Etude du mélange PVDF-PTMA

C. Reckinger, J. Rault

► To cite this version:

C. Reckinger, J. Rault. Etude du mélange PVDF-PTMA. Revue de Physique Appliquée, 1986, 21 (1), pp.11-23. 10.1051/rphysap:0198600210101100 . jpa-00245405

HAL Id: jpa-00245405

<https://hal.science/jpa-00245405>

Submitted on 1 Jan 1986

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
61.40K — 81.20S

Etude du mélange PVDF-PTMA

C. Reckinger et J. Rault

Physique des Solides, Bât. 510, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

(Reçu le 6 juillet 1984, révisé les 5 juin et 27 septembre 1985, accepté le 4 octobre 1985)

Résumé. — On montre par analyse thermique différentielle, et par diffusion des rayons X aux petits angles que le fluorure de polyvinylidène et le polytétraméthylène adipate (PTMA) sont partiellement miscibles. Dans les alliages à base de PVDF peu concentrés, une faible concentration $c \leq 2\%$ de PTMA modifie de manière très importante la microstructure lamellaire, et joue le rôle de plastifiant. Les propriétés mécaniques de ces alliages sont étudiées.

Abstract. — It is shown by DTA, WAXS and SAXS analysis, that polyvinylidene fluoride and polytetramethylene adipate are partially miscible. Small concentrations of polyester modify the lamellar microstructure and act as a plasticizer. The mechanical properties of these alloys are studied.

1. Introduction.

Il existe peu de polymères miscibles [1] avec le fluorure de polyvinylidène PVDF. Les principaux polymères miscibles dans le PVDF connus jusqu'à présent sont le poly(méthylméthacrylate) PMMA, $[-CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)-]_x$ [2-5], le poly(méthylacrylate) ou PMA $[-CH_2CH(CO_2CH_3)-]_x$, le poly(vinylacétate) ou PVA

le poly-vinylméthylkétone) ou PVMC

[6] et le poly(éthylméthacrylate) $[-CH_2C(CH_3)(CO_2C_2H_5)-]_x$ ou PEMA [7]. Il est très difficile de prévoir théoriquement les propriétés de miscibilité d'un polymère avec un autre, la recherche de couples compatibles se faisant en général de manière très empirique, essentiellement par analogie.

Les mélanges à base de chlorure de polyvinyle (PVC) et de polyéthylène chloré (PECl) sont plus nombreux et ont été étudiés en détail par Prud'homme *et al.* [8, 9]. Avec ces polymères chlorés. Il a été montré que la miscibilité avec les polyesters aliphatiques dépendait du rapport $n = CH_2/COO$ dans la chaîne du polyester.

Il est à noter que le poly ϵ -caprolactone (PCL, $n = 5$) qui est le polyester ayant la plus forte solubilité dans le PVC n'est miscible ni dans le fluorure de polyvinyle (PVF) ni dans le PVDF [8]. Ceci montrerait que la miscibilité ne peut être due seulement aux inter-

actions dipôle-dipôle du carbonyle du polyester avec le groupe C-X du polymère halogéné, ces interactions devant alors être plus grandes dans le cas du fluor que dans celui du chlore. Il semble donc que des effets stériques soient à envisager.

Nous avons étudié la miscibilité de certains polyesters avec le PVDF. Dans cet article, on montre que le polytétraméthylène adipate (PTMA), de formule

le PVC [10] l'est aussi dans le PVDF.

Cette miscibilité est étudiée par analyse thermique différentielle par diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles. La morphologie de ces alliages est comparée à celle des alliages PVDF-PMMA. Dans une dernière partie, on étudie les propriétés mécaniques des alliages PVDF-PTMA ainsi que l'orientation et les transformations de phases apparaissant lors de l'étirement.

1.1 PROVENANCE ET PRÉPARATION DES MATÉRIAUX. —

Les matériaux PVDF purs étudiés proviennent des Sociétés Aldrich et Ato-Chem. Les alliages PVDF-PTMA ont été faits soit à partir de mélanges de poudre (PVDF Aldrich) soit à partir de granulés (PVDF ATO-Chem Forafon 4000). Les plaques pour l'étude des propriétés mécaniques ont été préparées par Messieurs Bernier et Vinatier d'ATO-Chem à partir de crêpes obtenues sur malaxeur à cylindres dans les conditions suivantes :

- Température des cylindres 180/185 °C.
- Durée du malaxage : 5 min.

— Pressage des crêpes pendant 5 min à 200 °C avec montée progressive en pression puis 1 min à 200 bars, et refroidissement rapide pendant 3 min sous 250 bars.

Les mélanges PVDF-PMMA proviennent de Solvay, les matériaux trempés ont été recuits 10 min à 120 °C. On donne dans le tableau ci-dessous les caractéristiques des polymères étudiés.

Polymères	Provenance	$M_N \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	Conditionnement
PVDF	Aldrich			Poudre
PVDF	Pcuk			Granulé
(Foraflon 4000)	Atochem	243	742	
PVDF (X.ION)	Solvay	66	166	Plaque
PTMA	Aldrich			Poudre
Alliage PVDF		66	166	
PMMA	Solvay	33	90	Plaque

Les masses du PVDF Aldrich et du PTMA ne sont pas déterminées. La viscosité très faible du PTMA par rapport à celle du PVDF indiquerait que les chaînes du PTMA sont courtes, ce qui est corroboré par l'étude de la diffusion des rayons X aux petits angles (§ 3.2).

2. Etude des mélanges par analyse thermique différentielle.

Nous avons étudié par ATD la fusion du PTMA dans les mélanges de poudres. Le PVDF (Aldrich) et le PTMA (Aldrich) ont été mélangés sous forme de poudres au mortier. Ces mélanges ont été fondus puis cristallisés plusieurs fois. Le temps de recuit dans la phase fondue à 190 °C est de 10 min. On donne dans les figures 1 à 3 les endothermes des matériaux purs et mélangés.

Fig. 1. — Endothermes des homopolymères PVDF, PTMA et de l’alliage 30 % de concentration massique dans le domaine basse température.

[Endotherms of the homopolymers of PVDF, PTMA and the 70/30 PVDF/PTMA blend in the low temperature range.]

Fig. 2. — Endothermes (ATD) des alliages PVDF-PTMA (concentration massique 5 et 10 %).

[Endotherms of 5 and 10 % PTMA blends.]

Fig. 3. — Endothermes du mélange PVDF-PTMA à 66 % en fonction du cycle thermique.

[Endotherms of the 66 % PVDF/PTMA blend for different numbers of heating cycles.]

