

AMPHI 8 : MICROSTRUCTURE DES POLYMERES

1 INTRODUCTION

Le terme de structure ou de microstructure est bien commode en Science des Matériaux, car il permet de recouvrir sous un même vocable des aspects bien différents. Ainsi dans le cas des polymères convient-il de distinguer :

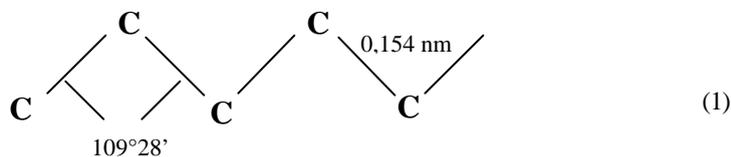
- la structure moléculaire, héritée des réactions de synthèse chimique,
- la structure conformationnelle, c'est-à-dire l'organisation spatiale de la macromolécule,
- la structure des états amorphe et cristallin, correspondant respectivement à l'absence d'ordre à grande distance ou au contraire à une organisation périodique de la matière dans les trois directions de l'espace,
- la structure morphologique ou morphologie(s), qui concerne la description des cristaux et des arrangements cristaux-phase amorphe.

2 STRUCTURE MOLECULAIRE

2.1 LA LIAISON COVALENTE

La liaison covalente est à la base de la notion de polymère :

- C'est une liaison forte, avec une énergie de liaison de 100 à 450 kJ/mol (438 kJ/mol pour C-C). Une conséquence importante est qu'un polymère possède intrinsèquement un module d'élasticité élevé dans la direction de la chaîne macromoléculaire.
- C'est une liaison dirigée. Outre une distance de liaison (distance entre atomes liés), il existe un angle de liaison. Par exemple, pour une chaîne carbonée :



- L'angle de liaison est fixé, mais il existe des possibilités de rotations autour des segments de liaison. Ces rotations sont à la base de la notion de conformation.

2.2 DIMENSIONNALITE

Selon que les enchaînements covalents se développent dans une, deux ou trois directions de l'espace, on distingue les macromolécules mono-, bi- et tridimensionnelles. La dimensionnalité d'une macromolécule est directement liée à la fonctionnalité des unités constitutives, c'est-à-dire au nombre de liaisons établies avec leurs voisins.

Les macromolécules monodimensionnelles comportent d'abord les macromolécules linéaires décrites par la formule $(-A-)_n$. Le trajet de la chaîne dans l'espace est une courbe (Figure 1a). A cette catégorie appartiennent les grands polymères industriels : polymères polyvinyliques (PE, PP, PVC, PS), polyamides (PA6, 6-6, 11, 12), PET, polycarbonate, etc. Une macromolécule linéaire peut présenter des accidents de structure sous la forme de chaînes latérales ou ramifications, de faible longueur par rapport à celle de la chaîne principale ou squelette (Figure 1b). On parle alors de polymère ramifié (exemple : le polyéthylène basse densité ou PEBD). Polymères linéaires et polymères ramifiés sont des thermoplastiques.

Le graphite est un exemple de macromolécule bidimensionnelle ou lamellaire (Figure 1c). Il est formé de plans d'atomes de carbone liés par des liaisons covalentes. Sa structure en feuillets lui confère d'excellentes propriétés lubrifiantes.

Les macromolécules tridimensionnelles ont une structure en réseau. La formation du réseau ou réticulation peut se faire pendant la synthèse des macromolécules ou à partir de chaînes linéaires déjà polymérisées (exemple : vulcanisation du caoutchouc). Deux grandes classes de polymères sont associées à une structure en réseau : les élastomères (réseau lâche) et les polymères thermodurcissables (réseau dense).

