



HAL
open science

Étude des propriétés et des lois de comportement mécaniques à différentes échelles de polyesters par WAXS et spectroscopie Raman in situ

Mouad Bouita

► **To cite this version:**

Mouad Bouita. Étude des propriétés et des lois de comportement mécaniques à différentes échelles de polyesters par WAXS et spectroscopie Raman in situ. Matériaux. Université de Lorraine, 2024. Français. NNT : 2024LORR0010 . tel-04579076

HAL Id: tel-04579076

<https://theses.hal.science/tel-04579076>

Submitted on 17 May 2024

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.



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THESE DE DOCTORAT

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Science des Matériaux

Présentée par :

Mouad BOUITA

ETUDE DES PROPRIETES ET DES LOIS DE COMPORTEMENT MECANIQUES A DIFFERENTES ECHELLES DE POLYESTERS PAR WAXS ET SPECTROSCOPIE RAMAN *IN SITU*

Directeur de thèse : Marc PONCOT

Co-Directeur de thèse : Jean-Philippe TINNES

Thèse soutenue publiquement le 14 Mars 2024 à Nancy
devant le jury composé de :

Olivier LAME	<i>Professeur, MATEIS, Institut National des sciences appliquées, Lyon.</i>	Rapporteur
Christelle COMBEAUD	<i>Maître de recherche, HDR, CEMEF, Mines Paris, Sophia Antipolis.</i>	Rapporteur
Philippe COLOMBAN	<i>Directeur de recherche émérite, MONARIS, Sorbonne Université, Paris.</i>	Examineur
Stéphane ANDRE	<i>Professeur, LEMTA, EEIGM, Nancy. (Président de jury)</i>	Examineur
Abdesselam DAHOUN	<i>Professeur, Institut Jean Lamour, ENSMN, Nancy.</i>	Invité
Daniel HERMIDA-MERINO	<i>Enseignant chercheur, HDR, ESRF, Université de Vigo, Espagne.</i>	Invité
Jean-Philippe TINNES	<i>Maître de conférences, Institut Jean Lamour, EEIGM, Nancy</i>	Co-directeur
Marc PONCOT	<i>Maître de conférences, HDR, Institut Jean Lamour, ENSMN, Nancy</i>	Directeur

Remerciements

Avant d'entamer l'étude, je tiens à exprimer mes remerciements. Tout d'abord, à mes deux co-encadrants : M. Marc Ponçot, qui a cru en moi dès le départ. Il m'a appris l'art de manipuler tout en gardant un esprit critique sur les résultats. Il m'a aidé à réaliser mon premier synchrotron, puis le deuxième, ma première conférence et la deuxième. Il m'a surtout montré que les connaissances et le réseau professionnel sont d'autant plus importants qu'un essai de VidéoTraction. Ensuite, à M. Jean-Philippe Tinnes, qui a su me reconforter dans les moments difficiles, m'a appris la rigueur dans le travail et la rédaction et m'a épaulé lors du traitement et l'analyse des résultats. Je vous remercie d'avoir joué le rôle de professeurs, de grands frères et d'amis proches. Merci de m'avoir initié au sens de la recherche et à la science ouverte.

Je tiens à remercier Mme. Christelle Combeaud et Mr Olivier Lame d'avoir apporté un regard critique à ce manuscrit en tant que rapporteurs. Je remercie également M. Philippe Colombari ainsi que M. Stéphane André pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie ensuite le reste de l'équipe : M. Abdesslam Dahoun et ses blagues qui vont sûrement me manquer, Isabelle pour tes corrections et ta bienveillance, Thomas pour ton accompagnement au synchrotron et tes mini-codes de traitement. Merci à Cyril de m'avoir aidé lors de mes expériences et formations, et à Pascal. Je remercie également les membres de mon CSI, notamment M. Patrice Bourson, M. David Chapron et M. Guillaume Geandier, pour leur aide précieuse et leurs efforts inébranlables.

Merci au LMOPS pour son accueil chaleureux, à Thomas Kauffmann et Carmen pour leur aide précieuse, à Marc Malfois, scientifique au synchrotron d'Alba, et à Martin et Daniel pour leur aide au synchrotron de l'ESRF.

Je remercie également M. Sébastien Hupont pour ses formations et sa disponibilité, les mécaniciens de l'atelier, le CC Ermione, ainsi que tous ceux qui ont contribué à ce travail de recherche.

Un grand merci à mon voisin de bureau devenu un ami proche, Hugo, ainsi qu'à Riheb, Djohra, Mathias, Sreelakshmi, Chitra, Andrey, Amélia, Lina, Maïté, Oumaima, Jawaher, Thomas, Adam et Lucie.

Je dédie ce travail à mes deux parents, qui n'ont jamais douté de moi et qui ont tout fait pour que je sois ici aujourd'hui, à mes deux petites sœurs Maroua et Malak, à Anas ainsi qu'au reste de ma famille.

Un remerciement tout spécial à ma chère médecin, Rania. Merci pour tous tes efforts quotidiens et de croire en notre slogan « Main dans la main ». Ce travail est pour toi.

Je remercie mes deux frères, Oussama et Youssef, ainsi que mes amis Farah, Otmane, Rihab et Ahmed.

Pour finir, je dédie sincèrement ce travail à ma grand-mère Fatna et à mon grand-père Ahmed, tous deux récemment disparus. Allah yar7amhoum.

Sommaire

Introduction générale.....	13
Chapitre 1	16
Synthèse bibliographique	16
1.1 Introduction	16
1.2 Caractéristiques générales du PET	16
1.2.1 Synthèse propriétés et applications du PET	16
1.2.2 États conformationnels	17
1.2.3 Structure amorphe et semi-cristalline.....	19
1.3 Caractéristiques générales du PEF	21
1.3.1 Synthèse propriétés et applications du PEF	21
1.3.2 États conformationnels	22
1.3.3 Structure amorphe et semi-cristalline.....	23
1.4 Cristallisation du PET et PEF.....	24
1.4.1 Cristallisation thermique isotherme et non-isotherme	25
1.4.2 Cristallisation induite sous contrainte	27
1.4.3 Mésophases	30
1.5 Comportement mécanique de polymères	34
1.5.1 Micromécanismes de déformation	34
1.5.2 Lois phénoménologiques de comportement.....	44
1.6 La spectroscopie Raman et la diffusion des rayons X pour l'étude des comportements thermique et mécanique du PET et du PEF.....	46
1.6.1 Étude de cristallinité.....	50
1.6.2 Étude d'orientation	53
1.6.3 Étude d'endommagement.....	56
1.7 Champs de déformation et de contrainte multiéchelles	58
1.7.1 Introduction	58
1.7.2 Théorie et modèles de Grüneisen	58
1.7.3 Méthode cristallographique pour le calcul de l'état de déformation et de contrainte	62
1.8 Conclusion.....	63
Chapitre 2	65
Techniques expérimentales et matériaux de l'étude.....	65
2.1 Techniques expérimentales	65
2.1.1 Caractérisation mécanique	65
2.1.2 Caractérisation thermique	71

2.1.3	Caractérisation microstructurale.....	74
2.1.4	Dispositifs de couplage	76
2.1.5	Traitements des données obtenues par les différents couplages <i>in situ</i> WAXS et Raman.....	80
2.2	Matériaux de l'étude.....	86
2.2.1	Introduction et mise en forme	86
2.2.2	Caractérisation microstructurale.....	87
2.2.3	Conclusion.....	98
Chapitre 3	99
Comportement thermique et critères de cristallinité Raman	99
3.1	Introduction	99
3.2	Étude du PET	100
3.3	Étude du PEF.....	113
3.4	Conclusion.....	121
Chapitre 4	123
Mésophases et cristallisation induite sous contrainte	123
4.1	Introduction	123
4.2	Comportement mécanique vrai macroscopique	124
a.	Cas du PET :.....	124
b.	Cas du PEF.....	126
c.	Comparaison entre PET et PEF	127
4.3	Orientation macromoléculaire et endommagement volumique	127
a.	Cas du PET :.....	129
b.	Cas du PEF :.....	132
c.	Comparaison entre PET et PEF :.....	133
4.4	Cristallinité et émergence de la mésophase.....	134
a.	Cas du PET :.....	135
b.	Cas du PEF :.....	137
c.	Comparaison entre le PET et le PEF :	140
4.5	Persistance des mésophases	147
a.	Cas du PET :.....	147
b.	Cas du PEF :.....	149
4.6	Conclusion.....	152
Chapitre 5	154
Champs de déformation et de contrainte multi-échelles	154
5.1	Introduction	154
5.2	Méthode de Grüneisen appliquée au cas d'une microstructure amorphe.....	154

5.2.1 Cas du PET.....	155
5.2.2 Cas du PEF.....	162
5.2 Grüneisen appliqué au cas du PET semi-cristallin à température ambiante	165
5.3 États de déformation et de contrainte par WAXS	169
5.4 Conclusion.....	171
Conclusion générale et perspectives.....	173
Annexes	178
A1 : Diffractogrammes 1D du PET et du PEF pendant la chauffe thermique.	178
A2: Évolution du facteur d'orientation de Herman's (HOF) et du critère d'orientation Raman	181
A3: Clichés WAXS bruts lors de la déformation:	183
A4: Exemple illustratif de l'obtention du signal de mésophase méridionale:.....	188
A5 : Évolutions des positions de bande lors de la traction :.....	189
A6 : Codes de traitement:	191
Références:	226
Résumé :	242
Abstract:	243

Liste des figures

Figure 1. 1 : Synthèse du PET : Polycondensation de l'Éthylène glycol avec l'acide téréphtalique [1].	17
Figure 1. 2 : Formes de conformations du PET [5–7].	18
Figure 1. 3 : Représentation de la maille triclinique avec quelques plans cristallins [21].	20
Figure 1. 4 : Formule semi-développée du PEF.	22
Figure 1. 5 : Les différents états de conformations du PEF avec les énergies correspondantes [38].	23
Figure 1. 6 : Scans isothermes à différentes températures pour a) le PEF et b) le PET suivis de chauffe thermique à 20°C/min pour c) le PEF et d) le PET [49].	26
Figure 1. 7 : a) Résultats DMA en termes de propriétés viscoélastiques du PEF et du PET, b) Scans DSC du PEF et PET [49].	26
Figure 1. 8 : Plages de déformations du PET amorphe au-dessus de T_g selon a) Kawakami et b) Gorlier [60,61].	28
Figure 1. 9 : Les comportements vraies du PET et PEF au-dessus de leur transition vitreuse avec les clichés de diffraction WAXS en post-mortem et à plusieurs états de déformation [50].	30
Figure 1. 10 : Les différentes phases du PET lors de sa déformation au-dessus de sa transition vitreuse (a-nématique, b-smectique C, c-smectique A, d-triclinique) [21].	31
Figure 1. 11 : Les différentes intégrations azimutales des clichés de diffraction WAXS du PEF étiré à $\varepsilon = 350\%$ à $T=70^\circ\text{C}$ (trait plein), et à $T=85^\circ\text{C}$ (trait pointillé), avec les profils d'intensité intégrée (intégration totale) du PEF thermiquement (α) et mécaniquement cristallisés (α')...	33
Figure 1. 12 : Modes de déformation de la phase amorphe entre les lamelles cristallines : a) matériau non déformé, b) glissement interlamellaire, c) séparation interlamellaire.	35
Figure 1. 13 : Modes de glissement dans la phase cristalline : a) glissement parallèle, b) glissement perpendiculaire	36
Figure 1. 14 : Les différentes régions dans les sphérolites avec les types de déformations subies. a) région équatoriale, b-d) région diagonale, c) région polaire [92].	37
Figure 1. 15 : Modèle de fragmentation : a) séparation lamellaire, b) application de la flexion par les molécules de lien, c) état de rupture.	38
Figure 1. 16 : Bandes de cisaillement présents sur un polystyrène compressé à 60°C [100].	39
Figure 1. 17 : Observation des craquelures lors de la déformation du PMMA amorphe. La direction de traction est horizontale [100].	40
Figure 1. 18 : Mécanismes de formation des craquelures au cours de la déformation du matériau (I-nucléation, II- croissance, III- élargissement) [107].	41
Figure 1. 19 : Mécanismes de formation des bandes de cisaillement et des craquelures au cours de la déformation d'un amorphe. a) État non déformé, b) éprouvette en traction, c) bandes de cisaillement, d) localisation d'une bande de cisaillement, e) bandes de cisaillement propagées, f- émergence de craquelures. [101].	42
Figure 1. 20 : Intersection des bandes de cisaillement menant à la création d'une cavité [118].	43
Figure 1. 21 : Étapes de formation des vides par cavitation pour la phase amorphe confinée dans le cas d'un semi cristallin en traction [118].	44
Figure 1. 22 : Comportement mécanique vrai d'un polymère amorphe en dessous de sa température de transition vitreuse avec les différents stades de déformation.	44
Figure 1. 23 : Modèles rhéologiques des effets : a) élastique, b) visqueux.	45
Figure 1. 24 : Les différents phénomènes optiques qui interviennent suite à l'interaction rayonnement-matière.	46
Figure 1. 25 : Les différents caractéristiques d'une bande de diffusion Raman [120,121].	48

Figure 1. 26 : a) Thermogrammes DSC de chauffés à différentes vitesses b) Évolution de la dérivée de la largeur à mi-hauteur de la bande à 1725 cm^{-1} durant les mêmes chauffés pour un PET à 3% de cristallinité ninitiale [84].	51
Figure 1. 27 : Évolution du critère de cristallinité Raman et le taux de cristallinité par DSC lors d'une chauffe pour un PET à 3% de cristallinité [84].	52
Figure 1. 28 : Évolution de la bande de diffusion Raman à 1616 cm^{-1} suivant deux polarisations du laser (para : parallèle et anti : perpendiculaire par rapport à la direction de la traction) lors de la déformation d'un PET à 3% de cristallinité initiale [84].	54
Figure 1. 29 : Représentation de l'évolution de l'orientation des liaisons C=O (1725 cm^{-1}) et C-C du cycle (1616 cm^{-1}) au cours d'un essai de traction uniaxiale d'un PET présentant un taux de cristallinité initial de 3% [84].	55
Figure 1. 30 : Comparaison de l'intensité globale des spectres Raman entre les états non déformé et déformé uniaxialement du polypropylène isotactique à 25 °C .	57
Figure 1. 31 : L'effet de l'application d'une contrainte sur la modification de la distance inter-réticulaire des plans cristallins.	63
Figure 2. 1 : Le dispositif du système VidéoTraction TM [176].	65
Figure 2. 2 : Les dimensions des éprouvettes utilisées avec les marqueurs de la VidéoTraction TM .	66
Figure 2. 3 : La mini-machine de traction Kammerath & Weiss avec en légende : 1,1'-Traverses, 2- Éprouvette, 3- Moteur et 4-Capteur LVDT de déplacement.	68
Figure 2. 4 : Système de stéréocorrélation d'images 3D ARAMIS 6M couplé à un essai de traction sur la mini-machine de traction K&W.	69
Figure 2. 5 : Diffraction des rayons X à travers une famille de plans cristallins dans une maille cristalline d'un polymère.	75
Figure 2. 6 : Couplage DSC-Raman : 1) spectromètre Raman, 2) cellule de refroidissement, 3) calorimètre Q200, 4) sonde Raman, 5) Four) [84].	77
Figure 2. 7 : Couplage Linkam-WAXS (configuration WAXS-SAXS) sur la ligne BM26 au synchrotron ESRF, France avec en légende : 1) tube sous vide (pour SAXS), 2) détecteur WAXS 1D, 3) four Linkam, 4) arrivée des rayons X, 5) azote liquide, 6) système de pilotage Linkam.	78
Figure 2. 8 : Couplage Traction-WAXS en mode transmission à la bl-11 NCD Sweet au synchrotron ALBA, Espagne avec en légende : 1) détecteur WAXS 2D, 2) éprouvette en traction, 3) mini-machine K&W, 4) cellule chauffante et arrivée des rayons X, 5) thermocouple.	79
Figure 2. 9 : Couplage Traction-Raman en utilisant a) le spectromètre Labram HR et b) le Kaiser RXN1 avec une lentille convergente de focale $f=25,4\text{ mm}$ avec en légende : 1) platine XY, 2) mini-machine K&W, 3) spectromètre Labram HR, 4) objectifs, 5) fibre Raman, 6) lentille convergente.	79
Figure 2. 10 : Transformation polaire à partir du a) cliché de diffraction 2D pour l'obtention d'images b) "cakes" du PET semi-cristallin. (χ est l'azimut).	81
Figure 2. 11 : Diffractogramme 1D obtenu à partir de l'intégration radiale complète de l'image cake (sur 360 degrés) d'un PET semi-cristallin.	82
Figure 2. 12 : Thermogrammes DSC lors d'une chauffe à 5K/min pour un PET a) amorphe et b) semi-cristallin.	87
Figure 2. 13 : Thermogrammes DSC lors d'une chauffe à $0,5\text{K/min}$ pour les PEFs initialement a) amorphe et b) semi-cristallin.	88
Figure 2. 14 : Spectres Raman du a) PET et b) PEF aux deux états amorphe et semi-cristallin.	90
Figure 2. 15 : Spectres Raman désommés du PET initialement a) amorphe et b) semi-cristallin sur la plage $1060\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$.	90

Figure 2. 16 : a) Cliché de diffraction avec b) le diffractogramme 1D désommé correspondant du PET amorphe (E=12,4 KeV).....	91
Figure 2. 17 : a) Cliché de diffraction avec b) le diffractogramme 1D désommé correspondant du PET semi-cristallin (E=12,4 KeV).....	92
Figure 2. 18 : a) Cliché de diffraction avec b) le diffractogramme 1D désommé correspondant du PEF amorphe (E=12,4 KeV).....	92
Figure 2. 19 : a) Cliché de diffraction avec b) le diffractogramme 1D désommé correspondant du PEF semi-cristallin (E=12,4 KeV).....	93
Figure 2. 20 : Évolution du a) module de conservation et du facteur de perte $\tan\delta$ en fonction de la température et de la fréquence ainsi que b) les courbes maîtresses déduites à des températures de référence proche de T_g pour le PET amorphe.....	94
Figure 2. 21 : Évolution du a) module de conservation et du facteur de perte $\tan\delta$ en fonction de la température et de la fréquence ainsi que b) les courbes maîtresses déduites à des températures de référence proche de T_g pour le PET semi-cristallin.....	95
Figure 2. 22 : Évolution du a) module de conservation et du facteur de perte $\tan\delta$ en fonction de la température et de la fréquence ainsi que b) les courbes maîtresses déduites à des températures de référence proche de T_g pour le PEF amorphe.....	96
Figure 2. 23 : Évolution du a) module de conservation et du facteur de perte $\tan\delta$ en fonction de la température et de la fréquence ainsi que b) les courbes maîtresses déduites à des températures de référence proche de T_g pour le PEF semi-cristallin.....	97
Figure 3. 1 : Évolution du flux de chaleur et du taux de cristallinité χ_c pour le PET initialement amorphe au cours d'une chauffe à 5K/min.	101
Figure 3. 2 : Représentation en 3D des spectres Raman traités du PET initialement amorphe pendant une chauffe à 5K/min par DSC.....	101
Figure 3. 3 : Comparaison entre le taux de cristallinité χ_c et les critères de cristallinité a) r^{998} b) $r^{1096,1}$ et $r^{1096,2}$ pour le PET initialement amorphe pendant une chauffe à 5K/min.	102
Figure 3. 4 : Évolution du flux de chaleur et de la dérivée de la largeur à mi-hauteur totale de la bande à 1727 cm^{-1} lors d'une rampe de chauffage à 5K/min pour un PET initialement amorphe.....	104
Figure 3. 5 : Évolution du taux de cristallinité et du critère $r^{1727,1}$ pour le PET initialement amorphe pendant une chauffe à 5K/min.....	105
Figure 3. 6 : Comparaison entre les états de la bande à 1727 cm^{-1} du PET dans l'état amorphe (30°C) et l'état semi-cristallin (150°C).	105
Figure 3. 7 : Désommaton de la bande 1727 cm^{-1} en trois sous-bandes à 1717 cm^{-1} , 1726 cm^{-1} et 1738 cm^{-1} dans l'état amorphe et semi-cristallin du PET à a) $T=30^\circ\text{C}$, b) $T=150^\circ\text{C}$	106
Figure 3. 8 : Evolution des proportions des aires des trois bandes à 1717 cm^{-1} , 1726 cm^{-1} et 1738 cm^{-1}	107
Figure 3. 9 : Évolution du facteur de forme M des trois sous-bandes pendant une chauffe à 5K/min pour un PET initialement amorphe.....	108
Figure 3. 10 : Comparaison entre le taux de cristallinité et le critère $r^{1727,2}$ lors d'une chauffe à 5K/min pour un PET initialement amorphe.....	109
Figure 3. 11 : Évolution du flux de chaleur inversible, du flux de chaleur non inversible et du flux de chaleur total pendant une chauffe par DSC modulée à 5K/min pour un PET initialement amorphe.....	110
Figure 3. 12 : Comparaison entre le taux de cristallinité DSC χ_c modifié et le critère $r^{1727,2}$ pendant une chauffe à 5K/min pour un PET initialement amorphe.....	111
Figure 3. 13 : Évolution des diffractogrammes 1D mesurés à 12,4 keV du PET initialement amorphe pendant une chauffe à 5 K/min.....	112
Figure 3. 14 : Comparaison entre le taux de cristallinité par WAXS et le critère $r^{1727,2}$ lors d'une chauffe à 5K/min pour un PET initialement amorphe.....	112

