

Structure, Morphologie et Macles des Polymères

PAR M. BOUDEULLE, M. MOSER ET P. MICHEL

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 600,
Université Claude Bernard Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne CEDEX, France

(Reçu le 15 juin 1978, accepté le 13 décembre 1978)

Abstract

Polymer crystal structures are tentatively grouped according to the relations between the symmetries of the macromolecular chain and the space group. Three possibilities occur: helical molecular symmetry (*a*) compatible with a crystalline lattice, or (*b*) incompatible, but with the chain axis parallel to the lattice principal axis; and low symmetry of the chain and lattice with random orientation of the chain. In the first two cases, the affinity between molecular and lattice symmetry allows us to describe the morphology and twinning of dilute-solution-grown crystals according to the classical laws. In the last case, these laws should be adjusted to the two-dimensional lattice which characterizes the chains packing orthogonally to their axis.

Introduction

Des données cristallographiques comprenant soit uniquement la maille cristalline et la conformation moléculaire, soit la structure complète, ont été publiées pour près de 400 polymères. Des descriptions de la morphologie des cristaux obtenus à partir de solutions diluées ont été faites pour un grand nombre d'entre eux. Les plus caractéristiques ont été citées par Geil (1963) et Wunderlich (1973).

L'ensemble de ces informations permet de mieux comprendre les relations existant entre la morphologie et la structure de ces composés très particuliers. Nous allons essayer de les mettre en évidence.

Structure des polymères

I. Méthodes d'études

Les études cristallographiques concernant les composés macromoléculaires ont d'abord été réalisées presque exclusivement sur des matériaux présentant une texture fibreuse: les molécules en longues chaînes naturelles et synthétiques ont tendance à former des cristaux aciculaires ou des agrégats fibreux, illustrant ainsi parfaitement les relations structure–morphologie.

La diffraction des rayons X a été utilisée généralement comme moyen d'investigation. Dans le cas des polymères, les informations tirées d'un diagramme de fibre sont de deux ordres.

I.1. Les distances entre strates, la répartition et l'intensité moyenne de celles-ci permettent de caractériser à la fois la période de répétition le long de la chaîne macromoléculaire et sa conformation (Cochran, Crick & Vand, 1952; Klug, Crick & Wyckoff, 1958). Cette conformation, généralement hélicoïdale, est décrite par les paramètres suivants: la classe de l'hélice, *A*, qui est égale au nombre d'atomes constituant le squelette de la chaîne par unité monomère; le nombre d'unités monomères, *u*, par tour *t* de l'hélice, soit: $A(u/t)$.

Le polyéthylène,* $(-CH_2-)_n$, présente une conformation hélicoïdale 1(2/1).

I.2. Le dépouillement classique du cliché de diffraction, dans le cas où les réflexions sont résolues, conduit à la détermination de la maille, du système cristallin et du groupe d'espace. Le traitement des intensités permet, si le nombre des informations est suffisant, de résoudre la structure cristalline du composé.

II. Classification des structures

Les structures de polymères déterminées depuis une quarantaine d'années permettent de classer ces matériaux en trois groupes.

Groupe 1. Polymères pour lesquels la chaîne macromoléculaire est générée par un axe hélicoïdal appartenant au groupe d'espace de la structure. Le diagramme de fibre ne se distingue guère d'un diagramme réalisé sur un composé moléculaire. Les strates sont formées de réflexions discrètes et leurs espacements sont dans des rapports simples. Seul le caractère diffus et la courbure des spots révèlent une moins bonne organisation cristalline.

Les axes hélicoïdaux compatibles avec un réseau cristallin qui génèrent des chaînes macromoléculaires sont essentiellement les axes 4₁, 3₁ et 2₁. Les exemples de structures les plus connues sont rassemblés dans le Tableau 1.

* La nomenclature anglaise est employée par tout de cet article.

Il est intéressant de noter que la classe de l'hélice varie de $A = 1$ à $A = 7$ pour les polymères généralement répertoriés ayant une hélice 2/1. L'unité monomère peut ainsi atteindre une certaine longueur. Des polymères qui à première vue pouvaient être classés dans ce groupe tels que le poly(oxy-*p*-phenylene) [7(2/1)] et le poly(éthylène oxalate) [6(2/1)] ont été inclus dans le groupe 2: leur chaîne n'est pas en effet générée par l'axe hélicoïdal 2₁ du groupe *Pbcn*.