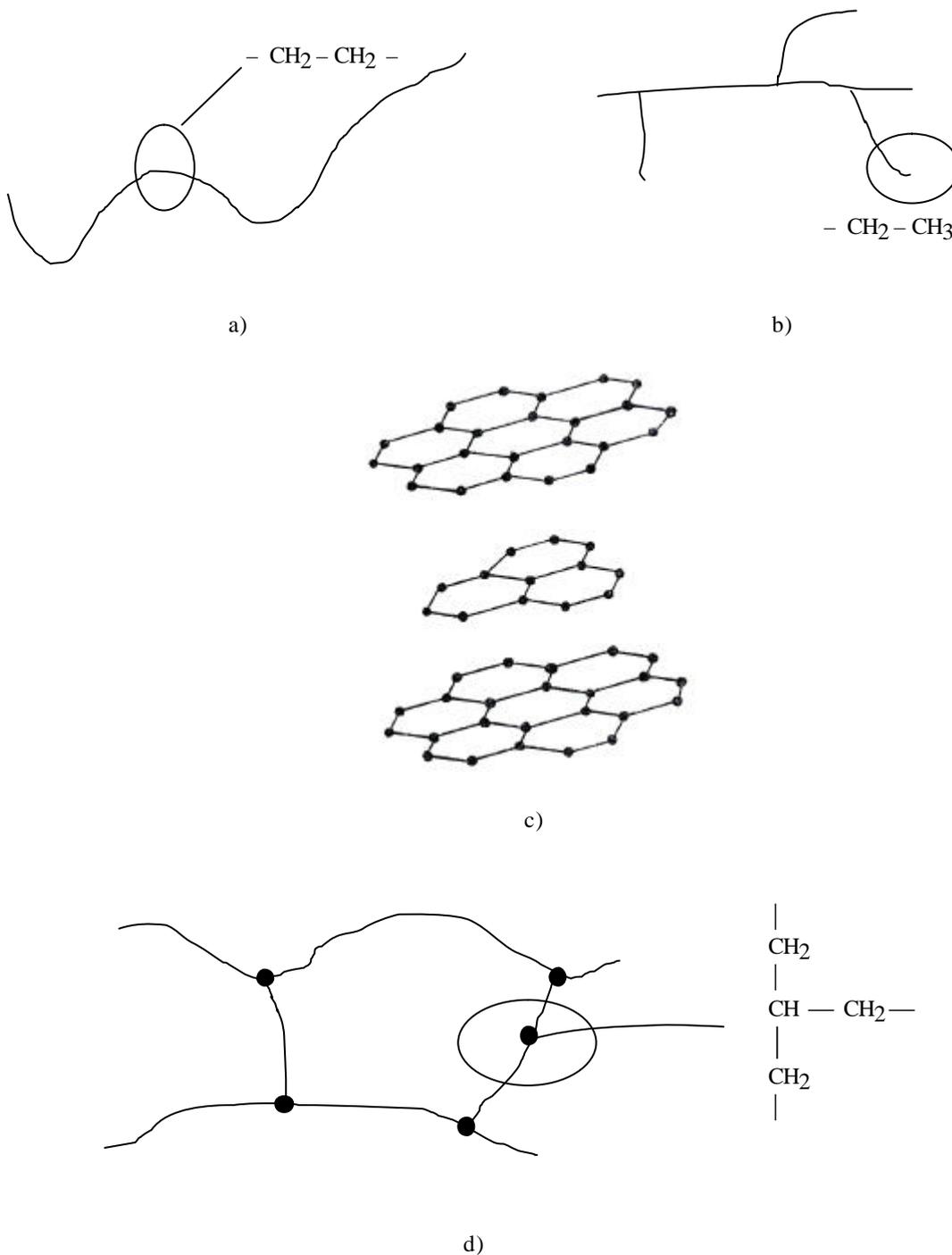


Figure 1 : Différents types de macromolécules : a) linéaire (PE) ; ramifiée (PE) ; c) graphite ; d) réseau

2.3 ENCHAÎNEMENT DES UNITÉS CONSTITUTIVES

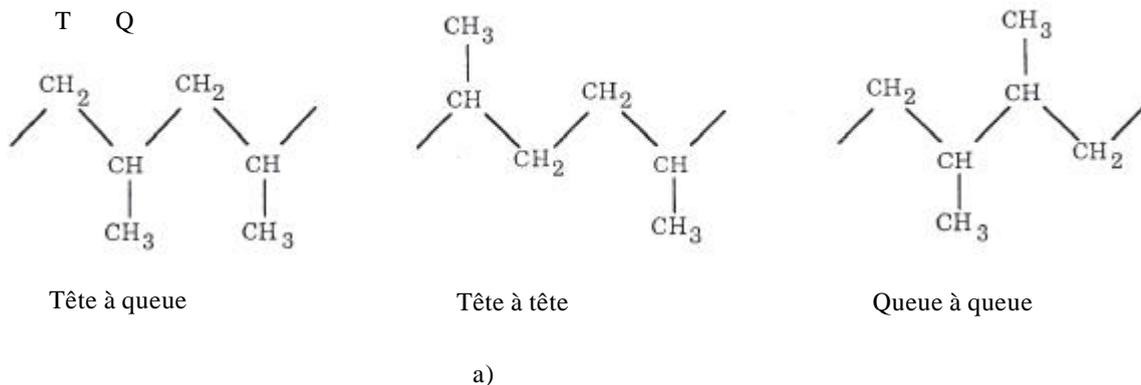
2.3.1 Cas des homopolymères

Dans un homopolymère comme le polypropylène $(-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3)_n$, l'enchaînement des unités constitutives peut se faire, localement, de différentes façons (Figure 2a) : les enchaînements tête à queue assurent la régularité de la chaîne. A l'opposé, les séquences tête à tête ou queue à queue sont des défauts dans la chaîne.

2.3.2 Cas des copolymères

Dans un copolymère AB, le mode d'enchaînement des unités constitutives (Figure 2b) conduit à une classification :

- Dans les copolymères statistiques, la distribution des unités constitutives obéit à une loi statistique connue. Un copolymère aléatoire est un cas particulier dans lequel la probabilité de trouver une unité constitutive donnée en un point de la chaîne est indépendante de la nature des unités voisines.
- Un copolymère alterné comporte deux unités constitutives distribuées de façon alternée le long de la chaîne.
- Les copolymères à blocs sont constitués d'une alternance de suites plus ou moins longues, ou blocs, de chaque unité constitutive.
- Dans les copolymères greffés, des blocs de structure moléculaire donnée (greffons) sont fixés latéralement sur une chaîne principale de structure moléculaire différente (tronc).



- Aléatoire - AABABABBBABAABABBABAA -
 - Alterné - ABABABABABABAB -
 - A blocs - AA.....AA - BB.....BB - AA.....AA -
 - Greffé - AAA.....AAA.....AAA.....A -
- | | | | | | |
|---|---|---|--|--|--|
| | | | | | |
| B | B | B | | | |
| B | B | B | | | |
- b)

Figure 2 : Enchaînement des unités constitutives : a) homopolymère (PP) ; b) copolymère

2.4 CONFIGURATION

Les configurations sont les différents arrangements spatiaux des atomes ou des substituants. Considérons un polymère vinylique $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$. Plaçons la chaîne en position étendue, les carbones caténaux formant un zig-zag planaire (cf. formule (1)). La figure 3 illustre le cas du polypropylène ($\text{R} = \text{CH}_3$) et montre que :

- dans un polymère isotactique, tous les substituants R se placent d'un même côté du plan formé par les carbones caténaux ;
- dans un polymère syndiotactique, les groupes R sont situés alternativement de part et d'autre du zig-zag ;
- dans un polymère atactique, R est réparti aléatoirement.