Figure 3. 15 : Flux de chaleur et évolution du taux de cristallinité du PEF initialement amorphe au cours de deux chauffes différentes à 1K/min et 0,5K/min.	113
Figure 3. 16 : Évolution des spectres Raman pendant une chauffe à 0,5K/min pour le PEF initialement amorphe.	114
Figure 3. 17 : Évolutions de a) la largeur à mi-hauteur et de b) sa dérivée pour la bande de 1737 cm^{-1} pendant une chauffe de 0,5K/min pour le PEF initialement amorphe.	115
Figure 3. 18 : Désommission de la bande à 1737 cm^{-1} en trois sous-bandes dans le PEF amorphe a) $T=30^\circ\text{C}$ et semi-cristallin b) $T=170^\circ\text{C}$	117
Figure 3. 19 : Changements dans les aires relatives de trois sous-bandes situées à 1727 cm^{-1} , 1736 cm^{-1} et 1748 cm^{-1} en fonction de la température pendant la rampe de chauffage de 0,5K/min.	117
Figure 3. 20 : Comparaison des taux de cristallinité du PEF obtenu par DSC (χ_c^{DSC}), WAXS (χ_c^{WAXS}), et Raman (critère r^{1737}) pendant une chauffe à 0,5K/min pour le PEF initialement amorphe.	119
Figure 3. 21 : Désommission de la zone spectrale à 1029 cm^{-1} en sous-bandes dans le PEF amorphe a) $T=30^\circ\text{C}$ et b) $T=170^\circ\text{C}$ semi-cristallin.	120
Figure 3. 22 : Comparaison des taux de cristallinité du PEF obtenu par DSC (χ_c^{DSC}), WAXS (χ_c^{WAXS}), et Raman (critère r^{1029}) pendant une chauffe à 0,5K/min pour le PEF initialement amorphe.	121
Figure 4. 1 : Comportement mécanique vrai comparatif du a) PET amorphe et b) PET semi-cristallin lors d'une traction uniaxiale au-dessus et en dessous de leurs températures de transition vitreuse à une vitesse de déformation vraie de $\epsilon=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$	125
Figure 4. 2 : Comportement mécanique vrai comparatif du a) PET amorphe, b) PET semi-cristallin, c) PEF amorphe et d) PEF semi-cristallin lors d'une traction uniaxiale au-dessus et en dessous de leurs températures de transition vitreuse à une vitesse de déformation vraie de $\epsilon=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$	126
Figure 4. 3 : Évolution de l'endommagement volumique déterminé par DIC et Raman avec l'évolution du degré d'orientation macromoléculaire déterminé par le facteur d'orientation d'Hermans (H_{factor}) pendant un essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\epsilon=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour le PET amorphe à a) $T=25^\circ\text{C}$ et à b) $T=85^\circ\text{C}$ et le PET semi-cristallin à c) $T=25^\circ\text{C}$ et à d) $T=105^\circ\text{C}$	130
Figure 4. 4 : Évolution de l'endommagement volumique déterminé par DIC et Raman avec l'évolution du degré d'orientation macromoléculaire déterminé par le facteur d'orientation d'Hermans (H_{factor}) du PEF amorphe à a) $T=25^\circ\text{C}$ et à b) $T=95^\circ\text{C}$ et du PEF semi-cristallin à c) $T=95^\circ\text{C}$ pendant un essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\epsilon=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$	133
Figure 4. 5 : Évolution des indices de cristallinité déterminés par WAXS et Raman ($r_{t,1}$ et $r_{t,2}$) et de la largeur à mi-hauteur (FWHM (1727 cm^{-1})) de la bande vibrationnelle de la double liaison C=O pendant un essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\epsilon=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour :	135
Figure 4. 6 : Évolution des indices de cristallinité déterminés par WAXS (χ_c) et Raman ($r_{f,1}$ et $r_{f,2}$) et de la largeur à mi-hauteur (FWHM (1737 cm^{-1})) de la bande vibrationnelle de la double liaison C=O pendant un essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\epsilon=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour :	138
Figure 4. 7 : Évolution du rapport de cristallinité par WAXS (χ_c), de la proportion de mésophase R_m et l'évolution des signaux de la mésophase méridionale pendant un essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\epsilon=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour :	142
Figure 4. 8 : Évolution du taux de cristallinité par WAXS (χ_c), de la proportion de mésophase R_m et l'évolution des signaux de la mésophase méridionale pendant un essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\epsilon=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour :	144

Figure 4. 9 : Graphiques 3D des intégrations méridionales des motifs WAXS 2D pendant l'essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\varepsilon=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à $T=95^{\circ}\text{C}$ pour : a) le PEF initialement amorphe b) le PEF initialement semi-cristallin.....	146
Figure 4. 10 : Comportement mécanique (représenté par la courbe contrainte-déformation) avec l'évolution de la cristallinité correspondante, et la quantité de la mésophase R_{fm} pendant un essai progressif de chargement (C) et déchargement (D) en traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\varepsilon=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour :	148
Figure 4. 11: Comportement mécanique (représenté par la courbe contrainte-déformation) avec l'évolution de la cristallinité correspondante, et la quantité de la mésophase R_{fm} pendant un essai progressif de chargement (C) et déchargement (D) en traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\varepsilon=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour :	150
Figure 5. 1: Évolution des décalages en position des six bandes Raman au cours du temps pendant l'essai de traction uniaxiale pour le PET amorphe à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\varepsilon = 5.10 - 4s - 1$.	156
Figure 5. 2 : Évolution des déformations ε_{33} par DIC et par la méthode Grüneisen scalaire (G-S) et tensorielle (G-T) et la déformation ε_{11} et ε_{22} obtenues par DIC et Grüneisen tensoriel pour un PET lors d'une traction uniaxiale à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\varepsilon = 5.10 - 4s - 1$.	158
Figure 5. 3 : Application de loi de G'sell & Jonas sur les valeurs de déformation obtenues par Grüneisen (G-T) pour un PET amorphe lors d'une traction uniaxiale à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\varepsilon = 5.10 - 4s - 1$	159
Figure 5. 4 : Évolution des décalages en position des six bandes Raman au cours du temps pendant l'essai de traction uniaxiale pour le PET amorphe à $T=85^{\circ}\text{C}$ et $\varepsilon = 5.10 - 4s - 1$.	160
Figure 5. 5 : Évolution des déformations ε_{33} par DIC et par la méthode Grüneisen tensorielle (G-T) pour le PET amorphe lors d'une traction uniaxiale à $T=85^{\circ}\text{C}$ et $\varepsilon = 5.10 - 4s - 1$.	161
Figure 5. 6 : Évolution des différentes déformations relevées par DIC pendant l'essai de traction uniaxiale du PEF amorphe à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\varepsilon = 5.10 - 4s - 1$	162
Figure 5. 7 : Évolution des positions Raman des bandes à a) 1530 cm^{-1} et b) 1737 cm^{-1} au cours du temps pendant l'essai de traction uniaxiale pour le PEF amorphe à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\varepsilon = 5.10 - 4s - 1$	163
Figure 5. 8 : La bande à 1727 cm^{-1} à l'état a) amorphe et b) semi-cristallin et c) le résultat de la décomposition de l'état semi-cristallin ($\chi_c = 26\%$) en une contribution 100% amorphe et 100 % cristalline pour le PET.	167
Figure 5. 9 : Évolutions de la déformation relevée par DIC ainsi que les déformations obtenues par Grüneisen pour les parties amorphe et cristalline du PET initialement semi-cristallin ($\chi_c = 26\%$) lors d'une traction uniaxiale à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\varepsilon = 5.10 - 4s - 1$.	167
Figure 5. 10 : Évolution de la déformation par DIC et celle obtenue par la somme des déformations de Grüneisen de la phase amorphe et cristalline et la déformation volumique pour le PET initialement semi-cristallin ($\chi_c = 26\%$) lors d'une traction uniaxiale à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\varepsilon = 5.10 - 4s - 1$	168
Figure 5. 11 : a) Intégration azimutale autour de la direction de traction (horizontale) pour un PET semi-cristallin et b) le diffractogramme désommé correspondant.	170
Figure 5. 12 : Évolution du comportement macroscopique vrai du PET semi-cristallin à température ambiante et à une vitesse de déformation $\varepsilon = 5.10 - 4s - 1$ accompagnée de la déformation cristallographique vraie correspondante du plan (011) déterminée par WAXS.	170
Figure A1. 1: Quelques diffractogrammes 1D mesurés à $12,4 \text{ keV}$ à des températures clés pendant une rampe de chauffage à $5\text{K}/\text{min}$ pour un PET initialement amorphe. a) 30°C , b) 120°C , c) 126°C , d) 180°C , e) 240°C , f) -280° .	179
Figure A1. 2 : Diffractogrammes mesurés à 12 keV d'un PEF initialement amorphe à des températures clés pendant une chauffe à $0,5\text{K}/\text{min}$. a) 30°C , b) 150°C , c) 155°C , d) 170°C , e) 190°C , f) 208°C , g) 218°C , h) 250°C	180

Figure A2. 1: Évolution du facteur d'orientation de Herman's (HOF) et du critère d'orientation Raman pendant l'essai de traction uniaxiale pour a) PET initialement amorphe à 25°C, b) PET initialement amorphe à 85°C, c) PET initialement semi-cristallin à 25°C, d) PET semi-cristallin à 105°C, e) PEF initialement amorphe à 25°C, f) PEF initialement amorphe à 95°C et g) PEF initialement semi-cristallin à 95°C.....	182
Figure A3. 1 : Clichés WAXS 2D du PET amorphe à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à T=25°C et $\epsilon=5.10^{-4}$ s ⁻¹ . (E=12,4 KeV, la traction est suivant l'axe horizontal).	183
Figure A3. 2 : Clichés WAXS 2D du PEF amorphe à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à T=25°C et $\epsilon=5.10^{-4}$ s ⁻¹ . (E=12 KeV, la traction est suivant l'axe horizontal).	184
Figure A3. 3 : Clichés WAXS 2D du PET amorphe à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à T=85°C et $\epsilon=5.10^{-4}$ s ⁻¹ . (E=12 KeV, la traction est suivant l'axe horizontal).	185
Figure A3. 4 : Clichés WAXS 2D du PEF amorphe à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à T=95°C et $\epsilon=5.10^{-4}$ s ⁻¹ . (E=12 KeV, la traction est suivant l'axe horizontal).	185
Figure A3. 5 : Clichés WAXS 2D du PET semi-cristallin à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à T=25°C et $\epsilon=5.10^{-4}$ s ⁻¹ . (E=12,4 KeV, la traction est suivant l'axe horizontal).	186
Figure A3. 6 : Clichés WAXS 2D du PET semi-cristallin à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à T=105°C et $\epsilon=5.10^{-4}$ s ⁻¹ . (E=12,4 KeV, la traction est suivant l'axe horizontal)	187
Figure A3. 7 : Clichés WAXS 2D du PEF semi-cristallin à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à T=95°C et $\epsilon=5.10^{-4}$ s ⁻¹ . (E=12,4 KeV, la traction est suivant l'axe horizontal)	187
Figure A4. 1 : Exemple illustratif pour l'obtention du signal de la mésophase méridionale dans le cas du PEF amorphe à $\epsilon=0,8$ lors d'une traction uniaxiale à T=95°C et $\epsilon=5.10^{-4}$ s ⁻¹ . (E=12 KeV)	188
Figure A5. 1 : Évolution des positions Raman des six bandes Raman au cours du temps pendant l'essai de traction uniaxiale pour le PET amorphe à T=25°C et $\epsilon = 5.10^{-4}$ s ⁻¹	189
Figure A5. 2 : Évolution des positions Raman des six bandes Raman au cours du temps pendant l'essai de traction uniaxiale pour le PET amorphe à T=85°C et $\epsilon = 5.10^{-4}$ s ⁻¹	190

Liste des tableaux

Tableau 1. 1 : Paramètres de la maille triclinique du PET.....	20
Tableau 1. 2 : Paramètres de la maille triclinique et monoclinique du PEF. (Kazarian, 1968., Mao, 2016) [39,40].....	23
Tableau 1. 3 : Les valeurs de la fonction d’Hermans avec les informations sur la structure..	55
Tableau 1. 4 : Valeurs du tenseur de Grüneisen d’un PET amorphe [170].	62
Tableau 2. 1 : Quelques caractéristiques du PET données par Goodfellow [199].	86
Tableau 2. 2 : Quelques caractéristiques du PEF données par Avantium [30].	87
Tableau 2. 3 : Résultats relevés des thermogrammes DSC pour les PETs initialement amorphe et semi-cristallin.	88
Tableau 2. 4 : Résultats relevés des thermogrammes DSC pour les PEFs initialement amorphe et semi-cristallin.	89
Tableau 2. 5 : Valeurs des taux de cristallinité des différents matériaux obtenus Raman.	91
Tableau 2. 6 : Valeurs des taux de cristallinité des différents matériaux obtenus WAXS.	93
Tableau 2. 7 : Paramètres des essais mécaniques pour les différents matériaux étudiés.	97
Tableau 2. 8 : Valeurs des taux de cristallinité des différents matériaux obtenus par DSC, Raman et WAXS.	98
Tableau 4. 1 : Expressions des critères de cristallinité Raman pour le PET et le PEF.	134
Tableau 5. 1 : Valeurs et significations des coefficients de la loi de G’sell & Jonas pour un PET amorphe lors d’une traction uniaxiale à T=25°C.	159
Tableau 5. 2 : Les valeurs du tenseur de Grüneisen du PEF amorphe.....	164

Introduction générale

L'avancement technologique et industriel au cours des dernières décennies a été fortement influencé par le développement et l'amélioration des matériaux polymères. Parmi ceux-ci, les polyesters occupent une place de choix en raison de leur polyvalence, leur durabilité et leur large éventail d'applications allant de l'industrie textile à l'aérospatiale. Cependant, malgré leur usage répandu, la compréhension complète de leurs propriétés mécaniques, en particulier à différentes échelles et sous diverses conditions, reste un défi majeur. Cette thèse s'inscrit dans ce contexte, avec un accent particulier sur l'analyse des polyesters en utilisant des techniques de pointe comme la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) et la spectroscopie Raman *in situ*.

L'objectif est double : d'une part, approfondir la compréhension des mécanismes fondamentaux qui ont lieu lors des cycles thermiques et essais mécaniques, et d'autre part, établir le lien entre les lois de comportement mécanique aux différentes échelles du polymère.

L'approche expérimentale visée consiste en la réalisation d'essais mécaniques en traction uniaxiale par l'utilisation du système VidéoTractionTM couplé à la spectroscopie Raman et à la diffusion 2D des rayons X aux grands angles (WAXS). La stéréo-corrélation d'images 3D est considérée afin d'obtenir les champs de déformations et de contraintes macroscopiques avec une haute précision au sein des zones d'intérêt (VER, striction).

Ainsi, les lois de comportement mécanique vraies sont déterminées et l'endommagement volumique est pris en compte. La spectroscopie Raman réalisée de manière *in situ* donnera des informations quantitatives sur l'état microstructural du matériau, permettant d'identifier les micromécanismes de déformation mis en jeu par l'étude des évolutions de position, d'intensité et de largeur à mi-hauteur de bandes de diffusion vibrationnelles caractéristiques. Une attention particulière est donnée aux décalages de position en nombre d'onde au cours de la déformation car ils renseignent directement sur l'état de contrainte à l'échelle de la liaison moléculaire. Les analyses par WAXS ont permis principalement de suivre l'évolution de la phase cristalline par l'étude des modifications des distances inter-réticulaires au sein des mailles élémentaires, sans oublier qu'il est aussi possible de suivre la diffusion de la phase amorphe. Des mesures d'allongements relatifs à l'échelle moléculaire sont obtenues dans la direction transverse et longitudinale par rapport à la direction de traction permettant de remonter à l'état de contrainte dans le matériau. La mise en œuvre de ces expériences requiert l'adaptation d'un dispositif de couplage expérimental au sein du laboratoire, conçu pour une compatibilité avec une utilisation

en synchrotron. Des créneaux ont été obtenus sur les lignes de lumière BM26 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) situé à Grenoble, et sur la ligne BL-11 NCD-SWEET d'ALBA à Barcelone.

Les matériaux identifiés pour l'étude possèdent des morphologies et microstructures judicieusement définies. L'état 100% amorphe est analysé sur le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) au-dessus et en dessous de sa température de transition vitreuse. Un second matériau biosourcé, le poly(2,5- furandicarboxylate d'éthylène) (PEF), est aussi considéré car ce dernier, bien que très similaire au PET, montre des cinétiques de modifications microstructurales sous sollicitation mécanique plus lentes et plus directes. La deuxième microstructure retenue pour l'étude est semi-cristalline avec un taux de cristallinité de 25% pour les deux matériaux, obtenu par un recuit thermique et un refroidissement contrôlé à partir d'un état initialement amorphe. La morphologie de l'ensemble de ces échantillons est de type isotrope, c'est-à-dire sous forme de pelote statistique à l'état amorphe et de sphérolites à l'état semi-cristallin. Et ceci pour assurer l'homogénéité entre les échantillons et ainsi avoir une bonne reproductibilité des expériences.

Grâce à l'ensemble des données WAXS et Raman obtenues, les micromécanismes de déformation sont identifiés et mesurés en temps réel avec la déformation et la contrainte locales et la contribution de chacune des phases du polymère (amorphe, cristalline) est décollée et mise en relation avec le comportement macroscopique.

Ces données sont traitées par les méthodes de traitement mises en place pour ainsi extraire les paramètres nécessaires à l'identification et le suivi des micromécanismes de déformation et ensuite à l'application des deux protocoles identifiés et trouvés dans la littérature. Le premier se base sur des clichés 2D WAXS et permet d'évaluer la déformation dans la phase cristalline. La deuxième relève de la théorie de Grüneisen et utilise les spectres Raman. En partant des mesures de décalage en position de bandes de diffusion particulière, elle donne accès au tenseur des déformations dans les phases amorphe et cristalline du polymère.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique exhaustive. Il présente un aperçu des connaissances actuelles sur le PET et le PEF, traitant de leurs caractéristiques, propriétés, applications, ainsi que de leur structure, qu'elle soit amorphe ou semi-cristalline. Ce chapitre pose également les bases pour l'utilisation de la spectroscopie Raman et la diffusion des rayons X dans l'étude de ces matériaux à savoir le suivi des micromécanismes ainsi que l'étude des déformations à plusieurs échelles.

Le deuxième chapitre se penche sur les techniques expérimentales et le traitement des données ainsi que les matériaux de l'étude. Il détaille les méthodes utilisées pour la caractérisation

microstructurale et mécanique des polyesters, incluant la calorimétrie différentielle à balayage, la spectroscopie Raman, la VidéoTractionTM et la diffusion des rayons X aux grands angles. L'accent est également mis sur les approches d'analyse de données adoptées dans cette recherche. Les matériaux étudiés sont présentés en détail. Ce chapitre aborde la préparation et la mise en forme du PET et du PEF, ainsi que leur caractérisation microstructurale initiale.

Le troisième chapitre de cette thèse se concentre sur l'étude du comportement thermique lors d'une chauffe du PET et du PEF à travers la spectroscopie Raman. L'étude du comportement thermique des deux polymères est réalisée en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) tout en effectuant simultanément des acquisitions Raman. L'analyse de certaines zones spectrales permettra de déterminer précisément le taux de cristallinité. Ces résultats sont ensuite comparés à ceux obtenus par DSC et par WAXS. En outre, ces analyses rendent possible le suivi des changements conformationnels des polymères au cours des cycles thermiques, en particulier ceux associés aux transitions microstructurales, comme la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion.

Le quatrième chapitre vérifie la consistance ou la validation des critères Raman, déterminés lors des essais thermiques, pendant les essais de traction. Cela permettra de détecter et quantifier les mésophases. Une attention est aussi donnée à la cristallisation induite sous contrainte. Ce chapitre permettra de confirmer les résultats des études précédentes à savoir les cinétiques de cristallisation induite sous contrainte et le comportement de la mésophase pendant les essais de traction normaux et lors des cycles de charge-décharge.

Dans le cinquième chapitre, l'analyse se concentre sur les lois de comportement mécanique, utilisant la méthode de Grüneisen pour les données Raman et une méthode cristallographique pour les données WAXS. Cette approche permettra d'établir des corrélations étroites entre le comportement mécanique réel des échantillons à l'échelle macroscopique locale et les champs de contrainte et de déformation développés à l'échelle de la microstructure dans les deux polymères. Il est démontré que chaque technique possède ses spécificités et limites, soulignant l'importance d'une approche combinée pour une caractérisation complète.

Pour finir, une conclusion reprenant tous les résultats principaux des différents chapitres permettra de dresser les différentes perspectives de cette thèse.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

1.1 Introduction

Le premier chapitre de cette thèse propose un aperçu détaillé des principes théoriques nécessaires pour comprendre les résultats présentés dans ce manuscrit. Il expose les dernières avancées dans le domaine des matériaux employés et des phénomènes physiques observés. En premier lieu, les sections 1.2 et 1.3 traitent des propriétés générales du poly(éthylène téréphtalate) et du poly(éthylène 2,5-furandicarboxylate), ainsi que de leur structure à diverses échelles. La section 1.4 se concentre sur les procédés de cristallisation de ces deux matériaux, qu'il s'agisse de la cristallisation thermique ou de celle provoquée par la déformation, en mettant un accent particulier sur l'apparition des mésophases. Ensuite, la section 1.5 se penche sur les comportements mécaniques des polymères en considérant les micromécanismes de déformation qui se produisent dans les polymères amorphes et semi-cristallins, ainsi que les lois phénoménologiques issues de la littérature pour leur modélisation et leur prédiction en service. La section 1.6 explore l'usage de la spectroscopie Raman pour suivre et étudier les micromécanismes de déformation décrits précédemment. Enfin, la dernière section abordera la prédiction de la déformation et de la contrainte à différentes échelles du matériau, en utilisant la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X à grands angles.

1.2 Caractéristiques générales du PET

1.2.1 Synthèse propriétés et applications du PET

Le poly(éthylène téréphtalate), communément appelé PET, est un polyester synthétisé industriellement dans les années 1940. Initialement, la production du PET se basait sur une polymérisation du diméthyle téréphtalate avec l'éthylène glycol. Toutefois, le procédé contemporain, reporté sur la figure 1.1, privilégie une estérification directe entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol par polycondensation [1]. Cette méthode s'avère être plus efficace car elle permet une réaction plus rapide, engendre des masses molaires plus élevées et, de plus, elle réduit les coûts associés au stockage grâce à l'emploi de réactifs et de catalyseurs de masses inférieures. Par ailleurs, pendant ce processus d'estérification directe qui est une

réaction à haute température, des réactions secondaires peuvent se produire, générant la formation d'impuretés ou de motifs non désirés [2].

