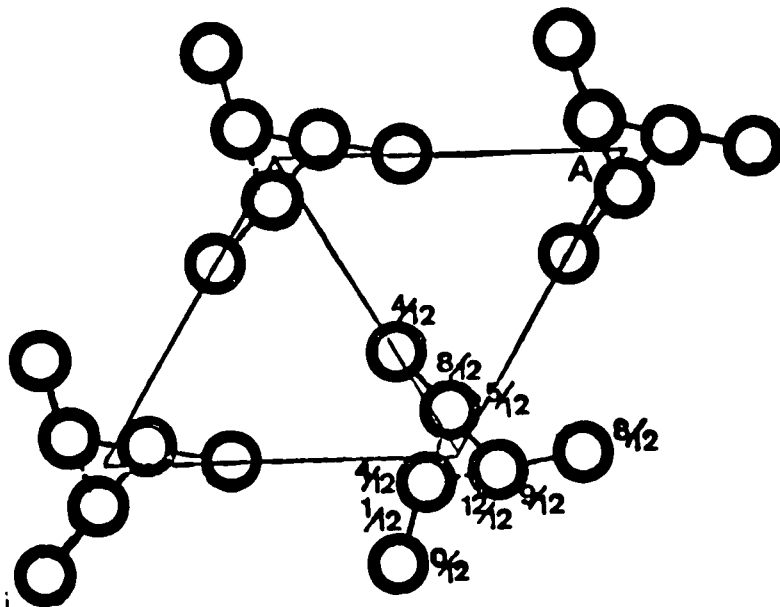


Figure II.6. Projection de la forme  $\beta$  du polypropylène proposée par ADDINK et al..

Maille	Paramètres ( $c = 6,49 \text{ \AA}$ ) $\lambda$	Nombre d'unités monomères/maille
A	$a = 11,01$	9
B	$a = 19,08$	27
C	$a = 22,03$	36
D	$a = 25,43$	48

Tableau II.3.

Les relations entre ces différentes mailles et celle proposée par KEITH et al. sont présentées à la Figure II.7.

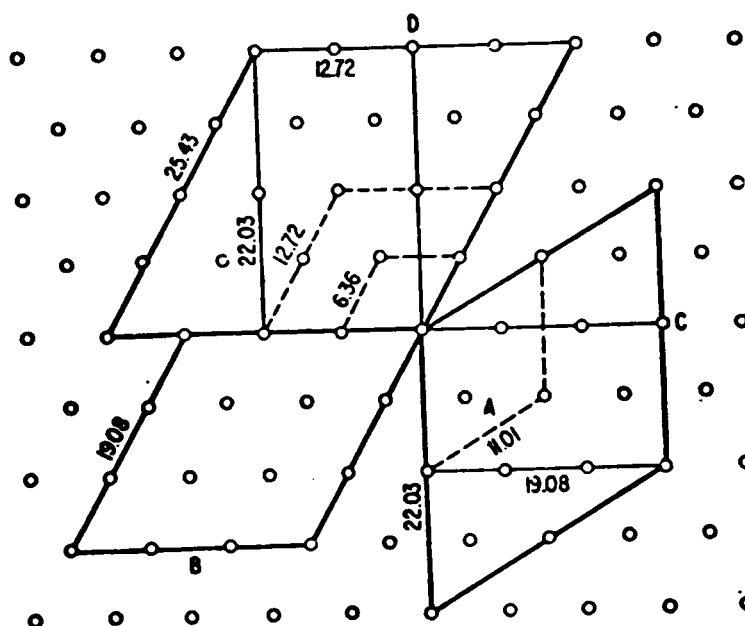


Figure II.7. Différentes mailles proposées pour la forme B.

Selon ces auteurs, seule la maille "C" conviendrait (Tableau II.2, référence 9).

Deux modes d'empilement des chaînes dans cette maille ont été envisagés comme l'indiquent les figures II.8 et II.9. Du fait que les groupes

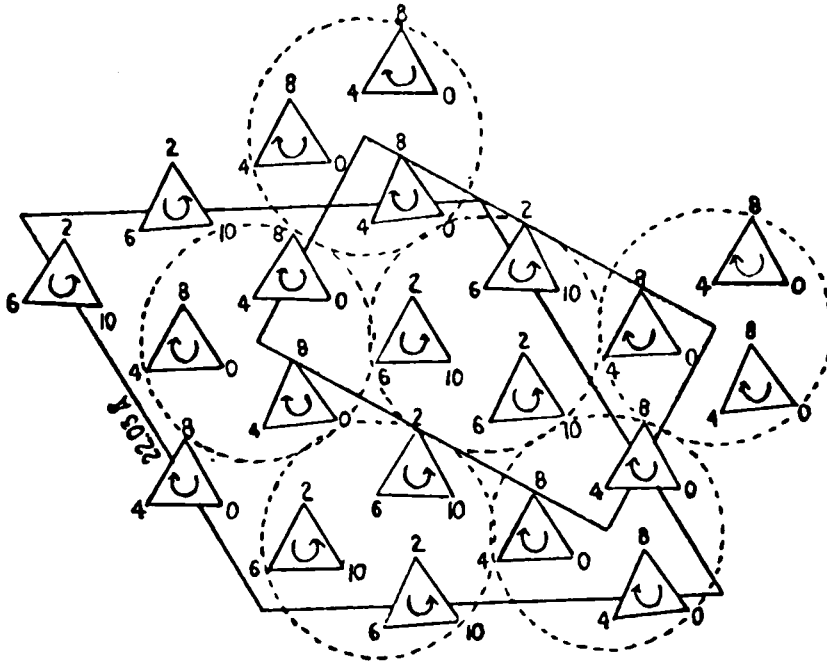


Figure II.8. Empilement possible des hélices de la maille "C" hexagonale (la maille "C" peut être orthorhombique).<sup>✱</sup>

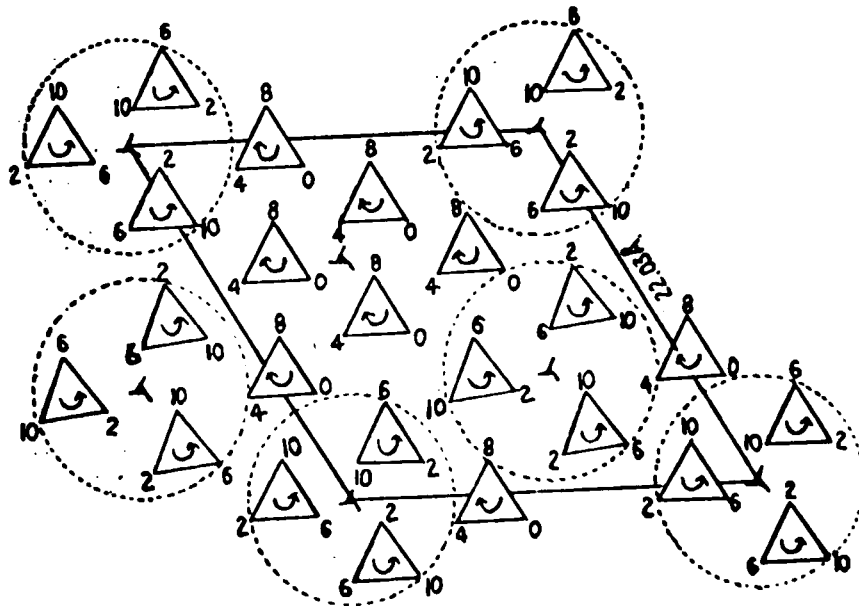


Figure II.9. Empilement possible des hélices de la maille "C" hexagonale (projection C).<sup>✱</sup>

✱ D'après TURNER JONES et al. (1964).

méthyle de deux chaînes adjacentes sont au minimum distants de 4 Å et que le nombre de chaînes par maille est relativement important, TURNER JONES et al. ont supposé que des hélices droites et gauches étaient présentes dans la maille.

- c) Un choix définitif entre les différentes mailles a pu être fait en 1968 : TURNER JONES et COBBOLD (1968) ont pu préparer des monocristaux de la forme  $\beta$  et obtenir des clichés de diffraction électronique. Ainsi, la réflexion  $d^* = 0,427 \text{ \AA}^{-1}$  a été indexée en strate équatoriale et non en strate  $l$  comme précédemment, indiquant une maille hexagonale, avec les paramètres suivants :

$$\left. \begin{array}{l} a = b = 19,08 \text{ \AA} \\ c = 6,49 \text{ \AA} \end{array} \right\}$$

qui est la maille "B" décrite ci-dessus (Tableau II.2, référence 10). Ces auteurs ont émis l'hypothèse que l'empilement des chaînes dans la maille "B" était déterminé par la distance entre les groupements méthyle de deux chaînes adjacentes et par le nombre impair de chaînes dans la maille. Celui-ci implique la présence d'hélices de même sens dans chaque cristallite.

### II.2.3. Forme $\gamma$ .

- a) TURNER JONES et al. (1964), les premiers, ont obtenu la forme  $\gamma$ , par refroidissement lent à partir de l'état fondu, d'un polypropylène de faible poids moléculaire et de haut degré d'isotacticité. N'ayant pas pu obtenir de diagrammes de fibres orientées, ces auteurs ont essayé de déterminer la maille cristalline à partir d'un diagramme de poudre. Les cinq premières réflexions pouvaient être indexées par un réseau équatorial dont les paramètres étaient les suivants :

$$\left. \begin{array}{l} a = 6,47 \text{ \AA} \\ b = 10,71 \text{ \AA} \\ \gamma = 99,07^\circ \end{array} \right\}$$

En supposant que la conformation de la chaîne est une hélice  $3_1$ , soit un paramètre  $c$  égal à 6,49 Å, la maille unitaire contiendrait 6 unités monomères pour une densité de 0,93.

En fait, l'ensemble des réflexions ne peut être indexé par la maille monoclinique ainsi définie : donc la maille est certainement triclinique. Les paramètres d'une maille possible sont donnés dans le Tableau II.2, référence 11.

Ces auteurs ont proposé un empilement des chaînes analogue à celui de la forme  $\alpha$  avec des hélices droites et gauches (Figure II.10).

- b) KOJIMA (1967) a pu obtenir des cristaux lamellaires de la forme  $\gamma$  du polypropylène à partir de solutions diluées d' $\alpha$ -chloronaphtalène de concentrations relativement élevées (0,05 à 1 %).
- c) MORROW et NEWMAN (1968, 1969) ont préparé la forme  $\gamma$  par recristallisation, sous des pressions élevées d'échantillons de polypropylène à l'état fondu, de faible poids moléculaire. Ils ont proposé une maille triclinique dont les paramètres ont pour valeur (Tableau II.2., référence 12) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} a = 6,54 \text{ \AA} & \alpha = 89^\circ \\ b = 21,40 \text{ \AA} & \beta = 99,6^\circ \\ c = 6,50 \text{ \AA} & \gamma = 99^\circ \end{array} \right.$$

Selon ces derniers auteurs, la maille de la forme  $\gamma$  pourrait provenir d'une simple déformation de la forme  $\alpha$  le long de l'axe  $a$ , correspondant à une réorientation de l'axe  $b$  d'un angle voisin de  $9^\circ$ , (Figure II.10).

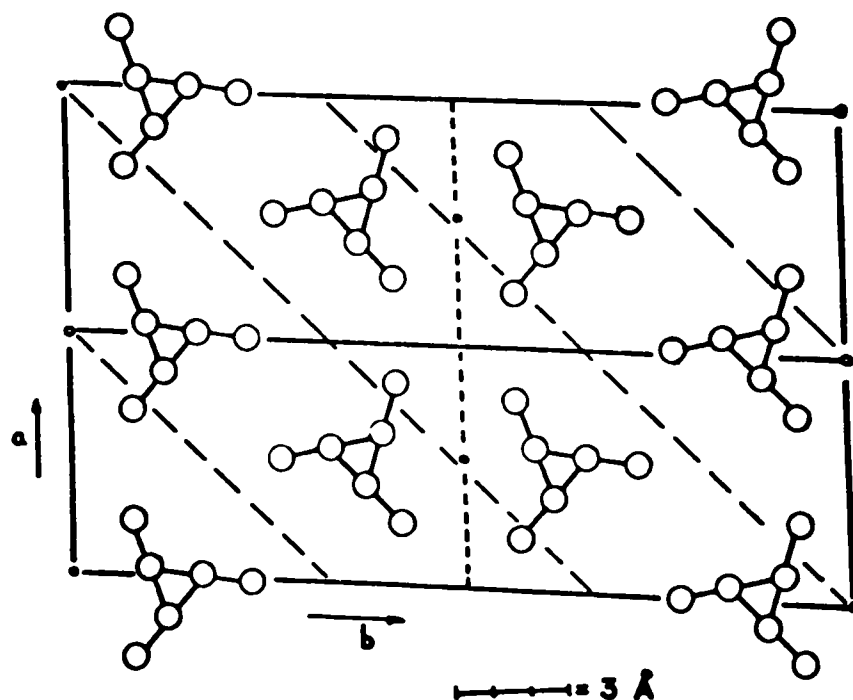


Figure II.10. Projection de la maille de la forme  $\gamma$  sur le plan (001).

De plus, MORROW (1969) a signalé que la forme d'équilibre du polypropylène isotactique est la forme  $\gamma$ , du fait qu'elle se développe à haute pression et se présente en chaînes non repliées ; ainsi elle peut être stable à la fois thermiquement et mécaniquement.

Enfin, NEWMAN et SONG (1971) ont pu transformer la forme  $\gamma$  en forme  $\alpha$  sur des échantillons de polypropylène monoétirés à 100°C et à pression élevée. Selon eux, cette transformation est de nature *martensitique*.

TABLEAU II.2. FORMES POLYMORPHES DU POLYPROPYLENE

Références	Forme	Système cristallin	Paramètres cristallins				Conformation de la chaîne	Nombre d'unités monomères par maille	Groupe spatial	Densité cristalline	Point de fusion °C
			a Å	b Å	c Å	α, β, γ °					
(1) (2)	α	M	6,65	20,96	6,50	γ = 99,3	31	12	0,936*	176	
(3)	α	M	6,67	20,87	6,49	γ = 98,2	31	12	0,937	165	
(4)	α	M	6,64	20,88	6,51	γ = 98,7	31	12	0,939	178	
(5)	α	M	6,69	20,98	6,50	γ = 99,5	31	12	0,932	183	
(6)	α	M	6,66	20,78	6,50	γ = 99,6	31	12	0,946*	189	
(7)	β	H	12,74	12,74	6,35		31	12	0,939	132	
(8)	β	H	2x(6,38)	2x(6,38)	6,33		31	4 x (3)	"	132	
(9)	β	H	22,03	22,03	6,49		31	36	0,920	132	
(10)	β	H	19,08	19,08	6,49		31	27	"	132	
(11)	γ	T	6,47	10,71	6,49	α = 90 β = 99 γ = 99,07	31		0,93	132	
(12)	γ	T	6,54	21,40	6,50	α = 89 β = 99,6 γ = 99	31		0,954*	132	

M Monoclinique  
H Hexagonal  
T Triclinique

\* Densité cristalline calculée



### II.3. POLYBUTENE.

Il est difficile de mettre en forme le polybutène. De plus, par refroidissement d'un échantillon à partir de l'état fondu, une forme II instable est obtenue, qui se transforme en quelques jours en une forme I stable. De nombreuses recherches effectuées sur les facteurs accélérant la transformation de la forme II en la forme I ont permis de mettre en évidence l'existence non seulement de deux mais de quatre formes polymorphes, que nous allons décrire.

#### II.3.1. Forme I.

a) La structure de cette forme a été étudiée par NATTA et al. (1956 b), (1960 b).

Les spectres de fibre ont été enregistrés dans une chambre cylindrique avec la radiation  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). La période, le long de l'axe de la chaîne est de  $6,50 \pm 0,05 \text{ \AA}$ , caractéristique d'une conformation hélicoïdale  $3_1$ . L'indexation de chaque réflexion permet de définir une maille rhomboédrique dont le paramètre  $a$ , rapporté aux axes hexagonaux, a pour valeur (Tableau II.4, références 1 et 2) :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = b = 17,7 \pm 0,1 \text{ \AA} \\ c = 6,50 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

La densité cristalline expérimentale correspond à dix huit unités monomères par maille.

Les réflexions  $\{h k l\}$  ne sont présentes que si  $-h + k + l = 3n$ . L'absence systématique des réflexions  $(h 0 l)$  avec  $l = 2n + 1$  réduit le choix des groupes spatiaux possibles à  $R3c$  ou  $R\bar{3}c$ . Ces deux groupes ne diffèrent que par l'existence ou non du centre de symétrie.

Seules des chaînes hélicoïdales ternaires s'insèrent dans la maille : la chaîne principale du polymère est constituée par une succession de liaisons alternativement en conformation trans et gauche.

Or la conformation gauche asymétrique peut être dédoublée : soit droite, soit gauche, selon la terminologie introduite par BUNN (1942), (1955) ; ainsi les chaînes hélicoïdales sont énantiomorphes de type  $(AB)_3$  ou  $(AC)_3$ . L'angle entre les liaisons C - C de la chaîne principale est de  $114^\circ$ , valeur déduite de la période  $c$ .

L'empilement des chaînes est déterminé à partir des réflexions  $(h k i 0)$  intenses et de la distance (au minimum de  $4 \text{ \AA}$ ) entre les groupements méthyle de chaînes adjacentes selon la figure II.11.

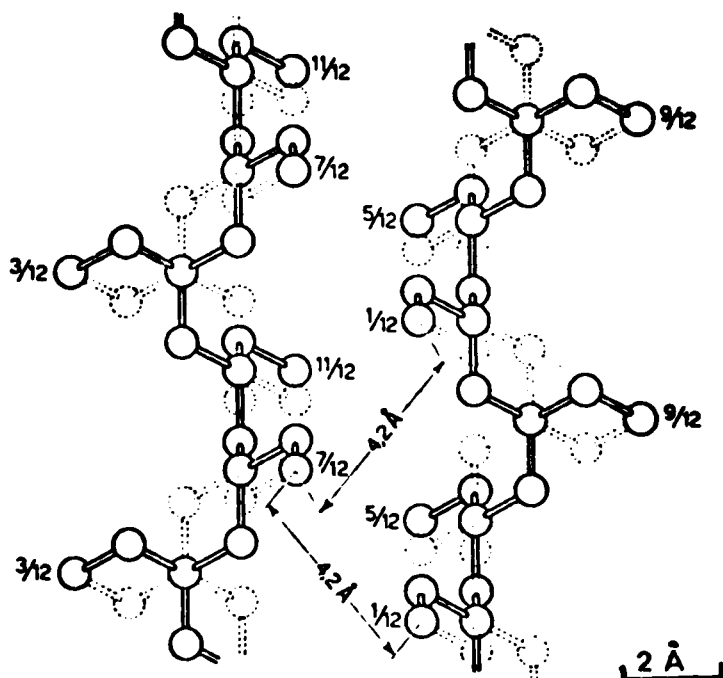


Figure II.11. Modèle montrant des macromolécules isomorphes anticlinales de la forme 1 du polybutène.

Comme le montre la figure II.12, si le groupe spatial est  $R3c$ , les macromolécules sont isoclinales et entourées chacune par trois macromolécules énantiomorphes. La même disposition est observée pour le groupe  $\bar{R}3c$  (Figure II.13), en outre, les macromolécules anticlinales sont réparties statistiquement autour de chaque axe hélicoïdal  $3_1$ . NATTA et al. n'ont ainsi pas pu choisir entre ces deux groupes spatiaux. L'indice de reliabilité calculé pour les réflexions observées ou non jusqu'à  $d_{hkl} = 1,0 \text{ \AA}$  est de 0,23 pour les strates 0, 1, 2 et 3. L'empilement de la forme I du polybutène présente une analogie remarquable avec celle du polypropylène (Figure II.4).

- b) HOLLAND et MILLER (1964) ont fait croître des monocristaux de cette forme à partir de solutions diluées d'acétate d'amyle de concentrations 0,01 à 0,1 % selon les conditions thermiques suivantes :

- température de dissolution :  $90^\circ\text{C}$
- température de cristallisation : température ambiante.

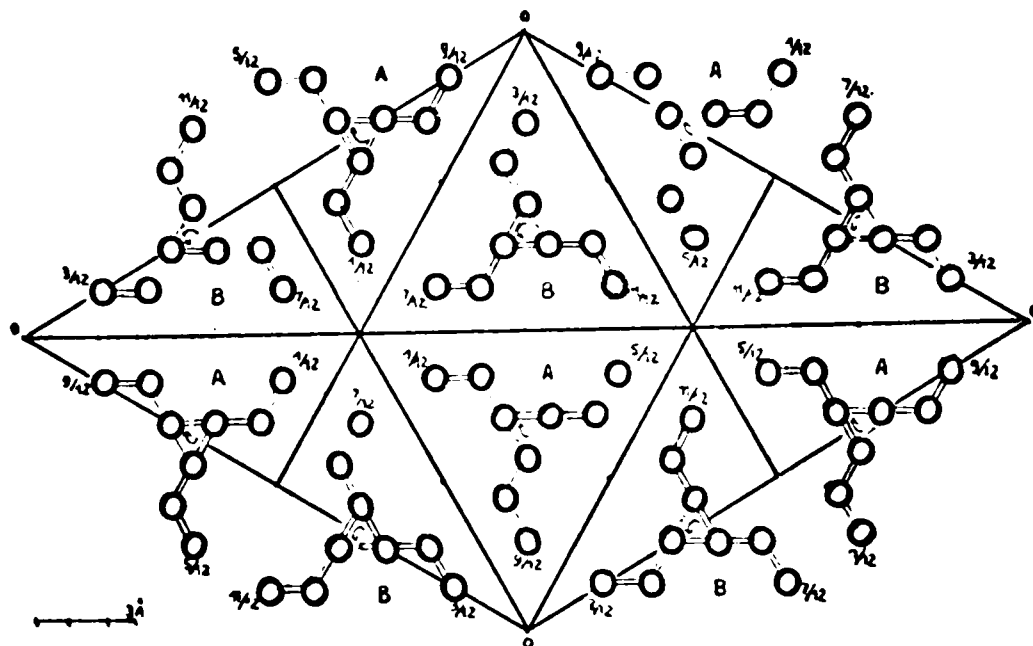


Figure II.12. Projection de la structure de la forme 1 du polybutène sur le plan (001) pour  $R3c^*$ .