Groupe 2. Polymères pour lesquels la chaîne macro-

moléculaire est parallèle à l'axe de symétrie principal du groupe d'espace. L'hélice est complexe, irrationnelle ou totalement dégénérée (1/1). Le diagramme de fibre traduit ce fait: les taches de diffraction intenses sont groupées de manière à visualiser la transformée de l'hélice. La distribution des intensités le long des strates est gouvernée par les fonctions de Bessel et suivant la valeur de ces fonctions, certaines strates peuvent disparaître. Des exemples de ce type sont donnés au Tableau 2.

Tableau 1. Polymères à chaîne macromoléculaire générée par un axe hélicoïdal commun au groupe spatial et à la structure

		A (u/t)	Références
Système quadratique			
$P4_1$ ou $P4_3$	Poly(dipropylsiloxane)	2 (4/1)	Petersen, Carter & Lee (1969)
$I4_1/a$	Poly(acétaldehyde), isotactique	2 (4/1)	Natta, Mazzanti, Corradini & Bassi (1960)
$I4_1/cd$	Poly(<i>o</i> -methylstyrene)	2 (4/1)	Corradini & Ganis (1960)
Système hexagonal			
$P3_1$ ou $P3_2$	Poly(glycine) II	3 (3/1)	Crick & Rich (1955)
$P3_2$	Poly(L-proline) II	3 (3/1)	Arnott & Dover (1968)
$P3_1 21$ ou $P3_2 21$	Selenium	1 (3/1)	Straumanis (1940)
Système rhomboédrique			
$R\bar{3}$	Poly(vinyl methyl ether)	2 (3/1)	Corradini & Bassi (1968)
$R\bar{3}c$	Poly(<i>o</i> -fluorostyrene)	2 (3/1)	Natta, Corradini & Bassi (1960c)
$R\bar{3}c$	Poly(1-butene) I	2 (3/1)	Natta, Corradini & Bassi (1960a)
	Polystyrene	2 (3/1)	Natta, Corradini & Bassi (1960b)
Système orthorhombique			
$P2_1 2_1 2_1$	Poly(ϵ -caprolactone)	7 (2/1)	Chatani, Okita, Tadokoro & Yamashita (1970)
$C222_1$	Polypropylene, syndiotactique	4 (2/1)	Natta, Peraldo & Allegra (1964)
$Pna2_1$	Poly(chlorométhylethylène oxide)	3 (2/1)	Perego & Cesari (1970)
$Pnam$	Poly(<i>trans</i> -cyclopentène) I	5 (2/1)	Natta, Bassi & Fagherazzi (1969)
$Pnam$	Polyéthylène	1 (2/1)	Zugenmaier & Cantow (1969)
$Pnan$	Poly(allène)	2 (2/1)	Tadokoro, Kobayashi, Mori, Takahashi & Taniyama (1969)

Tableau 2. Polymères à chaîne macromoléculaire parallèle à l'axe de symétrie principal du groupe spatial

		A (u/t)	Références
Système quadratique			
$P\bar{4}$	Poly(1-butene) II	2 (11/3)	Turner-Jones (1963)
	Poly(4-méthyl-1-pentène) I	2 (7/2)	Chan (1966)
$I\bar{4}$	Poly(vinylcyclopropane) II	2 (10/3)	Noether (1967)
	Poly(3-cyclopentyl-1-propène)	2 (24/7)	Noether (1967)
	Poly(<i>m</i> -methylstyrene)	2 (40/11)	Noether (1967)
$I\bar{4}c2$	1,2-Poly(4,4-diméthylbutadiène) II, isotactique	2 (18/5)	Natta, Corradini, Bassi & Fagherazzi (1968)
Système hexagonal			
$P3_1$ ou $P3_2$	Poly(oxyéthylène) I	2 (9/5)	Uchida & Tadokoro (1967)
	Poly(tetrafluoroéthylène) II	1 (15/7)	Clark & Muus (1962)
$P6_3 22$ (?)	α -Poly[β -(<i>p</i> -chlorobenzyl) L-aspartate]	3 (18/5)	Takeda, Ittaka & Tsuboi (1970)
Système rhomboédrique			
$R\bar{3}c$	Poly(triméthylène oxide) II	8 (1/1)	Tadokoro, Takahashi, Chatani & Kakida (1967)
Système orthorhombique			
$P2_1 2_1 2_1$	1,4-Poly(2-méthylbutadiène), <i>trans</i> - β	4 (1/1)	Fisher (1953)
$Pbcn$	Poly(<i>p</i> -phénylène oxide)	7 (2/1)	Boon & Magré (1969)
	Poly(éthylène oxalate)	6 (2/1)	Ueda, Chatani & Tadokoro (1971)
Système monoclinique			
$P2_1$	Poly(vinylidène chlorure)	4 (1/1)	Okuda (1964)
$P2_1/m$	Poly(vinyl alcool), atactique	2 (1/1)	Bunn (1948)

Lorsque l'hélice est dégénérée, sa classe peut être élevée ($A = 1$ à $A = 8$). Pour certains familles de polymères, une grande valeur de A , correspondant à une longueur importante de l'unité monomère, conduit à un empilement du groupe 3: il semble apparaître une taille critique.