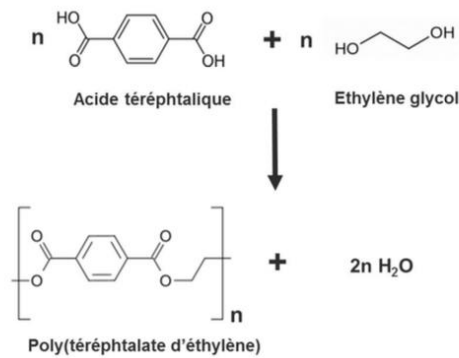


Figure 1. 1 : Synthèse du PET : Polycondensation de l'Éthylène glycol avec l'acide téréphthalique.

Cette combinaison unique de ces deux monomères apporte au PET une remarquable résistance mécanique, une stabilité dimensionnelle et une excellente résistance à la déformation. Le comportement mécanique du PET est également modulé par les liaisons de van der Waals qui se forment entre les chaînes polymères. Même si ces liaisons sont plus faibles que les liaisons covalentes, elles jouent un rôle crucial en contribuant à la résistance du PET à diverses contraintes. Outre ces propriétés, le PET est léger, résistant aux facteurs environnementaux, insensible aux solvants, recyclable, et offre un excellent rapport qualité-prix.

Le PET est un polymère aux applications diversifiées. Actuellement, environ 85% du PET produit est converti en fibres utilisées dans de nombreux domaines, dont l'industrie textile et la fabrication de ceintures de sécurité [3]. Par ailleurs, grâce à ses propriétés de barrière, il est couramment employé dans la confection de bouteilles destinées aux boissons [4]. Le PET sert aussi à la réalisation de films, très prisés pour l'emballage et l'isolation électrique.

1.2.2 États conformationnels

Le PET est caractérisé par une complexité conformationnelle, résultant en partie des stéréoisomères de conformations. Ces stéréoisomères, par définition, se différencient uniquement par rotation autour d'une liaison simple (figure 1.2). Au sein de la macromolécule de PET, il existe plusieurs points de rotation majeurs [5–7]:

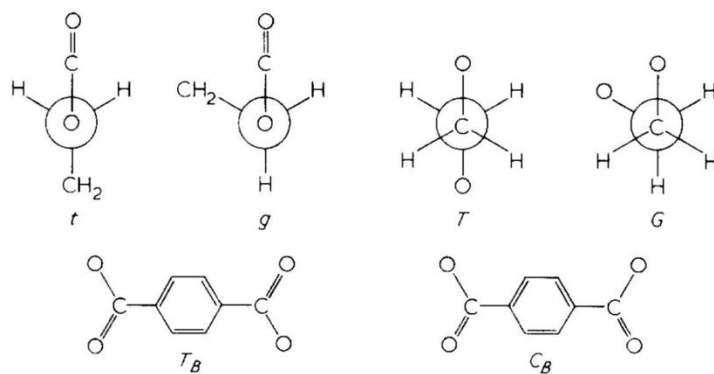


Figure 1. 2 : Formes de conformations du PET [5–7].

1. **Sur les liaisons C5-O1** : Deux conformations principales ont été identifiées. Dans la conformation *trans*, l'angle entre les groupements latéraux est de 180° et la conformation est notée *t*, tandis que l'angle est de 60° dans la conformation *gauche* et est notée par conséquent *g*.
2. **Sur la liaison C5-C6** : Semblable aux liaisons C5-O1, les conformations *trans* et *gauche* sont possibles, identifiées respectivement par les lettres *T* et *G*.
3. **Groupements ester du motif acide téréphthalique** : Les conformations *trans* et *cis* peuvent être observées. La particularité de la conformation *trans* est que les groupements C=O se situent de part et d'autre du cycle aromatique. À l'inverse, dans la conformation *cis*, ces groupements sont du même côté du cycle. De plus, il existe des états de rotation hors du plan du cycle aromatique. Les conformations sont notées *t* et *C*.

L'état conformationnel global des chaînes de PET joue un rôle crucial dans le développement de sa morphologie semi-cristalline. Les travaux de Štokr *et al.* [5], montrent que la phase cristalline nécessite une régularité des conformations *trans* dans les trois systèmes rotationnels précédents, conduisant à une conformation globale de l'unité monomère de type *tTt* avec une configuration *trans* des groupements ester. Dans la phase amorphe, d'après les études de Lin et Koenig, Huang *et al.*, Rodriguez-Cabello *et al.*, et de Quintanilla *et al.* plusieurs combinaisons des trois systèmes conformationnels coexistent : *tGt* et *tGg* sont les plus courants avec des proportions égales à 63% et 26% respectivement [8–11]. Les conformations *trans* et *cis* du groupement ester sont rencontrés à des quantités égales. Des états de rotation des groupements ester hors du plan du cycle aromatique sont également observés. Du point de vue énergétique, les conformations *trans* sont les plus stables si les interactions entre plusieurs chaînes ne sont pas considérées. En effet, des études ont révélé une augmentation de la proportion de conformations

gauche dans la phase amorphe lors d'un vieillissement physique, qui d'après Viti *et al.* en 1974 [12] provient de la molécule d'éthylène glycol qui est intrinsèquement plus stable en conformation *gauche*. Bien que les liaisons hydrogène qui justifient cette stabilité ne soient pas présentes dans le PET, Loew *et al.* en 1978 [13] ont montré qu'elles résulteraient d'interactions dipôle-dipôle entre les macromolécules. La phase amorphe du PET est également influencée par l'orientation macromoléculaire rémanente des chaînes sortant des lamelles cristallines car des transitions de conformation de *gauche* à *trans* dans le segment éthylène glycol s'opèrent. En conséquence, un modèle constitué de trois phases pourrait caractériser le PET : une phase cristalline, une phase amorphe isotrope et une phase amorphe orientée [14]

1.2.3 Structure amorphe et semi-cristalline

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère d'intérêt majeur puisque sa faible mobilité moléculaire permet d'obtenir expérimentalement diverses morphologies amorphes et semi-cristallines de manière aisée. Quand le PET est refroidi lentement depuis son état fondu, il atteint un taux de cristallinité d'environ 30% en masse. À l'inverse, un PET amorphe à température ambiante cristallise en chauffant lentement. Dans certains cas, en utilisant des agents nucléants, ce taux peut atteindre des valeurs avoisinant les 70%. Des études, telles que celles menées par Liangbin *et al.* en 2000 [15], ont également indiqué que dans certaines conditions spécifiques, on peut atteindre un taux proche de 100% pour de petites masses molaires.

Le PET possède une structure cristalline triclinique bien définie. Les paramètres de maille initialement identifiés dans les années 1950 [16], ont été réévalués par des études ultérieures, qui ont montré des variations mineures [17–20], le tableau 1.1 donne les valeurs de paramètres de la maille triclinique du PET proposé à l'origine par Daubeny *et al.* en 1954, tandis que la figure 1.2 donne une représentation spatiale de cette maille. Les précédentes études ont aussi montré que la mise en forme du PET (plaque, film, fibre) peut influencer ces paramètres.

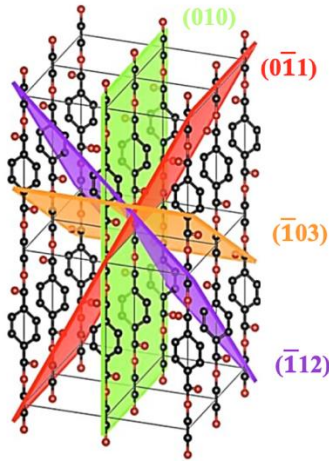


Figure 1. 3 : Représentation de la maille triclinique avec quelques plans cristallins [202].

Tableau 1. 1 : Paramètres de la maille triclinique du PET.

$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$	$\beta = (\vec{a}, \vec{c})$	$\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$
4,54	5,94	10,75	98,5°	118°	112°

Dans la phase cristalline, les macromolécules sont en grande partie planes, avec un décalage minime entre les cycles aromatiques et les groupements ester, d'environ 12°. Les interactions dans cette phase sont principalement électrostatiques de type dipôle-dipôle, bien qu'il soit probable que des interactions π - π existent aussi [21].

En comparaison, le PET amorphe se caractérise par des chaînes macromoléculaires désordonnées. Ces chaînes sont liées par des liaisons de van der Waals et des enchevêtrements. La dynamique des chaînes est affectée par la température, et le changement le plus notable est la transition vitreuse, qui se produit à environ 75°C. relaxation dite principale s'accompagne d'une modification significative des propriétés physiques et mécaniques du matériau [22]. Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer la nature de cette transition, on peut noter la théorie de la coopérativité [23], mais surtout la théorie du volume libre [24]. Il existe aussi une relaxation secondaire qui a lieu à une température plus basse que celle de la relaxation principale et qui suit une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation plus faible que celle de la transition vitreuse [25].

1.3 Caractéristiques générales du PEF

1.3.1 Synthèse propriétés et applications du PEF

Les polymères biosourcés tels que le poly(éthylène-2,5-furandicarboxylate) (PEF) suscitent un intérêt croissant en raison de leur origine renouvelable et de leurs propriétés similaires par rapport à leurs homologues dérivés du pétrole, comme le PET.

Le PEF est considéré comme un analogue chimique du PET, mais tiré de la chimie du furane. Sa genèse repose sur la synthèse de deux éléments clés : le FDCA (acide 2,5-furandicarboxylique) et le bio-éthylène glycol. L'obtention du FDCA à partir de sources renouvelables, notamment par l'oxydation du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) - lui-même dérivé de sucres comme le fructose et le glucose - est un avantage majeur en faveur de la durabilité du PEF [26,27]. La figure 1.4 présente la formule semi développée du PEF.

Les entreprises, dont Avantium Renewable Polymers, ont affiné et optimisé cette synthèse, favorisant ainsi l'acceptation et l'adoption industrielles du PEF [28,29].

Comparativement au PET, le PEF présente des différences structurelles notables à l'échelle moléculaire. Le remplacement du cycle benzène par un cycle furanique conduit à une conformation moléculaire distincte, influençant directement les propriétés mécaniques, thermiques et de barrière du polymère [30]. Cette différence structurelle, en particulier la présence de l'atome d'oxygène dans le cycle furanique, modifie les interactions intermoléculaires, favorisant les interactions dipolaires [28,31]. Cela se traduit par une rigidité accrue du PEF amorphe et des propriétés barrière exceptionnelles pour les gaz et les liquides, surpassant celles du PET [32–36]. Ces caractéristiques sont particulièrement avantageuses pour des applications d'emballage nécessitant une protection maximale contre l'oxygène, le dioxyde de carbone et l'eau.

En raison de ses propriétés barrière supérieures et de sa source renouvelable, le PEF est bien placé pour remplacer le PET dans de nombreuses applications, notamment les emballages alimentaires et les bouteilles. Toutefois, pour réaliser son plein potentiel, il est crucial d'approfondir la compréhension de son comportement lors de la mise en forme et de la transformation, notamment en ce qui concerne l'étirement.

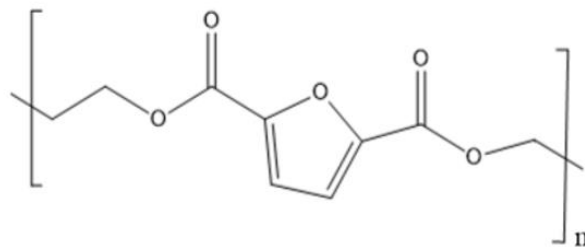


Figure 1. 4 : Formule semi-développée du PEF.

1.3.2 États conformationnels

Le PEF est structuré autour de deux monomères principaux : l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA) et l'éthylène glycol (EG). Chacun de ces monomères peut adopter différentes conformations, et ces conformations peuvent avoir un impact significatif sur les propriétés du polymère.

Dans ses études, Araujo [37] a montré que le FDCA peut se présenter suivant plusieurs conformations dépendamment de la position des oxygènes du segment téréphtalique par rapport au cycle furanique. D'abord il peut se présenter principalement en conformation *syn syn* dans le cas de structures cristallines de PEF, où les groupes fonctionnels sur le furane sont alignés du même côté du cycle furanique. Cette configuration est appelée généralement *syn tout court*. Il peut aussi se présenter suivant la conformation *syn anti* avec les deux oxygènes des deux segments téréphtaliques pointant dans deux directions différentes l'un par rapport à l'autre. Et une dernière est la conformation *anti anti* où les deux oxygènes pointent dans la même direction et dans le sens inverse du cycle furanique, elle est aussi simplement appelée *anti*. L'EG, comme vu précédemment, est un diol, et ses conformations sont principalement déterminées par les orientations relatives des deux groupes hydroxyle. Les deux principales conformations de l'EG sont:

- ***trans***: Dans cette conformation, les deux groupes hydroxyle sont opposés l'un à l'autre, résultant en un angle diédral (O-CH₂-CH₂-O) d'environ 180°. Cette conformation est généralement plus stable car elle minimise les interactions stériques entre les atomes d'hydrogène des groupes CH₂.
- ***gauche***: Dans la conformation *gauche*, les deux groupes hydroxyle sont alignés du même côté de la chaîne, produisant un angle diédral (O-CH₂-CH₂-O) d'environ 60°. Bien qu'énergétiquement moins favorable que la conformation *trans*, cette conformation

peut néanmoins se produire en raison de facteurs tels que les interactions avec d'autres molécules ou groupes fonctionnels.

La combinaison des conformations précédemment listées au niveau de la macromolécule est présentée dans la figure 1.5.

Dans les régions cristallines du PEF, comme mentionné précédemment, l'EG adopte généralement la conformation *trans*, ce qui est cohérent avec l'arrangement en zigzag étendu des chaînes de PEF. Cependant, dans les régions amorphes, où les chaînes de polymère ne sont pas aussi bien organisées, une distribution mixte des conformations *gauche* et *trans* peut être attendue. C'est là que des outils d'analyse tels que la spectroscopie vibratoire deviennent essentiels pour déchiffrer les proportions relatives de chaque conformation.

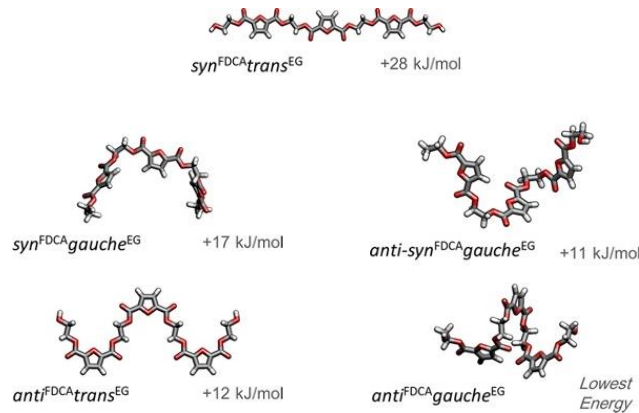


Figure 1. 5 : Les différents états de conformations du PEF avec les énergies correspondantes.

1.3.3 Structure amorphe et semi-cristalline

Une fois les états de conformations le permettent, le PEF peut cristalliser. La structure cristalline résultante a fait l'objet de plusieurs études et discussions. Initialement, Kazaryan *et al.* [38] avaient proposé que le PEF avait une structure triclinique. Toutefois, une reconsidération récente par Mao *et al.* [39] a suggéré que cette structure pourrait en réalité être monoclinique comportant deux unités de répétition au lieu d'une. Les paramètres de mailles des deux propositions sont donnés dans le tableau 1.2.

Tableau 1. 2 : Paramètres de la maille triclinique et monoclinique du PEF. (Kazaryan, 1968., Mao, 2016) [38,39].

Maille	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$	$\beta = (\vec{a}, \vec{c})$	$\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$
Triclinique	4,56	5,94	10,75	98,1°	118°	112°
Monoclinique	5,78	6,78	20,296	90°	90°	103,3°

Les chaînes de PEF, au niveau microscopique, adoptent une conformation légèrement pliée, mélangeant des chaînes décalées 3/12 et 5/12. Dans la région cristalline, ces chaînes sont en arrangement en zigzag étendu. En revanche, dans les régions amorphes, ces mêmes chaînes ont une tendance marquée à former une structure hélicoïdale. La spectroscopie vibratoire a apporté des éclairages supplémentaires sur cette différence. Les résultats indiquent que les conformations *syn*FDCA, bien qu'existantes, ne sont probablement pas dominantes dans la structure amorphe du PEF.

La distinction entre les régions amorphes et cristallines est également importante d'un point de vue énergétique. Comme le montre la figure 1.5, Le PEF présente une grande différence d'énergie entre sa conformation hélicoïdale amorphe et sa conformation en zigzag étendue cristalline. Cela explique pourquoi le PEF a une température de cristallisation plus élevée que celle du PET.

De nombreuses études ont mis en évidence l'existence de deux polymorphes du PEF : les formes α et β . La forme α représente la structure thermodynamiquement stable obtenue à partir de la cristallisation statique [40]. La forme α' peut être rencontrée et est une structure cristalline obtenue après une cristallisation induite sous contrainte [41]. La forme β , quant à elle, est une forme cristalline obtenue après une cristallisation en présence d'un solvant [42]. Bien que ces deux formes soient constituées de chaînes *syn*(FDCA)*trans*(EG), elles diffèrent par la manière dont ces chaînes sont organisées au niveau moléculaire.

La structure cristalline du PEF, une fois formée, est principalement stabilisée par des interactions de type C-H...O entre les segments adjacents de la chaîne [37].

1.4 Cristallisation du PET et PEF

1.4.1 Cristallisation thermique isotherme et non-isotherme

Le PET et le PEF, bien que structurellement similaires en tant que polyesters, présentent des nuances distinctives dans leurs comportements cristallins en raison de leurs différences moléculaires. Plongeons-nous dans les détails.

Le comportement de cristallisation du PET est influencé par deux étapes clés, comme le montre Benatmane [43] : la nucléation et la croissance. Le PET cristallisé par recuit à des températures supérieures à sa transition vitreuse forme des sphérolites avec des structures cristallines isotropes dont les tailles ne dépassent généralement pas 3 μm . De plus, le rapport entre la nucléation et la croissance dépend de la température. À des températures inférieures à la température de cristallisation froide du PET, la nucléation prévaut ; alors qu'à des températures supérieures, la croissance est dominante.

Keller *et al.* et Kint *et al.* [44,45] ont recouru à l'équation d'Avrami [46] pour étudier la cinétique de cristallisation du PET. La variation du taux de cristallinité du PET adopte une allure sigmoïde lors des cristallisations isothermes. Lors d'une cristallisation isotherme à partir de l'état fondu, la vitesse de cristallisation décroît à mesure que les températures de cristallisation s'élèvent. Cependant, en partant d'un état vitreux, la cristallisation s'accélère avec l'augmentation de la température. Quant à sa cristallisation non isotherme, étudiée par Ghasemi [47] en s'appuyant sur l'équation proposée par Ozawa [48], elle s'intensifie à mesure que la vitesse de cristallisation non isotherme augmente. Au cours de ce processus, la nucléation est d'abord hétérogène, suivie d'une croissance tridimensionnelle des sphérolites.

Le PEF, avec sa différence structurelle, entraîne des changements dans les interactions intermoléculaires et la mobilité des chaînes, affectant ainsi la cinétique et la morphologie de la cristallisation.

La cristallisation du PEF, tout comme celle du PET, passe par des étapes de nucléation et de croissance. Cependant, les températures spécifiques à ces étapes peuvent varier en raison de ses différences chimiques.

Dans le cadre de ses recherches, Forestier [49] a entrepris une analyse comparative du PET et du PEF. Elle a d'abord exploré la cristallisation isotherme depuis l'état solide, illustrée dans la figure 1.6, puis a étudié la cristallisation non isotherme à l'aide d'une DSC, complétée par une analyse DMA présentée dans la figure 1.7.

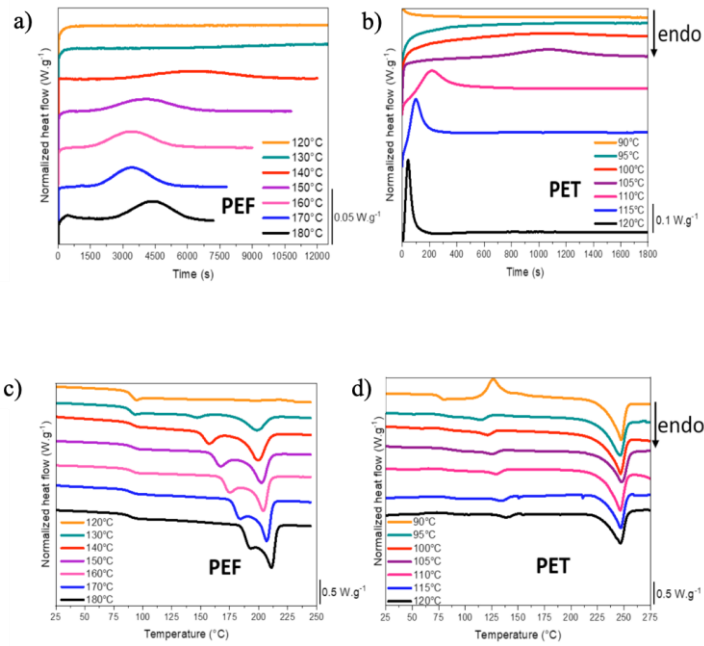


Figure 1. 6 : Scans isothermes à différentes températures pour a) le PEF et b) le PET suivis de chauffe thermique à 20°C/min pour c) le PEF et d) le PET [49].