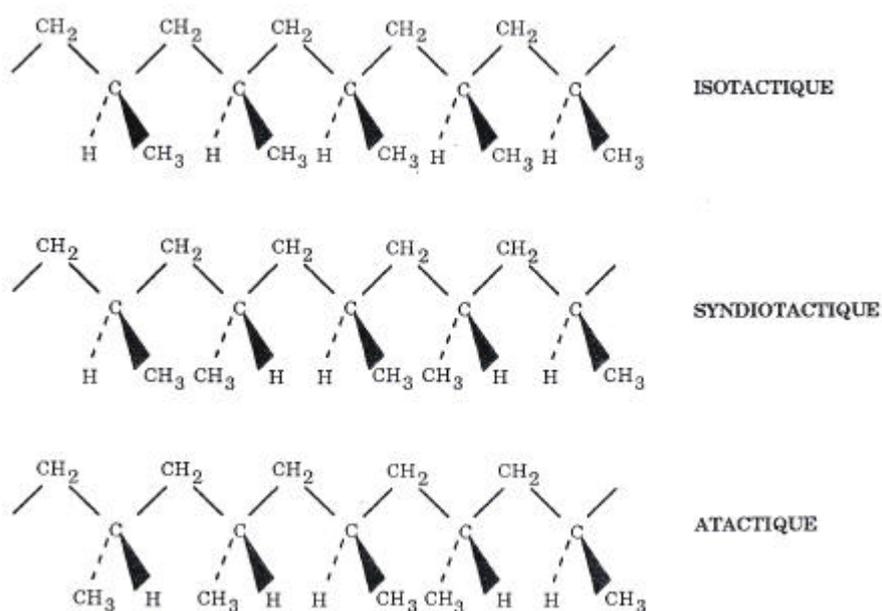


Figure 3 : Configurations du polypropylène

3 STRUCTURE CONFORMATIONNELLE DE LA CHAÎNE ISOLEE

3.1 NOTION DE CONFORMATION

Considérons une macromolécule linéaire. Une fois connus l'enchaînement des unités constitutives et la configuration, se pose le problème de son organisation spatiale ou conformation. Elle peut se définir sur le plan local et sur le plan global :

- la structure conformationnelle locale désigne l'orientation relative des segments de chaîne et des groupes latéraux. Elle dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupes « non liés ». Elle résulte des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes, compte tenu de l'encombrement des différents groupements fixés sur la chaîne (encombrement stérique) ;
- la structure conformationnelle globale est, à l'échelle de la chaîne, la disposition relative des atomes de carbone (ou d'oxygène, d'azote, etc.) constituant l'ossature de la chaîne. Elle dépend de la structure covalente locale, mais aussi d'interactions intramoléculaires à grandes distances, ou d'interactions intermoléculaires, par exemple avec un solvant.

Considérons, pour simplifier, une macromolécule linéaire de formule $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$. Tous les segments C-C ont la même longueur b , et deux segments consécutifs quelconques font entre eux le même angle θ , $\pi - \theta$ étant l'angle de valence. La position d'un segment \mathbf{b}_{i+1} par rapport au segment précédent \mathbf{b}_i , c'est-à-dire la conformation locale de la chaîne, est repérée sur le cône d'axe \mathbf{b}_i et demi-angle au sommet θ grâce à l'angle ϕ_i défini sur la figure 4. La valeur $\phi_i = 0$ correspond à trois segments \mathbf{b}_{i-1} , \mathbf{b}_i , \mathbf{b}_{i+1} consécutifs formant un zig-zag planaire.

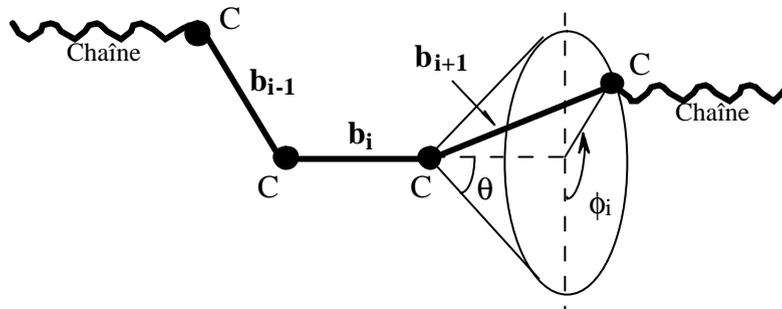


Figure 4 : Enchaînement de segments élémentaires C-C. Définition de l'angle ϕ_i

Pour des raisons de répulsion/attraction électrostatique entre les groupements portés par les différents segments élémentaires C-C et/ou à cause de leur encombrement, certaines positions angulaires sont énergétiquement favorisées (Figure 5). Il s'agit de la position anti ($\phi_i = 0^\circ$), précédemment appelée trans, et des deux positions gauche ($\phi_i = \pm 120^\circ$). Le passage d'une position à une autre est possible, dès lors que l'énergie apportée par l'agitation thermique est supérieure à la plus grande énergie potentielle, c'est-à-dire E_t . A l'équilibre thermodynamique, la proportion relative de conformations anti et gauche est conditionnée par la valeur de $\Delta E = |E_t - E_g|$. La conformation globale de la chaîne apparaît donc comme une succession de conformations locales anti et gauche, ou conformères.