2.1 MATÉRIAUX PURS. — Le PVDF (Aldrich) présente une température de fusion de 162 °C; ce qui indique la présence de défauts dans la chaîne, le matériau sans défauts ayant une température de fusion de l'ordre de 178 °C. La T_g mesurée par ATD est de -18 °C. Notons que différents auteurs travaillant sur du PVDF provenant d'autres sources trouvent des températures de transition vitreuse de -50 °C [46].

Sur nos endothermes on peut noter une transition vers cette température, mais de très faible amplitude. Il est probable que l'existence de ces deux transitions soit due à des mouvements très différents des mêmes chaînes, et non à la présence de chaînes amorphes de nature différente (hétérogénéité de structure des chaînes). Sasabe *et al.* [12] par mesure diélectrique ont trouvé vers -25 °C un pic de relaxation qu'ils ont attribué à la phase amorphe du PVDF. Léonard *et al.* [4b] déterminèrent deux températures vitreuses, dans le PVDF, $T_g(l)$ et $T_g(u)$ à -40 °C et 50 °C qu'ils attribuèrent respectivement à la phase amorphe libre et à la phase amorphe sous contrainte.

Le PTMA présente deux formes cristallines α , β dont les températures de fusion sont respectivement 56° et 48 °C [13] deux transitions sont observées par ATD : une relaxation secondaire à -70 °C et une transition vitreuse à -18 °C, la première étant d'amplitude très faible et la deuxième très forte. Après plusieurs cycles de fusion-cristallisation, la transition à -70 °C n'est plus visible.

2.2 ALLIAGES. — Tous les alliages présentent une transition de type transition vitreuse vers -20 °C, et ceci quels que soient la concentration et le temps de fusion des mélanges de poudres. La miscibilité des alliages ne peut donc être étudiée par la méthode classique du déplacement de la T_g ; les deux polymères ayant une transition de type transition vitreuse

à cette température. Dans les alliages on n'observe plus les transitions d'amplitude faible à 70 °C du PTMA, et -50 °C du PVDF.

La miscibilité des alliages est mise en évidence par les endothermes successives des figures 2 et 3. Pour l'alliage à 5 %, une seule fusion de 10' suffit pour faire disparaître le pic de fusion du PTMA de l'alliage.

Dans le mélange à 66 %, on remarque qu'il n'y a pas de miscibilité, au cours de la première fusion, l'aire des pics de fusion du PTMA ne change pas au cours des deux premiers cycles. Par contre, il est intéressant de noter qu'en présence du PTMA le pic de fusion du PVDF est dédoublé comme dans les alliages PVDF-PMMA [1, 4] de même concentration, ce qui indiquerait l'apparition de la phase β . Pour des concentrations inférieures à 20 %, il n'y a pas d'apparition de phase β .

On a reporté dans la figure 4 le rapport des aires des pics endothermes des deux constituants après le premier et le deuxième recuit. On conclut que les recuits de 10 min à 190 °C des mélanges de poudres suffisent pour solubiliser le PTMA dans le PVDF si la concentration massique ne dépasse pas 5 %.

2.3 VARIATION DE LA TEMPÉRATURE DE FUSION DU PVDF AVEC LA CONCENTRATION. — Dans la figure 5 on reporte les températures de fusion du PVDF sous forme α et β déterminées par ATD, la vitesse de chauffe étant de 5 °C/min.

Les alliages de PVDF-PTMA proviennent des mélanges de poudres ayant subi deux cycles de fusion-cristallisation. Les mélanges de PVDF-PMMA, en

Fig. 4. — Variation du rapport des aires des pics de fusion $\Delta H_{PTMA}/\Delta H_{PVDF}$ observés par ATD à 50 et 150 °C en fonction du cycle thermique, et de la concentration.

[Variations of the ratio of melting peak areas recorded by DSC at 50 and 160 °C for first and second heating cycles.]

Fig. 5. — Variation des températures de fusion T_f correspondantes des pics endothermes observées en ATD, en fonction de la concentration massique de PMMA et de PTMA dans les alliages à base de PVDF.

[Variation of the melting temperature T_f with PMMA and PTMA contents respectively.]

provenance de Solvay, se présentent sous forme de plaques qui ont été trempées puis recuites à 120 °C.

On note la similitude des diagrammes température de fusion-concentration obtenus pour ces deux systèmes de polymères, mais il faut remarquer la différence suivante : le PMMA est soluble en toute proportion dans le PVDF, alors que le PTMA ne l'est que partiellement, d'autre part les histoires thermiques des deux types d'alliages comme on l'a noté précédemment sont quelque peu différentes.

Il est connu que dans les alliages miscibles d'un polymère semi-cristallin avec un polymère amorphe, la température de fusion du polymère semi-cristallin décroît avec la concentration.

Dans l'approximation de Flory-Huggins, Scott [14] a montré que l'abaissement de la température de fusion T_m dans un alliage de concentration volumique ϕ_1 en espèce non cristallisable est donnée par l'expression :

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} \chi_{12} \cdot \phi_1^2 \quad (1)$$

où T_m^0 est la température de fusion des cristallites de type α dans l'homopolymère pur. V_1 et V_2 étant les volumes molaires du PTMA et du PVDF. R et ΔH_2 étant la constante des gaz parfaits et l'enthalpie de fusion du PVDF. De la pente de la droite $1/T_m = f(\phi_1^2)$ on déduit le coefficient d'interaction de Flory χ_{12} .

T_m et T_m^0 sont les températures de fusion à l'équilibre thermodynamique des cristallites ayant donc des épaisseurs infinies. La relation (1) a cependant été appliquée par différents auteurs [7, 14, 18] aux mélanges refroidis rapidement, c'est-à-dire aux mélanges dans lesquels les cristallites ont des épaisseurs de 100 à 300 Å. L'intérêt d'une telle relation n'est donc pas de calculer la valeur absolue du paramètre de Flory, mais de comparer ce paramètre pour différents alliages ayant évidemment subi les mêmes traitements thermiques, c'est-à-dire ayant été cristallisés dans les mêmes conditions, par exemple à 10 °C/min (ayant donc des cristallinités d'épaisseurs comparables).

Nishi et Wang [2] mesurent un paramètre d'interaction de $\chi_{12} = -0,295$ pour le mélange PVDF-PMMA. Roerdink et Challa [3] trouvent pour le même alliage une valeur de l'ordre de 0,1, mais l'on sait que le coefficient peut dépendre de la structure des chaînes, par exemple de la tacticité des chaînes de PMMA [3] et de la perfection des chaînes de PVDF (présence de défauts). Le PVDF employé par ces derniers auteurs présente une température de fusion de 16 °C plus élevée que celle du PVDF employé dans nos alliages ou ceux de Nishi et Wang [2].