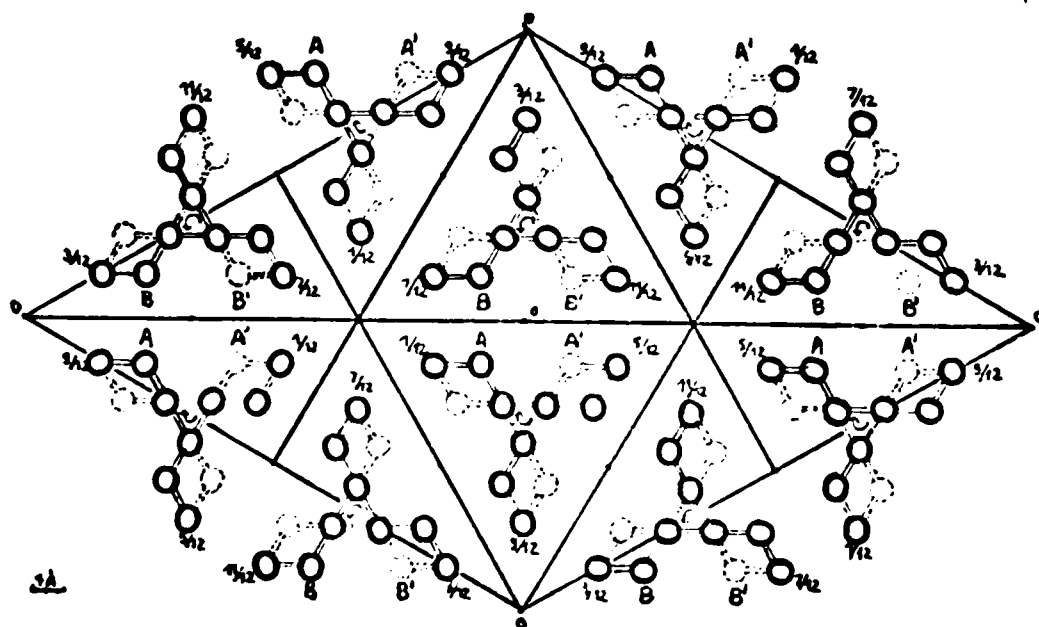


Figure II.13. Projection de la structure de la forme 1 du polybutène sur le plan (001) pour  $R\bar{3}c^*$ .

\* D'après NATTA et al. (1960 b).

Les clichés de diffraction électronique obtenus s'indexent parfaitement avec la maille proposée par NATTA et al.. Aucune macle n'est observée.

### II.3.2. Forme I'.

BOOR et YOUNGMAN (1964), (1965) ont mis en évidence une modification particulière de la forme I (nommée I'), obtenue lors de polymérisations à basse température ou par chauffage lent de la forme III.

Cette forme I' possède les mêmes paramètres cristallins que la forme I (Tableau II.4, référence 3) et n'en diffère que par son point de fusion anormalement bas (de 95 à 110°C) au lieu de 136°C et par ses faibles propriétés mécaniques.

### II.3.3. Forme II.

a) Celle-ci est obtenue par cristallisation à partir de l'état fondu. La densité cristalline est de 0,97.

NATTA et al. (1955 a) ont montré que la maille est quadratique, caractérisée par les paramètres mentionnés ci-après (Tableau II.4, référence 4) :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = b = 7,49 \text{ \AA} \\ c = 6,85 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

La conformation est hélicoïdale de type  $4_1$ .

b) TURNER JONES (1963) en étudiant la forme II à partir de clichés de fibre, par diffraction de rayons X, a été amené à modifier ces résultats. En effet, entre les strates de forte intensité correspondant à une période de 6,85 Å, il a distingué des strates de plus faible intensité, de telle sorte que la période serait triple de celle proposée par NATTA et al. Toutes les réflexions vérifient bien l'hypothèse d'une maille quadratique avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = b = 14,85 \text{ \AA} \\ \end{array} \right. \quad (\text{Tableau II.4, référence 5})$$

c'est-à-dire une valeur double de celle de NATTA et al. La configuration de la chaîne est hélicoïdale, de type  $11_3$ .

Ces résultats (Tableau II.4, référence 6) avaient été confirmés par HOLLAND et MILLER (1964) qui ont proposé pour cette forme le groupe  $P\bar{4}$ . Mais, en 1966, TURNER JONES a finalement supposé que cette forme polymorphe avait un paramètre de fibre  $c = 76 \text{ \AA}$  (Tableau II.4, référence 7) et contenait des hélices  $29_8$  ou  $40_{11}$  au lieu d'hélices  $11_3$ .

c) La transformation de la forme II en la forme I est de nature solide-solide et monotrope. La vitesse de cette transformation semble maximale au voisinage de 25°C (VIDOTTO et KOVACS, 1967).

DANUSSO et al. (1965 a) et TURTURRO (1969) suggèrent que la transition II → I n'a lieu qu'en dessous de 65°C, résultats infirmés par BORR et al. (1963) ainsi que par VIDOTTO et KOVACS. D'autres facteurs, comme par exemple la trempe (BOOR et al., VIDOTTO et KOVACS) et le poids moléculaire (FOGLIA, 1963) peuvent influencer cette transformation II → I. Cette transition de la forme II en la forme I a été étudiée par dilatométrie (DANUSSO et al., 1965 b) et par spectroscopie infrarouge (LUONGO et SALOVEY, 1965, 1966 ; SCHAFFHAUSER, 1967 ; GOLDBACH et PEITSCHER, 1968).

Les spectres I.R. par réflexion totale atténuée montrent que la transformation II → I intervient initialement et le plus rapidement à la surface des films.

Or HOLLAND et MILLER (1964) ont obtenu des monocristaux de la forme I à partir de cristaux de la forme II laissés plusieurs jours à température ordinaire. L'observation de l'évolution du diagramme de diffraction électronique, réalisé sur le même cristal, en fonction du temps a révélé un fait intéressant : les cristaux transformés sont toujours maclés. Ce résultat peut permettre de mieux comprendre le mécanisme de cette transformation.

#### II.3.4. Forme III.

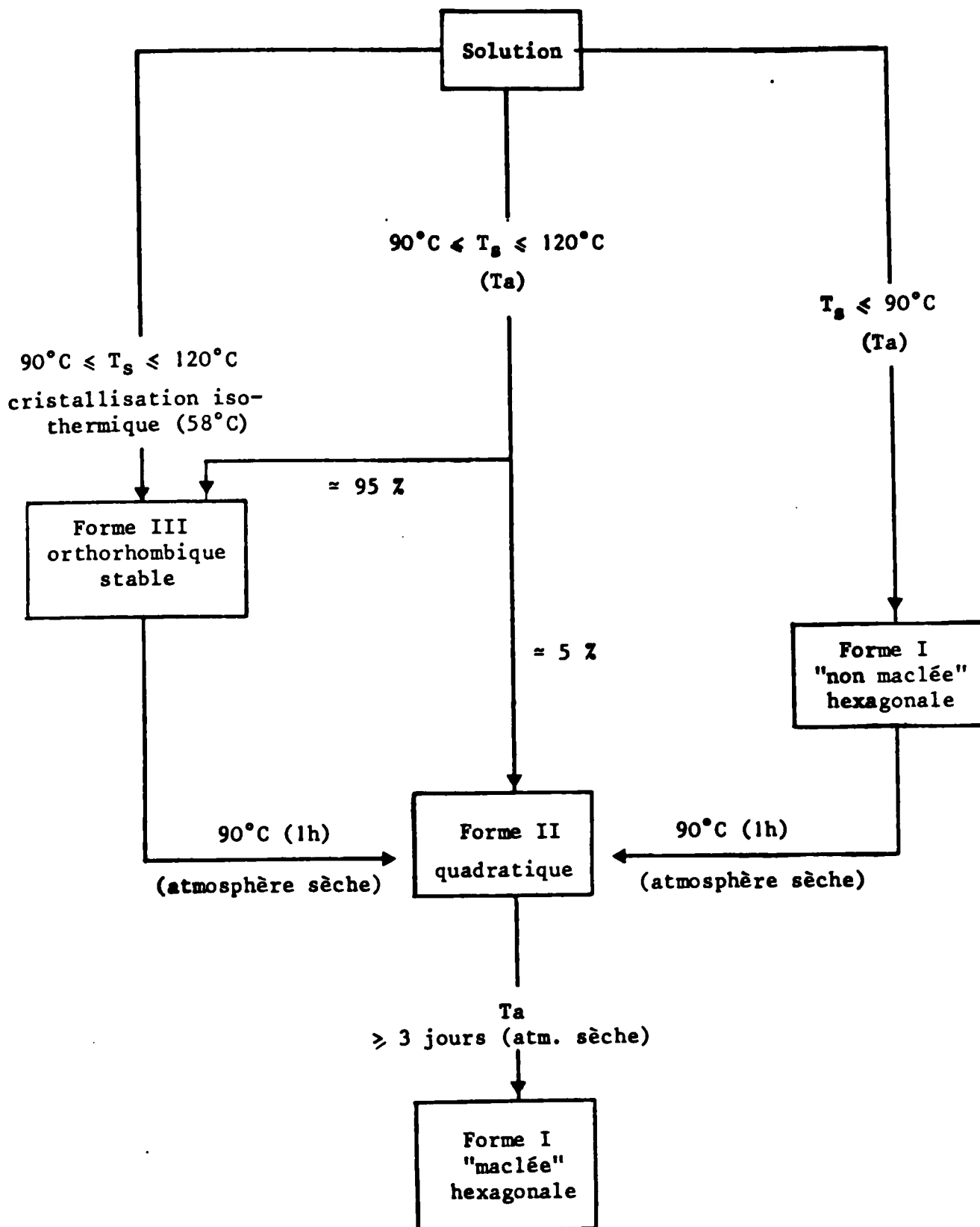
a) La forme III a été mise en évidence par ZANNETTI et al. (1961).

Elle est obtenue exclusivement par cristallisation à partir de solutions diluées. Elle est stable à température ordinaire.

HOLLAND et MILLER (1964) ont préparé des monocristaux de cette forme à partir de solutions diluées d'acétate d'amyle (concentrations 0,01 à 0,1 %) selon le schéma suivant (Figure II.14) incluant les modes préparatoires des autres formes du polybutène citées par ces mêmes auteurs. Les études de diffraction électronique qu'ils ont réalisées montrent que la maille est rectangulaire avec les paramètres suivants (Tableau II.4, référence 8) :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 12,49 \text{ \AA} \\ b = 8,96 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Les extinctions systématiques indiquent que le groupe plan est P2<sub>gg</sub>.



$T_s$  : Température de dissolution

$T_a$  : Température de cristallisation

Figure II.14. Schéma indiquant la formation, la structure et les transformations des différentes formes polymorphes du polybutène.

- b) YASUDA et al. (1966) ont confirmé ces données et ont supposé un paramètre  $c$  égal à  $7,6 \text{ \AA}$  (Tableau II.4, référence 9). La maille serait donc orthorhombique mais aucune hypothèse n'a été émise sur la structure. De récents travaux effectués par diffusion RAMAN de rayons Laser ont permis à CORNELL et KOENIG (1969) de proposer une structure hélicoïdale de type  $10_3$  avec  $c = 20,4 \text{ \AA}$  (Tableau II.4, référence 10).
- c) DANUSSO et al. (1964), ainsi que ZANNETTI et al. (1967) ont étudié la transformation de la forme III en la forme I par dilatométrie et par diffraction de rayons X comme le montre le diagramme suivant (Figure II.15).

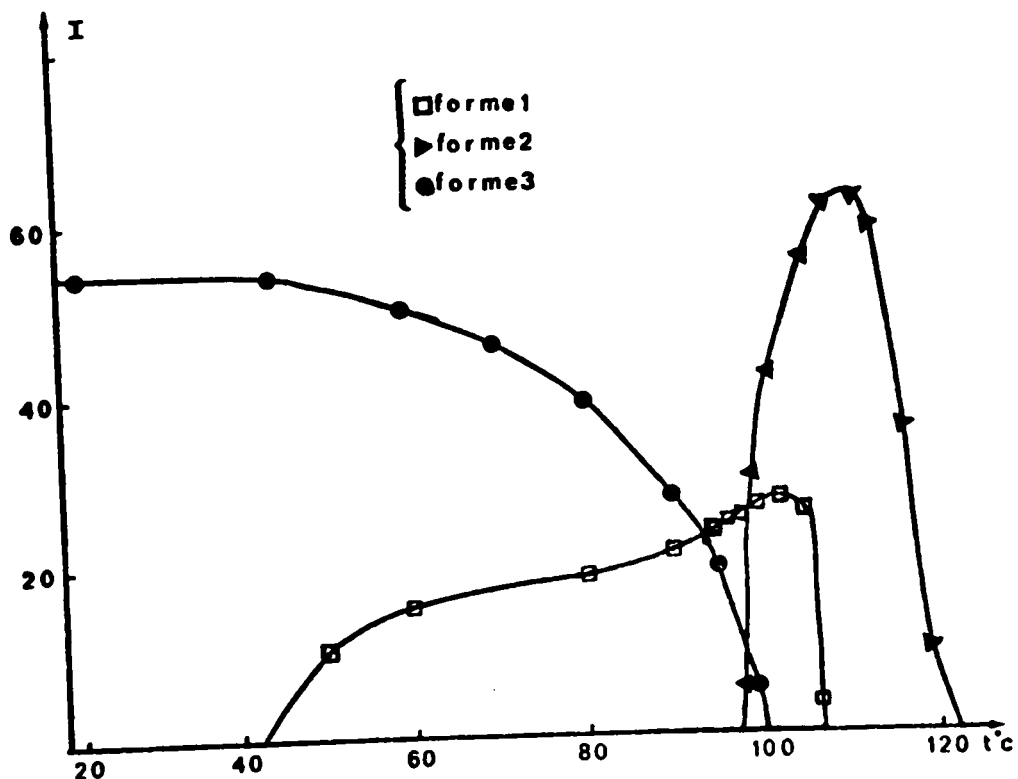


Figure II.15. Transformations polymorphiques du polybutène.

La transformation de la forme III en la forme II a été examinée par GEACINTOV et al. (1963), (1964), (1966), et par DANUSSO et al. (1964), par analyse thermique différentielle, dilatométrie, diffraction de rayons X et microphotographie.

Cette transition, de nature solide-solide ou impliquant un intermédiaire éphémère à l'état fondu, se produit entre  $94$  et  $96^\circ\text{C}$ , selon une étude aux rayons X.

TABLEAU II.4. FORMES POLYMORPHES DU POLYBUTENE

Références	Forme	Système cristallin	Paramètres cristallins			Conformation de la chaîne	Distance entre 2 unités monomères	Nombre d'unités monomères par maille	Groupe spatial	Densité cristalline	Point de fusion °C
			a Å°	b Å°	c Å°						
(1) (2)	I	R	17,7	17,7	6,50	31	2,17	18	R3c ou R3c	0,951	136
(3)	I'	R	17,7	17,7	6,50	31	2,17	18	"	0,951	100
(4)	II	Q	7,49	7,49	6,85	41	1,71	44		0,902	124
(5)	II	Q	14,85	14,85	20,6	113	1,87	44		0,89	124
(6)	II	Q	14,89	14,89	20,87	113	1,87	44	P 4	0,89	124
(7)	II	Q	14,89	14,89	76	4011 ou 298	1,90				124
(8) (9)	III	O	12,49	8,96	7,6	103	2,04	40		0,876	106,5
(10)	III	O	12,49	8,96	20,4						"

R Rhomboédrique  
 Q Quadratique  
 O Orthorhombique



#### II.4. POLYHEXENE.

A température ambiante, le polyhexène existe à l'état caoutchouteux et y demeure, laissé au repos, pendant plusieurs semaines même en abaissant la température jusqu'à  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Mis sous tension pendant une semaine à  $-20^{\circ}\text{C}$ , le polymère présente alors un spectre de diffraction de rayons X, montrant que la fibre est très orientée et cristallisée. TURNER JONES (1964) a proposé un paramètre de fibre égal à  $13,7 \text{ \AA}$  et une conformation hélicoïdale de type  $7_2$ . Il a pu envisager deux mailles, dont les caractéristiques sont rassemblées ci-dessous (Tableau II.5) :

<i>Maille orthorhombique</i>	<i>Maille monoclinique</i>
$a = 11,7 \text{ \AA}$	$a = 22,2 \text{ \AA}$
$b = 26,9 \text{ \AA}$	$b = 8,89 \text{ \AA}$
$c = 13,7 \text{ \AA}$	$c = 13,7 \text{ \AA}$
4 chaînes/maille	$\gamma = 94,5^{\circ}$
$d = 0,91$	2 chaînes/maille
	$d = 0,73$

Tableau II.5.

#### II.5. AUTRES POLY- $\alpha$ -OLEFINES.

TURNER JONES (1964) a caractérisé deux formes cristallines I et II du polytétradécène, du polyhexadécène et du polyoctadécène.

Des clichés de poudre par diffraction de rayons X sont obtenus pour ces deux formes qui présentent des réflexions aux petits angles, telles que leur distance interréticulaire varie linéairement avec la longueur de la chaîne latérale.

Dans les deux cas, les chaînes principales sont enroulées en hélices plus ou moins déformées et les chaînes ramifiées sont disposées selon une conformation en zig-zag plane de part et d'autre de l'axe de la chaîne principale. Les chaînes latérales de deux macromolécules

adjacentes sont empilées parallèlement en alternance : cet arrangement est comparable à celui des n-paraffines.

La maille de la forme II est orthorhombique, caractérisée par une conformation hélicoïdale  $4_1$ . Les chaînes latérales sont inclinées de  $130,6^\circ$  pour la forme II et de  $90^\circ$  pour la forme I, par rapport à l'axe de la chaîne principale.

Les spectres de diffraction de rayons X aux petits angles des polynonène, polydécène et polydodécène correspondent à la structure cristalline de la forme I des polymères précités.

Au fur et à mesure que la longueur de la chaîne latérale augmente, intervient un nouveau facteur : l'empilement régulier des chaînes latérales les unes à côté des autres.

D'après les travaux de NATTA et al. (1955 b), (1956 b), relatifs aux poly- $\alpha$ -oléfines, les chaînes principales tendent à adopter une conformation hélicoïdale pour n variant de 1 à 3 (n étant le nombre de carbones de la chaîne latérale).

Mais quand n augmente, l'empilement devient de plus en plus ouvert et la densité cristalline du polymère est même inférieure à celle du polymère amorphe (conformation en *pelote statistique*).

Donc, en deçà d'une certaine longueur de chaîne latérale, dite critique, le polymère ne cristallisera pas ou cristallisera sous une forme instable. Par contre, au-delà de la longueur critique, les chaînes latérales pourront cocrystalliser entre elles.

## Obtention et étude des variétés polymorphes du polypentène isotactique

Nous allons maintenant étudier le polymorphisme du polypentène isotactique, polymère intermédiaire entre le polybutène et le polyhexène dans la série des poly- $\alpha$ -oléfinés. Avant d'exposer nos résultats, nous allons résumer l'ensemble des travaux qui ont été réalisés sur ce sujet.

### III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

NATTA et al. (1955 b), (1955 c) ont les premiers décrit une forme cristalline du polypentène isotactique présentant une température de fusion de 75 - 80°C, une masse volumique de 0,87 g/cm<sup>3</sup>, une période d'identité de 6,60 ± 0,15 Å et une conformation hélicoïdale ternaire 3<sub>1</sub>.

DANUSSO et GIANOTTI (1963), (1964) ainsi que GIANOTTI et CAPIZZI (1968) ont caractérisé par leur point de fusion et leur spectre de diffraction X deux modifications cristallines du polypentène, obtenues à l'état non orienté.

- . La forme II, dont la température de fusion est de 80°C, pouvant correspondre à la forme décrite par NATTA et al.
- . La forme I, apparemment plus stable, dont la température de fusion dépendant du poids moléculaire est de l'ordre de 130°C.

De plus, ils ont observé une transformation lente de la forme II en la forme I à des températures supérieures à 80°C.

A partir d'échantillons orientés de polypentène, TURNER JONES et AIZLEWOOD (1963) ont pu préciser la conformation moléculaire de chaque forme.

- . Pour la forme II, la périodicité le long de l'axe de la chaîne principale est de 7,08 Å. La conformation moléculaire est une hélice de type 4<sub>1</sub>.

. Pour la forme I, la périodicité le long de l'axe de la chaîne principale est de 6,50 Å. La conformation moléculaire est de type  $3_1$ .