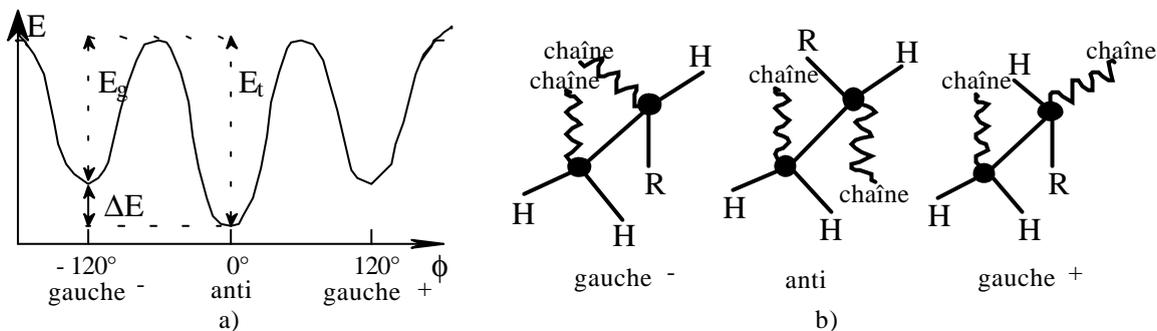


Figure 5 : Conformations anti et gauche : a) Energie potentielle associée à la rotation autour d'une liaison C-C en fonction de l'angle de rotation ϕ ; (b) Représentation décalée (perspective) des conformations anti et gauche

3.2 LA PELOTE STATISTIQUE

Laissons jouer de façon aléatoire les rotations autour des segments de chaîne et observons la chaîne pendant un temps très long par rapport au temps caractéristique d'une rotation élémentaire. On appelle pelote statistique l'ensemble des arrangements spatiaux de la molécule. L'extension spatiale de la pelote peut être décrite par des grandeurs moyennes, calculées sur l'ensemble des conformations :

- la racine carrée de l'écart quadratique moyen entre extrémités de la chaîne $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, où \mathbf{r} est le vecteur joignant les extrémités de la chaîne (vecteur bout à bout) :

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \mathbf{b}_i \quad (2)$$

N étant le nombre de segments élémentaires ;

- le rayon de giration $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ avec :

$$s^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i^2 \quad (3)$$

où \mathbf{s}_i désigne le vecteur joignant le segment i au barycentre de la chaîne.

Le calcul effectif de $\langle r^2 \rangle$ et $\langle s^2 \rangle$ suppose un modèle de la chaîne. Le plus simple est la chaîne à articulations libres, dans laquelle chaque segment peut prendre dans l'espace toutes les orientations avec une équiprobabilité, indépendamment de ses voisins. On a alors :

$$\langle r^2 \rangle_o = N b^2 \quad (4)$$

Ce modèle, a priori peu réaliste, peut être adapté à une chaîne réelle, dans laquelle existent des limitations dans les rotations autour des segments (angle de valence, positions anti et gauche). Le désordre de la conformation se traduit par le fait que l'on perd toute corrélation entre deux segments \mathbf{b}_i et \mathbf{b}_j si ceux-ci sont suffisamment éloignés. On peut montrer que, dans ce cas, $\langle r^2 \rangle_o$ se met sous la forme :

$$\langle r^2 \rangle_o = C_N N b^2 \quad (5)$$

où le paramètre C_N caractérise la rigidité de la chaîne. D'autre part, pour une chaîne de grande longueur :

$$\langle s^2 \rangle_o \approx \frac{1}{6} \langle r^2 \rangle_o = \frac{1}{6} C_N N b^2 \quad (6)$$

Les indices o sont utilisés pour indiquer que les paramètres $\langle r^2 \rangle$ et $\langle s^2 \rangle$ représentent la dimension de la chaîne dans un état dit non-perturbé.

3.3 LE ZIG-ZAG PLANAIRE ET L'HELICE

A l'opposé, si la configuration de la chaîne est régulière, il est possible de reproduire par translation une conformation locale d'énergie minimale, ce qui conduit à des conformations globales régulières (Figure 6) : le zig-zag planaire (reproduction du conformère anti) et l'hélice (enchaînement de conformères anti et gauche).

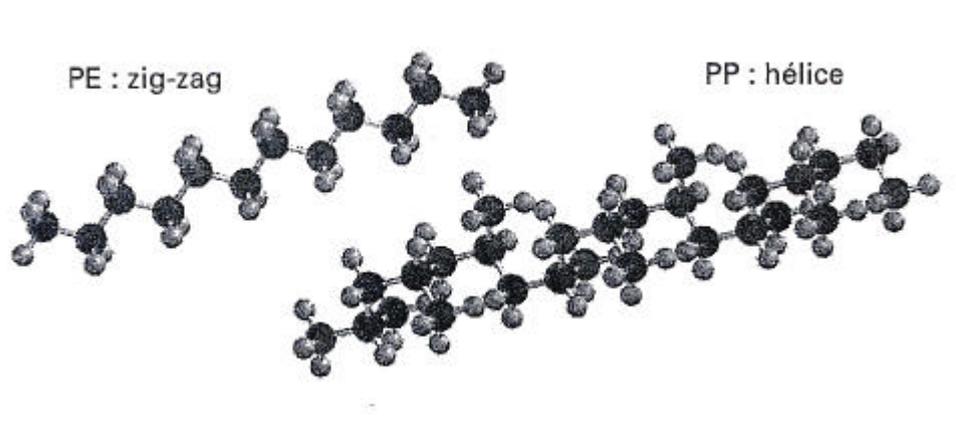


Figure 6 : Conformations globales régulières zig-zag planaire (polyéthylène PE) ou hélice (polypropylène PP)