Groupe 3. Polymères dont l'axe de la chaîne macromoléculaire présente une orientation quelconque par rapport aux éléments de symétrie de la structure. Nous rangerons dans cette catégorie tous les polymères qui cristallisent dans le système monoclinique avec un axe de chaîne non parallèle à l'axe binaire et les polymères tricliniques.

Les polymères de ce groupe sont moins faciles à caractériser sur le plan de l'hélicité. En effet, appartiennent à ce groupe aussi bien des macromolécules de classe faible et de conformation simple que des macromolécules de classe élevée à hélices dégénérées. Cependant, à part quelques cas, tels que le polypropylène, les polymères de ce groupe ont une longue unité de répétition le long de la chaîne. Cette longueur peut atteindre 29,8 Å pour le poly(*m*-xylylène adipamide), 26,5 Å pour le Nylon 10, γ (Tableau 3).

Morphologie

I. Le 'monocristal'

L'obtention d'un cristal de polymère a été rapportée dès 1929 (Staudinger & Signer, 1929). Cependant, la visualisation et la compréhension du mode de cristallisation des macromolécules à partir de solutions diluées datent des travaux indépendants de Till (1957), Keller (1957) et Fischer (1957). L'emploi simultané de la microscopie et de la diffraction électronique a alors permis de relier sans ambiguïté la morphologie à la structure.

Quel que soit celui des groupes que nous venons de définir auquel appartient le polymère, le 'cristal' obtenu par croissance à partir d'une solution diluée présente les mêmes caractéristiques.

Les chaînes macromoléculaires s'organisent parallèlement les unes aux autres, au besoin en se repliant, de façon à former des *cristaux lamellaires*. Les dimensions latérales de ces édifices sont de l'ordre de quelques μm , alors que leur épaisseur n'excède pas en général 200 Å, dans les cas où la croissance en spirales n'intervient pas notablement ('monolayered crystals'). Il faut noter que cette épaisseur inclut les zones de repliements et de bouts de chaînes rejetés vers la surface.

L'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines de mailles, à peine moins que pour les monocristaux observés dans les couches minces. Les deux types de cristaux ne sont cependant pas comparables: l'épaisseur du film mince est limitée arbitrairement durant sa préparation, alors que le polymère cristallise dans les meilleures conditions d'environnement, en solutions très diluées. En fait, comme la macromolécule préexiste dans la solution, il n'y a pas croissance au sens habituel du terme dans sa direction. La chaîne macromoléculaire traverse plusieurs mailles et ce caractère 'infini', par rapport aux caractère fini de la maille est en quelque sorte révélé par la morphologie: la dimension la plus faible du 'cristal' correspond à la direction de la chaîne.

Cette épaisseur est en effet totalement indépendante de la périodicité le long de la chaîne, alors que les dimensions latérales du cristal sont en accord avec les paramètres de la maille dans les directions correspondantes: la direction d'allongement maximal coïncide toujours avec la périodicité la plus courte.

L'anisotropie est générale et indépendante des conditions de croissance, du solvant employé et de la nature chimiques du composé. Ainsi, si la chaîne est trop rigide pour se replier, comme c'est le cas par exemple pour des polysaccharides, la cristallisation ne se produit que lorsque la longueur des chaînes correspond à l'épaisseur possible du cristal.

Cette anomalie par rapport aux observations morphologiques habituelles a conduit certains auteurs (Niegisch & Swan, 1960) à envisager une définition particulière de la maille d'un tel cristal: l'épaisseur de la

Tableau 3. *Polymères à chaîne macromoléculaire dont l'axe est en orientation quelconque par rapport aux éléments de symétrie de la structure*