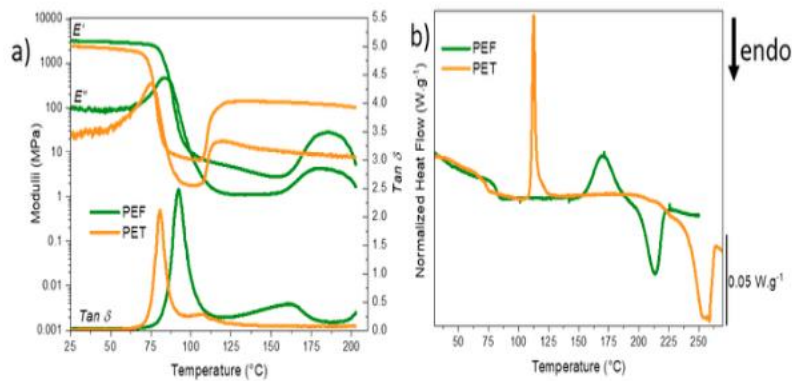


Figure 1. 7 : a) Résultats DMA en termes de propriétés viscoélastiques du PEF et du PET, b) Scans DSC du PEF et PET [49].

À la différence du PET, le PEF montre après cristallisation isotherme deux températures principales de fusion, qui dépendent des conditions de cristallisation [50,51]. En effet, à mesure que la température de cristallisation augmente, les deux pics de fusion deviennent de plus en plus distincts, laissant penser à l'existence de deux populations cristallines. De plus, aucune trace de cristallisation n'est visible en dessous de 130 °C pour le PEF.

Un des éléments distinctifs majeurs entre ces deux polymères est la mobilité de leurs chaînes moléculaires. Dans le PEF, la présence du cycle furanique entraîne une mobilité réduite des chaînes, se traduisant par une température de relaxation α supérieure à celle du PET [52]. De plus, le PEF éprouve davantage de difficultés à cristalliser à froid par rapport au PET, comme

le révèle l'apparition de la fusion immédiatement après la cristallisation, et à une température de fusion significativement inférieure.

1.4.2 Cristallisation induite sous contrainte

Le polyéthylène téréphtalate (PET) manifeste des propriétés de cristallisation distinctes lorsqu'il est soumis à une élongation, notamment dans son état caoutchoutique, qui se situe au-dessus de sa température de transition vitreuse. La maîtrise de l'évolution de la phase cristalline face à diverses conditions telles que le traitement thermique, la température et la vitesse de déformation est d'une importance capitale.

La phase amorphe du PET, majoritairement caractérisée par un état désordonné, s'apparente à une configuration de pelote statistique. La cohérence de cette phase repose sur des interactions van der Waals de faible énergie et des enchevêtrements physiques. Bien qu'à l'échelle des chaînes macromoléculaires cette structure révèle une grande inhomogénéité, elle est perçue comme homogène à une échelle macroscopique. En fonction des techniques de mise en forme employées, une anisotropie peut être observée au sein de la phase amorphe du PET, typiquement dans le cas de la production de fibres ou de films. Il en résulte une orientation privilégiée des chaînes macromoléculaires selon l'axe d'étirement. Une telle orientation génère une phase amorphe orientée, offrant au matériau des caractéristiques mécaniques et physiques renforcées le long de cet axe. Cette orientation est également déterminante pour la cristallisation du PET sous contrainte.

Plusieurs études, employant des techniques telles que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman ou encore la diffraction des rayons X, ont abordé cette thématique. Les principales observations comprennent :

- Une baisse de la présence des conformations *gauche* du groupement glycol suite à l'étirement des chaînes, comme décrit par Ward *et al.* en 1985 [14] et corroboré ultérieurement par Aji *et al.* en 1995 [53].
- Un alignement accru du cycle aromatique parallèlement au plan de sollicitation [14,54].
- La formation d'une phase amorphe fortement orientée avec des chaînes adoptant une conformation *trans*. Les chaînes en conformation *gauche* restent confinées dans une phase amorphe de moindre orientation [14,55,56].
- L'émergence de petits cristallites orientés, garantissant au matériau de maintenir sa transparence optique [57,58].

Les études de Kawakami *et al.* et de Gorlier *et al.* [59,60] ont permis de décomposer l'évolution microstructurale du PET amorphe durant la déformation à des températures supérieures à 90°C en trois régions distinctes, dénommées Zones I, II et III, telles qu'illustrées sur la figure 1.8.

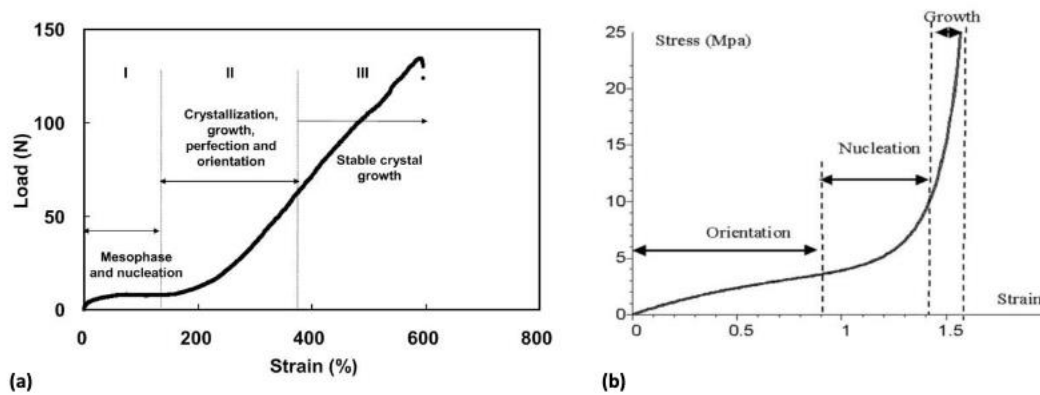


Figure 1. 8 : Plages de déformations du PET amorphe au-dessus de T_g selon a) Kawakami et b) Gorlier [60-61].

En débutant par la Zone I, Gorlier *et al.* [60] ont interprété cette région comme une phase où les chaînes macromoléculaires subissent une orientation. Une observation soutenue par Kawakami *et al.* [61]. Cette dernière équipe a également mis en lumière la formation d'une mésophase pendant cette étape, servant de phase transitoire ordonnée.

La Zone II, quant à elle, marque le commencement de la phase de renforcement du PET. Elle est dominée par l'apparition de cristallites imparfaites, ainsi que par l'établissement d'un réseau cristallin tridimensionnel. La mésophase, essentielle pour initier la nucléation, optimise aussi la croissance des cristallites grâce à l'orientation des chaînes. Cette zone intègre des phénomènes complexes tels que la nucléation, l'orientation et la croissance des cristallites.

Cependant, c'est dans la Zone III que les points de vue de Gorlier et de Kawakami diffèrent le plus. Pour Gorlier, cette région coïncide avec la stabilisation de la phase cristalline, correspondant à l'apparition du pic de diffraction du plan (-103). En revanche, Kawakami a émis l'hypothèse que la cristallisation persiste et que la structure continue de se perfectionner jusqu'à la rupture du matériau.

En dehors de ces régions, avec l'augmentation de la température, le processus de cristallisation s'accélère, modifiant l'orientation nécessaire à la formation des lamelles cristallines. Aji *et al.* [53] ont identifié deux étapes distinctes de cette cristallisation : une augmentation rapide de la cristallinité suivie d'une décroissance au-delà d'un certain seuil évalué entre 15% et 20% selon les sources. Cette dernière phase est marquée par l'entrave à la mobilité des chaînes

macromoléculaires en raison du réseau cristallin émergent, comme le mentionnent Clauss et Salem en 1995 [62].

De nombreuses études [63–66] ont indiqué qu'après la formation des cristallites, celles-ci se perfectionnaient lors de l'étirement. D'ailleurs, l'évolution graduelle de la microstructure organisée du PET a été confirmée par les travaux de Forestier *et al.* qui, en analysant la cristallisation induite sous contrainte du PET et du PEF, ont confirmé que la cristallisation se faisait en conformation étendue lors de la SIC et diffère de la cristallisation statique où un empilage des chaînes plus serré est observé [67]. En effet, en analysant les motifs de Debye-Scherrer, une texture rappelant celle des fibres est clairement observée après étirement, tant pour le PEF que pour le PET. Cela est rapporté dans la figure 1.9.

Localement, les principales distinctions entre ces deux voies de cristallisation se situent au niveau des contraintes exercées sur chaque groupe, particulièrement pour le furane et l'éther dans le PEF. À cause de l'étirement, ces groupes sont plus contraints que dans le cadre d'une cristallisation statique, conséquence directe de l'extension et de l'orientation des chaînes dans la direction de l'étirement.

L'étirement augmente la proportion des conformations des chaînes aliphatiques étendues trans et semble réduire le nombre de liaisons hydrogène entre les segments. Ces liaisons sont plus contraintes dans le PEF que dans le PET. Il a été révélé que le cristal formé par étirement, que ce soit pour le PET ou le PEF, est presque identique à celui obtenu par cristallisation statique. Spécifiquement, le PEF est capable de former un cristal de haute perfection, en éliminant la possibilité d'une coexistence avec des mésophases. Ces résultats corroborent ceux de Mao *et al.* [39,68], attestant que le PEF est capable de développer un cristal induit sous contrainte bien défini, à condition de respecter les paramètres d'étirement appropriés. Cependant, les travaux de Stoclet *et al.* [69] mettent en avant des observations légèrement différentes, en particulier concernant la capacité de la mésophase du PEF à coexister avec une structure cristalline ainsi que sur la différence marquée entre le cristal induit thermiquement et mécaniquement. Une analyse détaillée de cette structure a révélé qu'elle diffère de celle induite thermiquement. Cette différence, d'après Stoclet *et al.* [69], est attribuée à la cristallisation des macromolécules en conformation étendue lors de l'étirage.

Le PEF présente une particularité : il ne cristallise qu'une fois sa structure capable d'être stabilisée. Ceci se reflète également d'un point de vue mécanique, car le durcissement structural du PEF n'intervient qu'après la formation d'un cristal. Par rapport au PET, le PEF peut contenir

des zones plus contraintes, qui peuvent subsister plus longtemps. Bien que le PEF commence à cristalliser avant le début du durcissement, son processus ne s'arrête pas là. En effet, des améliorations microstructurales, notamment en termes de perfection du cristal et d'augmentation de la fraction de la phase amorphe rigide, continuent d'émerger jusqu'à la toute fin de l'étirage [70].

Le PET, en raison de sa mobilité de chaîne supérieure et de ses interactions robustes, est capable de former une mésophase assez rapidement, ce qui facilite sa cristallisation. Cette mésophase évolue continuellement jusqu'à la fin de l'étirement. À l'inverse, le cristal définitif du PET, avec toutes ses interactions et périodicités, ne se forme qu'après l'étirement [70].

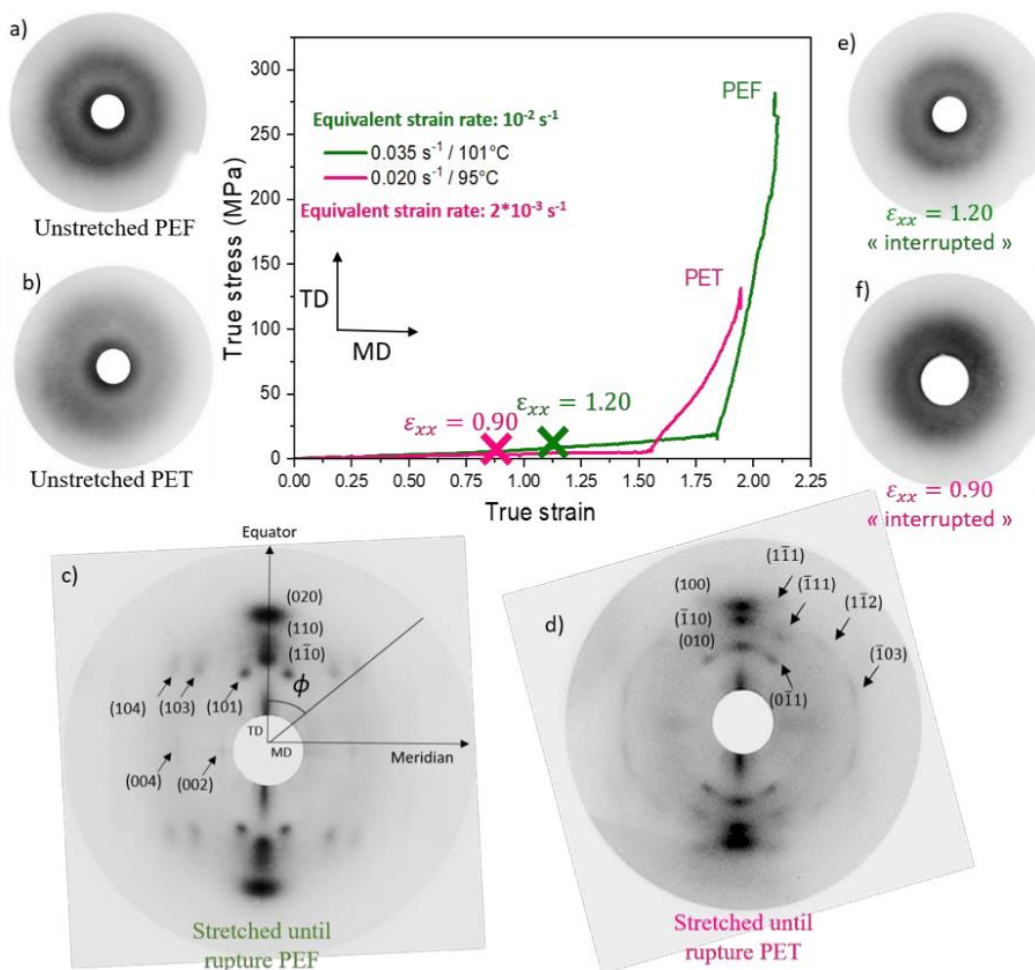


Figure 1. 9 : Les comportements vraies du PET et PEF au-dessus de leur transition vitreuse avec les clichés de diffraction WAXS en post-mortem et à plusieurs états de déformation [70].

1.4.3 Mésophases

Les mésophases se réfèrent à une phase thermodynamiquement métastable, résultant de l'orientation induite des chaînes de la phase amorphe ou de la destruction des lamelles cristallines. Ces structures pseudo-ordonnées sont couramment observées lors de l'étirage uniaxial du PET et du PEF, sous certaines conditions de vitesse de déformation, de température et de taux d'étirage [71,72]. En étirant le PET, les chaînes de la phase amorphe s'alignent parallèlement les unes aux autres dans la direction de la sollicitation mécanique, ce qui conduit à la formation de différentes mésophases comme illustré sur la figure 1.10.

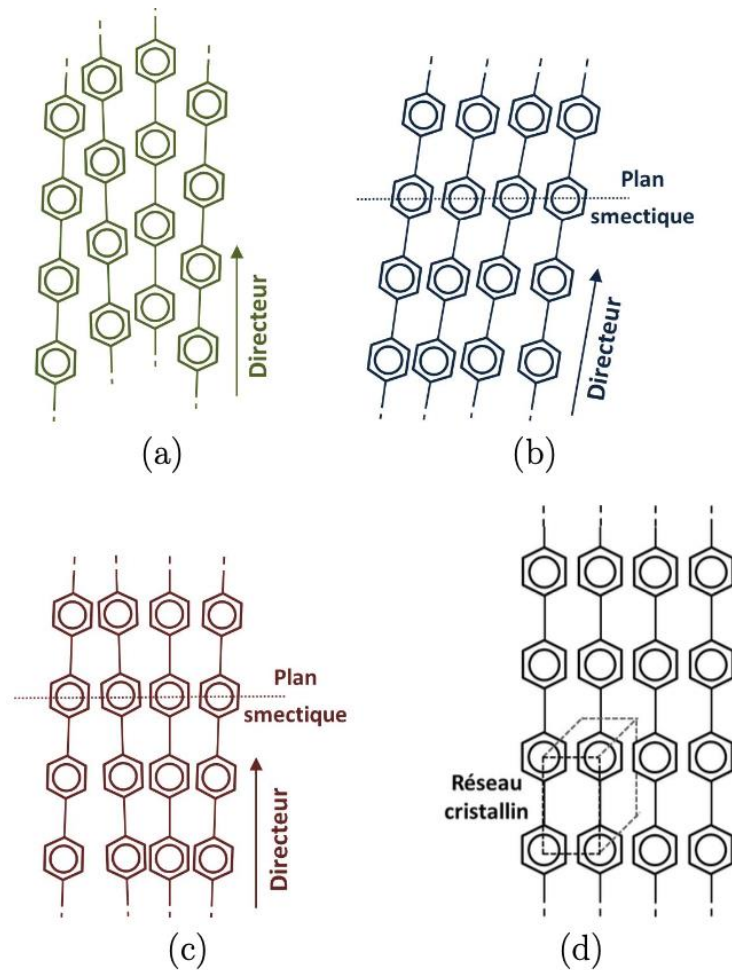


Figure 1. 10 : Les différentes phases du PET lors de sa déformation au-dessus de sa transition vitreuse (a-nématique, b-smectique C, c-smectique A, d-triclinique) [202].

Lorsque le PET subit une déformation plastique en traction, une première mésophase nématique apparaît rapidement [73]. Celle-ci se caractérise par des macromolécules s'alignant parallèlement les unes aux autres avec un certain ordre d'orientation mais sans aucun ordre de position. Les caractéristiques de cette phase sont révélées par la diffraction des rayons X aux grands angles, qui montre une diffusion équatoriale (perpendiculaire à l'axe de traction).

Notamment, la distance moyenne entre molécules dans la phase nématique est moindre que dans une phase amorphe isotrope. Sa proportion augmente avec la déformation [65,74].

À des niveaux d'orientation avancés, un autre signe distinctif apparaît : un arc de diffraction à $2\theta=8,5^\circ$. Cette observation traduit la présence d'une mésophase smectique, qui, contrairement à la nématique, présente un ordre à la fois d'orientation et de position [63,75]. Les molécules sont disposées en groupes distincts, séparées par le "plan smectique". Mais la distance interréticulaire de ces plans demeure plus petite que celle du motif de répétition du PET [76]. Cette phase, appelée smectique C, évolue avec l'augmentation de la déformation et de l'orientation des macromolécules. Une transition vers une mésophase smectique A, avec des chaînes parallèles au plan smectique, s'opère [63,77–79]. De plus, un second arc de diffraction se manifeste autour de $2\theta=26^\circ$. Proche de la réflexion du plan (-103) de la maille cristalline triclinique du PET, cela révèle un arrangement macromoléculaire se rapprochant de cette structure, dénommée mésophase périodique [80–82]. Ces observations suggèrent qu'il s'agit de la dernière étape avant la cristallisation [59,83,84]. Ces mésophases représentent ainsi des étapes transitoires entre les phases amorphe et cristalline. Finalement, et d'un point de vue conformationnel, l'émergence de ces mésophases s'accompagne d'une augmentation des conformations *trans* sur chacun des segments de l'unité monomère [53,82].

Au cours de l'étirage du PEF, la manifestation d'une phase mésomorphe est attestée avant l'occurrence de la cristallisation [49,69]. Cette phase transitoire est caractérisée par deux pics de diffraction méridionaux observés à des angles de Bragg faibles, plus précisément à $2\theta=3^\circ$ et $2\theta=6,5^\circ$ comme le montre la figure 1.11. Ensuite, et sous certaines conditions d'étirage, la cristallisation induite sous contrainte est perceptible, toutefois, avec une prévalence moindre par rapport au PET. L'étude de la mésophase du PET a révélé que la diffraction méridionale est induite par la présence de macromolécules sous format étendu et rigide [85]. Il est postulé que ce mécanisme peut être extrapolé au PEF, où les profils d'intensité intégrée de la diffusion se décalent vers des angles de Bragg plus réduits, suggérant une augmentation des distances intermoléculaires.

La formation de la mésophase du PEF intervient avant celle de la phase cristalline, attestant que l'ordre longitudinal des chaînes prévaut sur l'ordre transversal. Cette structuration ordonnée engendre le phénomène de durcissement structural. Il est à noter que cette mésophase adopte une configuration de type smectique A. Toutefois, contrairement à la fonction traditionnelle de la mésophase en tant qu'intermédiaire entre les états amorphes et cristallins, celle-ci, dans le

contexte du PEF, n'est pas perçue comme un précurseur des cristaux induits par contrainte. Cette assertion a été validée par des recuits post-décharge : la mésophase, malgré la présence d'énergie suffisante, ne s'est pas convertie en phase cristalline.

En guise de conclusion, dans le PET, le processus d'étirage peut aboutir à la formation de phases intermédiaires, renforçant ainsi la matière avant l'étape prédominante de durcissement. Ces phases restent présentes même après la décharge et peuvent se transformer en cristal par le biais de traitements thermiques ou des cycles de relaxation. En revanche, Le PEF ne présente pas de phase intermédiaire stable post-déchargement. Quant à son cristal se manifeste directement sans transition notable, et demeure essentiellement inaltéré tout au long de la déformation, malgré quelques ajustements mineurs.