Les mailles de chaque forme sont monocliniques.

Pour la forme II du polypentène, ces auteurs ont observé des variations de paramètres dépendant des conditions de préparation des échantillons ; ainsi ils ont été amenés à définir deux sous-formes IIa et IIb.

D'autre part, ils n'ont pas pu obtenir des échantillons de forme I pure et bien cristallisée de polypentène. L'absence de certaines réflexions, leur variation d'intensité et leur élargissement, dûs probablement à une moins bonne cristallisation de quelques échantillons les ont conduits à envisager l'existence de deux sous-formes Ia et Ib.

CONVARD (1972) a proposé de nouvelles conditions d'obtention des formes pures du polypentène. Par ailleurs, l'existence de deux sous-formes pour la forme I semble confirmée par l'auteur.

### III.2. PREPARATION DU POLYMERE INITIAL.

Le polymère a été préparé à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Lyon par polymérisation de pentène-1 (Merck) en présence d'un catalyseur de type Ziegler  $[\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{Et})_2 \text{I}]$ , le rapport molaire de ces constituants étant égal à 1.

La purification a été effectuée par dissolution du produit brut dans le toluène à 60°C en présence d'acide acétique pour éliminer les traces de catalyseur puis par réprécipitation dans le méthanol. Le polymère obtenu a été broyé puis séché sous vide jusqu'à poids constant.

Les méthodes usuelles de caractérisation physico-chimique réalisées au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lyon I ont donné les résultats suivants :

$\bar{M}_n = 1,5 \cdot 10^5$  (déterminée par osmométrie en solution à 37°C dans le chloroforme).

$\bar{M}_p = 8,0 \cdot 10^5$  (obtenue à partir de courbes de chromatographie sur gel)

indice de polymolécularité :  $\frac{\bar{M}_p}{\bar{M}_n} = 6$

$\{\eta\} = 215 \text{ cm}^3/\text{g}$  (dans l'heptane à 21°C).

### III.3. FORME I DU POLYPENTENE.

#### III.3.1. Préparation des échantillons.

##### a) Films.

Les méthodes d'obtention des films de la forme I proposées par les auteurs précédemment cités sont résumées par le tableau III.1.

Au début de notre étude nous avons repris les méthodes de préparation de la forme I du polypentène, mises au point par CONVARD (1972).

Les films ont été préparés au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lyon I dans les conditions suivantes : l'échantillon de polymère initial est placé entre deux feuilles d'aluminium dans un moule cylindrique dont le schéma de principe a été décrit par CONVARD (1972), et qui est ensuite porté en deux heures à 100°C (température choisie en fonction des données bibliographiques). Après arrêt de la régulation thermique, une pression de 100 kg/cm<sup>2</sup> est exercée sur le corps du piston du moule afin d'assurer une meilleure homogénéité du film avant refroidissement à température ambiante (le moule utilisé présente une forte inertie thermique). Ces opérations sont effectuées sous vide (10<sup>-1</sup> torr) pour éviter toute oxydation. Les films ainsi obtenus possèdent un diamètre moyen de 5 cm et une épaisseur voisine de 100 µm.

Pour effectuer les traitements thermiques de longue durée, les films sont placés entre deux feuilles d'aluminium dans une cellule spécialement conçue à cet effet. Celle-ci est constituée par deux disques métalliques entre lesquels est inséré le film de polypentène. Un joint torique en laiton assure l'étanchéité de la cellule.

Nous avons ensuite recherché, avec DECROIX (1975), les conditions optimales de trempe et de recuit pour préparer un échantillon de forme I bien cristallisé, soit :

- . Fusion à 130°C
- . Trempe à l'air : 23°C
- . Recuit à 60°C.

##### b) Fibres.

TURNER JONES et AIZLEWOOD (1963) ont obtenu des échantillons orientés de forme Ib mélangée à une forme II, en étirant à 50°C des fibres de forme I de polypentène. Ces échantillons orientés ont été recuits par

TABLEAU 111.1. METHODES DE PREPARATION DE LA FORME I DU POLYPENTENE.

Références	Traitement préliminaire	Température de tremp	Température de recuit	Temps de recuit	Formes cristallines
DANUSSO et al. (1963), (1964)	Fusion à 130°C	0°C	* 80,5°C	800 h	I
TURNER JONES et al. (1963)	Compression à 100°C pendant 5 mm.	23°C			Ia
CONVARD (1972)	Fusion : 130°C pendant 1/2 h. Fusion : 130°C pendant 1/2 h.	30 - 60°C 60°C	23°C * 82,5°C	2 jours à 3 semaines	Ia Ib

\* Le choix de cette température de recuit, légèrement supérieure à la température de fusion de la forme II ( $\approx 80^{\circ}\text{C}$ ), permet d'éviter le mélange des deux formes.

ces auteurs à 80°C pendant 16 heures à longueur constante. Le recuit entraîne la disparition de la forme II et l'évolution de la forme Ib en la forme Ia.

Nous avons pour notre part préparé des fibres de forme I selon deux procédés différents :

- . Par chauffage à 90°C de films de forme I, refroidis ensuite à température ambiante et étirés à froid.
- . Par recuit de fibres de forme II à une température supérieure à 100°C pendant 5 à 10 minutes.

Les fibres obtenues sont peu orientées.

### III.3.2. Caractérisation de la forme I.

Nous avons caractérisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lyon I les films de forme I de polypentène par spectroscopie infra-rouge avec un spectrophotomètre BECKMAN modèle I.R. 10, par analyse thermique différentielle sur un analyseur thermique DUPONT Instruments, modèle 990, ainsi que par densitométrie à l'aide d'une colonne à gradient de densité de type DAVENPORT.

Le spectre I.R. de la forme I du polypentène, analogue à celui proposé par RUBIN (1967), est représenté par la Figure III.1.A.

Le pic à 1200 cm<sup>-1</sup> est fortement accentué; les intensités des bandes à 800, 850 et 900 cm<sup>-1</sup> se classent dans l'ordre :

$$I_{900} > I_{850} > I_{800}$$

lequel diffère pour la forme II comme nous le constaterons par la suite.

La température de fusion, déterminée par analyse thermique différentielle (vitesse de montée en température : 10°C/mm) est égale à 101°C (Figure III.2), valeur en accord avec celle proposée par DANUSSO (1970) (comprise entre 90°C et 110°C).

La masse volumique que nous avons mesurée pour un film de forme I de polypentène est de 0,896 g/cm<sup>3</sup>.

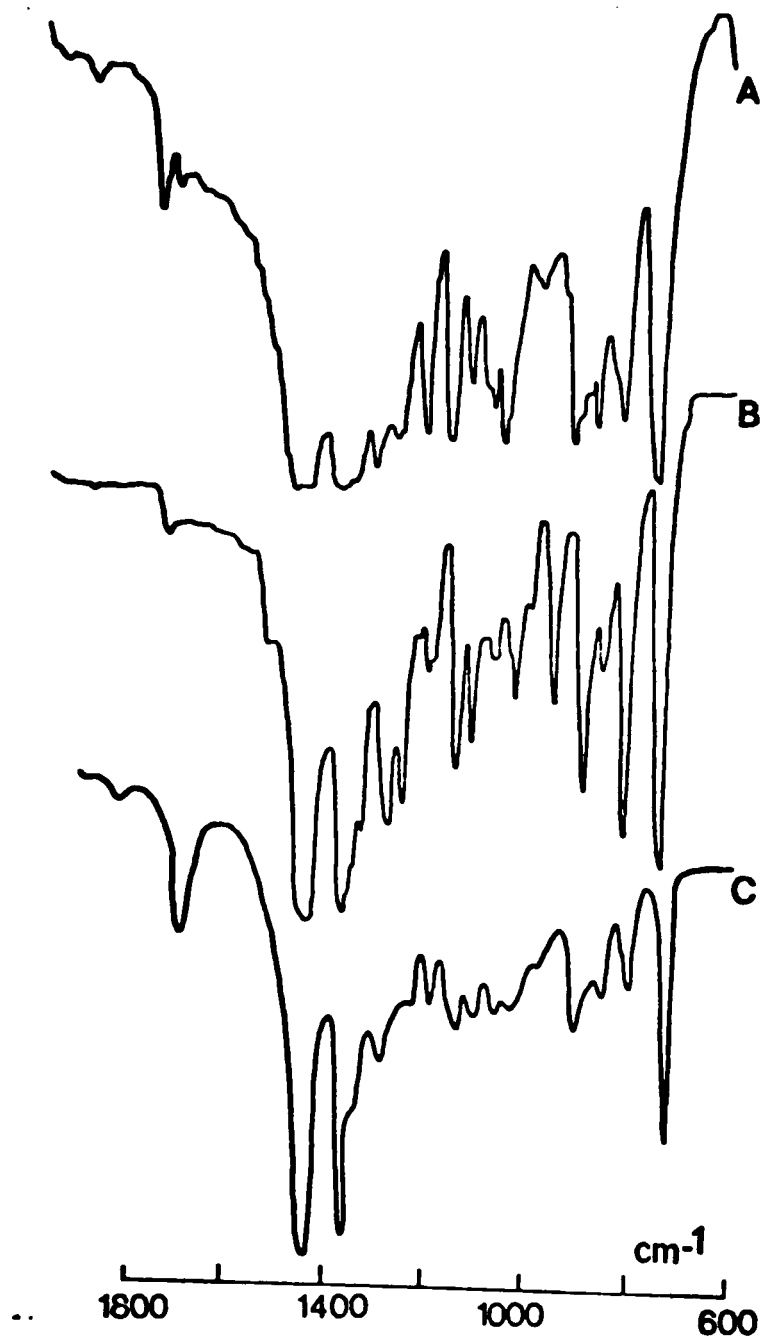


Figure III.1. Spectres infra-rouge du polypentène.

A : forme I

B : forme II

C : forme III



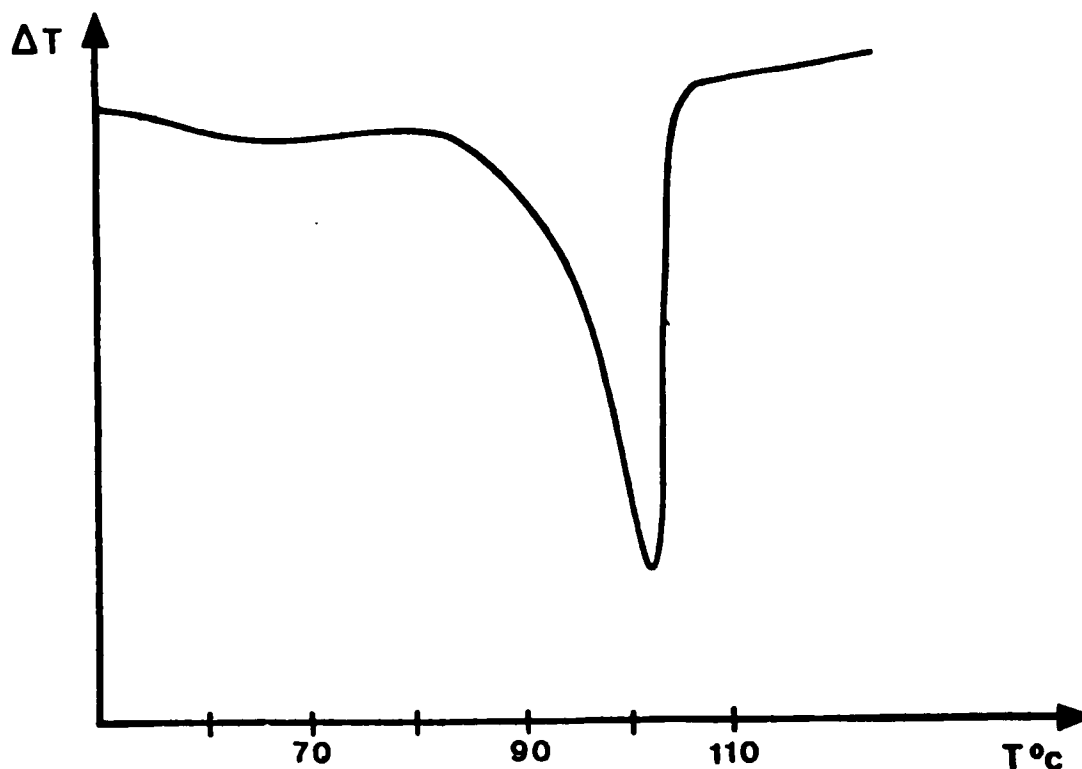


Figure III.2. Thermogramme de la forme I.

### III.3.3. Etude radiocristallographique.

#### a) Appareillage.

Pour l'étude par diffraction de rayons X, nous avons utilisé un diffractomètre SIEMENS *Kristalloflex*, comportant un tube de cuivre ( $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$ , 30 KV, 22 mA) et équipé :

- . d'une part, d'un dispositif de comptage pas à pas (pas de  $5/100^\circ$ , temps de comptage : 2 mn).
- . d'autre part, de la chambre plane SIEMENS modifiée (temps de pose : 20 heures).

Le dépôt d'une couche de cuivre pulvérulent sur le film ou sur la fibre a permis l'étalonnage de la distance source-préparation. Ne disposant pas de chambre de conditionnement adaptée au diffractomètre, nous avons examiné tous les échantillons à la température ambiante.

#### b) Diagrammes.

Les spectres de diffraction X montrent que les films, comme ceux

de toutes les poly- $\alpha$ -oléfinés, comprennent un mélange de phase amorphe et de phase cristalline.

Les films préparés selon les conditions déterminées par CONVARD (1972) présentent des spectres différents suivant la méthode d'enregistrement employée (diffractométrie ou transmission) et l'ancienneté de l'échantillon, comme pour le polybutène isotactique (ZANNETTI et al. , 1967) (voir Annexe 2). En effet, l'étude en diffractométrie qui concerne plus particulièrement la couche superficielle des films permet de mettre en évidence un phénomène de *vieillissement*. Un décalage du spectre vers les petits angles se produit en fonction du temps, sans modification de l'allure générale du spectre (Figure III.3) lequel est identique à celui proposé par DANUSSO et GIANOTTI (1963) pour la forme Ia.

Quant aux films préparés d'après les conditions décrites par DECROIX (1974), leurs spectres de diffraction X correspondent toujours à la forme I du produit *vieilli* précédent.

Ce phénomène n'a pas été observé sur des enregistrements effectués par transmission (chambre plane) ; les équidistances mesurées sur ces radiogrammes concordent avec celles obtenues par diffractométrie sur le produit *vieilli* (Tableau III.2). Elles sont identiques à celles déduites par TURNER JONES et AIZLEWOOD d'un diagramme de fibre étirée de forme Ia de polypentène.

La sous-forme Ib, qui avait été caractérisée par CONVARD (1972) à partir de films recuits à 82,5°C pendant un temps très long n'a pas été mise en évidence.

### c) Paramètres cristallographiques.

a) D'après TURNER JONES et AIZLEWOOD (1963), les formes Ia et Ib du polypentène possèdent la même conformation hélicoïdale  $3_1$  et des périodes de répétition de fibre très voisines (Ia : 6,49 Å, Ib : 6,50 Å).

Pour la forme Ia, chaque réflexion en strate équatoriale correspond à un réseau orthogonal avec les paramètres suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 11,20 \text{ \AA} \\ b = 20,85 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Les seules extinctions possibles sont {hoo} avec h impair et {oko} avec k impair.

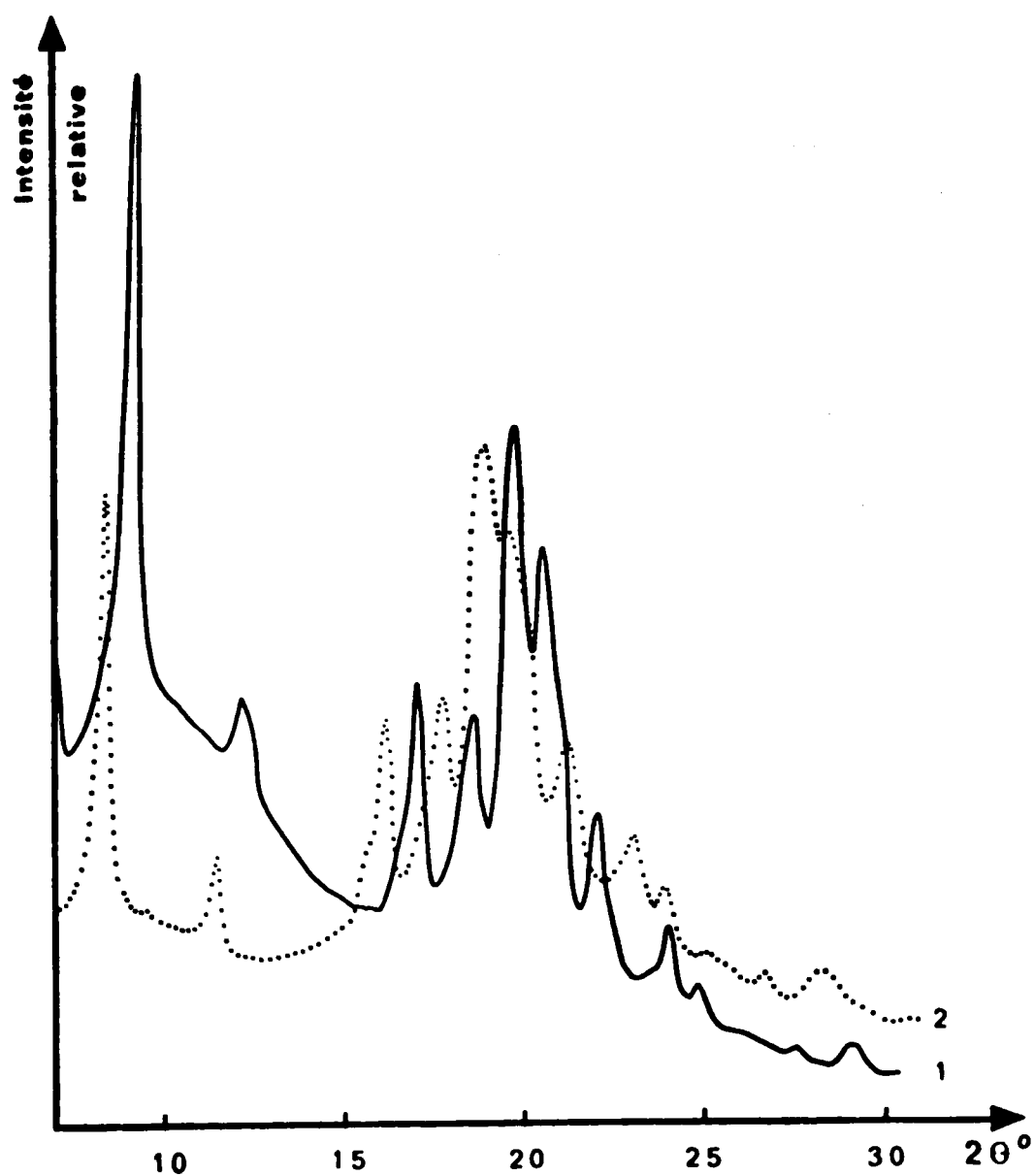


Figure III.3. Diagrammes R. X. de la forme I du polypentène.

1. Produit récent
2. Produit vieilli (diffractométrie).

TURNER JONES et AIZLEWOOD n'ont pu choisir entre les deux mailles suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{llll} a = 11,35 \text{ \AA} & b = 20,85 \text{ \AA} & c = 6,49 \text{ \AA} & \beta = 99,6^\circ \\ a = 21,15 \text{ \AA} & b = 11,20 \text{ \AA} & c = 6,49 \text{ \AA} & \beta = 99,6^\circ \end{array} \right.$$

La maille comprend quatre chaînes, soit douze unités monomères avec une densité cristalline de 0,92.

β) Films : Nous avons entrepris de déterminer les mailles cristallines indexant les équidistances caractéristiques de la forme I du polypentène, déduites des deux types de diagrammes, en utilisant la méthode de calcul décrite par HAENDLER et COONEY (1963) et programmée sur I.B.M. 1620. (Annexe 3).

Nous avons recherché des mailles monocliniques avec l'axe de la chaîne principale parallèle à l'axe binaire et une périodicité le long de l'axe de la chaîne voisine de 6,50 Å. Les mailles cristallines de la forme I que nous avons déterminées ont les paramètres suivants (MOSER et BOUDEULLE, 1975) :

Diffraction (produit récent)

$$\left\{ \begin{array}{ll} a = 24,3 \pm 0,2 \text{ \AA} & \\ b = 6,50 \pm 0,05 \text{ \AA} & \beta = 96 \pm 2^\circ \\ c = 19,3 \pm 0,2 \text{ \AA} & \end{array} \right.$$

$d_{\text{calculée}}$  : 0,92

24 unités monomères par maille.

Transmission - Diffraction (produit vieilli)\*

$$\left\{ \begin{array}{ll} a = 22,4 \pm 0,2 \text{ \AA} & \\ b = 6,49 \pm 0,05 \text{ \AA} & \beta = 91 \pm 1^\circ \\ c = 21,2 \pm 0,2 \text{ \AA} & \end{array} \right.$$

$d_{\text{calculée}}$  : 0,91

24 unités monomères par maille.

La conformation moléculaire est de type 3<sub>1</sub>.

---

\* Nous considérons que cette maille caractérise la forme I.