		A (u/t)	Références
Système monoclinique			
$P2_1$	Nylon 10, γ	11 (2/1)	Kinoshita (1959)
$P2_1/a$	Poly(<i>trans</i> -cyclododecene)	10 (1/1)	Natta, Bassi & Fagherazzi (1969)
$P2_1/a$	Poly(ethylene oxide)	3 (7/2)	Takahashi & Tadokoro (1973)
$C2/c$	Poly(hexamethylene oxide)	7 (2/1)	Kobayashi, Tadokoro & Chatani (1968)
$C2/c$	Polypropylène	2 (3/1)	Hikosaka & Seto (1973)
Système triclinique			
$P\bar{1}$	Poly(ethylene terephthalate)	12 (1/1)	Daubeny & Bunn (1954)
	Poly(<i>m</i> -xylylène adipamide)	16 (1/1)	Ota, Yamashita, Yoshizaki & Nagai (1966)

lamelle, ou plutôt la longueur de la chaîne entre les deux repliements, serait prise comme période de la maille dans cette direction, la période de répétition de la macromolécule n'étant plus qu'une 'sous-période'. Une telle formulation est contraire à la définition même du cristal, édifice triplement périodique. Il n'est également plus possible de parler d'espèce cristalline, puisque chaque chaîne est caractérisée par une période propre!

Il faut accepter que ces édifices périodiques ne soient pas des cristaux, au sens cristallographique normal du terme. McCullough (1962) décrit ainsi cette situation: 'Un système ordonné homogène peut être représenté, en général, par un réseau de trois familles d'hélices circulaires qui se coupent. Il apparaît immédiatement que les réseaux cristallins sont seulement des cas dégénérés de ce système général de réseau, où la courbure et la torsion de toutes les courbes du réseau sont égales à zéro.... Un autre cas intéressant est celui où deux familles de courbes du réseau dégénèrent, alors que la troisième garde son caractère hélicoïdal. De nombreuses structures de polymères publiées peuvent être représentées par un tel réseau'.

Ces deux types de réseau sont schématisés par Shubnikov & Koptsik (1974) de la manière suivante: le cristal est un 'discontinuum périodique tridimensionnel'. L'entité ordonnée formée par les polymères sera un 'continuum spatial ayant un axe de translation continu'.

II. Faciès et loi de Bravais

Le plan cristallographique parallèle à la surface de la lamelle est le plan orthogonal ou quasi-orthogonal aux chaînes macromoléculaires. Pour les polymères des groupes 1 et 2, ce plan est strictement orthogonal aux chaînes. Il a des indices de Miller simples ($00l$), et une densité réticulaire élevée. Pour les polymères du groupe 3, la situation est différente: le plan considéré n'est que quasi-perpendiculaire aux chaînes, ses indices sont quelconques et peuvent être élevés pour les polymères tricliniques. Déjà, pour le polyoxyéthylène et le polypropylène, monocliniques avec la molécule parallèle à l'axe c , ce plan a respectivement les indices (104) et ($60\bar{3}5$). La densité réticulaire de ces plans est faible, bien qu'ils soient les plus fréquents et les plus étendus.

La loi d'Hauy conduit à dire que les faces d'un cristal sont des plans dont les indices sont faibles. Bravais a précisé que ces sont des plans de grande densité réticulaire. Ces lois ne peuvent s'appliquer strictement dans tous les cas aux faces supérieures des cristaux lamellaires de polymères. Si, par contre, on les interprète en tenant compte de la nature particulière des milieux étudiés, elles peuvent être considérées comme parfaitement vérifiées.

En effet, les chaînes macromoléculaires, assimilables en première approximation à des cylindres, réalisent le meilleur empilement compact possible. Un plan

orthogonal à leur direction d'allongement coupe donc toutes les chaînes. Un réseau bidimensionnel peut être défini (Fig. 1) en prenant comme *nœuds* toutes les intersections de ce plan avec les axes d'un ensemble de chaînes identiques au sens conformationnel (elles sont également identiques dans la structure tridimensionnelle).

Le réseau bidimensionnel direct (a', b') ainsi défini a pour réseau réciproque le plan du réseau réciproque habituel orthogonal aux chaînes, tel qu'il apparaît sur les diagrammes de diffraction électronique du monocristal, avec les conditions suivantes:

$$a' = 1/a^* \sin \gamma^* \quad a' \perp b^*, c$$

$$b' = 1/b^* \sin \gamma^* \quad b' \perp a^*, c$$

(c axe des chaînes).

Les plans ($hk0$) conservent leur notation dans ce réseau (Fig. 2).

Le plan morphologique que nous considérons est, dans le réseau (a', b', c), décrit par des indices simples et, surtout, il présente la plus grande densité réticulaire dans cette direction de plan, suivant la nouvelle définition des nœuds. C'est alors logiquement un plan du faciès.