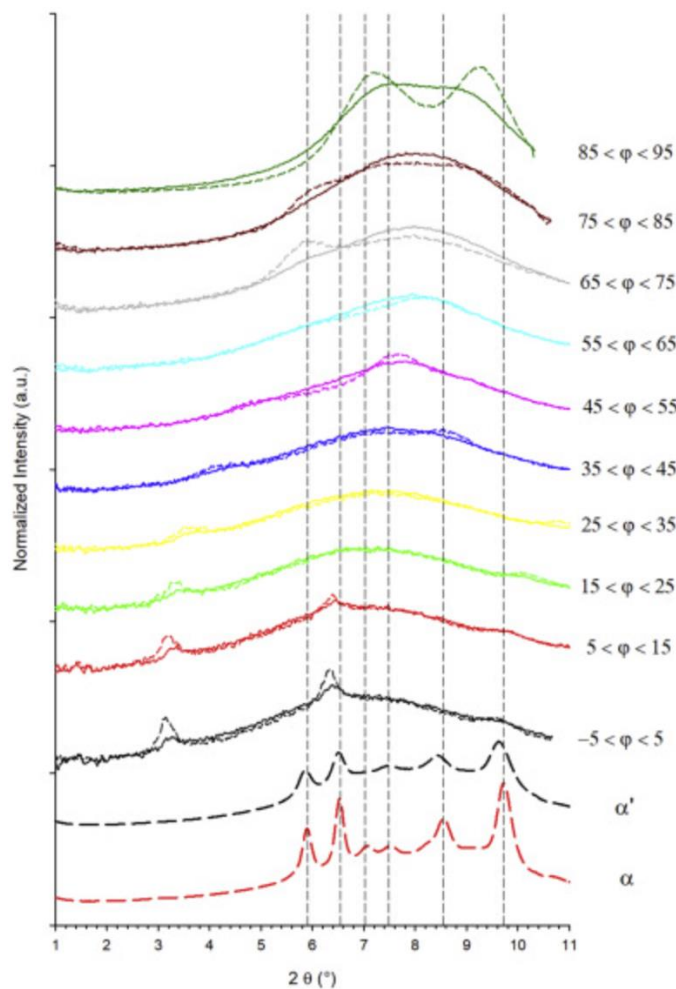


Figure 1. 11 : Les différentes intégrations azimutales des clichés de diffraction WAXS du PEF étiré à $\varepsilon = 350\%$ à $T=70^\circ\text{C}$ (trait plein), et à $T=85^\circ\text{C}$ (trait pointillé), avec les profils d'intensité intégrée (intégration totale) du PEF thermiquement (α) et mécaniquement cristallisés (α') [69].

1.5 Comportement mécanique de polymères

1.5.1 Micromécanismes de déformation

Lors d'une sollicitation mécanique, la microstructure d'un matériau s'ajuste de manière à s'accommoder à la contrainte appliquée. Cette réaction est régulée par ce que l'on nomme les micromécanismes de déformation. Dans le contexte de cette thèse, la sollicitation sous forme de traction uniaxiale.

La section suivante détaille les mécanismes de déformation observés dans les différentes phases du PET et du PEF.

a. Déformation de la phase amorphe :

Dans le cas d'un matériau semi-cristallin, la phase amorphe interlamellaire possède une partie libre qui contient des enchevêtrements et une autre liée aux lamelles cristallines par le biais des molécules de lien.

Deux types de déformations caractérisent cette région interlamellaire lors de la traction :

- Le premier, qualifié de glissement interlamellaire, illustré dans la figure 1.12 b), découle du cisaillement des lamelles cristallines [86]. Ceci conduit à une réorientation des lamelles en accord avec la direction de l'effort, et ce phénomène est perceptible dès les premiers instants de la déformation.
- Le second, illustré dans la figure 1.12 c), correspond à une séparation des lamelles cristallines, aussi connue sous le nom de séparation lamellaire [87]. Cette déformation est provoquée par une force agissant perpendiculairement aux lamelles, conduisant à une augmentation de la longue période du matériau semi-cristallin et au désenchevêtrement de la partie amorphe.

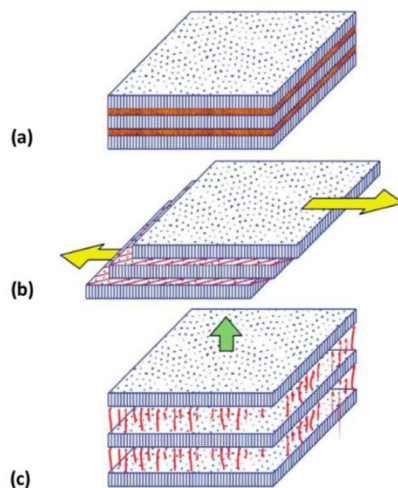


Figure 1.12 : Modes de déformation de la phase amorphe entre les lamelles cristallines : a) matériau non déformé, b) glissement interlamellaire, c) séparation interlamellaire [86-87].

Durant la traction, la phase amorphe en pelote statistique, caractérisée par un enchevêtrement désordonné de chaînes macromoléculaires repliées, voit ses liaisons faibles, de type van der Waals, rompre. À faibles taux de déformation, particulièrement dans le régime viscoélastique, des rotations conformationnelles des chaînes macromoléculaires se manifestent, accompagnés d'un glissement interchaînes. Avec l'accroissement du taux de déformation, ces chaînes entament un mouvement de glissement et s'orientent parallèlement à la direction de l'effort imposé. Cette action déclenche la striction. Comme évoqué antérieurement, de cette orientation émerge un certain ordre microstructural. Une fois ce palier atteint, la configuration adopte la nature d'une mésophase instable, qui acquerra une stabilité accrue à des taux de déformation plus prononcés. Cette structure amorphe orientée peut évoluer en différentes mésophases et/ou, dans des conditions propices, en une phase cristalline

b. Déformation de la phase cristalline :

Il est pertinent de noter que cette section s'adresse principalement aux polymères semi-cristallins. Tout comme la phase amorphe, la composante cristalline est sujette à la déformation. Cependant, elle se distingue par des phénomènes spécifiques, nettement différents de ceux relatifs à la déformation de la phase amorphe. Ces mécanismes sont intrinsèquement cristallographiques.

La déformation de la phase cristalline s'appuie principalement sur le mécanisme de glissement.

Le phénomène de glissement cristallographique se définit par un plan (hkl) ainsi qu'une direction [u v w], constituant ensemble un système de glissement [88]. La présence des liaisons covalentes suivant l'axe des chaînes macromoléculaires limite les systèmes de glissement possibles. Les plans de glissement actifs sont seulement ceux qui contiennent l'axe des chaînes, activant ainsi les liaisons faibles de type van der Waals.

Sachant que l'axe des macromolécules est [001], les systèmes de glissement possibles contiennent des plans de glissement de type (h k 0) avec deux orientations possibles de direction [89,90]:

- Elle peut être perpendiculaire à l'axe des chaînes donc de type [u v 0].
- Elle peut aussi être parallèle à l'axe des chaînes et donc être de type [0 0 1].

Une visualisation claire de ces mécanismes est reportée à la figure 1.13.

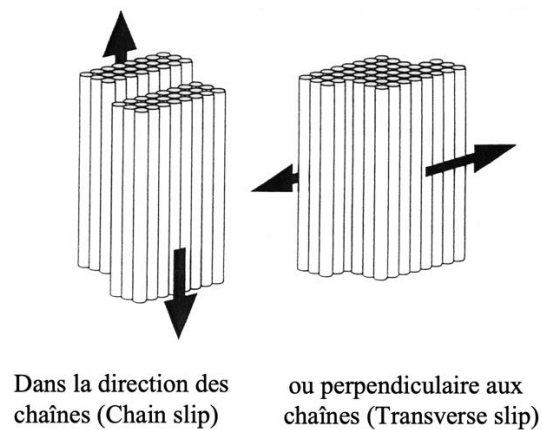


Figure 1. 13 : Modes de glissement dans la phase cristalline : a) glissement parallèle, b) glissement perpendiculaire [90].

Concernant le PET, les systèmes de glissement sont peu nombreux, cela est dû à la phase triclinique qui limite les systèmes et sont donc les suivants : ((010) [001]) et ((010) [010]). Ces modes de glissement sont activés dès dépassement de la limite élastique. Avant cela et durant le domaine viscoélastique, des mouvements de rotation des lamelles cristallites ainsi que des écoulements visqueux de la phase amorphe ont lieu. Dans le domaine plastique, la fragmentation des lamelles s'ajoute aux mécanismes de glissement et une transition vers une structure fibrillaire se prépare en vue du durcissement structural. Les mésophases proviennent donc non seulement de l'orientation de la phase amorphe, mais aussi de la fragmentation de la phase cristalline.

c. Déformation simultanée des deux phases et effet de transfert :

Cette section se focalise principalement sur les matériaux semi-cristallins, mettant en lumière les interactions entre les phases cristalline et amorphe lors de leurs déformations concomitantes. Elle aborde également les phénomènes de transfert de charge mécanique au sein de ces matériaux.

Les sphérolites, éléments bi-phasiques intrinsèques aux matériaux polymères semi-cristallins obtenus thermiquement et sans sollicitation externe (flux de matière et ou sollicitation mécanique), intègrent des lamelles cristallines juxtaposées à une portion amorphe confinée, cette dernière garantissant la cohérence structurelle globale de la sphérolite.

La figure 1.14 illustre la déformation de cette composante. En raison des variations d'orientation des cristallites au sein de la sphérolite, trois zones distinctes de déformation sont observables. La zone "a" est désignée comme la zone équatoriale. Quant à la zone "c", elle est qualifiée de méridionale. Finalement, les zones "b" et "d" sont identifiées comme des zones diagonales.

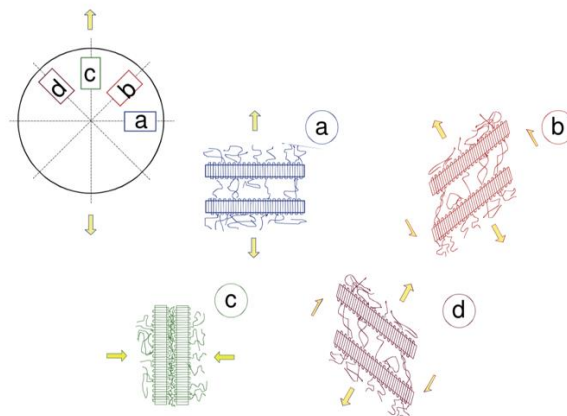


Figure 1. 14 : Les différentes régions dans les sphérolites avec les types de déformations subies. a) région équatoriale, b-d) région diagonale, c) région polaire.

Les sphérolites, comme évoqué précédemment, manifestent des mécanismes de déformation tels que le glissement et la séparation interlamellaire lors de leur déformation. Dans la zone a, le mécanisme prédominant est la séparation lamellaire. Les zones adjacentes, b et d, subissent simultanément les deux modes de déformation. Ces mécanismes entraînent une réorientation des cristallites dans la direction de la traction tout en induisant une compression de la zone méridionale a. Dans cette zone spécifique, les cristallites subissent une fragmentation et s'orientent parallèlement à la direction de la traction.

Dans le domaine viscoélastique, des rotations conformationnelles des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe se produisent, engendrant des modifications des liaisons faibles. Par conséquent, le sphérolite s'étire sans subir une déformation intrinsèque. À mesure que la déformation progresse, la cohésion diminue alors que la déformabilité augmente, marquant le passage vers l'écoulement plastique. Dans ce contexte, les chaînes macromoléculaires amorcent un glissement et les lamelles cristallines commencent à se détacher. Lorsque l'écoulement plastique des chaînes amorphes ne soutient plus la contrainte imposée, les molécules de lien atteignent leur seuil d'étirement et rompent ou conduisent à une fragmentation des lamelles cristallines [91–95].

Entrant dans le domaine plastique, les blocs cristallins se réorientent perpendiculairement à l'axe de la sollicitation, tandis que les chaînes macromoléculaires affichent une orientation croissante dans cette même direction. Les déformations irréversibles à la phase cristalline sont alors amorcées. L'ensemble de ces mécanismes transforme la forme sphérolitique originelle en une structure fibrillaire hautement orientée. En parallèle, un phénomène d'endommagement volumique opère.

Le phénomène de fragmentation intervient au niveau des lamelles cristallines lorsque le taux d'étirement maximal des molécules de lien est atteint et que les systèmes de glissement ne peuvent plus être sollicités. C'est à ce stade que les contraintes sont transmises à la phase cristalline sous forme de contrainte de flexion, comme illustré dans la figure 1.15. Incapables de se déformer, ces structures se fissurent, révélant ainsi des blocs cristallins distincts [96,97].

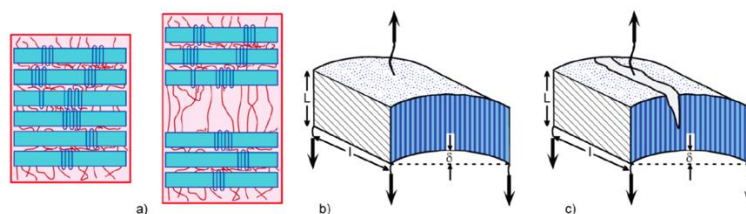


Figure 1. 15 : Modèle de fragmentation : a) séparation lamellaire, b) application de la flexion par les molécules de lien, c) état de rupture [96,97].

Après une analyse approfondie des mécanismes généraux des polymères, une attention particulière est maintenant portée sur les mécanismes spécifiques liés à la plasticité et à la dégradation du matériau complètement amorphe. À des déformations avoisinant les 2%, des transformations distinctes sont identifiées au sein des polymères amorphes, notamment sous forme de bandes de cisaillement ou de cavitations, couramment nommées « craquelures », ou d'une combinaison de ces deux modes de déformation [98].

- **Bandes de Cisaillement**

Durant des tests de traction où le polymère ne rompt pas immédiatement post-écoulement plastique, l'émergence de bandes de cisaillement est rapportée [99]. Ces bandes traduisent une déformation sans modification substantielle de la densité intrinsèque. Notamment, dans les polymères amorphes, leur orientation tend à se rapprocher de la direction de la contrainte de cisaillement maximale. Lorsque la déformation dépasse le seuil élastique, ces bandes s'étendent sur toute la longueur de l'échantillon.

Il est important de noter que ce mécanisme de déformation est intrinsèquement associé à l'hétérogénéité de la microstructure des polymères amorphes [100]. Historiquement, Whitney a été le premier à mettre en évidence ces bandes, lors d'essais sur du polystyrène [101]. L'essai de compression a induit des concentrations de contraintes à la surface, entraînant la formation de bandes de cisaillement se déployant sous un angle approximatif de 45° (Voir figure 1.16). Des observations similaires ont été effectuées sur d'autres polymères amorphes, comme le PMMA, le PVC et le PET [102,103].

Les bandes de cisaillement, en raison de leur biréfringence, peuvent être mises en évidence grâce à des techniques optiques spécifiques. La lumière transmise polarisée est particulièrement efficace pour les visualiser. De plus, grâce à la différence entre l'indice de réfraction des bandes et celui du matériau environnant, elles peuvent également être observées en lumière transmise ordinaire lorsqu'elles sont éclairées sous un angle ras. Cette biréfringence et la déformation prononcée induite par le cisaillement témoignent d'une orientation macromoléculaire prédominante au sein de la bande de cisaillement.



Figure 1. 16 : Bandes de cisaillement présents sur un polystyrène compressé à 60°C [101].

- **Craquelures**

Les craquelures sont des manifestations microscopiques de l'endommagement volumique lors d'un essai mécanique et sont couramment observées lors de l'étirage de polymères amorphes.

Ce sont des espaces vides alignés perpendiculairement à la direction de la force appliquée, particulièrement présents au niveau de la striction de l'éprouvette.

Contrairement aux métaux, ces espaces n'évoluent pas en fissures complètes, mais sont plutôt stabilisés par des fibrilles orientées en concordance avec la force. Ces fibrilles agissent comme des ponts entre les vides, prévenant ainsi leur agrandissement. La zone de striction adopte alors une structure composée, avec une alternance de vides et de fibrilles, comme illustré dans la figure 1.17.

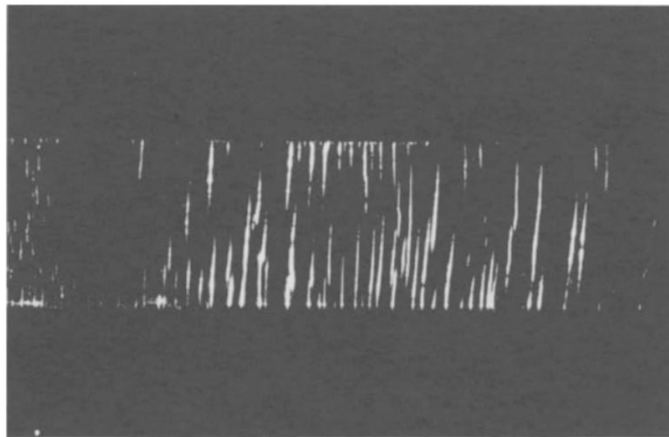


Figure 1. 17 : Observation des craquelures lors de la déformation du PMMA amorphe. La direction de traction est horizontale [104].

Même si à première vue, les craquelures peuvent être confondues avec des fissures (figure 1.17), elles présentent des caractéristiques distinctives. Sauer *et al.* en 1949 [104] ont mis en lumière ces différences. Ils ont révélé que, malgré la présence de fissures, le polystyrène amorphe maintenait une résistance à la traction. Des analyses par diffraction des rayons X ont montré que ces défauts contenaient des chaînes macromoléculaires alignées, renforçant ainsi le matériau.

La figure 1.18 décrit la manière dont les polymères amorphes se déforment plastiquement via le développement de craquelures. D'après Volynskii *et al.* [105], la genèse des craquelures se décompose en trois étapes. Elles émergent une fois dépassée la limite élastique du matériau et se propagent dans la direction perpendiculaire à la traction tout en conservant une taille latérale constante. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que ces craquelures occupent approximativement la moitié de la section transversale du spécimen, coïncidant avec le plateau de plasticité sur une courbe de traction. En phase terminale, les craquelures s'étirent selon la

direction de la force, menaçant de provoquer une délamination interne en cas de déformation excessive.

Concernant la nature des fibrilles au sein des craquelures, Kramer et Berger [106] en identifient principalement deux types. Les fibrilles primaires qui servent de liaisons entre les surfaces opposées de la craquelure et s'orientant parallèlement à la direction de la force. Les fibrilles secondaires qui, à la différence des premières, s'alignent le long des bords de la craquelure, perpendiculairement à la force appliquée.

S'intéressant au mécanisme de cavitation, Pawlak et Galeski [107] ont conclu que ce processus est restreint aux matériaux où la contrainte génère une pression hydrostatique négative supérieure à la pression seuil de cavitation.

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles s'est avérée être un outil essentiel pour étudier l'apparition des craquelures dans les polymères vitreux. Elle a notamment permis de distinguer la création de nanovides de celle des craquelures lors de la déformation, comme l'ont prouvé Lovell *et al.* [108] en utilisant du PMMA trempé. Selon Keller [109], l'intensification de l'intensité diffusée en SAXS aux tout petits angles (diffusion au niveau du beam stop) est due à la déformation de la phase amorphe par cavitation. Ils montrent une diffusion intense en concordance avec l'orientation verticale de la force de traction, attribuée à la diffusion des craquelures, et deux zones équatoriales associées à la diffusion des fibrilles [110,111].

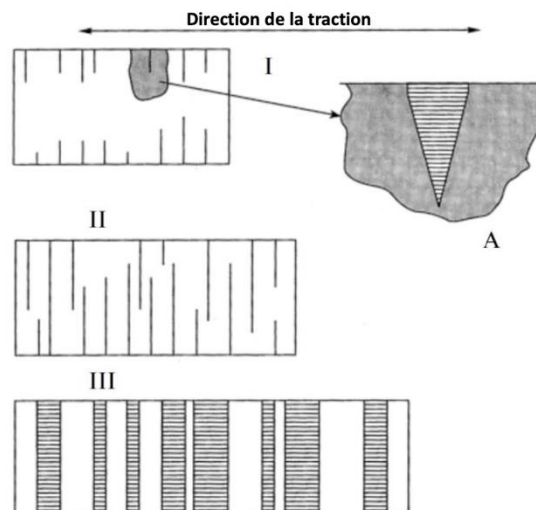


Figure 1. 18 : Mécanismes de formation des craquelures au cours de la déformation du matériau (I-nucléation, II- croissance, III- élargissement) [105].

- **Synergie des bandes de cisaillement et des craquelures**

Dans divers contextes expérimentaux, il est observé que les deux principales micromécanismes de déformation, à savoir les bandes de cisaillement et les craquelures, peuvent coexister [112]. La sollicitation uniaxiale semble favoriser cette coexistence.

Selon Kambour [113] ainsi que Bucknall [98], plusieurs scénarios d'interaction sont possibles. Par exemple, une bande de cisaillement pourrait émerger depuis l'extrémité d'une craquelure en évolution, limitant ainsi son extension. D'autres recherches suggèrent qu'une craquelure en expansion pourrait croiser des bandes de cisaillement préexistantes. Ici, la craquelure pourrait soit être redirigée à travers ces bandes avant de progresser dans une matrice intacte, soit utiliser l'intersection des bandes comme site d'amorce pour son développement.

Des observations MEB ont permis à G'sell *et al.* et Hiver *et al.* [114,115] de postuler que les bandes de cisaillement pourraient probablement se former à partir des pointes des craquelures, où la concentration de contrainte est maximale. Cette hypothèse est appuyée par les représentations de Perez [99]. Selon lui, lors d'un essai de traction, le matériau subit une déformation plastique accompagnée de l'apparition de bandes de cisaillement diffuses s'étalant sur toute la zone affectée (voir figure 1.19 c)). Des imperfections surfaciques au niveau de la zone utile des éprouvettes peuvent conduire à la formation de bandes de cisaillement plus localisées (voir figure 1.19-d). Il décrit également un phénomène de déstabilisation plastique avec l'émergence d'une striction se propageant à travers l'échantillon (voir figure 1.19-e). Cette déformation complexe au sein des bandes de cisaillement peut mener à une rupture locale, marquant l'apparition des craquelures de morphologie appelée « penny-shape » (voir figure 1.19-f).

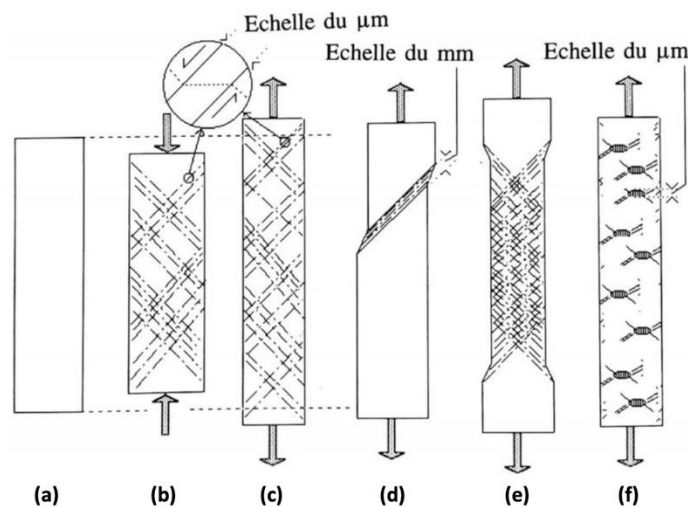


Figure 1. 19 : Mécanismes de formation des bandes de cisaillement et des craquelures au cours de la déformation d'un amorphe. a) État non déformé, b) éprouvette en traction, c)

bandes de cisaillement, d) localisation d'une bande de cisaillement, e) bandes de cisaillement propagées, f- émergence de craquelures [99].