L'indexation des réflexions de chaque type de diagramme est donnée par le Tableau III.2. La seule extinction systématique semble être :

$$\{0k0\} \quad \text{avec } k = 2n + 1.$$

Le groupe d'espace probable serait  $P2_1$ .

La maille proposée ci-dessus pour la forme I est voisine de celle déterminée par TURNER JONES et AIZLEWOOD, pour laquelle la périodicité le long de l'axe de la chaîne et les équidistances de la strate équatoriale sont comparables à celles que nous avons observées.

$\gamma$ ) Fibres : Nous avons déduit des clichés de fibre une périodicité le long de l'axe de fibre identique à celle indiquée par TURNER JONES et AIZLEWOOD.

Les équidistances mesurées sur ces radiogrammes (Tableau III.3) correspondent à celles obtenues par diffractométrie sur le film *vieilli*. Cependant deux réflexions à  $d = 8,84 \text{ \AA}$  et à  $d = 6,05 \text{ \AA}$  empêchent l'indexation de l'ensemble du cliché avec la maille proposée pour le film *vieilli*.

Nous avons dû doubler un des paramètres ; la maille monoclinique possède alors les paramètres suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 11,2 \pm 0,1 \text{ \AA} \\ b = 6,49 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c = 42,4 \pm 0,2 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad \beta = 91 \pm 1^\circ$$

$$d_{\text{calculée}} : 0,91$$

24 unités monomères par maille.

La conformation moléculaire est de type 3<sub>1</sub>. L'indexation des réflexions est donnée au Tableau III.3.

### Conclusion.

Au cours de l'étude de la forme I du polypentène, nous avons pu mettre en évidence, en utilisant deux méthodes différentes de diffraction X, un phénomène déjà observé sur le polybutène : l'organisation superficielle des films récemment préparés est différente de celle du coeur des échantillons. Cette différence se manifeste par une déformation du réseau équatorial. Le *vieillissement* observé correspond à un réarrangement de surface mais qui est restreint, puisqu'il ne s'exprime que par un léger décalage du spectre et des variations limitées des intensités diffractées, la conformation moléculaire restant identique.

$d_{\text{observées}} \text{ \AA}$		$d_{\text{calculées}} \text{ \AA}$	hkl	$d_{\text{observées}} \text{ \AA}$	
Transmission	Diffractionométrie (produit vieilli)			Diffractionométrie (produit récent)	$d_{\text{calculées}} \text{ \AA}$
10,6	10,4	10,6	002	9,60	9,60
7,69		} 7,76 } 7,63	} 20 $\bar{2}$ } 202	7,19	7,16
	7,64				
5,59		5,59	400		
	5,41	5,38	112	5,21	5,19
5,14		5,14	104		
	4,96	4,97	212	4,77	4,81
4,82		4,82	20 $\bar{4}$		
	4,67	4,68	113	4,46	4,44
4,45	4,48	4,47	312	4,33	4,36
4,21	4,18	4,18	10 $\bar{5}$		
			600	4,03	4,03
3,95	3,93	3,94	205		
3,75	3,72	3,75	503	3,70	3,69
3,54		3,54	602		
3,39		3,39	504	3,24	3,25
	3,33	} 3,33 } 3,32	} 414 } 60 $\bar{3}$		
3,20	3,17			3,19	$\bar{6}$ 11
3,07		3,07	$\bar{1}$ 16		
			206	3,04	3,02

Tableau III.2. Comparaison entre les équidistances observées et calculées des produits récent (Diffractionométrie) et vieilli de la forme I (Diffractionométrie et Transmission).

$d_{\text{observées}}$ Å	$d_{\text{calculées}}$ Å	$hkl$
10,6	10,6	004
8,84 <sup>*</sup>	8,85	$\bar{1}03$
7,62 <sup>*</sup>	7,63	104
6,05 <sup>*</sup>	6,03	$\bar{1}06$
5,60	5,60	200
5,23	5,23	11 $\bar{3}$
5,15 <sup>*</sup>	5,17	203
4,77 <sup>*</sup>	4,76	108
4,67	4,66	11 $\bar{5}$
4,46 <sup>*</sup>	4,43	20 $\bar{6}$
3,88 <sup>*</sup>	3,88	20 $\bar{8}$
3,25	3,25	020

\* Réflexions de la strate équatoriale.

Tableau III.3. Comparaison entre les équidistances observées et calculées de la fibre de la forme I.

Il semble donc qu'il existe une forme métastable voisine de la forme I, qui peut être caractérisée à partir des diagrammes obtenus en diffractométrie. Nous ne pouvons cependant pas assimiler cette forme métastable à la sous-forme Ib décrite par TURNER JONES et AIZLEWOOD (1963), qui ressemblerait plutôt d'ailleurs à une forme Ia mal cristallisée.

Nous avons aussi confirmé que la conformation moléculaire est une hélice de type  $3_1$  régulière. Nous verrons plus loin que la forme I est la forme stable du polypentène. Nous retrouvons donc là un résultat identique à ceux observés pour les poly- $\alpha$ -oléfines précédentes (polypropylène et polybutène), bien que la chaîne latérale soit plus longue.

Nous allons maintenant en décrivant les formes II et III du polypentène montrer l'influence de cette chaîne latérale sur la conformation moléculaire des formes métastables.

### III.4. FORME II DU POLYPENTENE.

#### III.4.1. Préparation des échantillons.

##### a) Rappels bibliographiques.

Différentes techniques ont été décrites pour obtenir la forme II :

- . DANUSSO et GIANOTTI (1963) ont fondu le polymère, l'ont trempé à 0°C et laissé revenir à la température ambiante en 24 heures.
- . TURNER JONES et AIZLEWOOD (1963), qui ont suggéré l'existence de deux sous-formes pour la forme II, ont pu les mettre en évidence en employant des méthodes de préparation différentes : le polymère fondu à 100-120°C et refroidi lentement (6°C/h) cristallise sous la forme IIa ; trempé à - 80°C, il donne la forme IIb. L'obtention d'échantillons orientés de chaque sous-forme dépend de la température d'étirement des films :
  - . 65°C pour la forme IIa
  - . 80°C pour la forme IIb.
- . CONVARD (1972) a proposé de fondre le polymère à 130°C pendant trente minutes, de le tremper à 70°C pendant cinq heures sur de l'hydroxyde de cuivre, en présence de vapeur d'eau.

##### b) Films.

Nous avons préparé avec DECROIX (1974) la forme II en choisissant des conditions de trempage et de recuit, qui permettent d'obtenir des films bien cristallisés et qui donnent par étirement des fibres bien orientées.

- . Conditions de trempage. L'efficacité de la trempage influence l'obtention de la forme II pure, comme l'indique le Tableau III.4.

La température de trempage choisie par CONVARD, 70°C, après fusion à 130°C est trop élevée ; pour cette raison elle n'obtient qu'un mélange des formes I et II .

- . Conditions de recuit. Le taux de cristallinité augmente fortement par élévation de la température de recuit jusqu'à environ 70°C (Tableau III.5), température qui comme nous le verrons ensuite est proche de la température de fusion de cette forme.

Entre 70 et 80°C, la forme II se transforme progressivement en la forme I, le taux de conversion dépendant de la durée du traitement à la température considérée ; au-delà de 80°C, la transformation II → I est évidemment totale et spontanée.



Température de fusion (°C)	Température de trempe (°C)	Température de recuit (°C)	Forme(s) obtenue(s)
170 130	- 70 <sup>*</sup>	20 et 60 20 et 60	II II
170 130	14 <sup>**</sup>	20 et 60 20 et 60	II I et II
170 130	23 <sup>***</sup>	20 et 60 20 et 60	II I

\* mélange carboglace-acétone

\*\* trempe à l'eau

\*\*\* trempe à l'air

Tableau III.4. Influence des conditions de trempe sur le polymorphisme du polypentène.

Température de recuit (°C)	Temps de recuit (h)	Taux de cristallinité (%)
20	12	≈ 20
60	12	≈ 40

Tableau III.5. Influence de la température de recuit sur la cristallinité de la forme II.

La transition polymorphique de la forme II en la forme I sera étudiée plus complètement par ailleurs.

Finalement, les conditions optimales de préparation de la forme II que nous avons déterminées, sont les suivantes :

- . température de fusion : 170°C
- . température de trempe : 23°C
- . température de recuit : 60°C

### c) Fibres.

Des échantillons de forme II ont pu être étirés (400 %) après avoir été traités pendant 5 minutes à 100°C, c'est-à-dire au-dessus de la température de fusion de la forme II et très près de celle de la forme I.

### III.4.2. Caractérisation de la forme II.

Les films de forme II ont été caractérisés par spectroscopie infra-rouge, par analyse thermique différentielle et par densitométrie (cf. paragraphe III.3.2 ).

Le spectre I. R. de la forme II trouvé (Figure III.1.B) est semblable à celui décrit par RUBIN (1967) ; les pics à 1260 et 950  $\text{cm}^{-1}$  sont très accentués pour la forme II. Les intensités des bandes à 800, 850 et 900  $\text{cm}^{-1}$  se classent dans l'ordre :  $I_{800} > I_{900} > I_{850}$ . Ainsi que nous l'avons signalé, ce classement est différent de celui observé pour la forme I.

CAMPBELL et HAVEN (1959) ont indiqué un point de fusion de 75°C pour la forme II en utilisant un banc Köfler. DANUSSO et GIANOTTI (1963) ont proposé, quant à eux, la valeur de 80°C et CONVARD (1972) 78,5°C pour cette même température de fusion.

La température de fusion déterminée par A.T.D. (vitesse de montée en température 10°/mn) est égale à 76°C (Figure III.4 ).

La masse volumique que nous avons mesurée est de 0,905  $\text{g/cm}^3$ . Cette valeur est supérieure à celle déterminée pour la forme I. En fait, cette différence n'est pas significative car elle peut provenir d'une meilleure cristallisation des échantillons de cette forme.

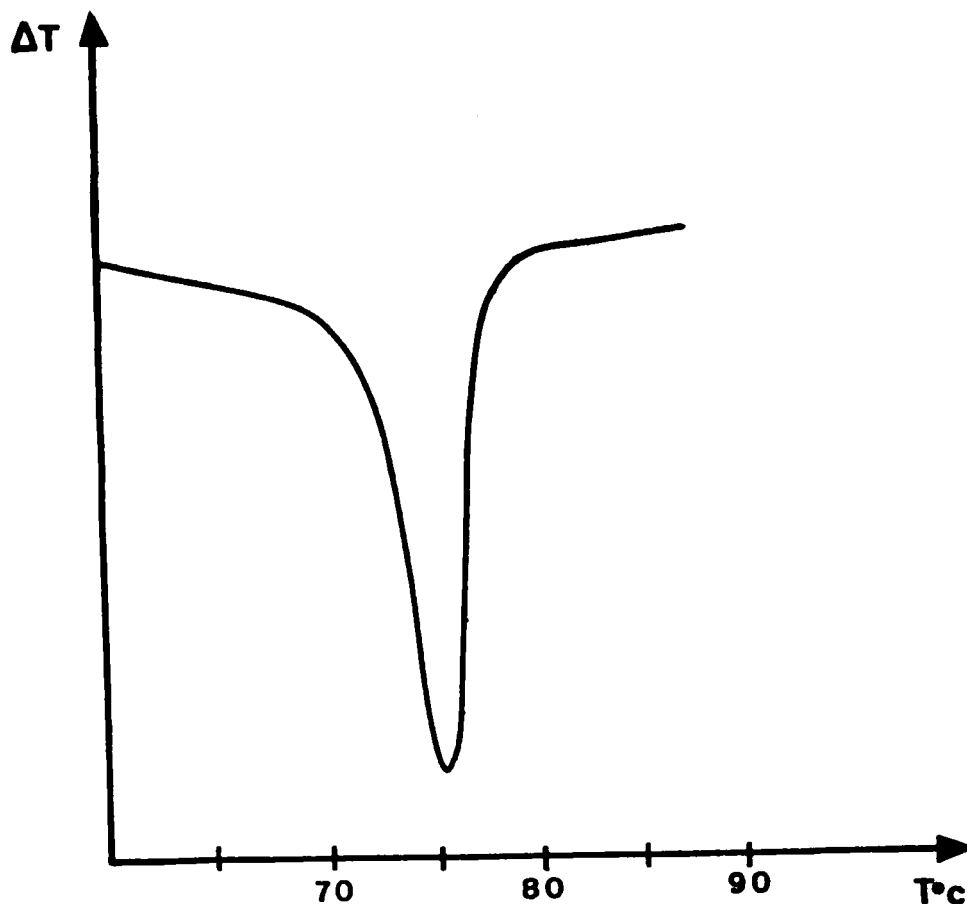


Figure III.4. Thermogramme de la forme II du polypentène.

### III.4.3. Etude radiocristallographique.

#### a) Appareillage.

Les méthodes employées sont identiques à celles décrites pour la forme I (paragraphe III.3.3.a).

#### b) Diagrammes.

α) Films: Les spectres obtenus par diffractométrie sont identiques à celui de TURNER JONES et AIZLEWOOD (1963) pour la forme IIa (Figure III.5).

Les équidistances mesurées sur ces enregistrements et sur les clichés de transmission sont semblables.

β) Fibres: Le cliché de fibre (Figure III.6) ressemble à celui publié par TURNER JONES et AIZLEWOOD (1963). La périodicité de 7,13 Å le long de l'axe de la fibre est voisine de celle qu'ils observent (7,08 Å).

La présence de deux strates supplémentaires de faible intensité sur le cliché de fibre (Figure III.6) nous a conduits à admettre une

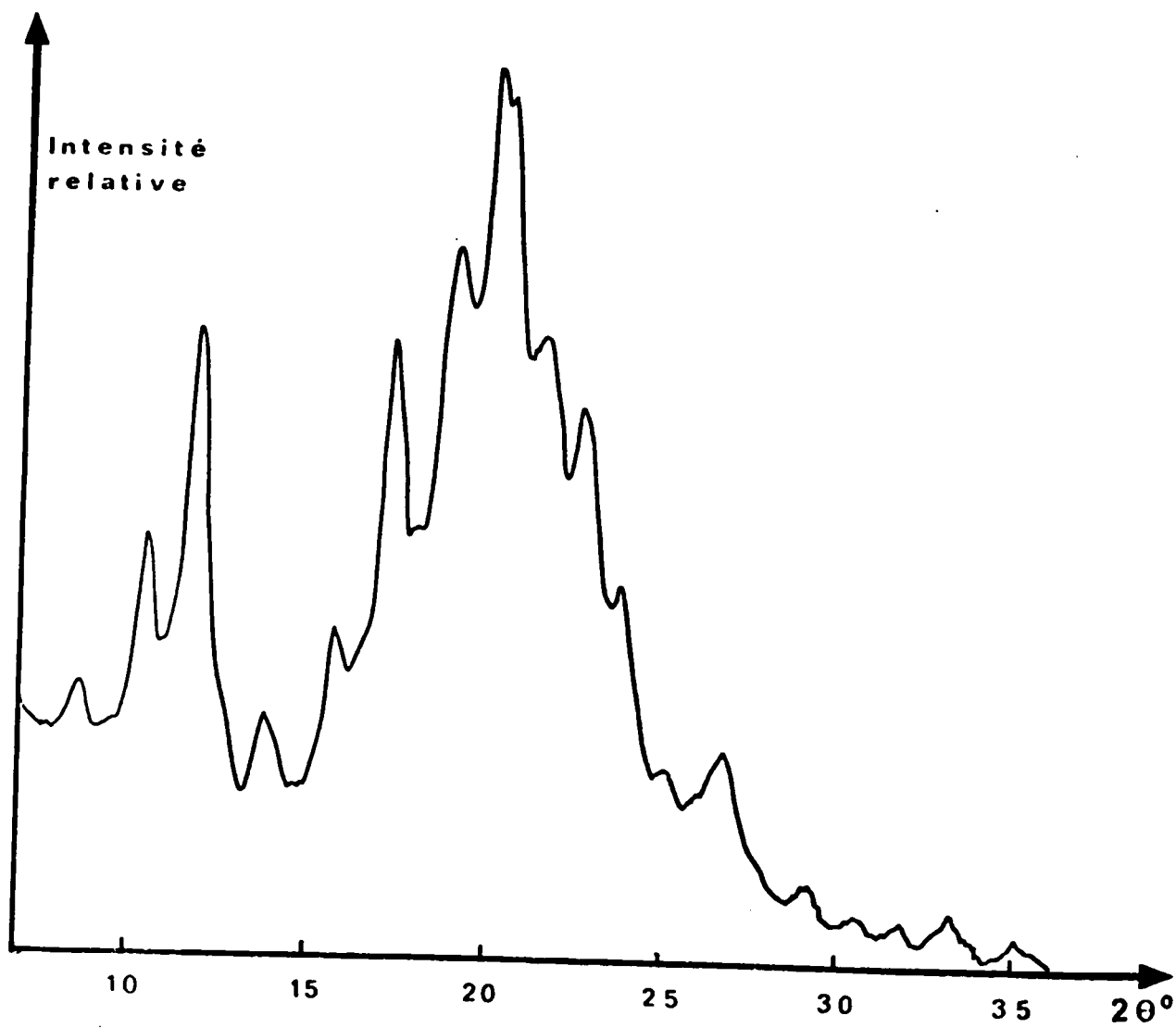
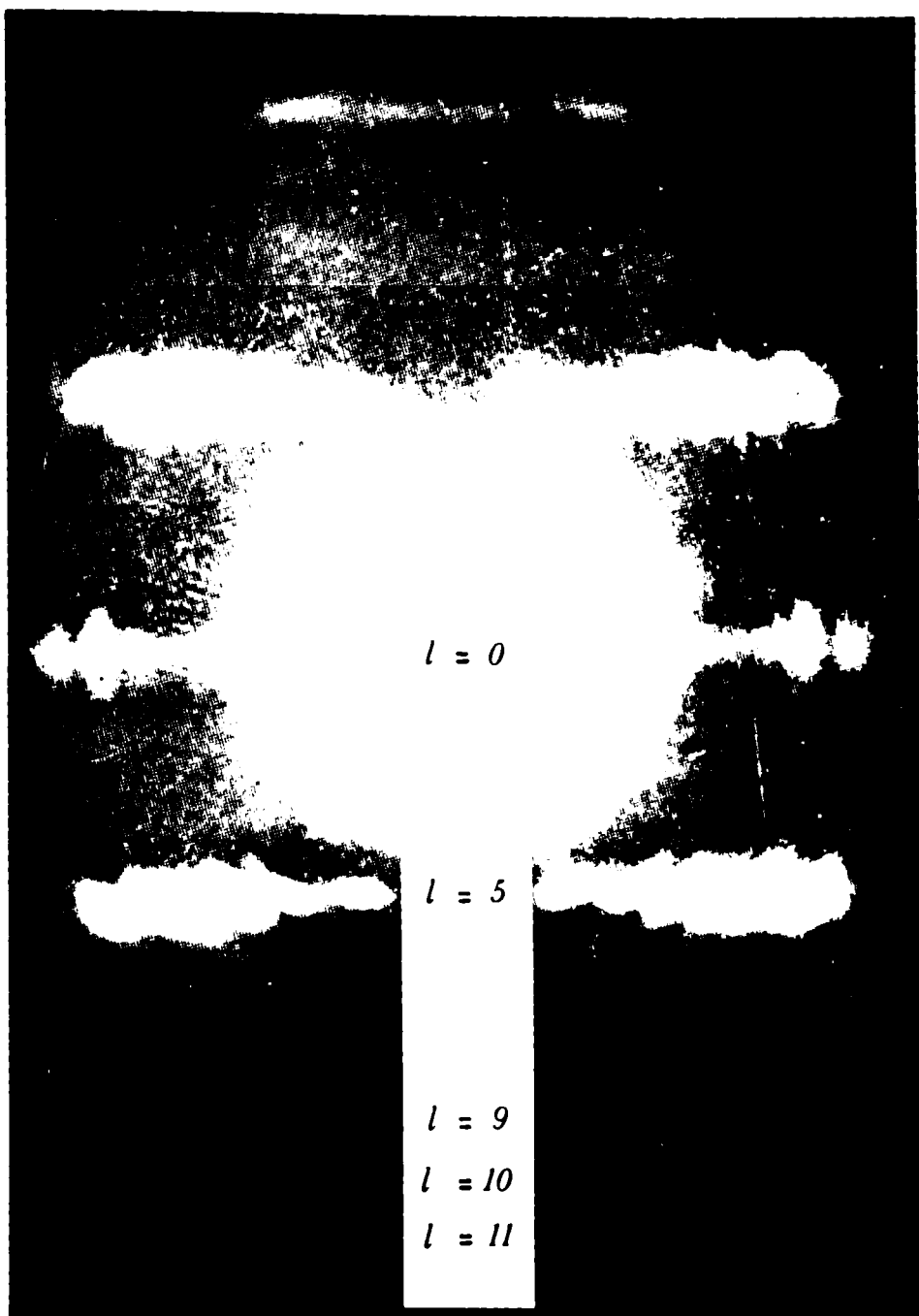


Figure III.5. Diagramme R. X. de la forme II du polyéthène.



*Figure III.6.*

*Diagramme de fibre  
de la forme II*

périodicité vraie de  $7,13 \times 5$  soit  $35,65 \text{ \AA}$ . Les strates observées correspondent aux réflexions d'indices :

$$\left[ \begin{array}{l} h \ k \ 5 \\ h \ k \ 9 \\ h \ k \ 10 \\ h \ k \ 11 \end{array} \right.$$

c) Paramètres cristallographiques.