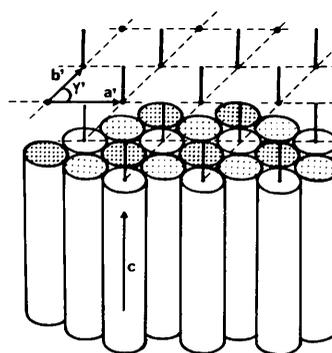


Fig. 1. Définition du réseau bidimensionnel orthogonal aux chaînes.

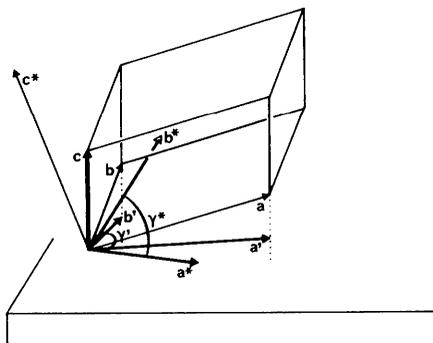


Fig. 2. Relations entre le réseau direct normal, le réseau réciproque correspondant et le réseau bidimensionnel.

III. Faciès et loi de Donnay & Harker

Les faces verticales définissant la géométrie de la lamelle sont des plans en zone, l'axe de zone étant l'axe des macromolécules. Une macromolécule est l'exemple idéal des 'chaînes de liaisons périodiques' définies par Hartman & Perdok (1955), puisque faite d'une succession ininterrompue d'atomes assemblés par des liaisons covalentes. Les faces verticales observées, parallèles aux N chaînes de la maille, sont des 'faces planes', suivant la terminologie de ces auteurs, toujours présentes.

L'existence et le développement relatif de chacune d'entre elles illustrent bien la loi de Donnay & Harker (1937). Un classement des plans structurellement possibles et probables suivant l'ordre décroissant de leurs espacements peut être fait en mesurant les longueurs des vecteurs réciproques qui les représentent. Pour le polyoxyéthylène (PEO), par exemple, l'ordre des plans est: (010), (100), (020), (110), (120).

L'absence des réflexions 100 et 010 due aux extinctions systématiques du groupe $P2_1/a$ réduit cette liste. Les formes {020}, {110} et {120} sont observées couramment, {120} apparaissant la première (Lotz & Kovacs, 1966).

Une des conséquences de la loi de Donnay & Harker est que des polymères cristallisant dans des systèmes différents forment des cristaux ayant la même morphologie, lorsque leurs réseaux réciproques ont des plans similaires orthogonalement à la chaîne: le polyéthylène orthorhombique et le Nylon, monoclinique, donnent les mêmes cristaux en losanges. L'observation montre que la symétrie ou la pseudo-symétrie du diagramme de diffraction coïncide avec celle du cristal observé en microscopie électronique. Des faces non équivalentes, étant donné la structure tridimensionnelle, prennent le même développement. Ainsi pour le PEO, les faces {110} et $\{1\bar{1}0\}$ d'une part, {120} et $\{1\bar{2}0\}$ d'autre part ne peuvent être différenciées. Cette interprétation de la loi de Donnay & Harker permet de décrire par exemple la morphologie des germes et des cristaux de PEO. Le diagramme montre une pseudo-symétrie carrée, visible au niveau des réflexions 120, qui sont les plus intenses, illustrant bien le mode d'empilement des macromolécules à courte distance. Les faces de ce type croissent d'abord, formant un cristal carré, puis les autres faces apparaissent, révélant la symétrie vraie ($2mm$).

Macles

Les cristaux de polymères sont souvent maclés. Les macles de croissance sont fréquentes, surtout si on utilise la méthode d'autoensemencement décrite par Blundell, Keller & Kovacs (1966), mais des macles par déformation (Frank, Keller & O'Connor, 1958; Haas & Geil, 1966) ou au cours de transformations poly-

morphiques ont été également observées (Holland & Miller, 1964; Hay & Keller, 1970).

Les premières descriptions de macles de monocristaux obtenus à partir de solutions diluées datent de Keller & O'Connor (1958). Dès cette date, l'emploi simultané de la microscopie et de la diffraction électronique a permis dans un certain nombre de cas de caractériser complètement les macles observées (plan de macle, obliquité, indice).

L'aspect géométrique des problèmes posés par les édifices maclés a été élucidé par Friedel (1926): les conditions qu'il a proposées et qui sont considérées comme nécessaires permettent non seulement d'expliquer *a posteriori*, mais également de prévoir, dans un réseau donné, les macles probables. Une telle prévision a été faite par Wittmann (1971) pour le polyéthylène et les macles calculées ont été observées. Le polyéthylène appartient au groupe 1, qui de même que le groupe 2 rassemblent des structures avec le réseau desquelles des calculs semblent compatibles, l'axe de la macromolécule étant confondu ou parallèle à un axe du réseau.