- **Endommagement volumique :**

Ce micromécanisme de déformation peut se rencontrer dans les deux morphologies amorphes et semi cristallines des polymères. Pour ces dernières, l'attention est surtout portée sur la phase amorphe interlamellaire [97]. Comme mentionné précédemment, la déformation des polymères amorphes homogènes se distingue par l'émergence de bandes de cisaillement inclinées à 45° par rapport à la direction de la sollicitation. L'intersection de ces bandes crée une région de déformation intense où une craquelure se manifeste [116] (voir Figure 1.20). Cette craquelure peut se développer au cours de l'essai mécanique créant des cavités ou vides : c'est le phénomène de l'endommagement volumique.

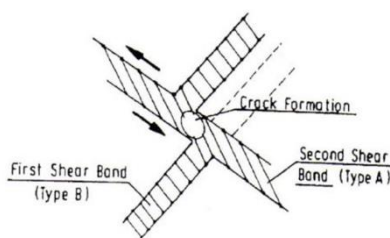


Figure 1. 20 : Intersection des bandes de cisaillement menant à la création d'une cavité [116].

Le concept de Schultz concernant la déformation de la structure cristalline des polymères semi-cristallins, a été repris et enrichi par Friedrich [117]. Ce dernier a incorporé le phénomène de cavitation à ce modèle comme illustré sur la figure 1.21. L'importance de ce phénomène est tributaire de la vitesse de déformation ainsi que de la température. Lors de la déformation à des températures se situant en dessous de la température de transition vitreuse, des microvides se constituent au sein de la phase amorphe interlamellaire, ou non confinée, conduisant à la relaxation des contraintes. En revanche, au-delà de la T_g , le mécanisme de glissement est accentué du fait de l'accroissement de la mobilité des chaînes moléculaires, entravant ainsi la création des cavités et facilitant l'orientation macromoléculaire [118].

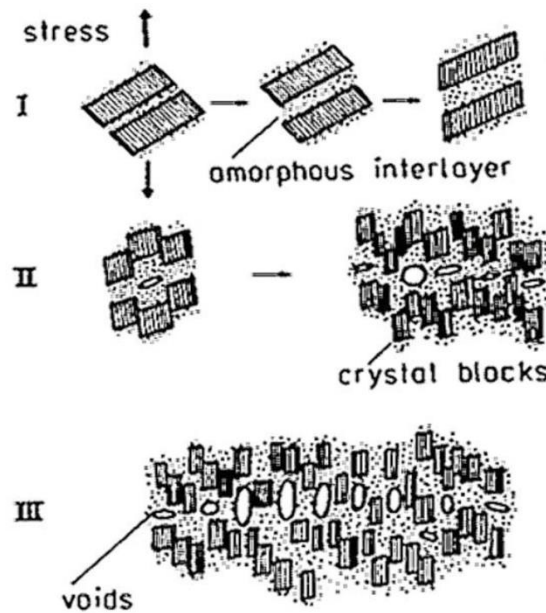


Figure 1. 21 : Étapes de formation des vides par cavitation pour la phase amorphe confinée dans le cas d'un semi cristallin en traction [117].

1.5.2 Lois phénoménologiques de comportement

Avant d'entamer la description ou l'élaboration des lois de comportement d'un polymère, il convient d'identifier les différents domaines caractéristiques d'une loi de comportement vraie. La figure 1.22 illustre le comportement mécanique vrai d'un polymère amorphe à l'état vitreux. Ce cas a été sélectionné car il est le plus représentatif car présente tous les domaines possibles de déformation.

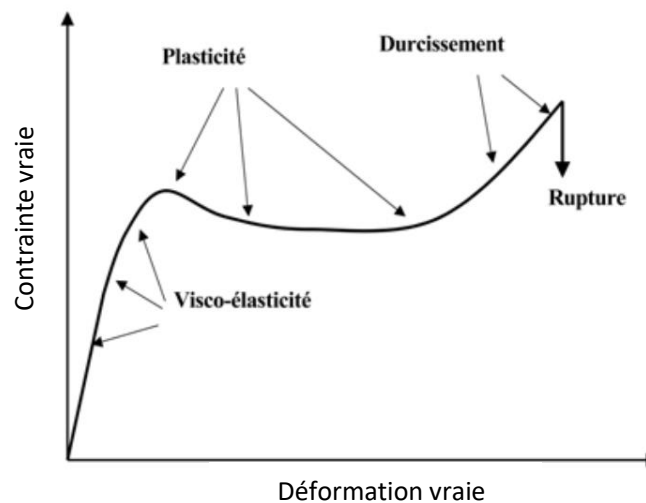


Figure 1. 22 : Comportement mécanique vrai d'un polymère amorphe en dessous de sa température de transition vitreuse avec les différents stades de déformation.

D'abord a lieu le domaine purement élastique. Ensuite, le domaine viscoélastique, ce dernier et comme son nom l'indique, se décompose en deux effets : l'effet élastique et l'effet visqueux. Ces deux effets sont modélisés généralement par un ressort et un amortisseur comme le montre la figure 1.23.

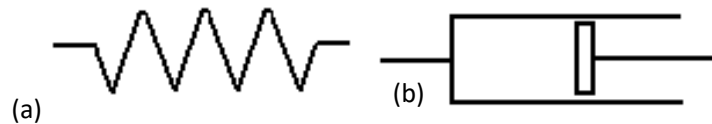


Figure 1. 23 : Modèles rhéologiques des effets : a) élastique, b) visqueux.

L'effet viscoélastique est obtenu par la combinaison des deux modèles en série, en parallèle ou une combinaison multiple des deux précédentes combinaisons (Maxwell, Maxwell généralisé...).

Dans un second temps, la limite élastique est atteinte et elle est suivie par l'adoucissement structural, cette étape est caractérisée par une diminution de la contrainte malgré l'augmentation de la déformation dont la vitesse est fixe.

Ensuite il s'agira du plateau de plasticité où cette fois la contrainte reste quasi constante le temps de la propagation de la striction.

Pour finir, la contrainte augmente exponentiellement pour marquer l'étape de durcissement structural au cours duquel une microstructure hautement fibrillaire se développe.

Les trois dernières étapes constituent le domaine plastique. Dans la littérature, plusieurs études ont essayé d'élaborer des modèles mécaniques qui prennent en considération l'ensemble des comportements précédents. L'un des modèles le plus utilisé est celui de G'sell & Jonas [114,119].

L'équation du modèle est la suivante :

$$\sigma = [1 + Le^{-V\varepsilon}] * K * [1 - e^{(-W\varepsilon)}] e^{(h\varepsilon^p)} * \dot{\varepsilon}_d^m \quad (1.1)$$

avec : K la consistance du matériau, L et V des paramètres caractérisant l'adoucissement au niveau du crochet de traction, w le paramètre lié au comportement viscoélastique du matériau, h le coefficient de durcissement structural, p le second coefficient de durcissement structural, $\dot{\varepsilon}_d$ la vitesse de déformation et m le coefficient de sensibilité à la vitesse.

Ces paramètres sont déduits par linéarisation segmentée de l'équation considérée. Ladite équation est fondée sur la loi de plasticité énoncée par Norton-Hoff, dont les postulats essentiels englobent la notion d'un matériau à caractère isotrope, une déformation préservant le volume,

ainsi qu'un formalisme affilié à Von Mises. Ce dernier postule que la relation reliant la contrainte effective à la déformation et à la vitesse de déformation effective demeure constante, quel que soit le chemin de chargement.

Cette loi permet une modélisation efficace des lois de comportement vraies pour une température donnée et différentes vitesses de déformation vraie constante. Elle sera par conséquent adoptée pour les travaux ultérieurs de cette thèse.

1.6 La spectroscopie Raman et la diffusion des rayons X pour l'étude des comportements thermique et mécanique du PET et du PEF

La spectroscopie est une technique essentielle en science des matériaux et en chimie, permettant de sonder et d'analyser la structure moléculaire d'une substance. L'une des méthodes clés dans ce domaine est la spectroscopie Raman. Afin d'appréhender cette technique, il convient tout d'abord d'examiner les phénomènes optiques impliqués lors de l'exposition à un rayonnement incident monochromatique d'un échantillon de matériau, comme illustré dans la figure 1.24.

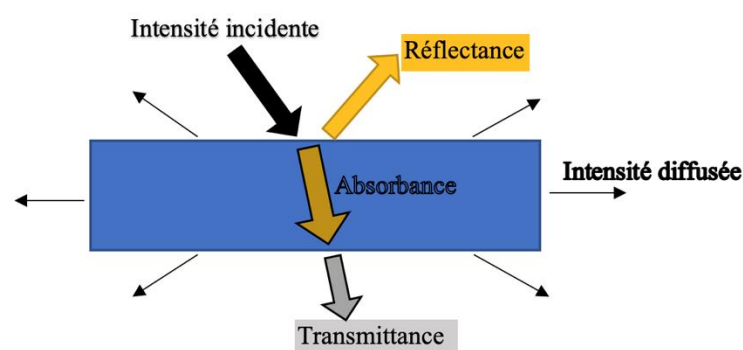


Figure 1. 24 : Les différents phénomènes optiques qui interviennent suite à l'interaction rayonnement-matière [120,121].

Les techniques spectroscopiques peuvent se classer en deux grandes catégories selon les interactions mises en jeu. Premièrement, il y a celles qui sont fondées sur l'absorbance ou la réflectance infrarouge. Ces méthodes comprennent la SPIR (spectrométrie proche infrarouge) couvrant la plage de longueurs d'onde $0,8 < \lambda < 2,5 \mu m$, la SMIR (moyen infrarouge) s'étendant de $2,5 < \lambda < 25 \mu m$, et la FIR (infrarouge lointain) allant de $25 < \lambda < 1000 \mu m$.

Puis il existe des techniques qui se basent sur la diffusion inélastique d'un rayonnement et qui s'étendent de la gamme des rayons X à celle des infrarouges, mais qui exploitent

majoritairement les gammes UV et visible. Parmi elles, la spectroscopie Raman se distingue en étudiant les modes de vibrations moléculaires et les phonons optiques, caractérisés par un décalage de nombre d'onde compris entre 30 et 4500 cm^{-1} , tandis que la spectroscopie Brillouin se focalise sur les phonons acoustiques présentant des décalages bien plus faibles compris entre 0,3 et 30 cm^{-1} .

Le spectre Raman se manifeste par une combinaison de diffusions Stokes et anti-Stokes. Ces éléments se situent symétriquement autour de la fréquence d'excitation, désignée par ν_0 .

À température ambiante, c'est la diffusion Stokes qui prédomine généralement dans les observations réalisées par les instruments Raman. Sur un plan quantique, cela s'explique par le fait que, pour une température définie, l'énergie moléculaire est décrite par la distribution de Maxwell-Boltzmann.

Chaque spectre Raman est ponctué par des bandes vibrationnelles, signalant un mode vibratoire propre d'une liaison chimique particulière du matériau. Dans la figure 1.25, Colombari *et al.* a esquissé les renseignements essentiels obtenus d'une telle bande [120,121].

La spectroscopie Raman a l'avantage de donner aussi bien des informations qualitatives que quantitatives. De nombreuses informations peuvent être extraites du spectre Raman. La position de la bande, sa largeur à mi-hauteur, le décalage éventuel des bandes Raman par rapport à une référence, l'intensité de la bande de diffusion sont autant d'informations pertinentes.

La position d'une bande vibrationnelle nous fournit des indications précises sur le type de la liaison chimique. La fréquence (nombre d'onde) d'une bande Raman, désignée par ν (en cm^{-1}), est un marqueur de la liaison chimique du matériau. Elle est en rapport avec l'énergie vibratoire du mode de vibration correspondant à cette liaison. En envisageant la mécanique Raman sous l'angle d'un modèle masse-ressort (ou, de manière approfondie, des structures en 2D ou 3D du même modèle masse ressort), cette énergie vibratoire est liée à la masse atomique des atomes de la liaison ainsi que son intensité et robustesse. Diverses gammes spectrales peuvent être discernées dans un spectre Raman, chacune caractérisée par des modes vibratoires spécifiques, notamment : les modes externes, internes et d'interaction.

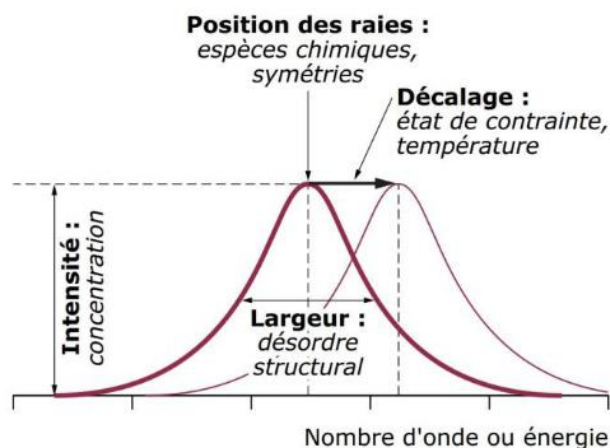


Figure 1. 25 : Les différents caractéristiques d'une bande de diffusion Raman [120,121].

Les modes externes, reflétant les mouvements inter-macromoléculaires, sont présents dans les fréquences basses, s'étendant de 10 cm^{-1} à 400 cm^{-1} [122].

Les modes internes, quant à eux, servent à déceler les particularités et les structures d'un polymère [123]. Ils englobent les mouvements locaux des liaisons chimiques. Deux sous-catégories peuvent être identifiées : celle de 400 à 1000 cm^{-1} , englobant divers modes de déformations, et celle de 1000 à 3500 cm^{-1} , relative aux modes d'élongation exclusivement.

Les modes d'interaction se trouvent dans les fréquences les plus élevées, entre 2800 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , et sont le reflet de liaisons moins intenses, telles que les liaisons Hydrogène ou les interactions de van der Waals [124].

Lors de l'analyse d'un spectre Raman, un décalage notable de la bande de diffusion peut être observé. Plusieurs facteurs peuvent induire ce décalage. L'un d'eux est la variation thermique, souvent causée par l'incidence du faisceau laser sur l'échantillon, qui modifie sa température. Un autre facteur prédominant est l'application de contraintes mécaniques au niveau macroscopique du matériau. À une échelle moléculaire, cette contrainte se manifeste par une altération des longueurs des liaisons chimiques. Cette perturbation entraîne des changements dans les fréquences de vibrations des liaisons, dues à des variations des distances interatomiques [122]. Ce phénomène sera discuté en détail dans le manuscrit (voir chapitre 1, partie 1.7).

L'intensité d'une bande Raman est directement liée à la concentration de la liaison et par extension à la substance chimique étudiée. Pour obtenir une mesure précise de la concentration des entités chimiques d'une substance, il est impératif que les sections efficaces de diffusion et

les volumes sondés demeurent constants. L'intensité de la diffusion Raman s'accroît proportionnellement à la polarisabilité de la liaison.

L'étude de la largeur à mi-hauteur de la bande de diffusion Raman fournit des informations sur les irrégularités locales, tant statistiques que dynamiques, de la molécule [125]. Une largeur à mi-hauteur plus étroite signale une structure moléculaire mieux organisée et une disposition plus ordonnée. Cette dimension reflète la nature et l'agencement des liaisons chimiques, particulièrement en ce qui concerne les premiers (0,1-0,5 nm) et les seconds (0,5-5 nm) voisins de la liaison étudiée [126]. Un spectre Raman se segmente en trois régions distinctes, chacune répondant différemment aux irrégularités. Les mouvements atomiques collectifs, perceptibles dans les modes de bas nombre d'onde, dévoilent des variations à grande échelle, tandis que les modes d'étirement sont plus sensibles aux altérations de proximité. De plus, la largeur à mi-hauteur influence le choix de l'outil mathématique pour représenter une bande Raman. Pour les structures cristallines d'un polymère semi-cristallin, une fonction Lorentzienne, de forme étroite, est privilégiée, tandis qu'une fonction Gaussienne, plus élargie, est idéale pour représenter la phase amorphe [127].

La spectroscopie Raman s'est avérée être un outil efficace pour analyser le PET dans ses configurations initiales statiques [5,128] et étirées [129]. Le profil vibrationnel du PET a été minutieusement scruté dans de nombreuses études. Une motivation majeure derrière ces études réside dans la capacité du spectre à déceler les altérations microstructurales pouvant survenir lors de contraintes thermomécaniques. Le spectre Raman d'un PET avec les assignations de bandes est donné dans le chapitre 2, figure 2.14.

Des comparaisons des spectres Raman du PET dans ses formes amorphes et semi-cristallines ont été réalisées [129,130]. Les différences les plus notables entre ces deux formes incluent un affinement de la bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} , associée à l'élongation de la double liaison C=O, ainsi qu'une hausse d'intensité de la bande à 1096 cm^{-1} qui correspond à diverses élongations : celle de la liaison C(O) - O du groupe ester, celle de la liaison C - C du noyau aromatique, et enfin celle de la liaison C - C dans l'éthylène glycol. La bande la plus intense, détectée à 1614 cm^{-1} , est attribuée à l'élongation dans le noyau aromatique (C - C/C = C). En raison de sa nette localisation, elle a été le centre de multiples études concernant l'orientation macromoléculaire du composé.

La spectroscopie Raman a été largement utilisée pour analyser les variations des caractéristiques mécaniques des matériaux ainsi que les transformations microstructurales résultant de la déformation [131,132]. Les premières recherches se sont principalement focalisées sur les changements des positions des bandes vibrationnelles. Yeh et Young [133]

ont exploré la déformation de diverses fibres de PET aux caractéristiques variées (par exemple, masse molaire, degré de cristallinité) en les soumettant à une traction longitudinale. Leurs résultats ont révélé que la plupart des bandes vibrationnelles se déplaçaient vers des nombres d'ondes plus bas.

Ils ont également approfondi leurs recherches sur la bande vibrationnelle à 1616 cm^{-1} . Des analyses localisées effectuées sur différentes fibres ont démontré que le mouvement de cette bande était en corrélation avec les variations de la contrainte lors des tests mécaniques. Ces observations ont mis en lumière l'influence des propriétés initiales du matériau sur son comportement vibrationnel. En conséquence, une multitude de recherches s'est développée, cherchant à décrypter la microstructure de divers matériaux par spectroscopie Raman, notamment en ce qui concerne la cristallinité, l'orientation, l'endommagement et les contraintes [132,134–136]. Cette section aborde en profondeur ces travaux et les critères dérivés dans le cas du PET. En ce qui concerne le PEF, aucune étude jusqu'à présent n'a été réalisée pour une quantification complète de ces phénomènes. Toutefois, il convient de mentionner que des recherches préliminaires ont été entreprises pour traiter le spectre Raman et assigner les bandes correspondantes, bien que ces efforts n'aient pas encore abouti à une analyse quantitative exhaustive. Le spectre Raman d'un PEF avec quelques assignations de bandes est donné dans le chapitre 2, figure 2.14.

1.6.1 Étude de cristallinité

La spectroscopie Raman a été largement employée pour examiner les modifications des propriétés thermiques du PET ainsi que les transformations microstructurales engendrées par des fluctuations thermiques. Les modifications majeures observées concernent la variation d'intensité, le déplacement en position, et l'ajustement de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des bandes vibrationnelles [137,138]. Melveger *et al.* et McGraw *et al.* [139,140] ont exploré les fluctuations de la cristallinité du PET via la spectroscopie Raman, en mettant en relation la densité du polymère avec les variations de certaines bandes vibrationnelles spécifiques. Melveger s'est appuyé sur le rapport d'aires $1096\text{ cm}^{-1} / 632\text{ cm}^{-1}$ pour étudier ces variations de cristallinité. Toutefois, ce ratio n'est pertinent que pour des matériaux sans orientation prédominante. De plus, il a démontré que la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle autour de 1725 cm^{-1} est directement liée à la densité et par conséquent à la cristallinité du matériau. Cette relation a été par la suite développée par Richard-Lacroix [141] pour donner les équations suivantes :

$$r^{1725} = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a) \quad (1.2)$$

$$\rho = (305 - \Delta v_{\frac{1}{2}}) / 209 \quad (1.3)$$

avec ρ , ρ_a , ρ_c , $\Delta v_{\frac{1}{2}}$ et r^{1725} qui correspondent respectivement à la masse volumique du PET, de sa phase amorphe et de sa phase cristalline, la largeur à mi-hauteur de la bande autour de 1725 cm^{-1} ainsi que le critère de cristallinité.

Cette bande vibrationnelle à 1725 cm^{-1} a été étudié en détail dans les travaux de Ben-Hafsia [142], montrant la relation étroite qu'elle possède avec la densité du matériau, allant jusqu'à reproduire les thermogrammes de calorimétrie différentielles à balayage (DSC) en dérivant l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande à 1725 cm^{-1} en fonction de la température comme le montre la figure 1.26.