Pour les alliages PVDF-PTMA, de la droite $1/T_m = f(\phi_1^2)$ (Fig. 6) on déduit un paramètre d'interaction de Flory $\chi_{12} = -0,3$, si l'on prend $T_m^0 \simeq 160$ °C, $\Delta H_2 = 1,6$ kcal/mole, $V_2 = 36,4$ cm³/mole [2, 7] et $V_1 = 195$ cm³/mole ($\rho(\text{TPMA}) \simeq 1,02$, [13]).

Fig. 6. — Variation de l'inverse de la température de fusion avec le carré de la concentration volumique du PTMA dans les alliages à base de PVDF.

[Inverse melting temperature plotted against the square of PTMA volume fraction. The slope gives the Flory interaction parameter χ_{12} by application of R. Scott's theory of melting point depression.]

En conclusion, l'analyse thermique différentielle montre la similitude des effets de miscibilité des deux types d'alliages qui se traduit par des paramètres d'interaction χ_{12} du même ordre. On compare dans le tableau I ces valeurs aux valeurs trouvées dans la littérature pour différents alliages qui ont été cristallisés à des vitesses de refroidissement comparables (3 et 10 °C/min).

Alliages	χ_{12}	Réf.
PVDF-PMMA atactique	- 0,10	[3]
isotactique	- 0,13	
syndiotactique	- 0,06	
PVDF-PMMA	- 0,295	[2]
PVDF-PTMA	- 0,3	[10]
PVC-PTMA	- 0,114	
PVC-PCL	- 0,317	
PVC-PHS	- 0,53	[10]
PVDF-PEMA	0	[7]

Il faut cependant souligner que la baisse de la température de fusion dans les alliages peut être due non pas à des effets thermodynamiques mais cinétiques. En effet, comme l'ont noté Eshuis *et al.* [7] lors du refroidissement d'un alliage fondu de polymères miscibles, les cinétiques de cristallisation deviennent plus lentes lorsque la concentration du polymère non cristallisable augmente, si bien que les températures de cristallisation (et de recuit) décroissent aussi avec cette concentration. Il en est évidemment de même avec les épaisseurs l_c des cristallites et donc avec les températures de fusion.

Il semble paradoxal que deux mélanges différents, l'un totalement miscible (PVDF-PMMA) et l'autre partiellement miscible (PVDF-PTMA) présentent un coefficient d'interaction de Flory du même ordre. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la miscibilité partielle du PTMA est due à la cristallisation de ce polymère (alors que le PMMA ne cristallise pas). Pour savoir si ce phénomène est prépondérant par rapport aux effets cinétiques discutés plus haut (épaisseur non infinie des cristallites) il est absolument nécessaire d'étudier la miscibilité des alliages au-delà de 70 °C, la température de cristallisation du PTMA.

3. Etude des mélanges par R.X.

3.1 DIFFRACTION AUX GRANDS ANGLES. — La figure 7 donne les spectres de rayons X diffractés aux grands angles des matériaux purs PVDF et PTMA et du mélange à 20 % fondu pendant 15 heures à 190 °C puis trempé (longueur d'onde de la radiation $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). On note pour ce mélange un déplacement de 0,15° de la raie à 20°, raie $\alpha(110)$ du PVDF pur. Ce déplacement est dû au fait que dans le mélange on est en présence des deux phases α et β du PVDF ayant les raies $\alpha(110)$ et $\beta(200)$ à 20° et 20,7° respectivement.

D'autre part, on note la diminution du pic $\alpha(020)$ ce qui indiquerait une transformation partielle $\alpha \rightarrow \beta$. Ces résultats confirment ceux obtenus par ATD.

Fig. 7. — Spectres de diffraction des R.X. aux grands angles de PVDF, de PTMA et de l'alliage de concentration massique $c = 10 \%$.

[WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering) spectra for the PVDF and PTMA homopolymers and the 20 % PTMA blend.]

3.2 DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES. — Les spectres de diffusion aux petits angles ont été pris sur un montage Rigaku à anode tournante avec un compteur linéaire et une collimation ponctuelle distance échantillon-compteur 1 m, radiation

$\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Dans les figures 9 à 11, on reporte les spectres des mélanges trempés et refroidis à 10° et 3 °C par minute. Par application de la loi de Bragg au maximum d'intensité, on déduit un paramètre L , que l'on appellera par la suite longue période. Pour les homopolymères purs présentant une morphologie lamellaire régulière, les pics d'intensité sont symétriques et ont une largeur relative (Fig. 8) $\Delta\theta/\theta \sim 0,7$ (PVDF) et $\Delta\theta/\theta \sim 0,4$ (PTMA) du même ordre de grandeur (0,6) que celles des matériaux monodispersés de polyéthylène cristallisés par trempé. D'après les lois de corrélation liquide-solide dans les polymères [25, 26], la plus grande valeur de la longue période du PVDF, indique que les chaînes de ce matériau sont plus grandes que celles du PTMA. La comparaison entre les valeurs du paramètre $\Delta\theta/\theta$ conduit à la même conclusion (pour des parafines $\Delta\theta/\theta \sim 0,1$ à 0,3).

Fig. 8. — Spectre de diffusion des R.X. aux petits angles des deux homopolymères purs PTMA et PVDF.

[SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) for PVDF and PTMA homopolymers.]

Pour les mélanges, on note (Figs. 9 à 11) un déplacement du pic d'intensité vers les petits angles et un élargissement du pic lorsque la concentration augmente. Pour l'alliage à 10 % en concentration massique, il y a une disparition du pic d'interférences. Les spectres de ces alliages ont la même allure que ceux des systèmes hétérogènes et aléatoires et des solutions diluées (solides et liquides) dont les analyses ont été données respectivement par Debye et Guinier.

On conclut donc que l'adjonction d'une faible concentration de PTMA, détruit la régularité de la structure du PVDF. On va dans la suite estimer la variation des longues périodes selon les trois différentes approches : de Bragg, de Debye [17] et de Guinier [20].

3.2.1 Analyse de Bragg. — Lorsque la largeur relative du pic d'intensité est de l'ordre ou inférieur à 0,7, on peut appliquer l'analyse de Bragg qui, appliquée au maximum d'intensité du spectre, donne une longue période L représentative de la périodicité du système lamellaire. Différents auteurs [15] ont montré que cette analyse donne une longue période qui peut

Fig. 9. — Spectres SAXS des alliages PVDF-PTMA trempés de 190 °C à température ambiante pour différentes concentrations massiques c en PTMA.