4 ETAT AMORPHE

4.1 MACROMOLECULES MONODIMENSIONNELLES

A l'état dense, les polymères peuvent exister sous forme amorphe ou cristalline. A l'état amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend fortement de la température. A haute température, c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique, elles adoptent une conformation globale en pelote statistique, avec les mêmes dimensions que la chaîne isolée (Equations (5) et (6)). Si l'on refroidit le polymère, on va plus ou moins « figer » l'état structural de haute température, en raison du blocage des mouvements moléculaires responsables des changements de conformation : c'est la transition vitreuse, caractérisée par une température T_g . La transition vitreuse se traduit par la variation rapide de nombreuses propriétés du matériau : coefficient de dilatation volumique, capacité calorifique, module d'élasticité (Figure 7a), viscosité, etc.

Considérons maintenant le polymère linéaire en écoulement au-dessus de T_g . Le mouvement d'une chaîne quelconque est gêné par la présence de ses voisines. Ces contraintes topologiques ont reçu le nom d'enchevêtrements. Les enchevêtrements forment un réseau temporaire, dont l'influence sur la rhéologie du matériau est fonction de la température. A haute température, leur durée de vie est brève et le polymère est un fluide viscoélastique, qui pourra être mis en forme par extrusion ou injection (zone d'écoulement sur la figure 7a). Lorsque la température décroît, les enchevêtrements sont plus persistants et le comportement est alors de type caoutchoutique (plateau caoutchoutique sur la figure 7a).

4.2 POLYMERES RETICULES

Les nœuds du réseau sont permanents et on observe simplement deux types de comportement (Figure 7b) : vitreux au-dessous de T_g , et caoutchoutique au-dessus. Le niveau du plateau caoutchoutique est plus élevé lorsque le réseau est plus dense.

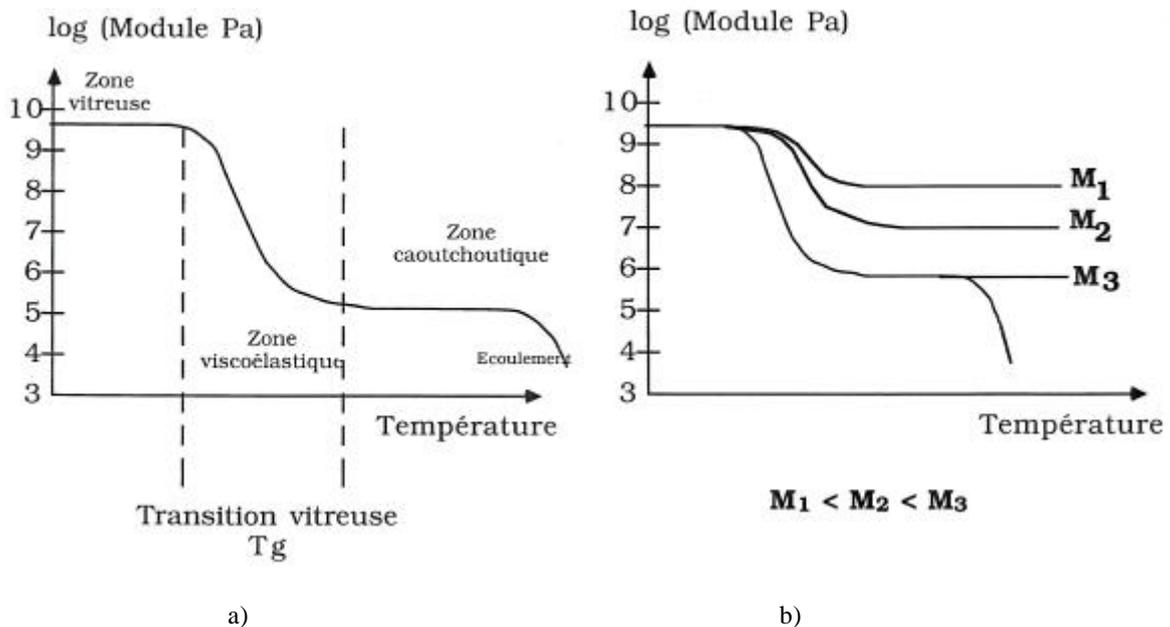


Figure 7: Evolution du module d'élasticité d'un polymère amorphe en fonction de la température : a) macromolécules monodimensionnelles ; b) polymères réticulés avec différentes valeurs de la masse molaire entre noeuds

5 ETAT CRISTALLIN

Si certains polymères, tels le polystyrène ou les thermo durcissables, sont totalement amorphes à l'état solide, de nombreux autres, en revanche, ont la faculté de cristalliser : polymères naturels (cellulose, protéines fibreuses dans les tissus animaux) ou synthétiques (polyéthylène, polypropylène, polyamides, polyesters thermoplastiques, etc.). Pour constituer des cristaux, les chaînes macromoléculaires doivent a priori présenter une rigoureuse régularité dans leur structure moléculaire, puis dans leur structure conformationnelle. Ceci implique en particulier une configuration régulière, par exemple isotactique ou syndiotactique, et une conformation globale régulière (zig-zag ou hélice). De façon générale, tous les défauts dans la chaîne (irrégularités dans les enchaînements, ramifications, copolymérisation à arrangement aléatoire, etc.) sont défavorables à la cristallisation. La régularité de la structure moléculaire est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un polymère cristallise effectivement. Il faut également que la cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente. Ainsi, certains polymères capables de cristalliser, comme le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), peuvent être trempés à l'état amorphe si la vitesse de refroidissement est suffisamment importante.