α) D'après TURNER JONES et AIZLEWOOD (1963) les formes IIa et IIb du polypentène possèdent la même conformation hélicoïdale  $4_1$  et des périodes d'identité de fibre identiques ( $7,08 \text{ \AA}$ ).

Chaque forme est caractérisée par les paramètres suivants (Tableau III.6):

	Type IIa	Type IIb
a	19,30 Å	19,60 Å
b	16,90 Å	16,75 Å
c	$7,08 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$7,08 \pm 0,05 \text{ \AA}$
$\gamma$	$116^\circ$	$115^\circ 20'$
$a \sin \gamma$	17,30 Å	17,75 Å
Nombre d'unités monomères par maille	16	16
Hélice	$4_1$	$4_1$
Densité cristalline	0,90	0,885

Tableau III.6. Paramètres des formes IIa et IIb du polypentène selon TURNER JONES et AIZLEWOOD.

β) Deux mailles monocliniques ont été déterminées à partir des équidistances des deux types d'échantillons (DECROIX, MOSER et BOUDEULLE, 1975):

$$\left. \begin{array}{l} a = 35,5 \pm 0,2 \text{ \AA} \\ b = 6,99 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c = 20,7 \pm 0,2 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ Film} \quad \beta = 95 \pm 2^\circ$$

Densité calculée : 0,91.

$d_{\text{observées}}$ (Å)		$d_{\text{calculées}}$ (Å)	hkl
Diffraction	Transmission		
	10,3	10,34	002
10,2		10,16	$\bar{1}02$
8,39	8,42	8,40	$40\bar{1}$
7,46	7,49	7,46	302
6,41	6,50	6,45	402
	5,76	5,76	$11\bar{2}$
5,60		5,61	502
5,38		5,37	$41\bar{1}$
	5,34	5,32	$\bar{6}02$
	5,18	5,18	$\bar{1}04$
5,11		5,10	312
	4,75	4,74	412
4,65		4,64	$\bar{4}04$
4,40	4,37	4,38	512
4,34		4,34	611
	4,23	4,24	$61\bar{2}$
4,13		{ 4,15	{ $\bar{1}05$
		{ 4,13	{ 005
3,93	3,95	{ 3,95	{ 205
		{ 3,92	{ 513
3,74	3,74	3,73	604
3,56		{ 3,56	{ $0\bar{1}5$
		{ 3,54	{ $21\bar{5}$
3,32	3,33	3,33	206
3,06	3,09	3,09	$\bar{6}06$

Tableau III.7. Comparaison entre les équidistances observées et calculées de la forme II (diffraction et transmission).

$d_{\text{observées}}$ (Å)	$d_{\text{calculées}}$ (Å)	$hkl$
10,2 <sup>*</sup>	{ 10,2 10,10	{ 301 002
8,93 <sup>*</sup>	8,91	400
7,74 <sup>*</sup>	7,76	30 $\bar{2}$
6,60	6,60	151
5,82	5,82	052
5,37 <sup>*</sup>	{ 5,41 5,33	{ 40 $\bar{3}$ 403
5,27	5,25	$\bar{3}52$
4,91 <sup>*</sup>	{ 4,93 4,88	{ 50 $\bar{3}$ 20 $\bar{4}$
4,87	{ 4,88 4,86	{ 551 $\bar{1}53$
4,49	4,49	552
4,44 <sup>*</sup>	4,43	40 $\bar{4}$
4,33 <sup>*</sup>	4,36	404
4,07	{ 4,09 4,06	{ 154 $\bar{5}53$
3,82	3,80	$\bar{6}53$
3,81 <sup>*</sup>	3,80	305

\* Réflexions de la strate équatoriale.

Tableau III.8. Comparaison entre les équidistances observées et calculées de la forme II (diagramme de fibre).



Fibre

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 35,65 \pm 0,10 \text{ \AA} \\ b = [7,13 \pm 0,05] \text{ \AA} \times 5 \\ c = 20,20 \pm 0,10 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad \beta = 91 \pm 1^\circ$$

Densité calculée : 0,91.

L'indexation des diagrammes est donnée par les tableaux III.7 et III.8.

Ces deux mailles contiennent quarante unités monomères. Etant donné ce nombre et la périodicité de 7,13 Å observée pour la fibre, valeur supérieure à celle convenant à une conformation moléculaire  $4_1$  (PETRACCONE et al., 1972), nous avons été amenés à envisager une autre conformation.

Un calcul basé sur l'ordre des fonctions de BESSEL (Annexe 4), (Tableau III.9) ne permet pas de conclure à une conformation simple de type  $5_1$  mais à un arrangement statistique issu de conformations de type  $5_1$ ,  $24_5$  et  $26_5$ . Nous pouvons ajouter que le rapport des intensités moyennes des strates 9 et 11 varie suivant les échantillons étudiés et que dans certains cas, ces strates elles-mêmes se distinguent à peine, en particulier la strate 11.

N° des strates	Conformation			Intensité moyenne de la strate
	$5_1$	$26_5$	$24_5$	
1 = 0	0	0	0	Très forte
1		-5	5	
2		-10		
3				
4		6	-4	Forte
5	1	1	1	
6		-4	6	
7				
8				Faible* Moyenne Faible*
9		7	-3	
10	2	2	2	
11		-3	7	
12				

\* Intensité variable suivant le cliché.

Tableau III.9. Ordre des fonctions de BESSEL ( $n$ ), ( $n \leq \pm 10$ ).

Nous pouvons donc supposer que la conformation stable caractéristique de cette forme est une hélice de type  $5_1$ , mais que des déformations locales de la chaîne se produisent au cours de l'étirement.

La maille, dans les deux cas, contient alors huit chaînes, soit quarante unités monomères, valeur classique et compatible avec un réseau monoclinique.

La conformation moléculaire et la maille cristalline proposées sont différentes de celle avancée par TURNER JONES et AIZLEWOOD (1963) pour caractériser la forme IIa du polypentène : cette dernière maille en fait ne permet pas d'indexer les équidistances les plus élevées que nous observons sur la strate équatoriale.

### Conclusion.

Les deux mailles que nous proposons sont très voisines et leur volume identique. La surface de base de celle déduite du diagramme de fibre apparaît plus petite mais la périodicité le long de l'axe de la chaîne présente une valeur supérieure.

*Il semble que la modification de la maille cristalline rende compte en quelque sorte de la déformation mécanique exercée sur l'échantillon.*

Les différences observées entre les paramètres du réseau équatorial s'expliquent certainement par des empilements différents des chaînes latérales induits par la traction. Ces différences ne nous permettent cependant pas de conclure à l'existence de deux sous-formes de la forme II.

### III.5. ETUDE DES TRANSFORMATIONS POLYMORPHIQUES.

Lors de la préparation de fibres étirées de la forme II du polypentène, nous avons été gênés par la transformation de la forme II en la forme I. Nous avons donc été conduits à étudier plus complètement cette transition.

Les échantillons, sous forme de films étirés ou non, sont recuits isothermiquement à des températures données pour chaque forme et durant des temps déterminés. Chaque échantillon a été ensuite étudié en diffractométrie à la température ambiante (mêmes conditions qu'au paragraphe III.3.3.a).

Nous avons pu montrer que la forme II se transforme en la forme I par recuit vers 74°C. Le phénomène commence dès le début du recuit (10 minutes). La transformation est complète au bout de soixante minutes (Figure III.7). Une température de recuit inférieure à 74°C ne permet pas cette transition de phase même après une durée prolongée (24 heures).

Les films de forme II possédant une orientation préférentielle obtenue par étirement conservent cette orientation lors de la transition II → I. Nous avons pu observer ce phénomène même pour des recuits effectués au-delà de la température de fusion de la forme II (76°C) et ceci jusqu'au point de fusion de la forme I elle-même (100°C).

La transformation de la forme II en la forme I peut être considérée comme monotrope. En effet, la transition de la forme I en forme II n'est possible qu'après recuit des échantillons sous tension à 100°C, c'est-à-dire sous des conditions thermodynamiques anormales. Nous ne pouvons pas de ce fait parler de transformation énantiotrope.

La forme II apparaît ainsi comme une forme métastable ; la forme I étant la forme cristalline stable du polypentène.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus pour le polybutène. Nous allons voir maintenant en décrivant la forme III que cette comparaison peut être poussée plus avant.

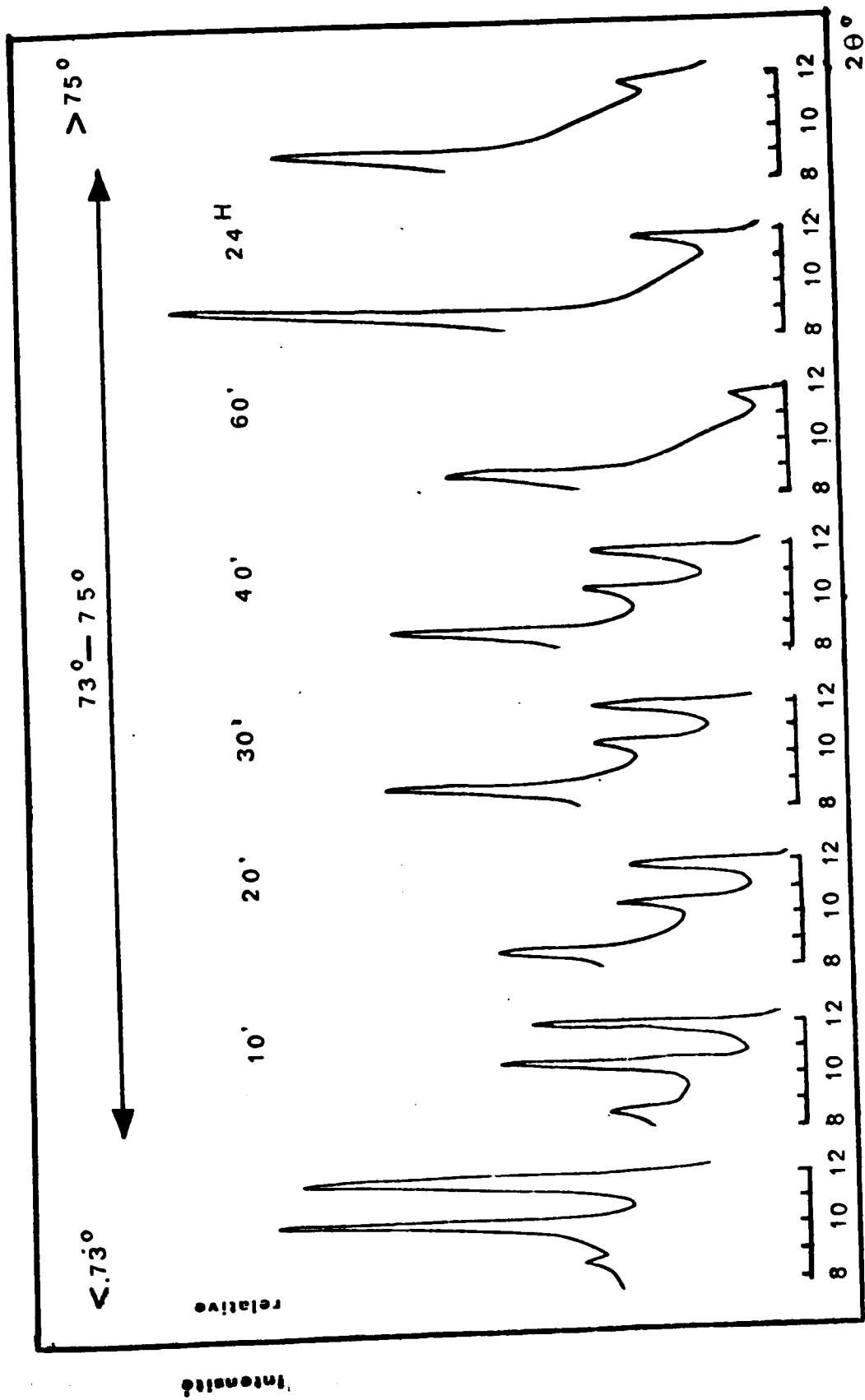


Figure III.7. Transformation de la forme II en la forme I du polypropène - Diagramme R. X...

### III.6. FORME III DU POLYPENTENE.

Dans les paragraphes précédents, nous avons déterminé avec précision les paramètres cristallographiques des variétés cristallines I et II du polypentène isotactique ; nous avons aussi caractérisé la transformation de la forme II en la forme I.

Au cours de l'étude de ce polymorphisme particulier, nous avons cherché à préparer à partir de solutions diluées des monocristaux de polymère afin d'effectuer une étude en microscopie et diffraction électronique ; nous avons au cours de ce travail pu identifier une nouvelle forme cristalline, dénommée *forme III*, dont nous allons décrire maintenant la morphologie et la structure.

#### III.6.1. Méthodes de préparation.

##### a) Obtention du polymère.

Nous avons utilisé à cette fin le polypentène brut, caractérisé au paragraphe III.2.

##### b) Cristallisation.

Nous avons appliqué la méthode d'autoensemencement décrite par BLUNDELL, KELLER et KOVACS (1966) afin d'obtenir d'une manière reproductible des cristaux lamellaires de taille homogène.

Nous avons préparé des solutions de polypentène *vieilli* dans l'acétate d'amyle avec des concentrations de 0,05 à 0,10 % en poids. Après dissolution complète du polymère à une température voisine de 70°C pendant une heure, les solutions sont ensuite refroidies jusqu'à 0°C à la vitesse approximative de 3°C/heure. Elles sont maintenues à cette température pendant trois heures environ.

Les suspensions sont alors réchauffées jusqu'à 39°C (température proche de celle de dissolution complète) afin de ne conserver qu'un nombre limité de germes et refroidies à nouveau selon le processus décrit auparavant.

##### c) Préparation des échantillons.

La méthode usuelle d'obtention des préparations destinées à l'examen en microscopie électronique consiste à déposer quelques gouttes

de la suspension de cristaux sur une grille de cuivre recouverte préalablement d'un film mince de carbone.

Ce dépôt peut aussi être fait sur une lame de verre recouverte également de carbone. Dans ce dernier cas, juste avant l'évaporation complète du solvant, la couche déposée sur la lame est étendue et écrasée avec une lame de verre auxiliaire en vue d'obtenir des fibres orientées. Après immersion du porte-échantillon dans l'acide fluorhydrique dilué, nous avons pu recueillir les cristaux déposés sur cette lame en laissant simplement flotter le film de carbone, qui est ensuite transféré sur des grilles de microscopie.

L'étude des échantillons, ombrés avec un alliage de platine-carbone a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique Philips E.M. 300, sous un faisceau d'électrons accélérés par une tension de 80 KV, avec double condenseur : ce système permet d'éviter l'irradiation d'un trop grand nombre de cristaux à la fois et d'obtenir des plages ténues éclairées, limitant ainsi l'échauffement et l'altération de la préparation. Les diagrammes de microdiffraction sont réalisés avec une tension d'accélération de 100 KV.

Pour l'examen en diffraction X, nous avons préparé des films à partir de solutions concentrées de polypentène dans l'acétate d'amylo par évaporation à l'air ou sous vide.

Trois techniques de diffraction des Rayons X ont été utilisées

- . Diffraction avec un diffractomètre SIEMENS *Kristalloflex* équipé d'un tube de cuivre ( $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$ , 30 KV, 22 mA) et muni du dispositif de comptage pas à pas (pas de  $5/100^\circ$ , temps de comptage : 2 minutes).
- . Diffraction par transmission avec la chambre plane SIEMENS dans les conditions précitées pour le faisceau incident.
- . Méthode des poudres type DEBYE-SCHERRER avec la chambre STOE (temps de pose : 1 heure) et les mêmes conditions de fonctionnement.

### III.6.2. Caractérisation de la forme III.

Nous avons caractérisé les films par spectroscopie infra-rouge, analyse thermique différentielle et densitométrie.

Le spectre obtenu par infra-rouge est représenté à la figure

III.1.C.

La température de fusion, déterminée par A.T.D. (vitesse de montée en température  $10^\circ/\text{mn}$ ) est de  $70^\circ\text{C}$  ; le pic est très net et dénote une cristallinité élevée (Figure III.8).

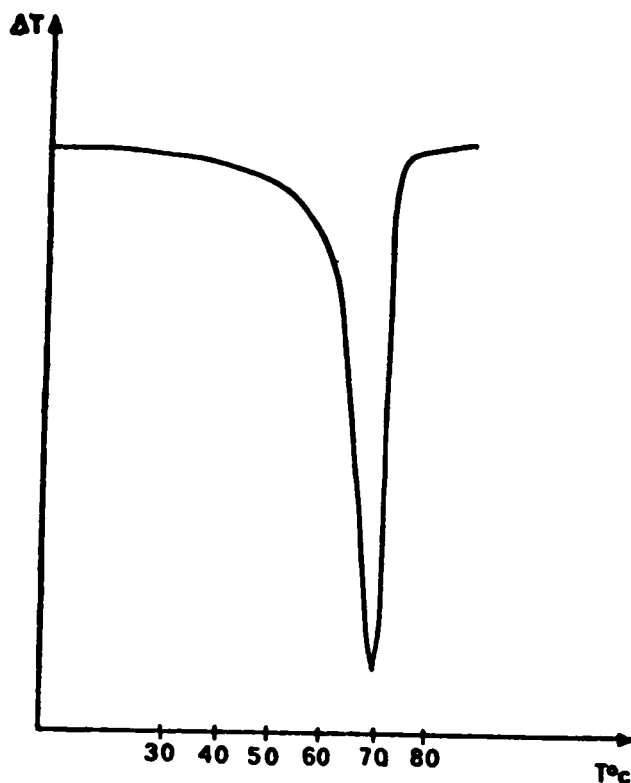


Figure III.8. Thermogramme de la forme III du polypentène.

Cette température de fusion est inférieure à celle des deux autres formes, respectivement de  $101^\circ\text{C}$  et  $76^\circ\text{C}$ .

La masse volumique que nous avons mesurée est de  $0,916 \text{ g/cm}^3$ .

### III.6.3. Détermination de la maille et de la conformation.

#### a) Microscopie et diffraction électronique.

Cette étude a été réalisée au Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales de Grenoble par H. CHANZY.

Les caractères morphologiques de ces cristaux qui sont mis en évidence par les Figures III.9.a et b sont semblables à ceux des cristaux de polypropylène (SAUER et al., 1965) et de polybutène (WOODWARD et al., 1968).

Ces cristaux sont lamellaires, en forme de rubans ou d'aiguilles (MOSER et al., 1975). Les lamelles présentent des côtés irréguliers et des arêtes brisées (Figure III.9.a). Aucune croissance en spirale n'a été observée mais, sur de nombreux clichés, le caractère granuleux des cristaux a pu être mis en évidence. Certains présentent même une sorte d'arête centrale (Figure III.9.b). Ces irrégularités résultent vraisemblablement du repliement des chaînes du polymère.

Nous avons obtenu en diffraction électronique des diagrammes de points et de poudre (Figures III.10.b et III.11.a), une couche d'or évaporée servant de référence.

Le cliché réalisé à partir d'un cristal monolamellaire présente une symétrie rectangulaire (Figure III.10.a et b); il peut être indexé à partir d'une maille rectangulaire dont les paramètres ont pour valeur :

$$\begin{cases} a = 21,2 \text{ \AA} \\ b = 11,5 \text{ \AA} \end{cases}$$

La direction  $\underline{a}$   $|10|$  est parallèle à la largeur de la lamelle et la direction  $\underline{b}$   $|01|$  à la longueur.

Les extinctions systématiques qui ont été observées sont les suivantes :

$$\begin{cases} \{h0\} \text{ avec } h = 2n + 1 \\ \{0k\} \text{ avec } k = 2n + 1 \end{cases}$$

Le groupe bidimensionnel correspondant est P2gg.

Les échantillons étirés avec une lame de verre ont donné un cliché de fibre qui possède seulement trois réflexions indépendantes, à partir desquelles deux valeurs différentes de la périodicité le long de l'axe de la fibre peuvent être déduites :

$$\begin{cases} c = 7,1 \pm 0,2 \text{ \AA} \\ c = 6,3 \pm 0,2 \text{ \AA} \end{cases}$$

#### b) Diffraction des Rayons X.

Nous avons voulu compléter les données de la microscopie et de la diffraction électronique par une autre technique, celle de la diffraction des rayons X.

Nous avons pu obtenir ainsi un cliché de poudre caractéristique de la forme III du polypentène, semblable à celui obtenu en microdiffrac-



tion électronique (Figure III.11.a et b). Par suite du caractère diffus des spectres de diffractométrie, nous avons été amenés à calculer les équidistances des réflexions reproductibles à partir de diagrammes de rayons X de type DEBYE-SCHERRER, réalisés sur film, qui donnent des valeurs plus précises.

Il existe une très grande similitude entre la plupart de ces équidistances et celles du diagramme de points de diffraction électronique. Elles ont par suite des indices  $\{hk0\}$  et nous avons pu les indexer avec la maille rectangulaire déterminée ci-dessus.

Deux valeurs de la périodicité le long de l'axe de la fibre pouvaient être avancées :  $6,30 \text{ \AA}$  et  $7,13 \text{ \AA}$ . Nous avons été obligés de prendre  $c = 7,1 \text{ \AA}$  à cause des deux réflexions de la strate 1 dont les équidistances sont  $d = 11,94 \text{ \AA}$  et  $d = 8,50 \text{ \AA}$ . Nous avons ensuite ajusté rigoureusement cette valeur en fonction des autres équidistances  $\{hkl\}$ .