[SAXS spectra of PVDF-PTMA blends quenched from 190 °C to room temperature.]

Fig. 10. — Spectres de diffusion des R.X. aux petits angles (SAXS).

[SAXS spectra of PVDF-PTMA blends cooled from 190 °C to room temperature at 10 °C/min.]

être de 10 à 20 % sous-estimée lorsque les fluctuations relatives des épaisseurs des domaines deviennent supérieures à 0,3. Ces auteurs ont montré aussi que ces fluctuations créent un élargissement du pic d'intensité.

On compare dans les figures 12 et 13 les variations des longues périodes L déduites du maximum d'intensité avec la concentration massique c de PMMA et

Fig. 11. — Spectres de diffusion des R.X. aux petits angles (SAXS) des alliages PVDF-PTMA cristallisés à 3 °C/min pour différentes concentrations massiques c .

[SAXS spectra of PVDF-PTMA blends cooled from 190 °C to room temperature at 3 °C/min.]

de PTMA. Pour les alliages de PMMA trempés, nous retrouvons les résultats de Morra [5] : la longue période augmente linéairement avec la concentration en homopolymères non cristallisables. Ce phénomène est aussi observé dans les mélanges PCL-PVC [16]. Dans l'hypothèse où les chaînes de PMMA viennent s'intercaler entre deux lamelles cristallines de PVDF sans affecter les épaisseurs obtenues dans le polymère pur, on a la loi simple :

$$L(c) = L_{(c=0)} \left[1 + \frac{c}{1-c} \frac{\rho_m}{\rho_s} \right], \quad (2)$$

ρ_m et ρ_s étant les densités de la matrice de PVDF et du polymère soluté qui a ségrégué, ρ_c et ρ_a étant les densités des phases cristalline et amorphe du PVDF, on a la relation :

$$\rho_m = \chi \rho_c + (1 - \chi) \rho_a$$

χ étant la cristallinité volumique du PVDF.

Sur la figure 12 on a reporté la courbe théorique $L = f(c)$ déduite de la relation (2) en prenant $\rho^1 = 1,82$, ce qui correspond à une cristallinité de 50 % de PVDF (avec $\rho_c^1 = 1,97$ et $\rho_a^1 = 1,67$) et $\rho_{(PMMA)}^2 = 1,19$. Le fait que la courbe théorique est tangente à la courbe expérimentale pour des concentrations $c < 15$ % a amené Morra [5] à conclure que le PMMA

Fig. 12. — Longues périodes des alliages PVDA-PMMA trempés (Q) et des alliages refroidis lentement à 1 et 10 °C/min. La courbe en pointillé est la courbe théorique donnée par la relation (2). Aux faibles concentrations, $c < 10\%$ cette courbe peut être assimilée à une droite de même pente que la courbe expérimentale (Q).

[Long periods of PVDF-PMMA blends crystallized at different cooling rates (quench (Q), 1 and 10 °C/min) plotted versus PMMA content. The dashed curve is the theoretical curve given by relation (2). For small concentration $c < 10\%$ this curve fits the experimental curve Q.]

Fig. 13. — Longues périodes L des alliages PVDF-PTMA trempés (Q) ou refroidis lentement à la vitesse de refroidissement : 1, 3 et 10 °C/min, en fonction de la concentration massique c . La courbe en pointillé correspond aux valeurs théoriques déduites de la relation (2).

[Long periods of PVDF-PTMA blends crystallized at different cooling rates (quench, 1, 3 and 10 °C/min) plotted versus PTMA content.]

pendant la cristallisation du PVDF, est rejeté dans les parties amorphes interlamellaires.

Pour les alliages PVDF/PTMA, les longues périodes pour les matériaux trempés présentent aussi une variation linéaire avec la concentration. Cependant

il faut noter une grande différence avec le système précédent, il y a un écart très important entre la courbe expérimentale et la courbe théorique (relation (2)) avec $\rho_m = 1,82$ et $\rho_{PTMA} = 1,02$. Pour faire coïncider ces deux courbes il faudrait prendre un rapport ρ_{PVDF}/ρ_{PTMA} de l'ordre de 9 ce qui est évidemment impossible.

Une explication plausible est, comme on va le voir, qu'il suffit de peu de PTMA pour détruire la morphologie lamellaire ordonnée du PVDF. Les courbes de diffusion aux petits angles du matériau PVDF pur et de l'alliage à 10 % sont représentatives respectivement d'une morphologie régulière (système lamellaire) et d'un système très hétérogène et aléatoire. Il est possible que pour les concentrations telles que $0 < c < 10\%$ on ait des domaines organisés et des domaines non organisés, dans ce cas le spectre de diffusion serait une combinaison pondérée des spectres du PVDF pur et de l'alliage à 10 %. Dans ce cas ni l'analyse de Bragg ni l'analyse de Debye ne sont possibles.

3.2.2 Analyse de Debye [17]. — Différents auteurs [5, 18, 19] ont appliqué l'analyse de Debye pour expliquer les spectres de diffusion d'alliages de polymères concentrés tels que le PVDF-PMMA et le PVC-PCL. On rappelle ici cette analyse : soit un système hétérogène et aléatoire, la fonction $\gamma(r)$ de corrélation est, d'après Debye, définie par :

$$\gamma(r) = \frac{\langle \eta_r \cdot \eta_{r+r'} \rangle}{\langle \eta^2 \rangle} = (\exp - r/l_c) \quad (3)$$

où $\eta(r)$ est la densité électronique au point r (proportionnelle à la densité massique $\rho(r)$) et l_c la longueur de corrélation de Debye [17].

L'intensité $I(\theta)$ diffusée aux petits angles par un tel système est la transformée de Fourier de $\gamma(r)$

$$I(\theta) = K(\Delta\rho)^2 \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin q \cdot r}{q \cdot r} r^2 dr$$

q étant le vecteur de diffusion.