Les calculs réalisés pour quelques polymères du groupe 3 éliminent toute macle éventuelle, car il n'existe pas, dans la maille tridimensionnelle, de plans quasi-orthogonaux à des rangées d'indices simples, conduisant à des obliquités et des indices convenables. Et cela, en tenant compte du fait que 'les conditions requises pour l'existence de ces modes (de maclage) sont moins contraignantes dans le cas des polymères et qu'en particulier l'obliquité des macles formées peut être supérieure aux valeurs habituellement rencontrées pour les substances simples' (Wittmann, 1971).

En fait, plusieurs macles ont été observées pour ces polymères. Faut-il voir là une anomalie aux règles de Friedel ou ne pas appeler ces édifices 'macles', alors que pourtant leur fréquence est élevée et que les relations géométriques entre les deux individus sont très bien définies au niveau du réseau réciproque? Nous allons essayer de montrer qu'on peut appliquer ces règles, mais dans un réseau autre que le réseau tridimensionnel habituel.

La présence des chaînes macromoléculaires infinies implique que seuls des plans en zone avec leur axes peuvent jouer le rôle de plan de composition: ainsi pour les structures monocliniques où la chaîne est parallèle à c , le plan de macle observé est du type $(hk0)$, ce qui est rare dans ce système (Wolten & Chase, 1964).

Un édifice maclé est stable si l'énergie réticulaire de la zone d'accolement, commune aux deux individus, est à peine supérieure à celle du cristal parfait. Pour un cristal de polymère, la contribution énergétique des interactions entre chaînes est faible, car due essentiellement à des liaisons de van der Waals ou quelquefois des liaisons hydrogène. Il est donc possible de déformer localement l'empilement, ce qui permet des macles parfois nombreuses pour une même espèce.

Les modes d'empaquetage se déduisent géométriquement de la symétrie de la section orthogonale de la chaîne, en application directe des théories de Kitaigorodsky (1961): le problème devient purement bidimensionnel. Nous avons caractérisé antérieurement le réseau décrivant cet empilement qui pour les polymères des groupes 1 et 2 coïncide avec le réseau direct. Les règles de Friedel restreintes à deux dimensions et appliquées à ce réseau permettent encore la prévision et la codification des macles.

Elles sont possibles, si les rapports:

$$a'^2 : b'^2 \text{ (réseau rectangle)}$$

$$a'^2 : b'^2 : a' b' \cos \gamma' \text{ (réseau oblique)}$$

approchent des nombres rationnels, et probables si les conditions de pseudo-orthogonalité sont vérifiées:

$$\frac{a'^2}{h} u' \simeq \frac{b'^2}{k} v'$$

ou

$$\frac{a'}{h} (a' u' + b' v' \cos \gamma') \simeq \frac{b'}{k} (a' u' \cos \gamma' + b' v').$$

L'indice, enfin, ne doit pas être trop grand.

L'application de ce raisonnement aux macles du polyoxyéthylène (Kovacs, Lotz & Keller, 1969) permet, en prenant les paramètres de Price & Kilb (1962), d'associer au plan de macle (120) la rangée pseudo-normale [210]'. L'obliquité est inférieure à 10° et l'indice 4.

Pour le polypropylène, le rapport b'^2/a'^2 égal à 10,01 permet de nombreuses relations de pseudo-orthogonalité:

Plan	Rangée	Obliquité	Indice
(110) et	[10.10]'	~0°	11
(120) et	[510]'	37'	7
(130) et	[10.30]'	3'	19
(140) et	[520]'	3'	13
(150) et	[210]'	37'	7
(160) et	[530]'	3'	23
(170) et	[10.70]'	1° 13'	59.

Kojima (1967) a identifié, mais hélas à partir de la morphologie seulement, les macles suivant les plans (120), (150) et (170). Le tableau ci-dessus montre que les deux premières sont théoriquement probables. Il conviendrait de poursuivre les études et de confirmer par la diffraction l'existence de la troisième observation.