Finalement l'ensemble des réflexions reproductibles de la forme III a pu être indexé (Tableau III.10) avec une maille orthorhombique, dont les paramètres sont les suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 21,20 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b = 11,48 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c = 14,39 \pm 0,05 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Densité calculée : 0,93.

Le groupe spatial est alors  $P2_12_12_1$  ou  $P2_12_12$ . En tenant compte des considérations d'empilement compact selon KITAÏGORODSKI (1973) nous pensons que le groupe  $P2_12_12_1$  est le plus probable.

La densité calculée est de 0,93. La maille contient donc environ 28 unités monomères. Or le groupe d'espace  $P2_12_12_1$  (ou d'ailleurs  $P2_12_12$ ) implique que la maille renferme quatre chaînes. Nous avons donc été amenés à envisager que la chaîne présente une conformation hélicoïdale de type  $7_2$ .

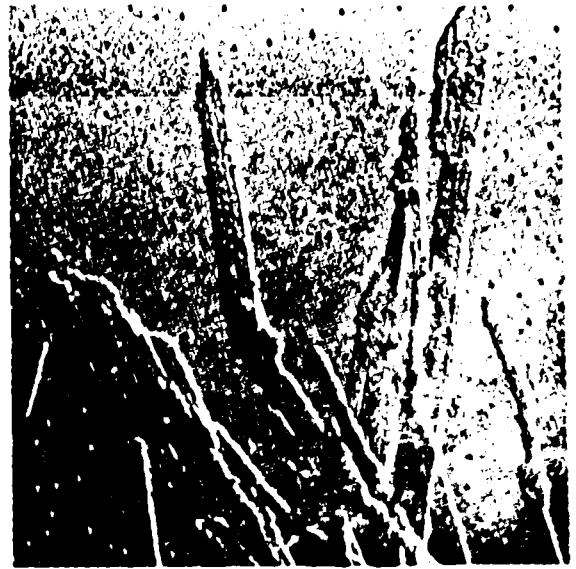
Il ne nous est pas possible d'affirmer que la conformation de la chaîne est une hélice  $7_2$ , puisque nous n'avons pas pu obtenir de diagramme de fibre bien orientée. Cependant, une telle conformation a été observée pour le poly (diméthyl-4,4,pentène-1) (NOETHER, 1967), le poly (méthyl-4,pentène-1) (FRANCK et al., 1959) et le polyhexène-1 (TURNER JONES, 1964), dont les périodicités le long de l'axe de la fibre sont

*a*



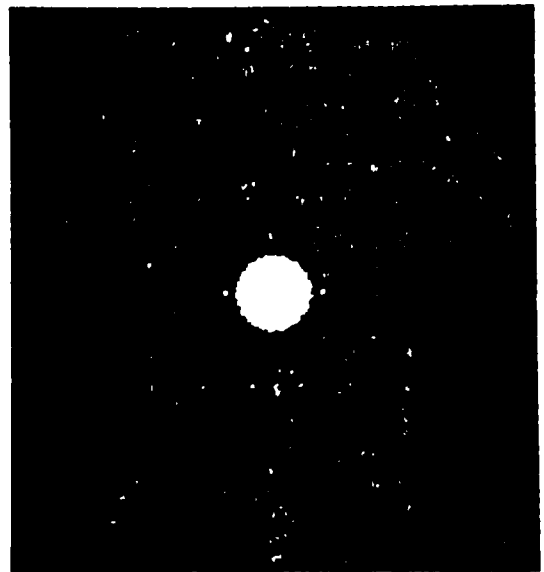
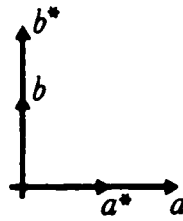
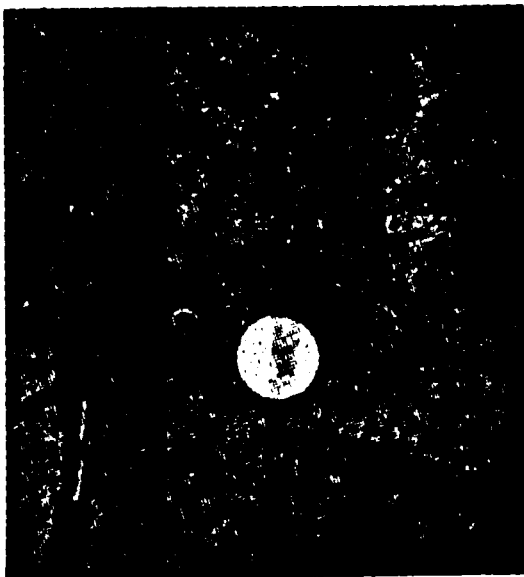
1 $\mu$

*b*

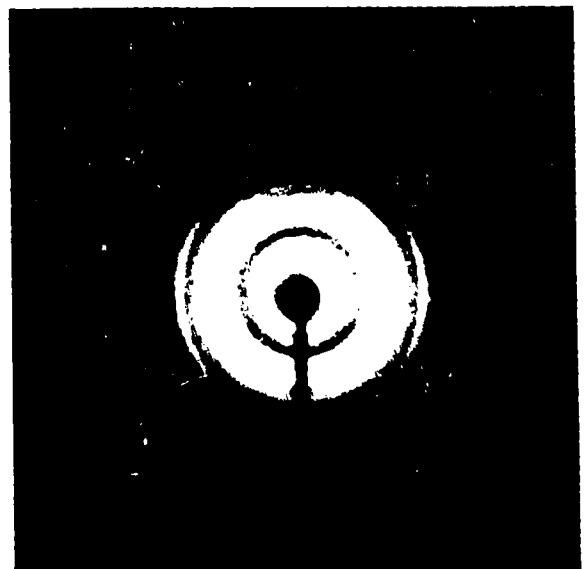
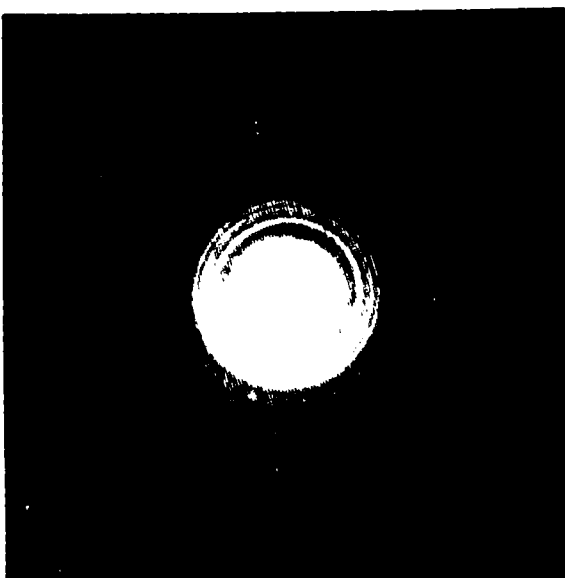


0,5 $\mu$

*Figures III.9.*



*Figures III.10.*



*Figures III.11.*

$d_{\text{observées}}$ (Å)	$d_{\text{calculées}}$ (Å)	$hkl$
11,94	11,91	101
10,64 <sup>*</sup>	10,60	200
8,50	8,53	201
7,76 <sup>*</sup>	7,78	210
6,03	6,02	310
5,75 <sup>*</sup>	5,74	020
5,53 <sup>*</sup>	5,54	120
5,32 <sup>*</sup>	5,30	400
5,04 <sup>*</sup>	5,05	220
4,82 <sup>*</sup>	4,81	410
4,62 <sup>*</sup>	4,62	312
4,46 <sup>*</sup>	4,46	320
4,24	4,26	321
4,00 <sup>*</sup>	3,98	510
3,91 <sup>*</sup>	3,89	420
3,74	3,75	{ 313 421
3,50	3,49	{ 512 231
3,38 <sup>*</sup>	3,38	610
3,12 <sup>*</sup>	3,10	430
2,88 <sup>*</sup>	2,87	040
2,63 <sup>*</sup>	2,65	800
2,30	2,30	{ 624 216 035
2,10 <sup>*</sup>	2,11	450
2,01	2,00	{ 742 551 824

\* Réflexions de la diffraction électronique (diagramme de points).

Tableau III.10. Comparaison entre les équidistances observées et calculées de la forme III du polypentène.

semblables. Nous attribuons avec ces auteurs ce résultat au caractère volumineux des chaînes latérales.

Nous n'avons observé aucune altération des diagrammes de diffraction avec le temps ni pour les films séchés, ni pour les cristaux se trouvant en suspension dans le solvant. Cette modification orthorhombique apparemment stable est cependant métastable car nous avons mis en évidence la transformation de la forme III en la forme I par chauffage au-dessous du point de fusion de la forme III : cette transition serait donc monotrope.

### Conclusion.

L'analogie que nous avons faite antérieurement entre le polybutène et le polypentène peut être étendue à leur troisième forme ; en effet cette modification, dans les deux cas, n'apparaît que par croissance en solution diluée et la morphologie est identique.

La maille a une symétrie orthorhombique pour chaque polymère. Nous avons pu proposer une valeur de la périodicité  $c$  et une conformation moléculaire, alors que les résultats obtenus par diffraction électronique sur le polybutène ne le permettaient pas.

D'autre part, il semble qu'il existe thermodynamiquement une parenté entre les formes II et III du polypentène (point de fusion, densité, empilement ouvert, métastabilité).

## Résumé

Au cours de l'étude du polymorphisme du polypentène isotactique nous avons pu caractériser, par diffraction des Rayons X, microscopie et diffraction électronique, les deux formes du polymère antérieurement signalées et mettre en évidence une troisième forme obtenue par croissance en solution diluée.

La forme I présente une conformation hélicoïdale de type  $3_1$  et existe sous deux variétés polymorphes, l'une stable, l'autre instable.

La forme II, de conformation hélicoïdale statistique mais dérivée d'une hélice  $5_1$ , est métastable.

Quant à la forme III, nous proposons pour la décrire une conformation hélicoïdale de type  $7_2$ . Elle est également métastable.

Les conditions de passage des formes II et III en la forme I ont été étudiées. Ces transformations sont monotropes.

Les données bibliographiques que nous avons rassemblées sur le polyéthylène, le polypropylène et le polybutène confrontées à nos propres résultats sur le polypentène nous permettent de mieux comprendre le phénomène de polymorphisme dans le cas des poly- $\alpha$ -oléfines.

Le polyéthylène est à part car il ne possède pas de chaîne latérale. Sa conformation stable est le zig-zag planaire et ses trois formes polymorphes ne diffèrent que par le mode d'empilement des macromolécules. La variété orthorhombique, dont l'empilement est pseudo-hexagonal, est de ce fait la plus stable.

Une comparaison peut cependant être effectuée entre le polyéthylène et le polypropylène. Pour ce dernier, la présence d'un seul groupement

méthyle latéral ( $n = 1$ ,  $n$  étant le nombre de carbones de la chaîne latérale) impose une conformation hélicoïdale de type  $3_1$ , mais les trois formes polymorphes observées ne diffèrent encore que par le type d'empilement. La transformation de la forme  $\gamma$  en la forme  $\alpha$  serait énantiotrope, délimitant des domaines de stabilité thermodynamiquement bien définis, ce qui est rare pour les composés macromoléculaires.

Le comportement du polybutène ( $n = 2$ ) est très différent : il n'apparaît en effet qu'un polymorphisme de conformation, mettant ainsi en évidence des différences énergétiques faibles entre les diverses conformations possibles de la chaîne principale qui sont des hélices  $3_1$ ,  $10_3$  et  $11_3$ . La forme stable, dont le point de fusion est le plus élevé, présente la conformation la plus simple, l'hélice  $3_1$ , et son mode d'empilement est identique à celui proposé pour la forme stable correspondante du polypropylène. Les transformations des deux autres formes en celle-ci sont monotropes.

Les résultats obtenus pour le polypentène ( $n = 3$ ) sont très voisins : trois conformations hélicoïdales sont observées de type  $3_1$ ,  $5_1$  et probablement  $7_2$ . La forme stable qui possède le point de fusion le plus élevé est encore celle qui comporte un enchaînement hélicoïdal  $3_1$ .

Mais un phénomène supplémentaire apparaît : la conformation hélicoïdale de type  $3_1$  donne naissance à deux formes cristallines distinctes, bien que leur maille soit voisine. Il n'est alors pas possible de préciser si la conformation de la chaîne principale et des chaînes latérales est identique, avec dans ce cas un polymorphisme d'empilement, ou si les chaînes latérales présentent des conformations différentes. Etant donné leur longueur, cela est parfaitement envisageable sur le plan énergétique et même probable. Le polymorphisme serait alors un polymorphisme de conformation, mais au second degré.

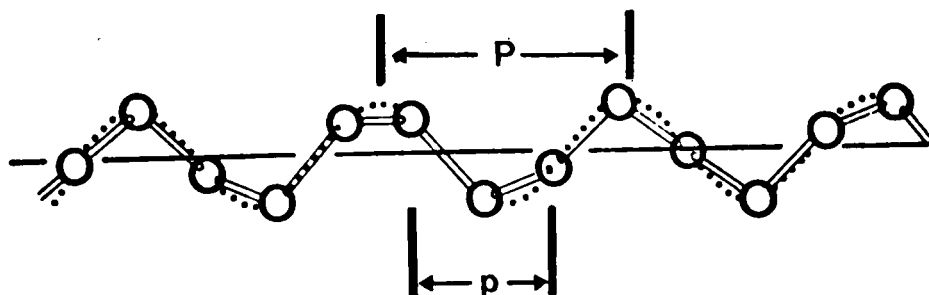
En résumé, nous constatons que, lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne latérale s'accroît, les possibilités de polymorphisme de conformation augmentent, soit au niveau de la chaîne principale, soit au niveau des chaînes latérales, pour un même squelette.

Corrélativement, les hélices sont de plus en plus ouvertes dans les variétés métastables. De ce fait la cristallinité de ces polymères diminue : le polyhexène est caoutchouteux à la température ambiante.

Une analyse approfondie des énergies conformationnelle et réticulaire permettrait de compléter l'étude thermodynamique de ce polymorphisme macromoléculaire.

## NOMENCLATURE CONFORMATIONNELLE

Deux systèmes de nomenclature sont actuellement employés : la conformation hélicoïdale et l'axe hélicoïdal. Explicitons les termes suivants que nous allons utiliser (CLARK, 1964), (Figure 1).



$$\frac{P}{p} = \frac{u}{t} = \text{motifs par tour.}$$

Figure 1. Nomenclature hélicoïdale.

**P** : pas réduit par tour d'hélice.

**c** : période d'identité cristallographique de l'axe hélicoïdal Z.

**P** : projection le long de l'axe Z de la distance entre deux points consécutivement équivalents sur l'hélice.

**u** : nombre de motifs sur l'hélice correspondant à la période d'identité c (nombre entier).

**t** : nombre de tours de l'hélice compris dans la période d'identité c (nombre entier).

$\Delta\phi$  : angle au centre formé par la projection sur un plan perpendiculaire à Z de deux points successivement équivalents sur l'hélice.



$\gamma$  : nombre entier positif.

$\epsilon$  : nombre entier positif ou nul.

Le premier système de nomenclature est le suivant :

#### Conformation hélicoïdale.

La symétrie de ce système s'exprime par  $\frac{u}{t}$  et les opérateurs  $\Delta \phi_H$  et  $\Delta z_H$  sont définis par (HUGHES et LAUER, 1959) , (NAGAI et al., 1961).

$$\Delta \phi_H = 2\pi \frac{P}{P} = 2\pi \frac{t}{u}$$

$$\Delta z_H = P = \frac{c}{u}$$

Le deuxième système de nomenclature est le suivant :

#### Axe hélicoïdal.

La symétrie de ce système s'exprime par  $u_\gamma$  et les opérateurs de rotation et de translation sont définis par :

$$\Delta \phi_S = \frac{2\pi}{u}$$

$$\Delta z_S = \gamma \left(\frac{c}{u}\right)$$

Ces deux systèmes sont reliés par l'expression :

$$\gamma t = \epsilon u + 1$$

Pour une hélice donnée, les quantités  $\frac{u}{t}$  et  $u_\gamma$  sont équivalentes ( $u = u$  et  $t = \gamma$ ) s'il existe une valeur de  $\epsilon$  telle que  $\gamma = t$  et  $\gamma^2 = t^2 = \epsilon u + 1$ .

#### Angles de rotation interne.

Pour décrire la conformation de la chaîne principale des polymères, il est nécessaire de déterminer les angles de rotation interne (NATTA et al., 1961).

Soient  $L_1, L_2, L_3$ , trois liaisons successives de la chaîne principale (Figure 2).

L'angle de rotation interne  $\sigma$  est l'angle défini par les deux plans  $L_1 L_2$  et  $L_2 L_3$ , lequel exprime la conformation de la chaîne autour de la liaison  $L_2$ .

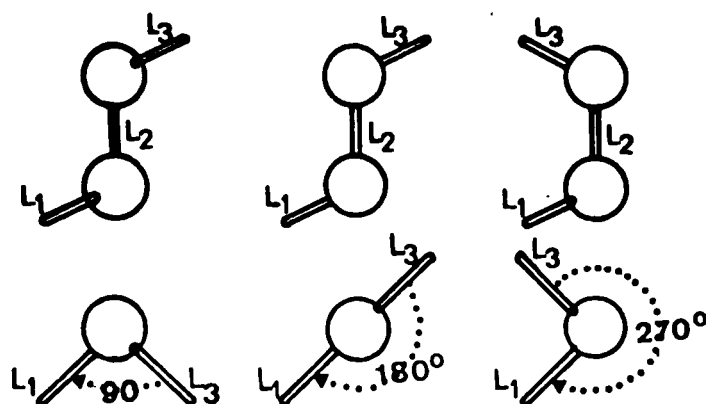


Figure 2. Convention pour les angles de rotation interne  $\sigma$ .

Nous adoptons comme convention :  $\sigma$  est positif si, en regardant le long de  $L_2$  à partir de  $L_1$ , nous voyons que  $L_1$  doit subir une rotation dans le sens direct d'un angle  $\sigma$  inférieur à  $180^\circ$  pour se superposer avec  $L_3$ .

#### Notation de BUNN.

BUNN et al. (1942), (1955) suggèrent le schéma de nomenclature suivant pour la plupart des conformations de polymères dont la chaîne principale est constituée d'un enchaînement de liaisons simples d'atomes de carbone.

Pour une liaison donnée, l'orientation par rapport aux deux liaisons précédentes de la chaîne est désignée par A, B ou C avec :

- A = trans ( $\sigma = 180^\circ$ )
- B = gauche gauche ( $\sigma = + 60^\circ$ )
- C = gauche droite ( $\sigma = - 60^\circ$ )

La nomenclature a été simplifiée par TADOKORO (1966) en utilisant les termes T, G,  $\bar{G}$  (Figure 3).

Lorsque l'unité monomère de la chaîne comprend une séquence de plusieurs liaisons identiques, celles-ci sont notées par un indice numérique approprié.

Ainsi, TADOKORO (1966) a pu prévoir les périodes d'identité qui peuvent être rencontrées dans la plupart des conformations hélicoïdales des poly- $\alpha$ -oléfinés isotactiques de type  $(TG)_3$  ou  $(T\bar{G})_3$  (Période d'identité :  $6,2 \text{ \AA}$ ), ce qui correspond à des hélices droite ou à des hélices gauche.

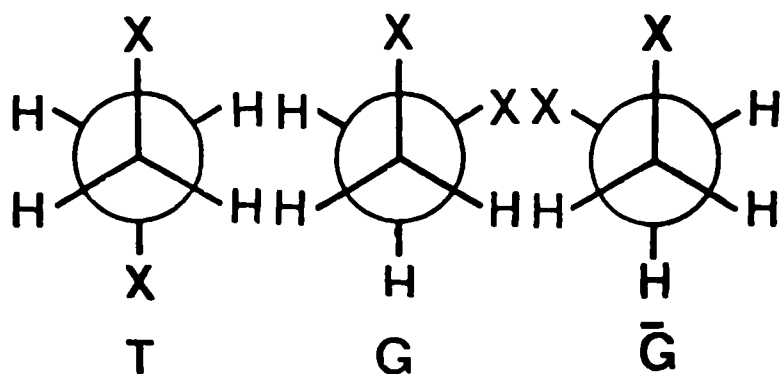


Figure 3. Nomenclature selon TADOKORO.

Afin de pouvoir mieux discuter des différentes conformations hélicoïdales, NATTA et CORRADINI (1959), (1960 c) et NATTA et al. (1962) ont développé une nomenclature qui permet de distinguer géométriquement les motifs des quatre types d'hélice (Figure 4).