Ce qui donne par intégration :

$$I(\theta) = K(\Delta\rho)^2 \frac{2 l_c^3}{[1 + q^2 l_c^2]^2} \quad (4)$$

Si l'on trace un graphique $I^{-1/2} = f(q^2)$ on obtient une droite dont le rapport de la pente et de l'ordonnée à l'origine donne l_c^2 . Les longueurs de cordes moyennes des deux phases sont alors données par les relations :

$$l_1 = l_c / \phi_2 \quad (5)$$

et

$$l_2 = l_c / \phi_1$$

où ϕ_1 et ϕ_2 sont les concentrations volumiques des espèces 1 et 2. Nous avons reporté dans la figure 14 $I^{-1/2}$ en fonction de $(2\theta)^2$. Il est évident que pour l'alliage à 5 % l'analyse de Debye ne peut s'appliquer,

Fig. 14. — Analyse de Debye *et al.* des mélanges PVDF-PTMA trempés de concentration massique 5 et 10 %.

[Debye analysis of quenched blends having 5 and 10 % PTMA content.]

aux petits angles on remarque l'existence d'un pic d'intensité dû aux interférences entre domaines.

Pour l'alliage à 10 %, l'analyse de Debye dans le domaine $2\theta > 10$ mrad permet de définir une longueur de corrélation $l_c \sim 30$ Å à partir de la droite $I^{-1/2} = f(\theta^2)$; dans le domaine étudié l'intensité varie d'un facteur 10. Pour les petits angles, $2\theta < 10$ mrad on remarque qu'il y a un écart à la loi précédente, ce qui serait dû à des interférences résiduelles : en effet, on peut remarquer sur la courbe de diffusion centrale (Fig. 9) un léger épaulement pour $2\theta \simeq 8$ mrad.

On reporte dans le tableau ci-dessous les valeurs des longueurs de cordes l_1 et l_2 en angström des deux phases mesurées dans le domaine angulaire $2\theta > 10$ mrad, la somme $L = l_1 + l_2$ représentant la distance moyenne entre deux mêmes domaines contigus.

$\theta > 10$ mrad	
	—
l_c	31
l_1	315
l_2	35
L	350

Dans le calcul de l_1 et l_2 on a supposé qu'il y a 5 % du PTMA qui est resté miscible dans le PVDF et les 5 % restant ayant formé les précipités de phase amorphe (ou cristallin) de PTMA pur. Dans le paragraphe précédent on a vu que l'on pouvait estimer que le PTMA était soluble dans le PVDF jusqu'à une concentration de 5 à 8 % en poids. Ce qui correspond à une concentration volumique de l'ordre de 10 %. En effet, pour $c = 0,05 < 1$ on a :

$$\phi_2 = c \frac{\rho^1}{\rho^2}$$

avec

$$\rho_1 = \chi_c \rho_c^1 + \chi_a \rho_a^1.$$

Soit une concentration $\phi_2 \sim 10$ % si l'on prend $\rho_c^1 \sim 1,8$ et $\rho^2 \sim 1$. χ_c et χ_a étant les proportions relatives des phases cristalline et amorphe du PVDF, de l'ordre de 50 %, on donne ci-dessous les valeurs des densités des différentes phases données dans la littérature

$$\text{PVDF} \begin{cases} \rho_c^1 = 1,97 \text{ référence [18]} \\ \rho_a^1 = 1,67 \quad \text{—} \quad [18] \\ \rho^1 = 1,82 \text{ (pour } \chi_c = 0,5) \end{cases}$$

$$\text{PTMA} \quad \rho^2 = 1,02.$$

Vu la grande différence $\rho^2 - \rho^1$ par rapport à $\rho_c^1 - \rho_a^1$, on peut conclure que la diffusion centrale est due principalement à la présence du PTMA dispersé dans la matrice (quelle que soit la cristallinité du PVDF).

En effet, on sait que l'intensité intégrée Q diffusée aux petits angles par un système biphasique avec des frontières nettes [19] est :

$$Q = K(\Delta\rho)^2 \phi(1 - \phi), \quad (6)$$

où $\Delta\rho$ est la différence de densité électronique des deux phases, ϕ et $(1 - \phi)$ étant leurs concentrations volumiques, K étant une constante.

Pour un polymère PVDF de cristallinité 0,4, on a $\Delta\rho \simeq 0,3$, d'où :

$$Q(\text{PVDF}) \simeq 0,2 K.$$

Pour un alliage à 10 % de PTMA dans une matrice de densité moyenne $\rho^1 \simeq 1,8$, on a : $(\Delta\rho)^2 \simeq 0,64$, d'où :

$$Q(\text{PTMA}) = 0,7 K.$$

Il y a donc une diffusion 3,5 fois plus intense dans ce cas que dans le cas précédent.

En conclusion, la diffusion centrale du mélange à 10 % est due principalement à la phase PTMA et non aux fluctuations de densité entre les phases cristalline et amorphe du PVDF. Le mélange à 10 % contenant trois phases peut se ramener à un système biphasique, d'où l'intérêt de l'analyse de Debye et de l'analyse de Guinier donnée ci-après.

3.2.3 Analyse de Guinier. — L'alliage à 10 % en poids peut être considéré comme un matériau ayant des nodules de PTMA en concentration volumique de l'ordre de 10 %, dans une matrice de densité moyenne ρ_1 . C'est une concentration limite au-delà de laquelle il peut y avoir des interférences entre particules, et au-delà de laquelle l'analyse de Guinier n'est pas possible. Pour ce matériau, on déduit un rayon de giration R_g de l'ordre de 45 Å, de la pente à la courbe $\text{Log } I = f(q^2)$ dans le domaine angulaire $q \cdot R_g < \sqrt{3}$, avec $q = \frac{2\pi}{\lambda} 2\theta$.

La relation entre rayon de giration et corde dépend de la forme des particules. Pour des particules sphériques monodispersées on a la relation [20, 24]

$$R_g = 0,58 l_1 .$$

La valeur de la longueur de corde l_1 (85 Å) dont l'expression précédente est différente de celle donnée par analyse de Debye (35 Å). Il faut noter que, dans cette dernière analyse, on avait supposé que les précipités PTMA avaient une forme aléatoire, alors que dans l'analyse de Guinier, on suppose que les précipités sont sphériques et monodispersés.

En conclusion, pour l'alliage à 10 % le spectre de R.X. aux petits angles peut être interprété comme étant dû à la présence de nodules de PTMA dans une matrice de PVDF de densité moyenne ρ^1 . Les analyses de Debye et de Guinier donnent chacune des dimensions comparables de l'ordre de 45 à 30 Å. Ceci nous semble en bon accord lorsque l'on remarque que ces deux analyses reposent sur des hypothèses différentes. Cette présence de nodules est évidemment observée par ATD, et rayon X aux grands angles car cette phase ségrégée dans les alliages concentrés est de nature semi-cristalline. La conformation exacte de ces précipités ne peut être déduite de nos résultats expérimentaux.