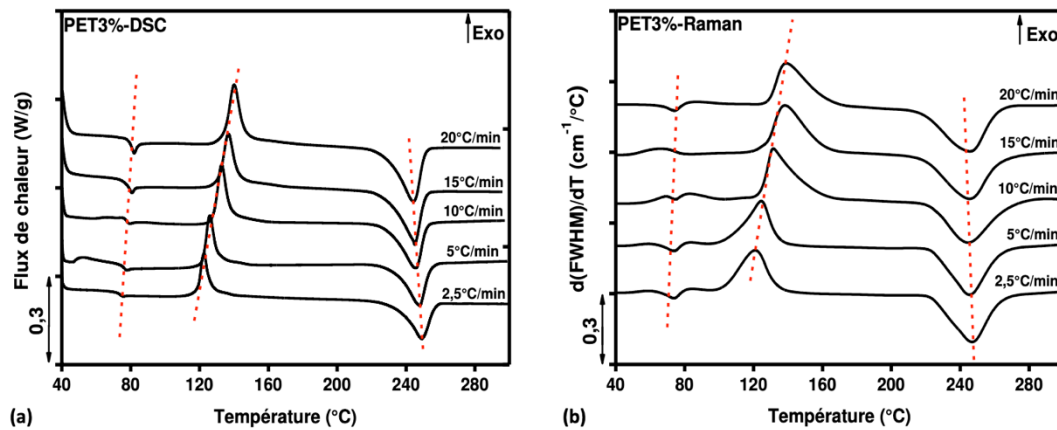


Figure 1. 26 : a) Thermogrammes DSC de chauffes à différentes vitesses b) Évolution de la dérivée de la largeur à mi-hauteur de la bande à 1725 cm^{-1} durant les mêmes chauffes pour un PET à 3% de cristallinité initiale [82].

Ben-Hafsia *et al.* en 2016 a ensuite élaboré un critère de cristallinité Raman du PET qui s'écrit : [142]

$$r^{1096} = \frac{I(1096) - I(1096)a}{I(1118) + I(1096)} \quad (1.4)$$

Avec $I(i)$ correspond, ici et après, l'intégrale sous la courbe de la bande de diffusion $i(\text{cm}^{-1})$. Le critère utilise les aires des deux bandes à 1096 cm^{-1} et 1116 cm^{-1} . La bande à 1096 cm^{-1} est caractéristique des conformations *trans* de la liaison C-O du segment éthylénique. La bande à 1118 cm^{-1} est souvent utilisée comme une bande de normalisation pour les conformations *gauche* de la même liaison chimique [143]. Ce critère représente ainsi la proportion des

conformations *trans* de la liaison C-O et suit de près l'évolution du taux de cristallinité par DSC, comme le montre la figure 1.27.

La présence du terme « I(1096)a » corrige le fait qu'il existe une certaine quantité de conformations *trans* de la liaison à l'état amorphe [82].

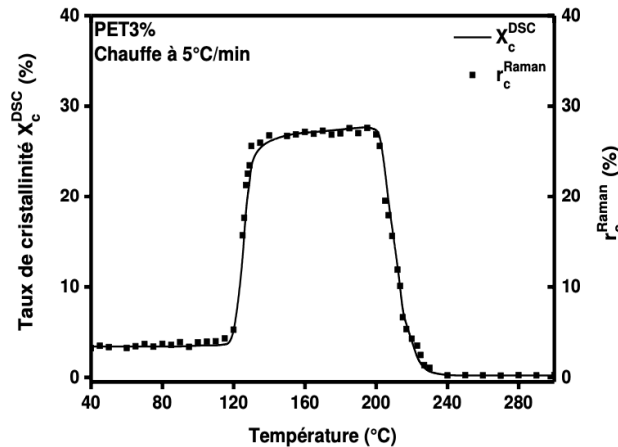


Figure 1.27 : Évolution du critère de cristallinité Raman et le taux de cristallinité par DSC lors d'une chauffe pour un PET à 3% de cristallinité [82].

En parallèle à la spectroscopie Raman, il est possible de déterminer la cristallinité par la diffraction des rayons X. Un indice relatif à la cristallinité peut être déduit des diffractogrammes unidimensionnels des polymères semi-cristallins, en suivant la méthodologie élaborée par Hermans et Weidinger [144]. Pour cela, il est impératif de procéder à une désomation des pics de diffraction (caractérisés par une distribution de Lorentz) et du profil amorphe (soumis à une distribution Gaussienne), après avoir corrigé pour l'intensité de fond. L'indice de cristallinité, quant à lui, est défini conformément à l'équation 2.6:

$$\chi = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}} \quad (1.5)$$

où " A_{cr} " désigne l'intégralité des aires des pics cristallins et " A_{am} " celle du halo amorphe.

Il convient de souligner que le concept discuté ne se rapporte pas directement à un taux de cristallinité absolu. Ceci est dû au fait que, sous déformation, le PET manifeste une tendance à la texturation, en raison de la disposition spécifique des cycles aromatiques alignés par rapport à l'axe de traction. Par conséquent, tous les plans cristallins ne satisfont pas nécessairement à la condition de Bragg, qui est cruciale pour estimer un taux de cristallinité. De surcroît, bien que

couramment adoptée pour les analyses polymères, la méthode basée sur la diffraction des rayons X présente une simplification. Pour une exploration plus exhaustive de méthodologies rigoureuses associées à la détermination de la cristallinité, il serait judicieux de consulter des travaux tels que ceux présentés par Gedde en 1995 [145].

1.6.2 Étude d'orientation

L'orientation macromoléculaire du PET durant un test de traction peut être évaluée en polarisant le laser incident du spectromètre Raman. Ce procédé autorise la reconnaissance des liaisons chimiques préférentiellement alignées selon la direction de polarisation via un dispositif polariseur-analyseur.

Selon les contributions de Bower [146], l'orientation peut être déduite via la spectroscopie Raman, en analysant les spectres sous diverses orientations de polarisation incidente et diffusée. Dans une perspective similaire, Prokhorov et ses collaborateurs [147] ont introduit un critère d'orientation pour une série de polymères comme le PE (polyéthylène) ou le PS (polysulfone). Richard-Lacroix et Pellerin [141] ont, quant à eux, suggéré un critère dédié à l'orientation du PET.

Certaines configurations moléculaires offrent la possibilité de formuler des critères d'orientation plus simples. Par exemple, Martin et ses co-auteurs [135] ont avancé un critère Raman qui se fonde sur le rapport des intensités intégrées de quelques bandes de diffusion en fonction de la polarisation pour examiner l'orientation macromoléculaire du polypropylène isotactique, en se basant sur le fait que l'intensité de la bande fluctue selon l'angle entre la direction de cette bande étudiée et la polarisation du laser incident. Pour le PET, l'orientation macromoléculaire peut être appréhendée en observant le rapport de la bande vibrationnelle à 1616 cm^{-1} propre à la vibration de l'élongation du noyau aromatique pour des polarisations parallèles et perpendiculaires à l'axe de référence [82]. En l'absence d'orientation préférentielle des macromolécules, l'intensité du signal reçu demeure constante et le rapport également, indépendamment de la polarisation, attestant de la distribution isotrope. Toutefois, pour un matériau orienté, l'intensité intégrée sous le pic augmente significativement en polarisation du laser parallèle à l'axe de traction (voir figure 1.28). Cette augmentation révèle l'orientation préférentielle des macromolécules dans la direction de la sollicitation. Par conséquent, la bande à 1616 cm^{-1} , associée à l'extension du noyau aromatique du PET, est considérée un très bon indicateur permettant d'identifier l'orientation macromoléculaire.

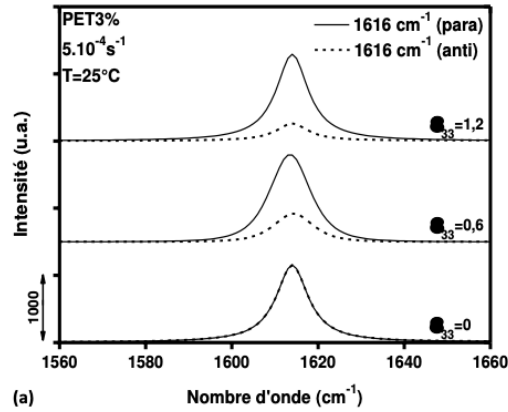


Figure 1. 28 : Évolution de la bande de diffusion Raman à 1616 cm^{-1} suivant deux polarisations du laser (para : parallèle et anti : perpendiculaire par rapport à la direction de la traction) lors de la déformation d'un PET à 3% de cristallinité initiale [82].

Dans le cadre de la thèse de Ben Hafsia, deux autres critères Raman ont été établis pour suivre l'orientation du PET :

$$R_1 = \frac{I_{1616\text{ cm}^{-1}(\text{para})}}{I_{1616\text{ cm}^{-1}(\text{anti})}} \quad (1.6)$$

$$R_2 = \frac{I_{1616\text{ cm}^{-1}}}{I_{1725\text{ cm}^{-1}}} \quad (1.7)$$

Les deux critères permettent de suivre le degré de l'orientation macromoléculaire en se basant sur la connaissance de l'architecture de la macromolécule du PET (voir figure 1.29), Le second critère (1.7) qui ne nécessite l'acquisition Raman dans une seule et unique polarisation représente un rapport d'une bande qui tend à s'intensifier avec l'avancement de l'essai de traction, ici la bande caractéristique de l'élongation du noyau aromatique, et donc en d'autres termes s'aligne avec la direction de la traction, puis une autre qui fait le comportement inverse, ici la bande caractéristique de l'élongation du groupement carbonyle.

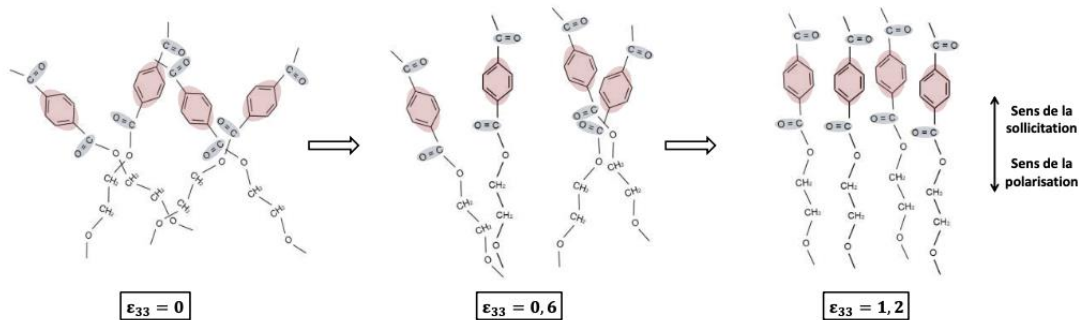


Figure 1. 29 : Représentation de l'évolution de l'orientation des liaisons C=O (1725 cm⁻¹) et C-C du cycle (1616 cm⁻¹) au cours d'un essai de traction uniaxiale d'un PET présentant un taux de cristallinité initial de 3% [82].

D'un autre côté, Les fonctions d'orientation d'Hermans jouent un rôle crucial dans l'analyse quantitative de l'orientation des chaînes macromoléculaires dans les matériaux polymères étirés. Initialement développée par Hermans en 1946 [148], cette approche a été par la suite généralisée pour étudier l'orientation des chaînes macromoléculaires dans divers polymères déformés par étirage.

Appliquée aux diffractogrammes, la fonction d'orientation d'Hermans, notée $F_{\vec{u}/\vec{X}}$, est une mesure mathématique qui permet de décrire l'orientation d'une direction cristallographique spécifique, \vec{u} , par rapport à une direction macroscopique de référence, \vec{X} (direction de la traction dans la majorité des cas). Cette fonction est calculée à partir de la moyenne du carré du cosinus de l'angle $\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}$, qui est l'angle entre l'axe de référence \vec{X} et une direction cristallographique d'une structure cristallographique. La formule est donnée par :

$$F_{\vec{u}/\vec{X}} = \frac{3 \langle \cos^2 \alpha_{\vec{u}/\vec{X}} \rangle - 1}{2} \quad (1.8)$$

Les valeurs spécifiques de la fonction d'orientation et les textures qui leurs sont associées sont détaillées dans le tableau 1.3.

Tableau 1. 3 : Les valeurs de la fonction d'Hermans avec les informations sur la structure.

$\langle \cos^2 \alpha_{\vec{u}/\vec{X}} \rangle$	$F_{\vec{u}/\vec{X}}$	Information sur la structure
0	-1/2	Les directions \vec{u} sont parallèles à l'axe de référence \vec{X}
1/3	0	La répartition des directions \vec{u} dans l'espace est isotrope
1/2	1/4	La répartition des directions \vec{u} dans le plan parallèle à \vec{X} est isotrope
1	1	Les directions \vec{u} sont perpendiculaires à l'axe de référence \vec{X}

Dans l'étude des matériaux polymères initialement amorphes, l'évaluation de l'orientation des chaînes macromoléculaires est obtenue en appliquant la formule suivante :

$$f = \frac{3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (1.9)$$

avec:

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cdot \cos^2 \varphi \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi} \quad (1.10)$$

où φ est l'angle azimutal, $I(\varphi)$ l'intensité diffractée.

Cette analyse intègre les diffractogrammes sur une plage azimutale allant de 0 à $\pi/2$, où la valeur zéro correspond à la position équatoriale. La sélection de l'angle de diffraction 2θ , situé entre $19,8$ et $20,8^\circ$, s'aligne sur les paramètres expérimentaux définis par Todorov *et al.* [81]. Cette plage d'angle est choisie pour englober la zone de plus forte intensité du halo amorphe, comme identifié par Todorov *et al.* [80].

Lors de l'analyse du PET semi-cristallin, la méthode de calcul du facteur d'Hermans s'aligne sur celle utilisée pour le PET amorphe, avec cependant une différence notable : l'intervalle de l'angle de diffraction 2θ est étendu. Pour le PET semi-cristallin, ce facteur moyen est dérivé de l'intégration de l'intensité diffractée sur un intervalle plus large, s'étendant de $2\theta = 13^\circ$ à $2\theta = 28^\circ$. Cette gamme d'angles est spécifiquement choisie car elle englobe non seulement la diffraction des plans cristallins mais aussi celle de la phase amorphe et de la mésophase. Ce choix d'intervalle, qui prend en compte un spectre plus large de structures au sein du matériau, est soutenu par les travaux de Göschel *et al.* [78] ainsi que de Todorov *et al.* [80].

De ce fait, et indépendamment de son état, amorphe ou semi-cristallin, la fonction d'Herman's sera désignée dans la suite de ce manuscrit par l'acronyme ' H_{factor} '.

1.6.3 Étude d'endommagement

La spectroscopie Raman est également utilisée pour quantifier l'endommagement volumique d'un matériau polymère [132,134,135,149]. Dans ce contexte, Ponçot (Ponçot, 2009) et Martin (Martin, 2009) ont comparé les intensités globales des spectres Raman d'un polypropylène aux deux états non déformé et déformé avec la précaution de ne pas polariser le faisceau incident pour éliminer l'effet de l'orientation du matériau induite par la déformation. Ils ont observé que l'intensité totale à l'état non déformé est bien plus élevée que celle calculée à l'état déformé comme démontré dans la figure 1.30. Ce constat est basé sur le principe de base de la diffusion Raman, qui indique que l'intensité totale intégrée d'un spectre est en corrélation directe avec la quantité de matériau examinée [124,134].

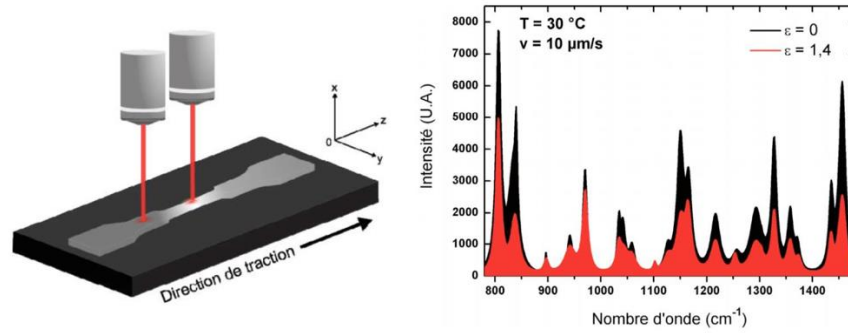


Figure 1.30 : Comparaison de l'intensité globale des spectres Raman entre les états non déformé et déformé uniaxialement du polypropylène isotactique à 25 °C [134,135].

Il est possible d'évaluer l'endommagement volumique, noté ε_v , en utilisant le ratio d'intensité donné par l'équation suivante :

$$\varepsilon_v = 1 - \frac{I_{Def}}{I_{Non Def}} \quad (1.11)$$

où I_{Def} représente l'intensité intégrée totale sous le spectre de l'échantillon déformé, et $I_{Non Def}$ représente l'intensité intégrée totale sous le spectre de l'échantillon non déformé.

Chaudemanche [132], par la suite a démontré qu'en passant de l'utilisation des objectifs de microscope (post mortem) à l'utilisation de lentilles convergentes pour l'étude de l'endommagement volumique *in situ* à la traction induit un phénomène de diffusion qui rend impossible l'utilisation de la précédente formule, car l'intensité Raman dépend de la diffusion. Un nouveau critère a été proposé capable de suivre l'endommagement volumique à partir d'un taux de déformation critique ε_{cr} où l'intensité intégrée totale sous le spectre est à son maximum. Ce critère est défini comme suit :

$$\varepsilon_{Raman} = 1 - \frac{I_{\varepsilon_z}}{I_{\varepsilon_{cr}}} \quad (1.12)$$

où I_{ε_z} et $I_{\varepsilon_{cr}}$ sont les intensités intégrées totales du spectre Raman du matériau déformé aux taux de déformation ε_z and ε_{cr} respectivement. ε_{cr} correspond à la déformation critique où l'aire du spectre I est à son maximum.

En conséquence, l'intégration d'une lentille convergente avec une longueur focale définie permet une modification du volume analysé (WAIST), entraînant un nouveau diamètre d et une longueur L définis par les relations $d = \frac{4.\lambda.f}{\pi.2,6}$ et $L = \frac{16.\lambda.n.f^2}{\pi.2,6^2}$, respectivement.

1.7 Champs de déformation et de contrainte multiéchelles

1.7.1 Introduction

Lorsqu'un polymère est soumis à une déformation mécanique, sa structure moléculaire interne évolue de manière à accommoder la contrainte. Cela induit des modifications microstructurales qui entraînent des variations des propriétés optiques, mécaniques et thermiques du matériau. Il est donc crucial de caractériser ces changements pour anticiper et contrôler les réponses des polymères lorsqu'ils sont utilisés dans diverses applications. Les états de déformation et de contrainte, notamment, jouent un rôle majeur dans la détermination des performances d'un polymère sous charge. Cette section explorera les techniques non destructives utilisables pour évaluer ces états, mettant en lumière leurs mécanismes et leur pertinence dans le contexte de la physique des polymères.

1.7.2 Théorie et modèles de Grüneisen

Au cours des dernières années, l'utilisation de la spectroscopie Raman pour caractériser la déformation des polymères, fibres et composites a suscité un intérêt croissant. Des recherches antérieures ont démontré que des décalages significatifs dans le nombre d'ondes de certaines bandes Raman ou infrarouge liées aux vibrations des liaisons de la chaîne de polymère peuvent être observés dans les polymères. La spectroscopie infrarouge avait montré des décalages de l'ordre de $20 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ concernant la bande caractéristique de l'élongation du noyau aromatique pour le PET orienté [136]. Concernant la spectroscopie Raman, Fina *et al.* [150] ont déformé des échantillons en fibres de PET préparés par étirage à chaud, et ont observé lors de l'application d'une contrainte des décalages de la bande Raman à 1616 cm^{-1} . Ces décalages sont plus prononcés pour l'échantillon au module le plus faible. Bien que ces décalages soient faibles, ils sont mesurables et accompagnés d'un élargissement de bande, indiquant une distribution des contraintes sur les molécules du PET déformé. L'évolution proportionnelle du décalage en position de la bande Raman à 1616 cm^{-1} par rapport à la déformation macroscopique, permet de conclure que cette bande agit en quelque sorte comme un extensomètre. Ce concept d'extensomètre a été généralisé à d'autres types de polymères, avec comme bande de diffusion celle qui appartient à la chaîne principale (squelette carboné) du polymère. Pour le PEF, la bande concernée serait celle associée à l'élongation du cycle furanique, située à 1530 cm^{-1} .

En parallèle à l'analyse spectroscopique Raman, il est essentiel de comprendre les fondements théoriques qui relient les décalages observés aux déformations mécaniques au niveau moléculaire. Dans ce contexte, le concept du paramètre de Grüneisen [151] et de son extension, le tenseur de Grüneisen, est central. Ce concept, provenant de la physique des solides, décrit le changement de fréquence d'un mode de phonons, ou vibration atomique ou moléculaire dans un composé chimique, en réponse à une déformation.

Le paramètre de Grüneisen est une manifestation directe de l'anharmonicité dans le potentiel interatomique. En termes simples, dans un système parfaitement harmonique, les vibrations ne dépendraient pas du volume ou de la déformation. Cependant, la réalité des interactions atomiques ou moléculaires dans des matériaux tels que les polymères est qu'elles sont anharmoniques, et par conséquent, les fréquences de vibration dépendent de la déformation ou du volume.

Ainsi, en mesurant ces décalages de fréquences à travers des techniques comme la spectroscopie Raman et en les interprétant à travers le concept de Grüneisen, il serait possible d'obtenir des informations précieuses sur la nature et l'intensité des déformations subies par le matériau à l'échelle des chaînes macromoléculaires.

La relation va dans les deux sens : les variations des fréquences Raman en réponse aux contraintes mécaniques connues au préalable permettent de déterminer les paramètres de Grüneisen. Par exemple, sous une contrainte uniaxiale ou biaxiale, le coefficient de Grüneisen, γ^i est défini par les équations suivantes : [152,153]

$$\text{Traction uniaxiale :} \quad \gamma^i = -(\mathbf{d}\omega_i/\mathbf{d}\varepsilon_v)/\omega_i^0 \quad (1.13)$$

$$\text{Traction biaxiale :} \quad \gamma^i = (d\omega_i/d\varepsilon_b)/2\omega_i^0 \quad (1.14)$$

Ici, ω_i représente la fréquence de la i ème bande Raman sous contrainte, ω_i^0 est la fréquence dans les conditions de référence, ε_b est la déformation bi-axiale et ε_v est la composante hydrostatique avec $\varepsilon_v = \varepsilon_{ll} + \varepsilon_{tt}$ qui est la somme des déformations dans la direction longitudinale et transverse.