La structure cristalline des polymères est constituée par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière, liées entre elles par des liaisons de van der Waals ou des ponts hydrogène. La figure 8 montre la structure du polyéthylène, déterminée dès 1939. Deux types de chaînes, caractérisées par une orientation différente du plan du zig-zag, sont présentes. Les paramètres de la maille orthorhombique sont $a = 0,74$ nm, $b = 0,493$ nm, $c = 0,2534$ nm et le motif est constitué d'un $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ placé en un sommet et un second au centre de la maille. Ainsi, la périodicité interne de la chaîne permet à la maille d'avoir des dimensions beaucoup plus faibles que la longueur de celle-ci et par conséquent, le motif est constitué de fragments de macromolécules. Il est enfin à noter que du fait de leur constitution, les cristaux polymères ont des propriétés fortement anisotropes.

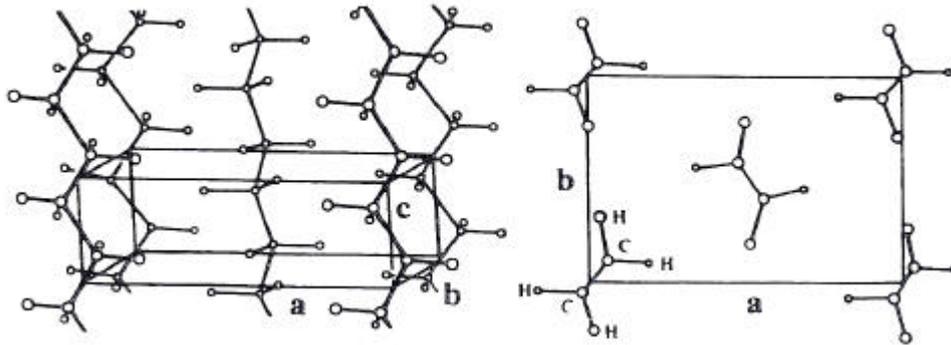


Figure 8 : Structure cristalline du polyéthylène

Les polymères ne sont jamais totalement cristallins et doivent en fait être considérés comme des mélanges de phase(s) cristalline(s) et de phase amorphe, d'où le nom de polymères semi-cristallins qui leur est classiquement attribué. La notion de taux de cristallinité permet de quantifier, en masse (x_c) et en volume (v_c), la proportion de phase cristalline dans un échantillon :

$$x_c = \frac{M_c}{M} \quad \text{et} \quad v_c = \frac{V_c}{V} \quad (7)$$

où M_c et V_c sont la masse et le volume de la phase cristalline, et M et V la masse et le volume de tout l'échantillon.

6 MORPHOLOGIES CRISTALLINES

6.1 MORPHOLOGIE DES CRISTAUX

Les polymères naturels (cellulose, protéines, etc.) ont une morphologie fibreuse, dans laquelle les cristaux élémentaires sont des microfibrilles de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres de diamètre, les chaînes macromoléculaires étant étendues dans l'axe de la fibrille. Au contraire, dans les polymères synthétiques les morphologies cristallines obtenues lors de cristallisations statiques sont essentiellement lamellaires, avec des épaisseurs de lamelles généralement de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

L'existence de lamelles a été démontrée de façon irréfutable grâce à la préparation de monocristaux, à partir de solutions très diluées. Ainsi, les monocristaux de polyéthylène ont généralement une forme de losange, tronqué ou non (Figure 9a). Les dimensions latérales sont de quelques micromètres et l'épaisseur de l'ordre de 10 nm. De l'orientation de la maille à l'intérieur du monocristal (Figure 9b), on déduit que l'axe c , c'est-à-dire l'axe des chaînes, est perpendiculaire au plan de la lamelle. Ce résultat fondamental a conduit au concept de repliements des chaînes. En effet, si l'on considère simultanément la longueur de la chaîne macromoléculaire ($\sim 1\mu\text{m}$), l'épaisseur des monocristaux ($\sim 10\text{ nm}$) et l'orientation des chaînes à l'intérieur des cristaux, il apparaît nécessaire que les chaînes se replient sur elles-mêmes dans l'épaisseur du monocristal (Figure 10).

Par la suite, l'existence de cristaux lamellaires a été mise en évidence dans les polymères cristallisés à partir de l'état fondu. Toutefois, à l'état massif la situation est plus complexe du fait de la coexistence de la phase cristalline et de la phase amorphe. Le modèle à deux phases (Figure 11) est le modèle le plus simple qui rende compte à la fois d'une cristallinité partielle et de l'existence de cristaux lamellaires. Du point de vue local, on admet

qu'un polymère semi-cristallin est une alternance de lamelles cristallines (épaisseur l_c) et de zones amorphes (épaisseur l_a). La périodicité de cet édifice est décrite par la longue période : $L = l_c + l_a$. Le taux de cristallinité "local" ou "linéaire" est donné, en volume, par $v_c = l_c/L$. Les lamelles cristallines sont connectées à travers la phase amorphe par des fragments de molécules, improprement appelés molécules de liaison. Pour des raisons de continuité de la matière entre le cristal et la phase amorphe, une part importante (~50%) des molécules doit obligatoirement rentrer dans le cristal, et donc former des repliements.