4. Propriétés mécaniques des alliages.

Ces propriétés ont été étudiées sur des éprouvettes provenant des plaques fabriquées par ATOCHEM (PVDF Florafon 4000, PTMA ALDRICH).

Les courbes d'allongement-traction ont été déterminées à température ambiante et à 120 °C, sur une machine de traction Instron (Fig. 15). On note en

premier lieu l'effet plastifiant du PTMA : la contrainte σ_y au seuil de plasticité et la contrainte σ_p au plateau diminuent avec la concentration de PTMA. Les figures 16-17 et 18-19 donnent les variations de contraintes σ_y et σ_p en fonction de la concentration des alliages respectivement pour les températures de 25° et de 120 °C. Dans la figure 20, on résume ces résultats sous la forme du rapport σ_y/σ_p pour des vitesses de traction de 0,1, 1 et 5 cm/s ; ce qui correspond respectivement à des vitesses de déformation de 0,83, 8,3 et $4,2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. La figure 21 illustre l'effet de

Fig. 16. — Traction à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ sur des éprouvettes PVDF-PTMA : contrainte au palier de striction σ_p en fonction de la concentration en PTMA. ($\dot{\epsilon} = 0,83$ et $42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.)

[PVDF-PTMA blends stretched at room temperature : plateau stress σ_p versus PTMA content.]

Fig. 15. — Courbes d'élongation-traction des alliages PVDF-PTMA à $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ et à la vitesse de $0,83 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (aux concentrations de 1, 2, 5 et 10 % en PTMA).

[Stress-strain curves for PVDF-PTMA blends at 120 °C and a deformation rate of 0.1 cm/min for different concentrations of PTMA (Initial length : 2 cm).]

Fig. 17. — Traction à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ sur des éprouvettes PVDF-PTMA : contrainte au crochet de traction σ_y en fonction de la concentration en PTMA. ($\dot{\epsilon} = 0,83$ et $42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.)

[PVDF-PTMA blends stretched at room temperature : yield stress σ_y versus PTMA content.]

Fig. 18. — Traction à $T = 120^\circ \text{C}$ sur des éprouvettes PVDF-PTMA : contrainte au crochet de traction σ_y en fonction de la concentration massique en PTMA. ($\dot{\epsilon} = 0,83$ et $42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.)

[PVDF-PTMA blends stretched at 120°C : yield stress σ_y versus PTMA content.]

Fig. 19. — Traction à $T = 120^\circ \text{C}$ sur des éprouvettes PVDF-PTMA : contrainte au palier de striction σ_p en fonction de la contraction en PTMA. ($\dot{\epsilon} = 0,83$ et $42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.)

[PVDF-PTMA blends stretched at 120°C : plateau stress σ_p versus PTMA content.]

la concentration massique du PTMA sur le module d'Young.

Il est connu que dans les polymères les propriétés mécaniques dépendent fortement de l'histoire thermique des matériaux et des vitesses de déformation. Ward [21] a montré récemment que dans les polymères de PVDF cristallisés par trempe rapide, l'instabilité de striction (crochet de traction) était beaucoup plus faible que dans les matériaux cristallisés lentement. Ceci peut s'interpréter aisément; dans les matériaux trempés, le réseau d'enchevêtrements ne

Fig. 20. — Rapport σ_y/σ_p en fonction de la concentration pour différentes vitesses de déformation. ($\dot{\epsilon} = 0,83$ et $42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.)

[σ_y/σ_p ratio versus PTMA content for different deformation rates. ($\dot{\epsilon} = 0,83$ and $42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.)]

Fig. 21. — Module de Young en fonction de la concentration en PTMA pour deux vitesses de déformation à température ambiante et à 120°C .

[Young modulus versus PTMA content for two deformation rates and at low (room-) and high temperature (120°C).]

change pas, tandis que dans les matériaux refroidis lentement les chaînes, lors de la cristallisation, ont le temps de se désenchevêtrer. Dans ce dernier cas, lors de l'étirement les chaînes non enchevêtrées peuvent se débobiner aisément une fois que le processus est amorcé.

En conclusion, les travaux de Ward montrent qu'une structure semi-cristalline régulière qui est donc formée par refroidissement lent, conduit à des instabilités $\Delta\sigma = \sigma_y - \sigma_p$ importantes.

Dans nos alliages, les effets sont de même nature; les alliages présentant la microstructure la plus désordonnée et imparfaite (alliage à 10 %) ne présen-

tent pas d'instabilité $\Delta\sigma$, alors que les alliages très dilués et l'homopolymère PVDF, présentant la microstructure la plus parfaite au contraire en présentent une grande. Il faut noter que cet effet plastifiant c'est-à-dire de modification des propriétés mécaniques est dû au changement de structures observées par rayons X et non pas à l'abaissement de la T_g de l'alliage.

5. Analyse par R.X. des matériaux orientés.

Il est connu que l'étirage du PVDF à température ambiante donne lieu à la transition cristallographique $\alpha \rightarrow \beta$ et que l'étirage à chaud à 120 °C; donne un mélange de phases α et β . Dans la figure 22, on donne les épaisseurs des cristallites l_c orientés dans la direction d'étirement pour les étirages à chaud et à froid.

Fig. 22. — Épaisseur des lamelles cristallines déterminées par la formule de Scherrer appliquée aux raies méridionales $\alpha(002)$ et $\beta(001)$ en fonction de la concentration en PTMA pour des étirements à froid et à chaud.

[Crystalline lamellar thickness evaluated from the Scherrer formula, applied to the meridional scanings of $\alpha(002)$ and $\beta(001)$ diffraction peaks for low and high temperature stretched samples versus PTMA content.]

La valeur de l_c est déterminée par l'application de la formule de Debye-Scherrer appliquée aux taches de diffraction (001) des phases α et β . On remarque qu'à la suite d'un étirement à haute température, les cristallites de type β ont une épaisseur 5 % plus grande que celle des cristallites de type α . Il faut noter aussi que les valeurs de l_c ne sont pas dépendantes de la concentration de PTMA.

On reporte dans la figure 23 la largeur azimutale des réflexions $\beta(001)$ et $\alpha(002)$, qui reflètent la désorientation des cristallites. On remarque que la désorien-

Fig. 23. — Traction à $T = 120$ °C. Désorientation (largeur azimutale à mi-hauteur) en fonction de la concentration en PTMA pour les vitesses de déformation 0,1 cm/min ($= 0,83 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) et 5 cm/min ($= 42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) respectivement.