Conclusion

Friedel, discutant au début du siècle les anomalies à la loi de Bravais, présentait que le 'motif' en était peut-être responsable. Il espérait que la détermination des

structures à partir des diagrammes de diffraction X apporterait des éclaircissements au problème. Donnay & Harker, profitant des informations apportées par cette méthode, ont répondu à cette espérance, en montrant le rôle déterminant des éléments de symétrie de position. Ils ont ainsi réduit le 'gap' entre les cristallographes morphologistes et structuralistes. Mais cette loi est encore purement géométrique et ne rend pas compte de la nature des atomes, de leur charge et de leurs liaisons. Hartman & Perdok (1955) ont comblé le fossé en mettant en évidence l'importance des chaînes de liaisons périodiques qui contrôlent l'apparition des formes. Nous avons essayé de montrer l'influence de ce facteur dans le cas extrême: une chaîne ininterrompue de liaisons covalentes fortes, créant un motif infini.

Si l'axe de la chaîne est parallèle à l'axe principal du réseau ou confondu avec celui-ci lorsqu'il s'agit d'un axe hélicoïdal normal générant la macromolécule, les lois classiques décrivent bien la morphologie et les macles des cristaux obtenus à partir de solutions diluées. Quand, par contre, l'affinité entre la symétrie de la chaîne et celle du réseau disparaît, le motif devient prépondérant.

Le réseau qui permet d'expliquer le faciès des entités ordonnées appelées à tort 'cristal' n'est plus le réseau tridimensionnel tel qu'il est déduit des diagrammes de fibres, mais le réseau bidimensionnel orthogonal aux chaînes caractérisé par le diagramme de diffraction électronique.

Les propriétés de ce réseau, comme nous l'avons défini, font qu'il est possible de décrire la morphologie et de prévoir les macles des cristaux à partir des seules observations microscopiques. Les informations ainsi obtenues sont fort précieuses lors de la détermination de la structure du polymère.

Les auteurs remercient C. Barresi et D. Robert pour leur aide lors de la réalisation de ce manuscrit.

Références

- ARNOTT, S. & DOVER, S. D. (1968). *Acta Cryst.* B24, 599-601.
- BLUNDELL, D. J., KELLER, A. & KOVACS, A. J. (1966). *J. Polym. Sci. Part B*, 4, 481-486.
- BOON, J. & MAGRÉ, E. P. (1969). *Makromol. Chem.* 126, 130-138.
- BUNN, C. W. (1948). *Nature (London)*, 161, 929-930.
- CHAN, K. S. (1966). Thèse, Syracuse, New York.
- CHATANI, Y., OKITA, Y., TADOKORO, H. & YAMASHITA, Y. (1970). *Polym. J.* 1, 555-562.
- CLARK, E. S. & MUUS, L. T. (1962). *Z. Kristallogr.* 117, 119-127.
- COCHRAN, W., CRICK, F. H. C. & VAND, V. (1952). *Acta Cryst.* 5, 581-586.
- CORRADINI, P. & BASSI, I. W. (1968). *J. Polym. Sci. Part C*, 16, 3233-3244.
- CORRADINI, P. & GANIS, P. (1960). *Nuovo Cimento Suppl.* 15, 96-103.