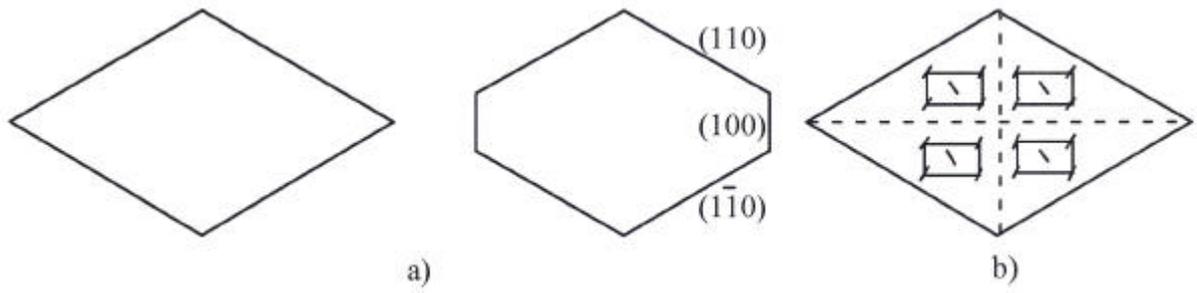


Figure 9 : Le monocristal de polyéthylène : a) Formes ; b) Orientation de la maille

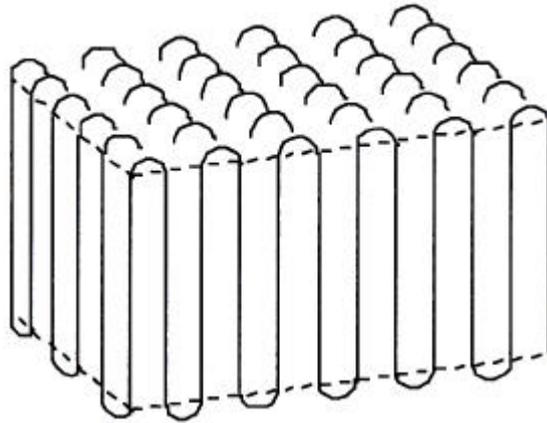


Figure 10 : Modèle de repliement des chaînes dans un monocristal

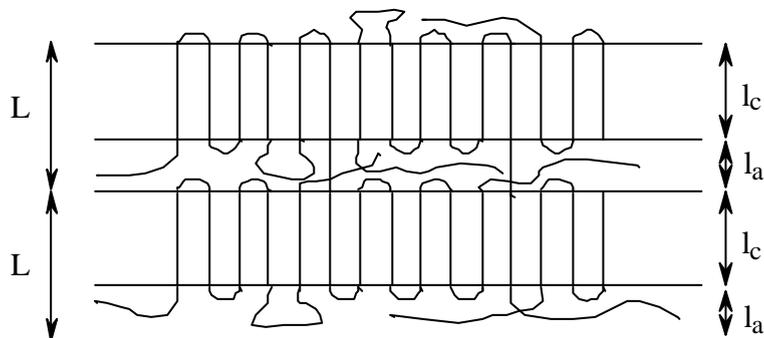


Figure 11 : Modèle à deux phases pour un polymère semi-cristallin à l'état massif. Notion de longue période

6.2 MORPHOLOGIE DES ARRANGEMENTS DE CRISTAUX : LE SPHEROLITE

Dans les polymères synthétiques cristallisés à partir de l'état fondu, les lamelles cristallines et la phase amorphe s'organisent en arrangements semi-cristallins dont la taille peut varier d'un micromètre à plusieurs millimètres. Les plus communément rencontrés sont les sphérolites.

Un sphérolite (Figure 12a) est un arrangement polycristallin, constitué de cristallites radiales séparées par la phase amorphe, qui croissent à partir d'un centre pour occuper tout l'espace offert. Localement, l'arrangement des lamelles cristallines et des zones interlamellaires amorphes est du type décrit sur la figure 11. A trois dimensions, un sphérolite a la symétrie sphérique. A deux dimensions, par exemple dans le cas de cristallisations au laboratoire entre lame et lamelle, il possède la symétrie cylindrique. Pour occuper l'espace offert, les cristallites radiales sont amenées à avoir des branchements. L'aspect sphérique ou cylindrique se maintient jusqu'à la rencontre avec d'autres sphérolites. Lorsque la cristallisation est terminée, les sphérolites ont un contour d'aspect polyédrique (3D) ou polygonal (2D).

La direction radiale, qui est la direction de croissance, correspond toujours à une direction cristallographique particulière. Ainsi, dans le cas du polyéthylène, cette direction est l'axe **b** de la maille cristalline, qui est la direction de croissance rapide dans ce polymère. Ceci explique que l'extension des cristaux lamellaires selon la direction radiale est très grande vis-à-vis des autres dimensions. Il en résulte que les cristallites constituant le sphérolite peuvent être considérées comme des rubans (Figure 12a).

Les sphérolites de polymère présentent des propriétés optiques particulières. Ainsi, observés par microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés, ils présentent souvent une extinction en forme de croix de Malte, selon les axes du polariseur et de l'analyseur (Figure 12b). Les propriétés optiques des sphérolites résultent de la nature diélectrique des polymères, du caractère fortement anisotrope des cristaux polymères, et de l'organisation particulière de ces cristaux au sein du sphérolite.