[Disorientation $\Delta\psi$ (azimuthal half-height width) for high temperature (120 °C) stretched samples versus PTMA content for two deformation rates (0.1 cm/min and 5 cm/min).]

tation de la phase β varie très peu avec la vitesse d'étirement, ce qui n'est pas le cas pour la phase α .

Dans les polymères orientés, il est très difficile de calculer les cristallinités par R.X. aux grands angles. On peut seulement dire dans notre cas que les cristallites de type β sont mieux orientés dans la direction d'étirement que les cristallites α . Ceci est tout à fait compréhensible si l'on remarque que c'est l'étirement qui déclenche la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Dans la figure 24, on donne le rapport I_β/I_α des aires des raies $\beta(001)$ et $\alpha(002)$ obtenues en balayage méridional.

I_β/I_α est proportionnel au rapport des volumes de cristallites β et α orientés dans la direction d'étirement. Ce rapport augmente de 50 % avec le pourcentage de PTMA, ce qui est encore compréhensible puisque l'on a vu par ATD que l'adjonction de PTMA favorisait légèrement la phase β .

On peut se demander si la formation de la phase β par étirement provient d'une cristallisation des chaînes amorphes ou bien si elle est due à la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ des cristallites α .

Notons que si il y a une transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ des cristallites α orientés dans la direction d'étirement, la variation des épaisseurs des cristallites devrait suivre celle du paramètre de maille c parallèle à l'axe des chaînes. Ce paramètre passe de $c_1 = 4,62$ à $c_2 = 2,56$ Å, et correspond respectivement à la longueur de 2 et 1 monomères. Par conséquent, au cours de la transformation de phase, il y aurait une augmentation de l'épaisseur des cristallites de :

$$\frac{\Delta l_c}{l_c} = \frac{l_{c2} - l_{c1}}{l_{c1}} = 11 \%$$

Fig. 24. — Traction à $T = 120^\circ\text{C}$. Rapport I_β/I_α en fonction de la concentration en PTMA pour les vitesses de déformation de 0,1 cm/min ($= 0,83 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) et 5 cm/min ($= 42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), I_α et I_β représentant respectivement les aires des pics $\alpha(002)$ et $\beta(001)$, en balayage de Bragg méridional.

[Stretching at high temperature. Ratio I_β/I_α plotted against PTMA content for 0.1 and 5 cm/min deformation rates. I_α and I_β respectively represent the intensities integrated across the meridional scanings of the $\alpha(002)$ and $\beta(001)$ diffraction peaks.]

Par l'analyse de Scherrer appliquée aux raies $\alpha(002)$ et $\beta(001)$, on trouve une variation $\Delta l_c/l_c$ de l'ordre de 5 %. Ce qui tendrait à infirmer l'hypothèse de la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$. L'apparition de la phase β serait donc due à la recristallisation des chaînes amorphes étirées, les contraintes favorisant des éléments de conformation locale du type t. Cette recristallisation s'accompagnerait d'une fusion des cristallites de type α . Ce mécanisme est en accord avec les observations de Matsushige *et al.* [22], qui ont montré qu'en poursuivant l'étirement dans la zone de striction les dimensions latérales des cristallites de type β augmentent. Ce mécanisme serait similaire au mécanisme de transformation $\beta \rightarrow \gamma$ [23].

Dans les polymères cristallisés lentement et formant des sphérulites, la ségrégation des chaînes atactiques, des impuretés et des plastifiants dans les zones intersphérulitiques (joints de grain) peuvent expliquer certaines propriétés mécaniques observées dans les matériaux. Les matériaux étudiés dans ce travail ont tous subi le même traitement thermique qui est un refroidissement rapide (60°C/min). Au microscope optique, l'aspect sphérulitique n'est pas observé, ce qui semble bien indiquer que, par ce traitement thermique qui est en fait une trempe, les chaînes de polymères ne peuvent diffuser sur des grandes dis-

tances. Par conséquent, dans ces matériaux, la plastification observée ne peut avoir des origines macroscopiques. Les rayons X aux petits angles montrent que des changements majeurs ont lieu à l'échelle microscopique; à l'échelle des longues périodes de 150 à 300 Å.

Il est connu maintenant que les longues périodes L dans l'état semi-cristallin sont le reflet des dimensions des pelotes juste avant cristallisation [25, 26] et il faut aussi rappeler que lors d'une trempe, le rayon de gyration R des chaînes ne change pas. Le nombre de chaînes reliant deux lamelles cristallines contigües dépend alors de la distribution moléculaire; l'effet d'un plastifiant ou d'un diluant qui ségrège entre les lamelles cristallines et qui augmente la distance entre les lamelles est donc de diminuer ce nombre de chaînes de connexion. Le module élastique d'un semi-cristallin est évidemment proportionnel au nombre de molécules de connexion par unité de surface de lamelles. Considérant que les cristallites jouent le même rôle que les points de réticulation chimique dans un élastomère réticulé, on s'attend en effet à une diminution du module élastique avec l'augmentation de la concentration en PTMA.

La diminution de la contrainte σ_p au plateau avec la concentration est plus difficile à expliquer, on peut penser que dans ce domaine de grande déformation plusieurs phénomènes interviennent. Il faut noter que, si les deux polymères PTMA et PVDF ont la même T_g , ils peuvent avoir différentes flexibilités dynamiques et de plus, comme le PTMA est de masse moléculaire plus faible que le PVDF (c'est ce qui est indiqué par les spectres de R.X. : § 3.2) le volume libre dans les alliages est plus important que dans le PVDF pur. L'effet d'un plastifiant est analogue à l'effet de la température, il accroît le volume libre et accroît la flexibilité dynamique des chaînes (il faut souligner que ces deux effets sont en quelque sorte reliés) et donc diminue la contrainte σ_p au plateau.

6. Conclusion.

Les études par rayons X aux petits angles et par analyse thermique différentielle montrent que les alliages PVDF-PTMA sont miscibles dans la phase fondue. S'il n'en était pas ainsi les spectres de diffusion X aux petits angles et les endothermes en ATD des matériaux trempés à partir de la phase fondue, seraient une superposition pondérée des spectres des deux homopolymères.

Dans la phase amorphe de l'état semi-cristallin, il y a miscibilité partielle; on peut estimer qu'entre 5 et 10 % se trouve la limite de miscibilité, au-delà de cette limite le PTMA commence à ségréger, et à cristalliser.

Une étude de la miscibilité du PTMA dans le PVDF à haute température au-delà de la température de cristallisation du PTMA est nécessaire. La similitude des phénomènes observés ainsi que des valeurs des coefficients d'interaction χ_{12} dans les deux types

d'alliage avec le PTMA et le PMMA suggère que la miscibilité partielle des alliages PVDF est due à la cristallisation du PTMA.