- CRICK, F. H. C. & RICH, A. (1955). *Nature (London)*, **176**, 780-781.
- DAUBENY, R. DE P. & BUNN, C. W. (1954). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **226**, 531-542.
- DONNAY, J. D. H. & HARKER, D. (1937). *Am. Mineral.* **22**, 446-467.
- FISCHER, E. W. (1957). *Z. Naturforsch. Teil A*, **12**, 753-754.
- FISHER, D. (1953). *Proc. Phys. Soc. London Sect. B*, **66**, 7-16.
- FRANK, F. C., KELLER, A. & O'CONNOR, A. (1958). *Philos. Mag.* **3**, 64-74.
- FRIEDEL, G. (1926). *Leçons de Cristallographie*. Paris: Berger-Levrault.
- GEIL, P. H. (1963). *Polymer Single Crystals*. New York: John Wiley.
- HAAS, K. & GEIL, P. H. (1966). *J. Polym. Sci. Part A2*, **4**, 289-298.
- HARTMAN, P. & PERDOK, W. G. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 49-52, 521.
- HAY, I. L. & KELLER, A. (1970). *J. Polym. Sci. Part C*, **30**, 289-295.
- HIKOSAKA, M. & SETO, T. (1973). *Polym. J.* **5**(2), 111-127.
- HOLLAND, V. F. & MILLER, R. L. (1964). *J. Appl. Phys.* **35**(11), 3241-3248.
- KELLER, A. (1957). *Philos. Mag.* **2**, 1171-1175.
- KELLER, A. & O'CONNOR, A. (1958). *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 114-121.
- KINOSHITA, Y. (1959). *Makromol. Chem.* **33**, 1-20.
- KITAIGORODSKY, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
- KLUG, A., CRICK, F. H. C. & WYCKOFF, H. W. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 199-213.
- KOBAYASHI, S., TADOKORO, H. & CHATANI, Y. (1968). *Makromol. Chem.* **112**, 225-241.
- KOJIMA, M. (1967). *J. Polym. Sci. Part A2*, **5**, 615-622.
- KOVACS, A. J., LOTZ, B. & KELLER, A. (1969). *J. Macromol. Sci. Phys.* **3**(3), 385-425.
- LOTZ, B. & KOVACS, A. J. (1966). *Kolloid Z. Z. Polym.* **209**, 97-128.
- MCCULLOUGH, R. L. (1962). *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **3**(2), 53-59.
- NATTA, G., BASSI, I. W. & FAGHERAZZI, G. (1969). *Eur. Polym. J.* **5**(1), 239-260.
- NATTA, G., CORRADINI, P. & BASSI, I. W. (1960a). *Nuovo Cimento Suppl.* **15**, 52-67.
- NATTA, G., CORRADINI, P. & BASSI, I. W. (1960b). *Nuovo Cimento Suppl.* **15**, 68-82.
- NATTA, G., CORRADINI, P. & BASSI, I. W. (1960c). *Nuovo Cimento Suppl.* **15**, 83-95.
- NATTA, G., CORRADINI, P., BASSI, I. W. & FAGHERAZZI, G. (1968). *Eur. Polym. J.* **4**, 297.
- NATTA, G., MAZZANTI, G., CORRADINI, P. & BASSI, I. W. (1960). *Makromol. Chem.* **37**, 156-159.
- NATTA, G., PERALDO, M. & ALLEGRA, G. (1964). *Makromol. Chem.* **75**, 215-216.
- NIEGISCH, W. D. & SWAN, P. R. (1960). *J. Appl. Phys.* **31**(11), 1906-1910.
- NOETHER, H. D. (1967). *J. Polym. Sci. Part C*, **16**, 725-753.
- OKUDA, K. (1964). *J. Polym. Sci. Part A2*, **2**, 1749-1764.
- OTA, T., YAMASHITA, M., YOSHIZAKI, O. & NAGAI, E. (1966). *J. Polym. Sci. Part A2*, **4**, 959-974.
- PEREGO, G. & CESARI, M. (1970). *Makromol. Chem.* **133**, 133-138.
- PETERSEN, D. R., CARTER, D. R. & LEE, C. L. (1969). *J. Macromol. Sci. Part B*, **3**, 519-523.
- PRICE, F. P. & KILB, R. W. (1962). *J. Polym. Sci.* **57**, 395-403.
- SHUBNIKOV, A. V. & KOPTSIK, V. A. (1974). *Symmetry in Science and Art*. New York: Plenum.
- STAUDINGER, H. & SIGNER, R. (1929). *Z. Kristallogr.* **70**, 193-210.
- STRAUMANIS, M. (1940). *Z. Kristallogr.* **102**, 432-454.
- TADOKORO, H., KOBAYASHI, M., MORI, K., TAKAHASHI, Y. & TANIYAMA, S. (1969). *J. Polym. Sci. Part C*, **22**, 1031-1057.
- TADOKORO, H., TAKAHASHI, Y., CHATANI, Y. & KAKIDA, H. (1967). *Makromol. Chem.* **109**, 96-111.
- TAKAHASHI, Y. & TADOKORO, H. (1973). *Macromolecules*, **6**(5), 672-675.
- TAKEDA, Y., ITTAKA, Y. & TSUBOI, M. (1970). *J. Mol. Biol.* **51**, 101-113.
- TILL, P. H. JR (1957). *J. Polym. Sci.* **24**, 301-306.
- TURNER-JONES, A. (1963). *J. Polym. Sci. Part B*, **1**, 455-456.
- UCHIDA, T. & TADOKORO, H. (1967). *J. Polym. Sci. Part A2*, **5**, 63.
- UEDA, A. S., CHATANI, Y. & TADOKORO, H. (1971). *Polymer J.* **2**(3), 387-397.
- WITTMANN, J. C. (1971). Thèse, Strasbourg.
- WOLTEN, G. M. & CHASE, A. B. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**(10), 2966-2973.
- WUNDERLICH, B. (1973). *Macromolecular Physics*. New York: Academic Press.
- ZUGENMAIER, R. & CANTOW, H. J. (1969). *Kolloid Z. Z. Polym.* **230**(1), 229-236.