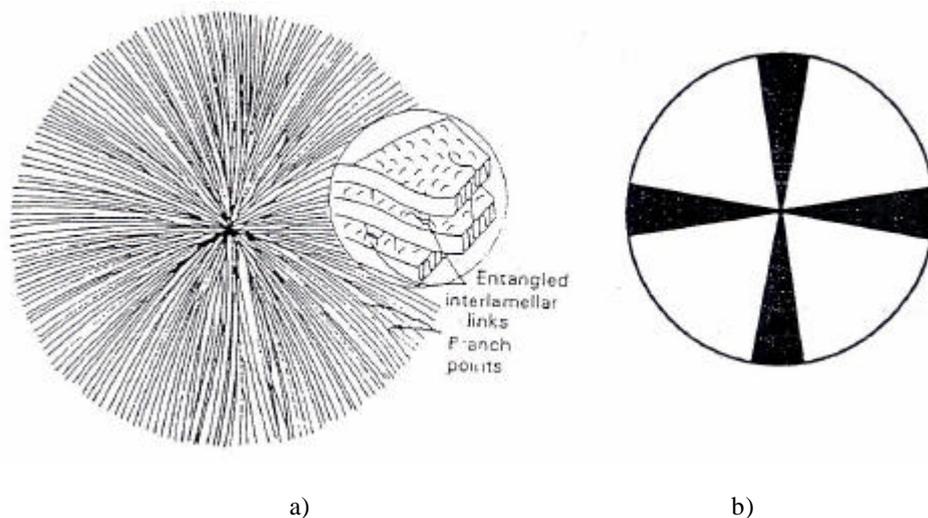


Figure 12 : a) Représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles le constituant ; b) Croix de Malte

7 CONCLUSIONS

Nous avons montré que dans les polymères synthétiques, les structures et les morphologies peuvent être décrites à plusieurs niveaux, correspondant à des ordres de grandeur différents (Tableau 1).

Ordre de grandeur	Etat cristallin	Etat amorphe
0,1 nm	1 liaison dans la chaîne macromoléculaire	1 liaison dans la chaîne macromoléculaire
0,1 - 1 à 2 nm	maille cristalline	-
10 nm	épaisseur de la lamelle cristalline	rayon des pelotes statistiques
1 μm – 1 mm	arrangements de cristaux (sphérolites)	-

Tableau 1 : Structures et morphologies des polymères. Les différents ordres de grandeur

Les conclusions générales que nous pouvons tirer de l'étude des structures et des morphologies dans les polymères semi-cristallins se situent au niveau des différents ordres de grandeur introduits dans le tableau 1.

1. La **régularité de la chaîne** est le facteur primordial conditionnant les possibilités de cristallisation d'un polymère donné. Il en résulte que les mailles élémentaires sont des mailles submoléculaires.
2. Les polymères cristallisables sont toujours **partiellement cristallins**
3. Dans des cristallisations statiques à partir de solutions ou de l'état fondu, les polymères synthétiques cristallisent sous forme de **cristaux lamellaires**.
4. Dans les cristallisations statiques, les **sphérolites** sont la forme la plus courante d'organisation des cristaux lamellaires et des zones interlamellaires amorphes.

8 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

P.H. Geil (1963) *Polymer Single Crystals*, Wiley-Interscience, New York.

B. Wunderlich (1973) *Macromolecular Physics, Vol. 1, Crystal Structure, Morphology, Defects*, Academic Press, New York.

J.M. Schultz (1974) *Polymer Materials Science*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs.

J.H. Magill (1977) Morphogenesis of solid polymer microstructures, in J.M. Schultz (ed.), *Treatise on Materials (1984 Science and Technology, Vol. 10A, Properties of Solid Polymeric Materials*, Academic Press, New York, 1-368.

I.H. Hall (1984) *Structure of Crystalline Polymers*, Elsevier Applied Science Publishers, Barking.

A.E. Woodward (1989) *Atlas of Polymer Morphology*, Hanser Publishers, Munich.

J.M. Haudin (1990) Caractérisation de la cristallinité des polymères, in M. Rinaudo (ed.), *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol. 8, Structure des polymères et méthodes d'études*, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères, Strasbourg, 387-432.

B. Lotz (1990) Structure cristalline des polymères : de la maille aux structures surorientées, *ibid.*, 351-385.

L. Mandelkern (1993) The crystalline state, in J.E. Mark, A. Eisenberg, W.W. Graessley, L. Mandelkern, E.T. Samulski, J.L. Koenig, et G.D. Wignall (eds.), *Physical Properties of Polymers*", 2^{ème} édition, American Chemical Society, Washington DC, 145-200.

J.M. Haudin (1995) Structures et morphologies des polymères semi-cristallins, in C. G'Sell et J.M. Haudin (eds.), *Introduction à la mécanique des polymères*, Presses de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 97-115.

U.W. Gedde (1995) *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London.

J.M. Haudin et B. Monasse (1996) Cristallisation des polymères, in M. Rinaudo (ed.), *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol. 10, Physicochimie des polymères*, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères, Strasbourg, 229-283.

H.G. Elias (1997) *An introduction to Polymer Science*, VCH, Weinheim.

G. Strobl (1997) *The Physics of Polymers*, Second edition, Springer, Berlin.

J.M. Haudin et B. Monasse (2000) Structure and morphologies of semicrystalline polymers, in A.M. Cunha and S. Fakirov (eds.), *Structure Development During Polymer Processing*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 47-67.

J. Rault (2002) *Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins*, Cépaduès-Editions, Toulouse.

S. Etienne et L. David (2002) *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, Paris.