Notons que dans les alliages dilués ($0 < c < 10\%$) l'analyse des spectres de diffusion des R.X. aux petits angles est difficile, à cause des fluctuations des épaisseurs des trois phases en présence et à cause du contraste de densité. Pour les alliages concentrés $c > 10\%$, la diffusion provient essentiellement de la très faible densité des nodules de PTMA par rapport à la densité moyenne de la matrice de PVDF. Pour les alliages à 10% les analyses de Debye et de Guinier donnent des tailles des domaines de PTMA de l'ordre de 30 à 40 Å, c'est l'ordre de grandeur des épaisseurs des cristallites dans l'homopolymère pur.

Il nous semble possible que les chaînes de PTMA dans ces nodules soient partiellement cristallines et sous forme repliée : la cristallisation se faisant à température ambiante lentement puisque, la température de fusion du PTMA pur est de 60 °C.

Cette formation de petits cristallites expliquerait le déplacement du pic endotherme de fusion de ce polymère vers les basses températures (55 °C). Il est à remarquer que dans les homopolymères purs trempés, la cristallinité est toujours proche de 50 % (PE, PP, PVDF, PTMA, ...). Les épaisseurs des lamelles cristallines sont donc de l'ordre de la moitié de

la longue période L ; dans le PTMA celle-ci est de l'ordre de 110 Å on peut donc estimer l'épaisseur l_c à environ 60 Å. Les nodules de PTMA dans les alliages ont donc une dimension un peu plus petite que la dimension des lamelles existant dans le PTMA pur.

On est amené à penser que le mécanisme qui est responsable de la taille de ces nodules n'est pas lié aux chaînes de PTMA mais à la morphologie du PVDF. Des mesures de ces tailles en fonction de la cinétique seraient nécessaires pour analyser ces mécanismes de ségrégation.

Finalement, on a montré que le PTMA qui reste soluble dans les parties amorphes du PVDF joue le rôle d'un plastifiant quant aux propriétés mécaniques. Dans les matériaux isotropes et étirés, ce polyester favorise quelque peu la présence de la phase β du PVDF. Ces effets sont similaires à ceux observés dans les alliages PVDF-PMMA.

Remerciements.

Nous tenons à remercier la Société PCUK pour l'aide financière apportée et Messieurs Blaise et Vinatier pour la préparation et la caractérisation des alliages et Monsieur Pierson d'ATO-CHEM pour de nombreuses discussions que nous avons eues sur le sujet.

Bibliographie

- [1] KRAUSE, S., *J. Macrom. Sci. Rev. Macrom. Chem.* **C 7** (1972) 251.
- [2] NISHI, T., WANG, T. T., *Macromolecules* **8** (1975) 909. *Macromolecules* **10** (1977) 421.
- [3] ROERDINK, E., CHALLA, G., *Polymer* **19** (1978) 173. *Polymer* **21** (1980) 509.
- [4a] LÉONARD, C., HALARY, J. L., MONNERIE, L., BROUSSOUX, D., SERVET, B., MICHERON, F., *Polym. Comm.* **24** (1983) 110.
- [4b] LÉONARD, C., HALARY, J. L., MONNERIE, L., MICHERON, F., *Polym. Bull.* **11** (1984) 195.
- [5] MORRA, B. S., Ph. D. Thesis. University of Massachusetts, U.S.A. 1980.
- [6] BERNSTEIN, R. E., WAHRMUND, D. C., BARLOW, J. W., PAUL, D. R., *Polym. Eng. Sci.* **18** (1978) 1220. BERNSTEIN, R. E., CRUZ, C. A., PAUL, D. R., BARLOW, J. W., *Macromolecules* **10** (1977) 681.
- [7] ESHUIS, A., ROERDINK, E., CHALLA, G., *Polymer* **23** (1982) 735.
- [8] PRUD'HOMME, R., *Polym. Eng. Sci.* **22** (1982) 90.
- [9] ALLARD, D., PRUD'HOMME, R., *J. Appl. Polym. Sci.* **27** (1982) 559. BELORGEY, G., PRUD'HOMME, R., *J. Polym. Sci. (Polym. Phys. Edit.)*.
- [10] ZISKA, J. J., BARLOW, J. W., PAUL, D. R., *Polymer* **22** (1981) 918.
- [11] ENNS, J. B., SIMHA, R., *J. Macrom. Sci. Phys. B* **13** (1977) 11. YANO, S., *J. Polym. Sci. A 2* (1970) 1057.
- [12] SASABE, H., SAITO, S., ASHIMA, N., KAKUTANI, H., *J. Polym. Sci. A 2* (1969) 1405.
- [13] MINKE, R., BLACKWELL, J., *J. Macrom. Sci. Phys. C* **B 16** (1979) 407.
- [14] SCOTT, R. L., *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 729.
- [15] TSVANSKIN, D., *Vysokomol. Soyed* **6** (1964) 2304. BUCHANAN, D., *J. Polym. Sci.* **9** (1971) 645.
- [16] KHAMBATTA, F. B., WARNER, F., RUSSELL, T., STEIN, R. S., *J. Polym. Sci.* **14** (1976) 1391.
- [17] DEBYE, P., ANDERSON, H. R., BRUMBERGER, H., *J. Appl. Phys.*, **28** (1957) 679.
- [18] RUSSELL, T., STEIN, R. S., *J. Polym. Sci.* **20** (1982) 1593. KOBERSTEIN, J., MORRA, B., STEIN, R. S., *J. Appl. Crystallogr.* **13** (1980) 34.
- [19] NELCH, G., MILLER, R. L., *J. Polym. Sci.* **14** (1976) 1683.
- [20] GUINIER, A., *X-ray diffraction* (Freeman and Company, San Francisco) 1963.
- [21] NIX, E. L., HOLT, L., MCGRATH, J. C., WARD, I. M., *Ferroelectrics* **32** (1981) 103.
- [22] MATSUSHIGE, K., NAGATA, K., IMADA, S., TAKEMURA, T., *Polymer* **21** (1980) 1391.
- [23] SERVET, B., BROUSSOUX, D., MICHERON, F., *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 5926.
- [24] GLATTER, O., KRATKY, O., *Small angle X-ray scattering* (Academic Press) 1980.
- [25] RAULT, J., dans *Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline material* (Edition de Physique), 1982.
- [26] RAULT, J., ROBILIN, E., *J. Physique* **43** (1982) 1437.