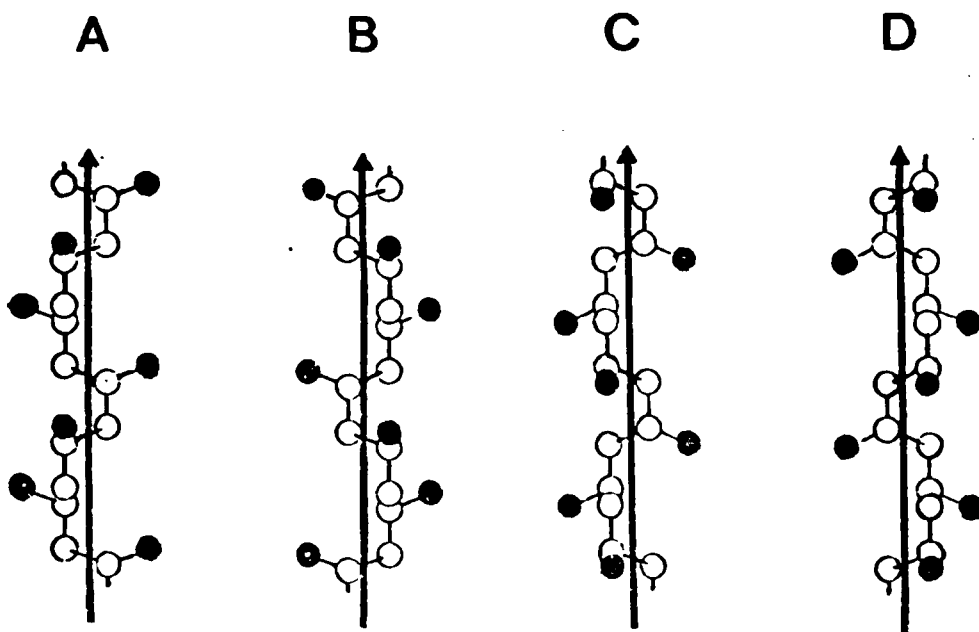


Figure 4. Nomenclature hélicoïdale selon NATTA et al.

- A : hélice A isomorphe isoclinale.
- B : hélice B énantiomorphe isoclinale.
- C : hélice C énantiomorphe anticlinale.
- D : hélice D isomorphe anticlinale.

## Annexe II

Le calcul de la profondeur de pénétration des faisceaux de Rayons X suivant la méthode considérée, diffraction par transmission ou diffractométrie, permet de justifier les différences observées entre les deux types de diagrammes enregistrés.

Considérons (CULLITY, 1959) un faisceau incident d'intensité  $I_0$  de  $1 \text{ cm}^2$  de section et faisant un angle d'incidence  $\alpha$  avec la surface de l'échantillon plan (Figure 5).

Calculons l'énergie diffractée par une couche de l'échantillon de longueur  $L$  et d'épaisseur  $d_x$  située à la profondeur  $x$ .

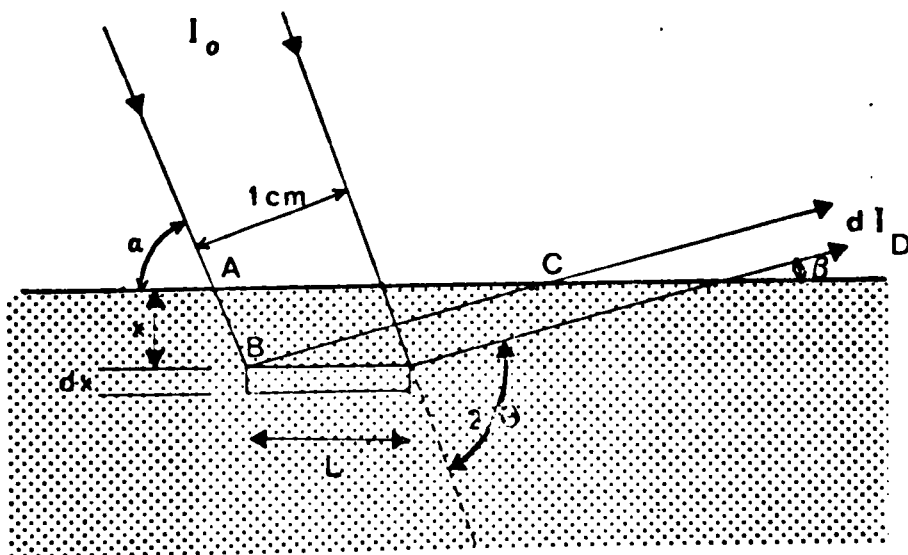


Figure 5. Diffraction par une plaquette.

Soit  $a$  la fraction de volume de l'échantillon contenant les plans réticulaires faisant un angle convenable avec le faisceau incident et  $b$  la fraction de l'énergie incidente diffractée par unité de volume.

En tenant compte de l'absorption des faisceaux incident et diffracté, l'intensité diffractée s'écrit :

$$d I_D = \frac{I_0 a b}{\sin \alpha} e^{-\mu x (1/\sin \alpha + 1/\sin \beta)} dx \quad (1)$$

avec  $L = \frac{l}{\sin \alpha}$ ,  $AB = \frac{x}{\sin \alpha}$  et  $BC = \frac{x}{\sin \beta}$

$\mu$  = coefficient d'absorption.

Dans le cas de la diffractométrie,  $\alpha = \beta = \theta$  et l'expression (1) s'écrit :

$$d I_D = \frac{I_0 a b}{\sin \theta} e^{-2\mu x/\sin \theta} dx \quad (2)$$

L'intensité totale diffractée par un échantillon d'épaisseur infinie est alors :

$$I_D = \int_{x=0}^{x=\infty} d I_D = \frac{I_0 a b}{2\mu}$$

$I_0$ ,  $b$ ,  $\mu$  sont indépendants de  $\theta$  pour toutes les réflexions et  $a$  peut également être pris comme constant.

L'absorption de  $\frac{1}{2\mu}$  est alors indépendante de  $\theta$  pour un échantillon d'épaisseur *infinie*.

On peut alors se demander quelle est l'épaisseur *infinie* correspondante.

En prenant le critère suivant, à savoir une épaisseur telle que l'intensité diffractée par un plan proche de la surface d'incidence soit 1000 fois plus grande que celle diffractée par un plan proche de la face postérieure de l'échantillon d'épaisseur  $t$ , nous avons alors :

$$\frac{d I_D (x=0)}{d I_D (x=t)} = e^{2\mu t/\sin \theta} = 1000, \text{ d'où } t = \frac{3,45 \sin \theta}{\mu}$$

Pour un angle  $\theta$  égal à  $5^\circ$  et un coefficient d'absorption de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , l'épaisseur  $t$  infinie est égale à  $750 \text{ }\mu\text{m}$ .

Essayons maintenant de calculer quelle est plus précisément la contribution des couches superficielles dans le phénomène de diffraction.

Reprenons la formule (1) : les valeurs de  $I_0$ ,  $a$  et  $b$  sont inconnues; ces constantes peuvent être éliminées en exprimant l'intensité diffractée par une couche de l'échantillon comme une fraction de l'intensité intégrée totale diffractée par l'échantillon d'épaisseur infinie.

Appelons cette fraction  $G(x)$ :

$$G(x) = \frac{\int_{x=0}^{x=x} d I_D}{\int_{x=0}^{x=\infty} d I_D} = 1 - e^{-\mu x (1/\sin \alpha + 1/\sin \beta)}$$

Dans le cas de la diffractométrie :  $\alpha = \beta = \theta$ . Ainsi :

$$G(x) = 1 - e^{-2 \mu x / \sin \theta}$$

Nous voyons que la profondeur effective de pénétration décroît avec  $\theta$  et varie donc d'une réflexion à l'autre.

Nous avons tracé la courbe de variation de  $G(x)$  en fonction de l'épaisseur  $x$  pour deux réflexions caractéristiques de la forme I du polypentène,  $d = 10,6 \text{ \AA}$  et  $d = 3 \text{ \AA}$ , avec  $\mu = 4 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 6).

Il apparaît que pour la réflexion de faible  $\theta$ , 90 % de l'intensité diffractée totale l'est par les couches situées à moins de  $200 \text{ }\mu\text{m}$  de la surface et que 50 % de cette intensité provient des couches situées à moins de  $70 \text{ }\mu\text{m}$  de la surface. Pour la réflexion de grand  $\theta$ , 95 % de l'intensité diffractée est émise par des couches d'une épaisseur totale de  $1000 \text{ }\mu\text{m}$  soit  $0,1 \text{ cm}$ .

Nous voyons donc que la diffractométrie permet d'étudier plus précisément l'organisation structurale de surface essentiellement aux petits angles de diffraction. Cela est particulièrement intéressant puisque les réflexions de grandes équidistances décrivent l'empilement des macromolécules.

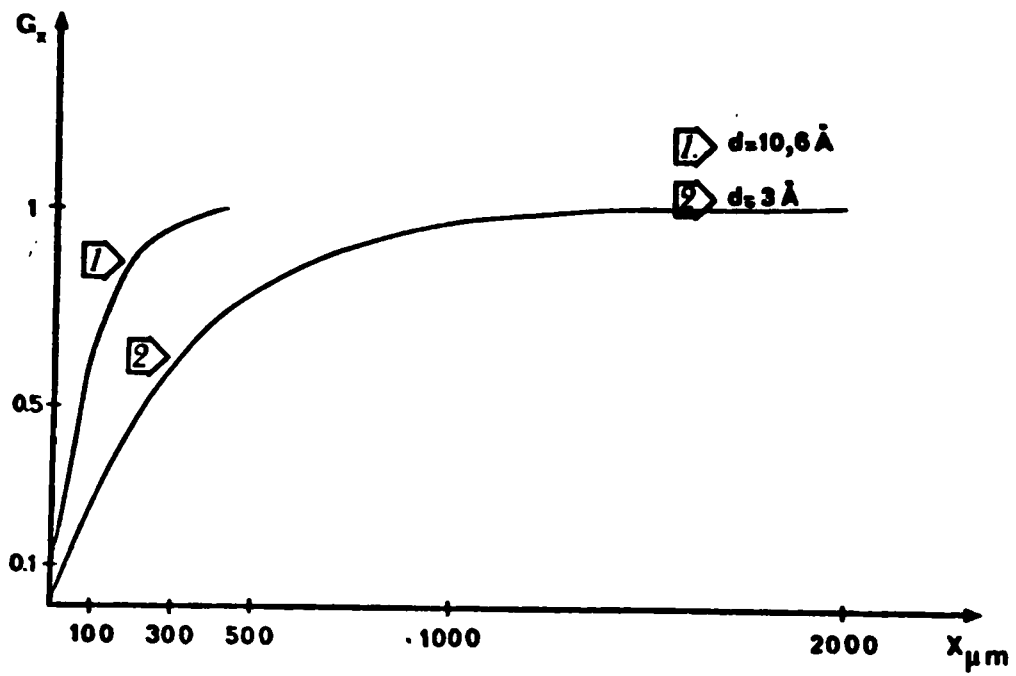


Figure 6. Courbe de variation de  $G(x)$  en fonction de l'épaisseur  $x$ .

## METHODE DE HAENDLER ET COONEY.

Cette méthode décrite par HAENDLER et COONEY (1963), reprise et adaptée au Laboratoire (MICHEL et al., 1969) ;(PERRIN, 1974) a été utilisée pour déterminer les paramètres d'une maille par le calcul à partir des valeurs des

$$Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2}$$

Les calculs se déroulent de la manière suivante :

- Principe de détermination des mailles tricliniques possibles.

Un réseau cristallin, quelle que soit sa symétrie, peut être décrit par un certain nombre de mailles tricliniques et parmi ces mailles, il en existe au moins une, telle que toutes les raies du cliché soient indexées.

La détermination de telles mailles tricliniques tient compte de la relation existant entre les paramètres réciproques de la maille  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  et les distances  $d_{hkl}$  ou mieux la quantité

$$Q_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2}$$

$$Q_{hkl} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk a^* b^* \cos \gamma^* \\ + 2hl a^* c^* \cos \beta^* + 2kl b^* c^* \cos \alpha^*$$

On choisit parmi les N premières raies du cliché deux d'entre elles pouvant servir de vecteurs réciproques de la maille, soit  $\vec{a}^*$  et  $\vec{b}^*$ .

$$Q_{100} = a^{*2}$$

$$Q_{010} = b^{*2}$$



On cherche alors parmi les autres raies celles qui peuvent correspondre aux relations :

$$Q_1 = a^{*2} + b^{*2} + \text{espacement}$$

$$Q_2 = a^{*2} + b^{*2} - \text{espacement}$$

Ce groupe de quatre raies peut être considéré comme représentant :

$$Q_{100} = a^{*2}$$

$$Q_{010} = b^{*2}$$

$$Q_{110} = a^{*2} + b^{*2} + 2a^* b^* \cos \gamma^*$$

$$Q_{1\bar{1}0} = a^{*2} + b^{*2} - 2a^* b^* \cos \gamma^*$$

Les paramètres réciproques  $a^*$ ,  $b^*$  et  $\gamma^*$  sont alors connus :

$$a^* = \sqrt{Q_{100}}$$

$$b^* = \sqrt{Q_{010}}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{Q_{110} - Q_{1\bar{1}0}}{4 \sqrt{Q_{100}} \sqrt{Q_{010}}}$$

Pour tenir compte du fait que les mesures expérimentales sont entachées d'erreurs, on introduit une quantité  $\epsilon$  telle que la quantité :

$$\left| Q_{110} - (Q_{100} + Q_{010}) + Q_{1\bar{1}0} - (Q_{100} + Q_{010}) \right|$$

qui devrait être nulle soit en fait inférieure ou égale à  $\epsilon$ .

Cette recherche de quatre raies est réalisée à partir des données  $Q_i$  en ne prenant que les N premières pour valeurs de  $Q_{100}$ ,  $Q_{010}$ ,  $Q_{001}$ .

P groupes de quatre valeurs de  $Q_i$  possibles ainsi que la valeur de  $\epsilon$  pour chaque groupe sont alors trouvés.

Chaque groupe de quatre raies définit deux paramètres réciproques et l'angle qu'ils font entre eux. Trois groupes bien choisis définiront donc l'ensemble des six paramètres réciproques d'une maille.

$$\cdot Q_{100} \quad Q_{010} \quad Q_{1\bar{1}0} \quad Q_{110} \quad \longrightarrow \quad a^* \quad b^* \quad \gamma^*$$

$$\cdot Q_{100} \quad Q_{001} \quad Q_{10\bar{1}} \quad Q_{101} \quad \longrightarrow \quad a^* \quad c^* \quad \beta^*$$

$$\cdot Q_{010} \quad Q_{001} \quad Q_{01\bar{1}} \quad Q_{011} \quad \longrightarrow \quad b^* \quad c^* \quad \alpha^*$$

NUM DU PROGRAMME	ENTREES	CALCUL	SORTIES
A	$S, M, \epsilon$ Liste des $Q(i)$	. Assignment à chaque $Q_{hkl}$ d'un indice $i$ ( $i = 1, \dots, M$ ) . Calcul des sommes $Q_i + Q_j$ pour les $N$ premières valeurs de $i$ et $j$ . . Addition et soustraction systématique à tous les $Q_i + Q_j$ de chacun des $Q_{hkl}$ de la liste. . Impression des groupes de 4 raies telles que : $ Q_4 - (Q_1 + Q_2) + Q_5 - (Q_1 + Q_2)  < \epsilon$	Groupes de $Q_1, Q_2, Q_4, Q_5$ (au nombre de $P$ )
A B	$Q_1, Q_2, Q_4, Q_5$ $P$	. A partir de trois données $\begin{pmatrix} Q_1, Q_2, Q_4, Q_5 \\ Q_1', Q_2', Q_4', Q_5' \\ Q_2', Q_3', Q_8, Q_9 \end{pmatrix}$ . Tests pour $\begin{cases} Q_1 = Q_1' \\ Q_2 = Q_2' \\ Q_3 = Q_3' \end{cases}$ Dans l'affirmative, sortie des 9 raies.	$Q_1, Q_2, Q_3$ $Q_4, Q_5, Q_6$ $Q_7, Q_8, Q_9$ (au nombre de $T$ )
B	$S, M, \epsilon$ Liste des $Q(i)$ T groupes de : $Q_1, Q_2, Q_3, Q_4, Q_5$ $Q_6, Q_7, Q_8, Q_9$	. Pour chacun des $T$ groupes de raies. . Calcul de $a^n, b^n, c^n$ . . Calcul de $a^n, b^n, \gamma^n$ pour la maille à cos tous négatifs et la maille à cos tous positifs.	2 T mailles $a^n, b^n, c^n$ $a^n, b^n, \gamma^n$
B C	$S, M, \epsilon$ Liste des $Q(i)$ $a^n, b^n, c^n, \alpha^n, \beta^n, \gamma^n$	. Pour chacune des 2 T mailles, calcul de $Q_{hkl}$ pour les valeurs de $hkl$ suivantes : $111, 1\bar{1}\bar{1}, 1\bar{1}1, \bar{1}11, 112, 121, 211, 11\bar{2}, 1\bar{2}1, \bar{2}11$ . . Comparaison de chaque $Q_{hkl}$ calculé aux $Q(i)$ de la liste initiale. . Impression si $ Q_{hkl} - Q(i)  < \epsilon (j)$ .	$Q_{hkl}, C_{hkl}, C(i)$ chaque fois que (j) est satisfait pour les 2 T mailles
C	$S, M, \epsilon$ Liste des $Q(i)$ $a^n, b^n, c^n, \alpha^n, \beta^n, \gamma^n$ $h_{Max}, k_{Max}, l_{Max}$	. Pour chacune des mailles retenues après B C. . Calcul systématique des $Q_{hkl}$ pour des valeurs de $hkl$ telles que : $h < h_{Max}, k < k_{Max}, l < l_{Max}$ . . Comparaison aux $Q(i)$ . . Impression si $ C_{hkl} - Q(i)  < \epsilon (j)$ .	$hkl, C_{hkl}, C(i)$ chaque fois que (j) est satisfait pour les mailles retenues
D C	$a^n, b^n, c^n, \alpha^n, \beta^n, \gamma^n$	. Calcul de $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V$ du réseau direct.	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V$
E	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	. Calcul des vecteurs $\vec{i} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ pour toutes les combinaisons de 3 nombres $u, v, w$ chacun variant de $-2$ à $+2$ . . Impression quand $ \vec{i}  < a$ , si $a$ est le plus grand des paramètres.	$u, v, w, \vec{i}$
F	$a_1, b_1, c_1, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ $u_1, v_1, w_1$ $u_2, v_2, w_2$ $u_3, v_3, w_3$	. Calcul de $a_2, b_2, c_2, \alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ .	$a_2, b_2, c_2$ $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$
H	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ $Q_0, C_0, C_1, C_2, C_3$	. Calcul de $N$ et $\Delta$ pour divers $Q_{lim}$ tels que $Q_{lim} < Q_0$ .	$Q_{lim}, N, \Delta$

Tableau 1. Méthode de HAENDLER et COONEY - Organigramme.

Alors chaque fois que l'on trouve de tels groupes de neuf valeurs de  $Q_i$ , on peut calculer la maille réciproque, puis la maille directe et chercher quels sont les indices hkl que l'on peut donner à l'ensemble des  $Q_i$  expérimentaux calculés à partir du cliché.

Cet ensemble de calculs est réalisé sur ordinateur I.B.M. 1620 par une série de programmes entre lesquels l'opérateur peut intervenir s'il le juge nécessaire.

#### - Description et utilisation des programmes de calcul.

Le tableau suivant (Tableau 1) résume l'ensemble des programmes.

Les trois premiers programmes A, AB, B, passés les uns à la suite des autres par l'opérateur, conduisent à un nombre de mailles réciproques souvent assez grand. Parmi ces mailles, certaines sont fausses et une élimination est entreprise. Le programme BC calcule une dizaine de  $Q_{hkl}$  correspondant à des raies en général présentes sur un cliché. Si une maille ne comporte aucune ou peu de ces raies, on peut la considérer comme fausse.

Le programme DG calcule les paramètres de la maille directe et donne la valeur de son volume. Or la connaissance de la masse moléculaire et de la densité de nos composés nous conduit à une valeur du volume de la maille à un multiple près ; nous éliminons ainsi toutes les mailles dont les volumes ne satisfont pas à ces conditions.

A ce stade, il ne nous reste, en général, qu'un nombre de mailles assez restreint pour lesquelles nous avons mis en oeuvre le programme C afin de voir si l'ensemble du cliché est indexé. Parfois, auparavant, nous avons éliminé les mailles qui n'indexaient pas les quinze premières raies avant d'effectuer le calcul sur l'ensemble du cliché.

Les programmes E et F permettent d'obtenir une maille réduite si elle existe, c'est-à-dire la maille construite sur les trois vecteurs non coplanaires les plus courts :

$$\vec{t} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}$$

Cette réduction ne conduit pas à la maille la plus symétrique mais à une maille élémentaire.

#### - Validité des résultats.

DE WOLFF (1961) donne l'expression permettant de calculer le

nombre de raies possibles  $N$  à partir des paramètres réciproques  $a^*$ ,  $b^*$  et  $c^*$  et de la quantité  $Q = r^2 = f(\sin^2 \theta)$ .

.  $\frac{d\Delta}{dN} = 2\Delta$  correspond à l'erreur maximale moyenne admissible sur les raies.

.  $N$  et  $\Delta$  se calculent ainsi :

$$N = Q (C_0 \sqrt{a} + C_1 a + C_2 b + C_3 c) / V$$

$$\Delta = \frac{dQ}{dN} = V / \left( \frac{3}{2} C_0 \sqrt{a} + C_1 a + C_2 b + C_3 c \right)$$

Les valeurs des constantes  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  dépendent du type de réseau de BRAVAIS.

Le dernier programme, H, calcule les valeurs théoriques de  $N$  et  $\Delta$  ; la discussion sur la validité des mailles considérées résultera de la comparaison de ces valeurs théoriques avec les valeurs expérimentales.

## CALCUL DE L'ORDRE DES FONCTIONS DE BESSEL.

Soit  $Z$  l'axe hélicoïdal,  $(x, y, z)$  et  $(R, \phi, z)$  les coordonnées cartésiennes et cylindriques d'un point du réseau direct et  $P$  le pas réduit par tour d'hélice, comme l'indique la figure suivante (Figure 7).

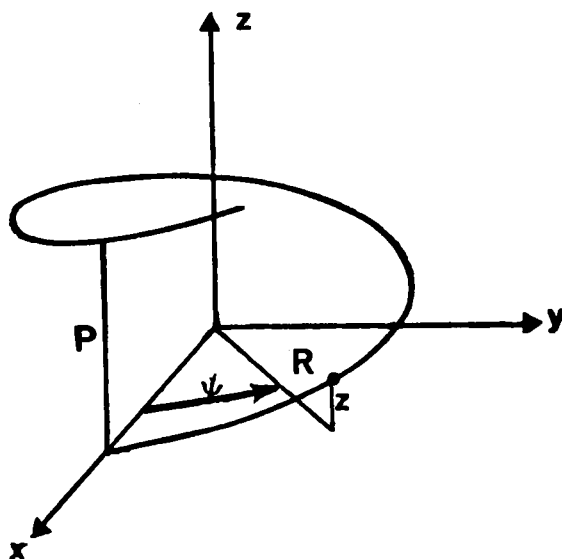


Figure 7. Schéma indiquant les coordonnées cylindriques d'un point dans le réseau direct.

Si l'hélice est continue et de longueur infinie, la transformée de FOURIER de son équation a pour valeur :

$$T(R', \phi', \frac{n}{P}) = J_n(2\pi R R') \exp \left[ i n (\phi' + 1/2 \pi) \right] \quad (1)$$

avec  $(R', \phi', \frac{n}{P})$  : coordonnées cylindriques du point dans le réseau réciproque.

$n$  : nombre entier.

$J_n$  : fonction de Bessel d'ordre  $n$ .

La transformée n'a de valeurs finies que pour des strates situées à des intervalles  $\frac{n}{P}$  dans le réseau réciproque.

Lorsque n augmente, l'amplitude de la fonction de Bessel  $J_n(x)$  diminue rapidement pour des valeurs faibles ou moyennes de x.

Dans les structures cristallines, les hélices sont discontinues avec des atomes identiques, situés de façon régulière le long de l'hélice et séparés par une distance P.

Pour une hélice simple, la transformée n'aura alors de valeurs non nulles que pour des plans situés à des intervalles :

$$z = \frac{n}{P} + \frac{m}{P} = \frac{l}{c} \quad (2)$$

dans le réseau réciproque,

avec  $m$  : nombre entier  
 $l$  : le numéro de la strate  
 $c$  : période d'identité le long de l'axe Z (pas réduit de l'hélice).

Si le rapport  $\frac{P}{c}$  est un nombre rationnel, on observe des strates discontinues à des distances  $\frac{1}{c}$  et seulement des valeurs particulières de n sont permises par la règle de sélection (2).

Pour une hélice discontinue, la relation (1) s'écrit :

$$\begin{aligned} F(R', \phi', \frac{1}{c}) &= \sum_n T(R', \phi', \frac{n}{P}) \\ &= \sum_n J_n(2\pi R R') \exp \left[ i n (\phi' + 1/2\pi) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

La sommation est effectuée sur toutes les valeurs de n permises par la règle de sélection.

Le modèle mathématique précédent ne tient pas compte :

- . de la présence de plus d'une seule sorte d'atome.
- . de la présence d'hélices concentriques de différents rayons.
- . des facteurs de diffusion des différentes sortes d'atomes.
- . de l'orientation quelconque des fibres autour de l'axe du cylindre.

Néanmoins, la comparaison des distributions d'intensité données par la relation (3) avec les valeurs expérimentales suffit souvent pour choisir entre les différents modèles hélicoïdaux possibles.

Le facteur de structure peut être exprimé en développant la relation (3) pour tenir compte des quatre facteurs supplémentaires cités ci-dessus.

Soit  $f_j$  le facteur de diffusion du  $j^{\text{ième}}$  atome  
 $R_j$  le rayon de l'hélice sur lequel est situé cet atome  
 $\phi_j$  et  $z_j$  les coordonnées cylindriques de rotation et de translation de cet atome.

Le facteur complet de structure hélicoïdale  $F_c$  devient alors :

$$F_c \left( R', \phi', \frac{1}{c} \right) = \sum_n \left[ \sum_j f_j J_n (2\pi R' R_j) \exp \left[ i \left[ n (\phi - \phi_j + \frac{1}{2} \pi) + \frac{2\pi 1 z_j}{c} \right] \right] \right] \quad (4)$$

Si l'on suppose une symétrie de rotation autour de l'axe Z, le carré du module F ou intensité peut s'écrire :

$$F_{\phi'}^2 \left( R', \frac{1}{c} \right) = \sum_n (A_n^2 + B_n^2) \quad (5)$$

$$\text{avec : } A_n = \sum_j f_j J_n (2\pi R' R_j) \cos \left[ n \left( \frac{1}{2}\pi - \phi_j \right) + \frac{2\pi 1 z_j}{c} \right] \quad (6)$$

$$\text{et } B_n = \sum_j f_j J_n (2\pi R' R_j) \sin \left[ n \left( \frac{1}{2}\pi - \phi_j \right) + \frac{2\pi 1 z_j}{c} \right] \quad (6 \text{ bis})$$

En conclusion on peut noter que la relation (4) donne l'amplitude théorique de diffusion pour une seule molécule hélicoïdale ou, ce qui revient au même, une multitude d'hélices semblables, orientées de la même manière, diffusant de façon indépendante.

Si maintenant l'ordre cristallin de l'édifice intervient, les interférences moléculaires résultantes provoquent une modulation ou décomposition de courbes continues d'intensité des strates en des réflexions cristallines individuelles.

Les intensités de ces réflexions individuelles peuvent être alors déterminées à partir de l'expression générale du facteur de structure et de plus elles coïncideraient avec l'enveloppe définie par les relations (4) et (5) pour une strate donnée qui est diffractée par une hélice composante.

## Bibliographie

- . ADDINK E.J. et BEINTEMA J., 1961  
*Polymer*, 2, 185.
- . ALEXANDER L.E., 1969  
*"X-Ray diffraction methods in Polymer Science"*, Interscience, New York.
- . ARIMOTO H., 1963  
*J. Polym. Sci., B*, 1, 57.
- . BLUNDELL D.J., KELLER A. et KOVACS A.J., 1966  
*J. Polym. Sci., B*, 4, 481.
- . BOOR J.C. et MITCHELL J.C., 1963  
*J. Polym. Sci., A*, 1, 59.
- . BOOR J.C. et YOUNGMAN E.A., 1964  
*J. Polym. Sci., B*, 2, 903.
- . BOOR J.C. et YOUNGMAN E.A., 1965  
*U. S. Patent*, 3265 688.
- . BUNN C.W., 1939  
*Trans. Faraday Soc.*, 35, 482.
- . BUNN C.W., 1942  
*Proc. Roy. Soc., (London)*, A180, 67.
- . BUNN C.W. et HOWELLS E.R., 1955  
*J. Polym. Sci.*, 18, 307.
- . CAMPBELL W. et HAVEN A.C., 1959  
*J. Appl. Polym. Sci.*, 1, 73.
- . CARAZZOLO G. et MAMMI M., 1963  
*J. Polym. Sci., A*, 1, 965.
- . CHARLESBY A., 1945  
*Structure Reports*, 10, 235.



- . CLARK E.S., 1964  
*Program and Abstracts, American Crystallographic Association Meeting, Bozeman, Montana, Abstract F-12.*
- . CONVARD D., 1972  
*Thèse de 3ème cycle, Lyon.*
- . CORNELL S.W. et KOENIG J.L., 1969  
*J. Polym. Sci., A2, 7, 1965.*
- . CULLITY B.D., 1959  
*"Elements of X-Ray diffraction", Addison-Wesley.*
- . DANUSSO F. et GIANOTTI G., 1963  
*Makromol. Chem., 61, 164.*
- . DANUSSO F., GIANOTTI G. et POLIZOTTI G., 1964  
*Makromol. Chem., 80, 13.*
- . DANUSSO F. et GIANOTTI G., 1964  
*Makromol. Chem., 80, 1.*
- . a) DANUSSO F. et GIANOTTI G., 1965  
*J. Polym. Sci., B, 3, 537.*
- . b) DANUSSO F. et GIANOTTI G., 1965  
*Makromol. Chem., 88, 149.*
- . DANUSSO F., 1970  
*Usp. Khim. SSSR, 39, 304.*
- . DECROIX J.Y., 1974  
*Thèse d'état, Lyon.*
- . DECROIX J.Y., MOSER M. et BOUDEULLE M., 1975  
*Eur. Polym. J., 11, 357.*
- . FOGLIA A.J., 1963  
*Appl. Polym. Symp., 11, 1.*
- . FRANCK F.C., KELLER A. et O'CONNOR A., 1959  
*Phil. Mag., 4, 200.*
- . GEACINTOV C., SCHOTLAND R.S. et MILES R.B., 1963  
*J. Polym. Sci., B, 1, 587.*
- . GEACINTOV C., SCHOTLAND R.S. et MILES R.B., 1964  
*J. Polym. Sci., C, 6, 197.*
- . GEACINTOV C., SCHOTLAND R.S. et MILES R.B., 1966  
*J. Polym. Sci., A1, 4, 431.*
- . GEIL P.H., 1963  
*"Polymer Single Crystals", Interscience, New York.*
- . GIANOTTI G. et CAPIZZI A., 1968  
*Eur. Polym. J., 4, 677.*

- . GOLDBACH G. et PEITSCHER G., 1968  
*J. Polym. Sci., B*, 6, 783.
- . HAENDLER H.M. et COONEY W.A., 1963  
*Acta Cryst.*, 16, 1243.
- . HIKOSAKA M., SATO N., HASEGAWA M. et SETO T., 1973  
*Jap. J. Appl. Phys.*, 12, 8.
- . HOLLAND V.F. et MILLER R.L., 1964  
*J. Appl. Phys.*, 35, 3241.
- . HOLLAND V.F. et MILLER R.L., 1964  
*J. Polym. Sci., B*, 2, 519.
- . HOLMES D.R., BUNN C.W. et SMITH D.J., 1955  
*J. Polym. Sci.*, 17, 159.
- . HUGHES R.E. et LAUER J.L., 1959  
*J. Chem. Phys.*, 30, 1165.
- . INGRAM P., 1970  
*Makromol. Chem.*, 140, 287.
- . KEITH H.D., PADDEN Jr. F.J., WALTER N.N. et WYCKOFF H.W., 1959  
*J. Appl. Phys.*, 30, 1485.
- . KIHU H., PETERLIN A. et GEIL P.H., 1964  
*J. Appl. Phys.*, 35, 1599.
- . KIHU H., PETERLIN A. et GEIL P.H., 1965  
*J. Polym. Sci., B*, 3, 157.
- . KIHU H. et INGRAM P., 1968  
*Makromol. Chem.*, 118, 45.
- . KITAÏGORODSKY A.I., 1973  
*"Molecular Crystals and Molecules"*, Academic Press, New York.
- . KOJIMA M., 1967  
*J. Polym. Sci.*, A2, 5, 597.
- . LUONGO J.P. et SALOVEY R., 1965  
*J. Polym. Sci., B*, 3, 513.
- . LUONGO J.P. et SALOVEY R., 1966  
*J. Polym. Sci.*, A2, 4, 997.
- . MENCIK Z., 1960  
*Chem. Prumysl.*, 10, 377.
- . MICHEL P., PERRIN M. et BAVOUX C., 1969  
*Bull. Soc. Fr. Minéralog. Cristallogr.*, 92, 224.
- . MILLER R.L. et NIELSEN L.E., 1960  
*J. Polym. Sci.*, 44, 391.

- . MORROW D.R., SAUER J.A. et WOODWARD A.E., 1965  
*J. Polym. Sci., B*, 3, 463.
- . MORROW D.R. et NEWMAN B.A., 1968  
*J. Appl. Phys.*, 39, 11.
- . MORROW D.R., 1969  
*J. Macromol. Sci.-Phys.*, B3, (1), 53.
- . MOSER M. et BOUDEULLE M.,  
à publier.
- . MOSER M., CHANZY H. et BOUDEULLE M.,  
à publier.
- . NAGAI K. et KOBAYASHI, 1961  
*J. Chem. Phys.*, 36, 1268.
- . a) NATTA G., CORRADINI P. et BASSI I.W., 1955  
*Atti.*, 19, 404.
- . b) NATTA G., 1955  
*Makromol. Chem.*, 16, 213.
- . c) NATTA G. et CORRADINI P., 1955  
*Chim. Ind.*, 37, 888.
- . a) NATTA G., CORRADINI P. et CESARI M., 1956  
*Atti.*, 21, 365.
- . b) NATTA G., CORRADINI P. et BASSI I.W., 1956  
*Makromol. Chem.*, 21, 240.
- . NATTA G. et CORRADINI P., 1959  
*J. Polym. Sci.*, 39, 29.
- . a) NATTA G. et CORRADINI P., 1960  
*Nuovo Cimento, Suppl.*, 15, 40.
- . b) NATTA G., CORRADINI P. et BASSI I.W., 1960  
*Nuovo Cimento, Suppl.*, 15, 52.
- . c) NATTA G. et CORRADINI P., 1960  
*Nuovo Cimento, Suppl.*, 15, 9.
- . NATTA G., 1960  
*Makromol. Chem.*, 35, 93.
- . NATTA G., CORRADINI P. et BASSI I.W., 1961  
*J. Polym. Sci.*, 51, 505.
- . NATTA G., CORRADINI P. et GANIS P., 1962  
*J. Polym. Sci.*, 58, 1191.
- . NATTA G., DALL'ASTA G., MAZZANTI G., PASQUON I., VALVASSORI A. et  
ZAMBELLI A., 1962  
*Makromol. Chem.*, 54, 95.

- . NEWMAN B.A. et SONG S., 1971  
*J. Polym. Sci.*, A2, 9, 181.
- . NIEGISCH W.D. et SWAN P.R., 1960  
*J. Appl. Phys.*, 31, 1906.
- . NOETHER H.D., 1967  
*J. Polym. Sci.*, C, 16, 725.
- . ORTH H. et FISCHER E.W., 1965  
*Makromol. Chem.*, 88, 188.
- . PERRIN M., 1974  
*Thèse d'état, Lyon.*
- . PETRACCONI V., GANIS P., CORRADINI P. et MONTAGNOLI G., 1972  
*Eur. Polym. J.*, 8, 99.
- . RUBIN I.D., 1967  
*J. Polym. Sci.*, A2, 5, 1323.
- . SAUER J.A., MORROW D.R. et RICHARDSON J.C., 1965  
*J. Appl. Phys.*, 36, 3017.
- . SCHAFFHAUSER R.J., 1967  
*J. Polym. Sci.*, B, 5, 839.
- . SWAN P.R., 1962  
*J. Polym. Sci.*, 56, 403.
- . TADOKORO H., 1966  
*J. Polym. Sci.*, C, 15, 1.
- . TANADA Y., IMADA K. et TAKAYANAGI M., 1966  
*Kogyo Kagaku Zasshi*, 69, 1971.
- . TANAKA K., SETO T. et HARRA T., 1962  
*J. Phys. Soc. Jap.*, 17, 873.
- . TEARES P.W. et HOLMES D.R., 1957  
*J. Polym. Sci.*, 24, 496.
- . THOMAS E.L. et SASS S.L., 1973  
*Makromol. Chem.*, 164, 333.
- . TURNER JONES A., 1963  
*J. Polym. Sci.*, B, 1, 455.
- . TURNER JONES A. et AIZLEWOOD J.M., 1963  
*J. Polym. Sci.*, B, 1, 471.
- . TURNER JONES A., 1964  
*Makromol. Chem.*, 71, 1.
- . TURNER JONES A., AIZLEWOOD J.M. et BECKETT D.R., 1964  
*Makromol. Chem.*, 75, 134.

- . TURNER JONES A., 1966  
*Polymer*, 7, 23.
- . TURNER JONES A. et COBBOLD A.J., 1968  
*J. Polym. Sci.*, B, 6, 539.
- . TURTURRO A., 1969  
*Makromol. Chem.*, 124, 160.
- . UCHIDA T. et TADOKORO H., 1967  
*J. Polym. Sci.*, A2, 5, 63.
- . VIDOTTO G. et KOVACS A.J., 1967  
*Kolloid Z. Z. Polymere*, 220, 1.
- . WALTER E.R. et REDING F.P., 1956  
*J. Polym. Sci.*, 21, 561.
- . WEISS R.J. et DESPERS C.R., 1974  
*Phil. Mag.*, 30, 441.
- . WESTRUM E.F. et McCULLOUGH J.P., 1963  
*"Physics and Chemistry of the organic solid state"*, Interscience, N. Y.
- . WILCHINSKY Z.W., 1960  
*J. Appl. Phys.*, 31, 1969.
- . WOLFF P.M. DE, 1961  
*Acta Cryst.*, 14, 579.
- . WOODWARD A.E. et MORROW D.R., 1968  
*J. Polym. Sci.*, A2, 6, 1987.
- . YASUDA H., TANADA Y. et TAKAYANAGI M., 1966  
*Kogyo Kagaku Zashi*, 69, 304.
- . ZANNETTI R., MANARESI P. et BUZZONI G.C., 1961  
*Chim. Ind.*, 43, 735.
- . ZANNETTI R., ROSSI FERRACINI E. et CELOTTI G., 1967  
*Chim. Ind.*, 49, 10.
- . ZUGENMAIER P. et CANTOW H.J., 1969  
*Kolloid Z. Z. Polymere*, 230, 229.

# Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. POLYMORPHISME DES COMPOSES MACROMOLECULAIRES	3
I.1. INTRODUCTION	3
I.2. ASPECT STRUCTURAL	3
I.2.1. Polymorphisme de la chaîne	4
I.2.2. Polymorphisme de l'empilement	6
I.3. ASPECT ENERGETIQUE	6
I.3.1. Structure	6
I.3.2. Polymorphisme	7
CHAPITRE II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES VARIETES POLYMORPHES CONNUES DES POLY- $\alpha$ -OLEFINES	9
II.1. POLYETHYLENE	9
II.1.1. Forme orthorhombique	9
II.1.2. Forme monoclinique	11
II.1.3. Forme triclinique	12
II.2. POLYPROPYLENE	14
II.2.1. Forme $\alpha$	14
II.2.2. Forme $\beta$	16
II.2.3. Forme $\gamma$	20
II.3. POLYBUTENE	24
II.3.1. Forme I	24
II.3.2. Forme I'	27
II.3.3. Forme II	27
II.3.4. Forme III	28
II.4. POLYHEXENE	32
II.5. AUTRES POLY- $\alpha$ -OLEFINES	32

CHAPITRE III. OBTENTION ET ETUDE DES VARIETES POLYMORPHES DU POLYPENTENE ISOTACTIQUE	35
III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	35
III.2. PREPARATION DU POLYMERE INITIAL	36
III.3. FORME I DU POLYPENTENE	37
III.3.1. Préparation des échantillons	37
III.3.2. Caractérisation de la forme I	39
III.3.3. Etude radiocristallographique	41
III.4. FORME II DU POLYPENTENE	48
III.4.1. Préparation des échantillons	48
III.4.2. Caractérisation de la forme II	50
III.4.3. Etude radiocristallographique	51
III.5. ETUDE DES TRANSFORMATIONS POLYMORPHIQUES	60
III.6. FORME III DU POLYPENTENE	62
III.6.1. Méthodes de préparation	62
III.6.2. Caractérisation de la forme III	63
III.6.3. Détermination de la maille et de la conformation	64
RESUME	71
ANNEXES	
Annexe I	75
Annexe II	79
Annexe III	83
Annexe IV	89
BIBLIOGRAPHIE	93

VU :

Les membres du jury :

*R. Michel*

*A. Kovas*

*H. Charzy*

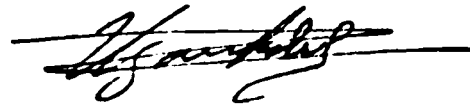
*M. M. M. M.*

*J. Talu*

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.

de Le Directeur  
U.E.R. de Physique

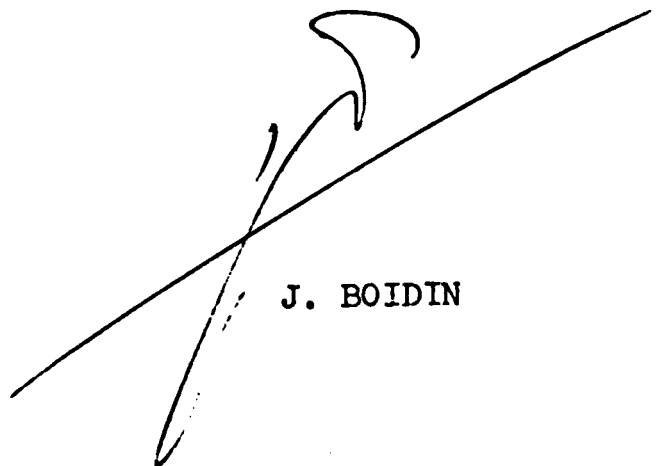


Professeur R. UZAN

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 16 septembre 1975

Le Président de l'Université  
Claude Bernard,



J. BOIDIN



— Energy 81, 1018 Unit. de region.