Les fibres de carbone, par exemple, ont été étudiées sous des contraintes de traction uniaxiale, révélant des changements notables sur les positions des bandes Raman D, G et 2D [153,154]. *Galiotis et al.*, ont mis cette approche à profit pour le graphène, calculant les paramètres de Grüneisen pour plusieurs de ses bandes Raman [152].

L'application ne se limite pas aux matériaux carbonés : qu'ils soient isotropes ou anisotropes, des matériaux minéraux ont également été étudiés dans ce contexte [155–158]. Cependant, l'application de cette méthode aux polymères, comme le PET, semble moins explorée. Bien que

leurs paramètres de Grüneisen aient été déterminés [159–161], l'analyse de leur réponse mécanique sous des contraintes mécaniques, en s'appuyant sur la théorie de Grüneisen, nécessite des études supplémentaires.

La relation générale des coefficients de Grüneisen vient de la théorie du désordre et s'écrit comme suit : [162,163]

$$\gamma_a = \frac{1}{6\omega_a^2} \sum_{ijk} \sum_{\alpha\beta\gamma} \phi_{\alpha\beta\gamma}^{ijk} \frac{e_{i\alpha}^{a*} e_{j\beta}^a}{\sqrt{M_i M_j}} (r_{k\gamma} + \bar{r}_{k\gamma}) \quad (1.14)$$

avec :

$$\bar{r}_{k\gamma} = - \sum_a \frac{1}{\omega_a^2} \sum_{jk} \sum_{\beta\gamma} \phi_{\beta\gamma}^{jk} \frac{e_{i\alpha}^{a*} e_{j\beta}^a}{\sqrt{M_i M_j}} r_{k\gamma} \quad (1.16)$$

où, $\phi_{\beta\gamma}^{jk}$ ($\phi_{\alpha\beta\gamma}^{ijk}$) représentent les coefficients des termes quadratiques (cubiques) de l'expansion de Taylor de l'énergie potentielle en fonction des déplacements $u_{i\alpha}$ des atomes i par rapport à l'équilibre dans la direction $\vec{\alpha} = (x, y, z)$. $\vec{r}_{i\alpha}$ est le vecteur position du i ème atome. Les vecteurs propres vibratoires $e_{i\alpha}^a$ sont normalisés ($\sum_{i\alpha} |e_{i\alpha}^a|^2 = 1$, et M_i est la masse de l'atome i). Les sommes dans les dernières équations concernent tous les atomes. En raison de la périodicité, comme dans un cristal, le label 'a' peut-être représenté par (Q, λ) , qui dénote le vecteur d'onde et la polarisation. Les vecteurs propres $e_{i\alpha}(Q, \lambda)$ sont proportionnels à $e^{iQ \cdot r_i} / \sqrt{N}$ (N est le nombre d'atomes), et ainsi la cohérence de la phase cristalline résultante permet de simplifier la somme dans la première équation aux abords d'une maille. Cependant, un défi particulier avec les matériaux amorphes, y compris le PET, est que contrairement aux cristaux, leurs modes vibratoires ne sont pas facilement classifiés par des nombres quantiques. Dans ces situations, des méthodes numériques, telles que la diagonalisation numérique pour des modèles finis, sont privilégiées.

Pour aborder l'étude du PET amorphe, en particulier l'application de la relation de Grüneisen, il est instructif de tirer des parallèles avec des études précédentes menées sur d'autres matériaux. Le cas du silicium amorphe sert d'exemple pertinent. Dans ces études, le potentiel Stillinger-Weber (SW) [164] a été appliqué pour modéliser les interactions atomiques. De plus, l'algorithme de Wooten, Winer, et Weaire (WWW) [165] a été employé pour créer un réseau atomique représentatif.

Cependant, le PET est un matériau amorphe complexe, différent du silicium à bien des égards. Sa structure et ses propriétés nécessitent une approche plus élaborée. Dans ces cas une méthode

expérimentale impliquant des expériences d'expansion volumique est souvent employée, utilisant l'équation : [155,160]

$$\gamma_m = -(\Delta\omega_m/\omega_m^0) \cdot (\Delta V/V_0) \quad (1.17)$$

où $\Delta\omega_m$ est le changement du nombre d'onde Raman d'une bande m et ΔV est le changement de volume du matériau.

En approfondissant le concept du tenseur de Grüneisen : le changement fractionnel dans le nombre d'onde, $-(\Delta\omega_m/\omega_m^0)$, d'un mode phononique m suite à une déformation $\underline{\varepsilon}$ est déterminé par un tenseur symétrique de second ordre, le tenseur de Grüneisen γ^m : [166,167]

$$\frac{-\Delta\omega^m}{\omega_0^m} = \underline{\gamma^m} : \underline{\varepsilon} \quad (1.18)$$

où le “:” indique un produit scalaire doublement contracté entre les deux tenseurs. Explicitement, et en prenant en compte la symétrie des deux tenseurs, cette relation peut s'écrire comme :

$$\frac{-\Delta\omega^m}{\omega_0^m} = \gamma_{11}^m \cdot \varepsilon_{11} + 2\gamma_{12}^m \cdot \varepsilon_{12} + 2\gamma_{13}^m \cdot \varepsilon_{13} + \gamma_{22}^m \cdot \varepsilon_{22} + 2\gamma_{23}^m \cdot \varepsilon_{23} + \gamma_{33}^m \cdot \varepsilon_{33} \quad (1.19)$$

Cette relation montre d'une façon explicite que les variations des positions des pics Raman dépendent de toutes les déformations dans les trois dimensions subies par le matériau. Le signe négatif sur le côté gauche des équations est une convention adoptée pour rendre la majorité des valeurs de γ_{ij}^m positives pour la plupart des modes phononiques. Cette convention prédit que des déformations positives entraînent généralement une diminution des nombres d'onde, et vice-versa. Ceci est en accord avec l'observation générale que, les décalages Raman augmentent avec l'augmentation de la pression hydrostatique due au développement de déformations négatives et diminuent avec l'augmentation de la température en raison du développement de déformations positives.

Le tableau 1.4 reprend les valeurs du tenseur de Grüneisen du PET amorphe. Ces valeurs ont été déterminées grâce à des tests d'expansion volumique sous excitation thermique. [168]

Tableau 1. 4 : Valeurs du tenseur de Grüneisen d'un PET amorphe [168].

Bande vibrationnelle Raman (cm ⁻¹)	Valeurs de tenseur Grüneisen					
	γ_{11}	γ_{12}	γ_{13}	γ_{22}	γ_{23}	γ_{33}
857	-0,108	0,292	0,418	0,509	-0,447	0,359
1095	0,681	-0,491	0,628	-0,512	0,858	-0,3
1116	0,310	-0,674	-0,762	-0,003	0,919	-0,319
1185	0,705	0,275	0,602	0,551	-0,763	0,902
1285	-0,606	-0,497	0,232	-0,053	-0,296	0,661
1374	-0,53	0,403	0,178	-0,528	0,063	0,742
1458	0,472	0,854	-0,548	-0,201	0,482	0,441
1616	0,781	0,918	0,094	-0,722	-0,701	-0,484
1727	0,17	-0,552	0,502	-0,489	0,011	0,398

1.7.3 Méthode cristallographique pour le calcul de l'état de déformation et de contrainte

Dans le cas de matériau cristallin, lorsqu'une contrainte est appliquée, l'espacement entre plans d , appelée aussi distance interreticulaire, varie, comme le montre la figure 1.31 [169]. La déformation ε , pour une famille de plans cristallins (hkl) spécifique, est exprimée par : [170]

$$\varepsilon = \ln \frac{d(\text{hkl})}{d(\text{hkl})_0} \quad (1.30)$$

$d_{(\text{hkl})_0}$ étant la distance initiale à l'état non déformé.

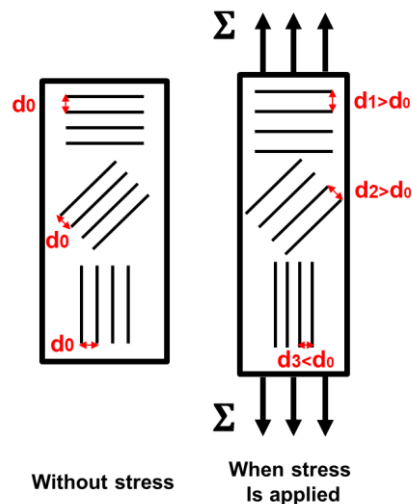


Figure 1. 31: L'effet de l'application d'une contrainte sur la modification de la distance inter-réticulaire des plans cristallins [172].

Plusieurs études ont pu appliquer cette méthode dans le cas de matériaux métalliques, ceci fut le cas pour Geandier *et al.* [171] et Lamari *et al.* [172] qui ont pu déterminer l'évolution des états de contrainte pour la ferrite et l'austénite et ceci après avoir déterminé les valeurs des déformations longitudinales et transverses. Tout ça en utilisant une méthode un peu plus avancée appelée méthode des $\sin^2\psi$,

Dans le contexte des polymères, et en guise d'introduction à l'étude des états de contraintes et des déformations par diffusion des rayons X, Tinnes *et al.* [173] ont pu suivre l'évolution de plusieurs plans cristallins du polypropylène isotactique selon le sens de la traction. Ils ont également pu démontrer qu'il est possible de remonter aux états de contraintes macroscopiques du matériau.

1.8 Conclusion

Au terme de ce chapitre bibliographique, nous avons parcouru l'univers complexe et multidimensionnel du PET et du PEF, deux polymères essentiels dans de nombreuses applications industrielles et de recherche. Les nuances de leur synthèse, de leur microstructure et de leurs propriétés ont été détaillées, mettant en évidence la richesse de leur comportement et les enjeux associés à leur utilisation.

Les propriétés uniques du PET et du PEF, leur structure semi-cristalline et les mécanismes sous-jacents à leur cristallisation ont été abordés, soulignant l'importance de la compréhension de

ces phénomènes pour optimiser leur utilisation. Les différents micromécanismes de déformation ont été présentés, illustrant la complexité de leur comportement mécanique.

La spectroscopie Raman s'est révélée être un outil précieux pour étudier ces polymères, que ce soit pour examiner leur cristallinité, leur orientation ou encore leur endommagement. La mise en lumière des théories et méthodes, comme celles de Grüneisen et de $\sin^2\psi$, montre à quel point la recherche sur ces matériaux est à la pointe de la technologie, et combien il est crucial de comprendre ces aspects pour avancer dans le domaine.

En résumé, cette revue de littérature fournit une base solide pour aborder les expérimentations et analyses qui suivront dans les chapitres ultérieurs. La maîtrise de ces fondements théoriques et pratiques est essentielle pour permettre d'aborder les problématiques de recherche avec pertinence et précision.

Chapitre 2

Techniques expérimentales et matériaux de l'étude

2.1 Techniques expérimentales

2.1.1 Caractérisation mécanique

2.1.1.1 Traction uniaxiale à pilotage vidéométrique

La système VidéoTraction™ (Voir figure 2.1) est une technique dans le domaine des essais mécaniques pour des matériaux présentant une forte déformation plastique à la rupture avec un important phénomène de striction. Il permet la détermination du comportement mécanique vrai du matériau avec un pilotage vidéométrique autorisant une vitesse de déformation vraie constante. Ce système a été breveté en 1992 [174] au sein du département SI2M de l'Institut Jean Lamour, et plus tard, en 2001 a été déposé une extension mentionnant le calcul en temps réel de l'endommagement volumique [175]. Il est actuellement commercialisé par la société Provisys Engineering.

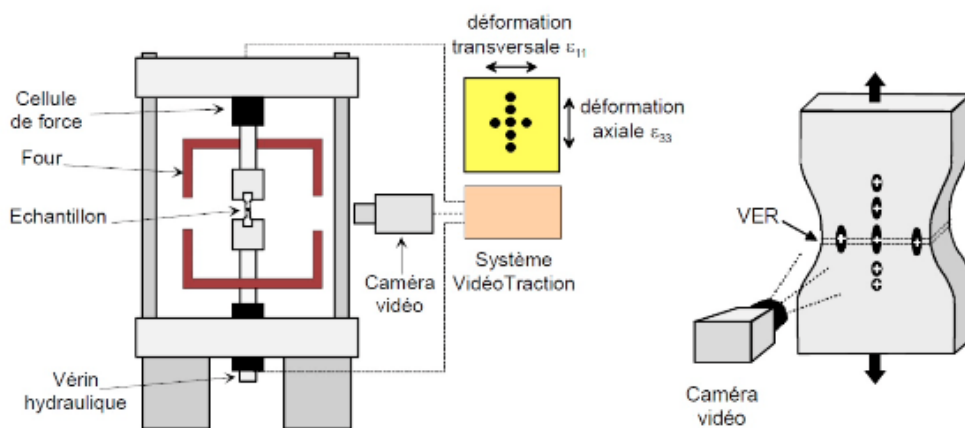


Figure 2. 1 : Le dispositif du système VidéoTraction™ [176].

Le système VidéoTraction™ permet de réaliser des essais mécaniques à vitesse de déformation vraie constante dans un Volume Élémentaire Représentatif (VER) défini par un amincissement géométrique au centre de la zone utile des éprouvettes planes utilisées et identifié sur la figure 2.1. La machine d'essai mécanique est une MTS 810, équipée d'un système de mesure vidéométrique, comprenant une caméra CCD de résolution 800×600 pixels² et de fréquence

maximale de 25 i/s. Le signal acquis est traité par un ordinateur pourvu d'une carte d'acquisition d'images Genesis de Matrox et d'une carte de conversion analogique-Digital National Instruments. Grâce à ce système, la position des barycentres des marqueurs judicieusement placés sur l'éprouvette au sein du VER est déterminée en temps réel, permettant ainsi de mesurer leurs déplacements relatifs et de calculer les déformations vraies axiales et transversales pendant l'essai.

Les sept marqueurs sont placés au centre de l'éprouvette au niveau du volume élémentaire représentatif (VER), qui est défini comme le plus petit élément contenant le barycentre des trois marqueurs transversaux (F, C, G), sachant que cinq des marqueurs (A, B, C, D, E) sont positionnés axialement (Voir figure 2.2). La déformation axiale est donc déterminée par ((A, B, C, D, E), tandis que les points (F, C, G) sont ceux qui donnent la déformation transverse. Les déformations sont déterminées par interpolation lagrangienne des déplacements du barycentre des marqueurs.

Les éprouvettes ont été découpées à partir de plaques de matériaux extrudées, ou mises en forme par une presse chauffante, de dimensions 10 cm × 10 cm x 3 mm en utilisant une fraiseuse à commande numérique de la marque CHARLYROBOT [177]. La géométrie des éprouvettes est conçue pour optimiser la localisation de la déformation plastique au niveau du VER. Après l'usinage, elles sont polies avec du papier abrasif pour éviter les imperfections qui peuvent mener à une rupture précoce du matériau. Les marqueurs nécessaires à la VidéoTraction™ sont ensuite déposés manuellement à l'aide d'une loupe binoculaire. Ces marqueurs peuvent être de couleur noire ou blanche, selon la couleur du matériau. Dans certains cas, il sera judicieux d'opter pour des marqueurs fluorescents et de réaliser des tests en l'absence de lumière, afin d'éviter tout effet pouvant rendre la détection de ces marqueurs impossible, comme le blanchissement des matériaux.

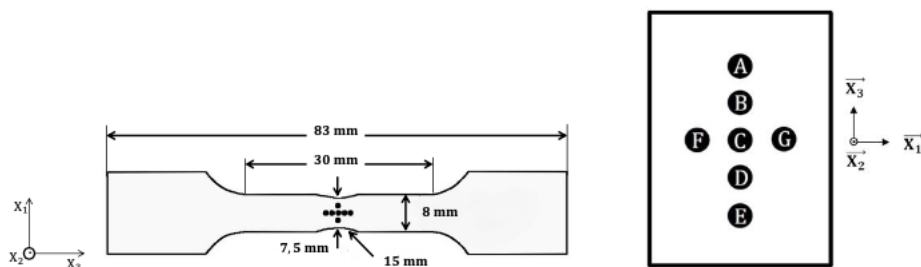


Figure 2. 2 : Les dimensions des éprouvettes utilisées avec les marqueurs de la VidéoTraction™.

L'hypothèse de l'isotropie transverse a été utilisée, tel que formulée par de nombreux chercheurs [115,178,179]. Cette hypothèse prend en compte le fait que la déformation transverse est égale à celle dans la direction de l'épaisseur de l'éprouvette ($\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$). Ainsi, cela permet à déterminer la déformation volumique en utilisant l'équation :

$$\epsilon_v = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} \quad (2.1)$$

La contrainte vraie axiale est ensuite calculée avec l'équation :

$$\sigma_{33} = \frac{F}{S_0} \exp(-2\epsilon_{11}) \quad (2.2)$$

Les essais ont été réalisés à différentes températures et vitesses de déformation, Le résumé des essais sera donné dans le chapitre 2 (partie 2.2.2.4). Les essais ont été réalisés au moins trois fois afin d'assurer la répétabilité, et les résultats présentés sont la moyenne de ces essais.

2.1.1.2 Mini-machine de traction

une mini-machine de traction conçue par Kammrath & Weiss [180] a également été employée, particulièrement pour la caractérisation *in situ* lors des tests de traction. Cette machine, représentée à la figure 2.3, possède une cellule de force de 5 kN. Elle offre une plage de vitesses de traverse en valeur absolue allant de 0,1 $\mu\text{m/s}$ à 25 $\mu\text{m/s}$, permettant la réalisation d'essais unidirectionnels ainsi que des essais cycliques ou de fatigue.

Le mécanisme de déplacement des mors est conçu pour être symétrique, une caractéristique importante pour maintenir la zone d'analyse (VER) de l'échantillon fixe durant la déformation. Sans ce déplacement symétrique, les mesures risqueraient de ne pas être effectuées toujours au même endroit, voire de sortir complètement du VER, compromettant ainsi la qualité des observations et la fiabilité des données récoltées.

Un avantage considérable de cette mini-machine est sa praticité pour les essais en *in situ*. Elle se prête particulièrement bien aux analyses en environnement de synchrotron ou lors des acquisitions Raman sous microscope confocal durant la déformation. Ce type d'essai nécessite des équipements qui peuvent être aisément intégrés à des dispositifs complexes sans encombrement excessif.

Pour garantir la cohérence des mesures et des observations, les vitesses de traverse de cette mini-machine ont été adaptées avec celles du système VidéoTraction™ afin d'assurer une

comparabilité entre les divers essais. Les éprouvettes utilisées sont les mêmes que celles employées lors des analyses par VidéoTraction™.

Finalement, La machine est dotée d'une cellule chauffante pouvant atteindre une température de 150°C, cette dernière peut donc chauffer le VER aux températures voulues, ici en dessous et au-dessus de la transition vitreuse des polymères à étudier.

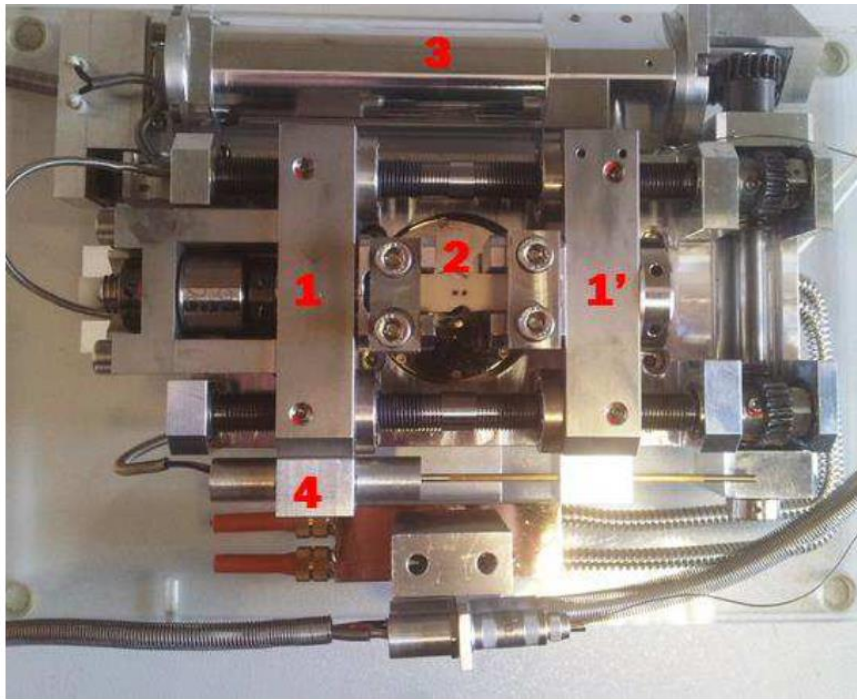


Figure 2.3 : La mini-machine de traction Kammrath & Weiss avec en légende : 1,1'- Traverses, 2- Éprouvette, 3- Moteur et 4-Capteur LVDT de déplacement.

2.1.1.3 Stéréo corrélation d'images 3D

La stéréocorrélation d'images 3D est une technique optique permettant de mesurer et d'analyser les champs de déformation en volume d'un matériau ou d'un objet de manière non invasive. Le principe repose sur la corrélation croisée entre des images capturées par des caméras stéréoscopiques, fournissant une vue tridimensionnelle des déplacements et des déformations de la surface étudiée.

Dans le cadre de cette étude, le système ARAMIS 6M commercialisé par la société GOM a été employé (figure 2.4) [181]. Ce système se compose de deux caméras haute résolution disposées en configuration stéréoscopique pour capturer simultanément des images de la surface d'intérêt. Pour garantir une corrélation efficace, la surface de l'échantillon est préalablement revêtue d'une peinture blanche. Ensuite, de la peinture noire est dispersée pour former des taches aléatoires,

créant ainsi un motif appelé "mouchetis". C'est le suivi de ces motifs et leur évolution relative les unes par rapport aux autres qui permet de déterminer les déformations subies par le matériau dans les trois directions de l'espace. L'analyse des images est effectuée à l'aide du logiciel GOM Correlate, conçu spécifiquement pour traiter et interpréter les données recueillies. Plusieurs options se présentent pour la création de la composante de surface qui sera analysée par la suite. Il est possible de modifier les paramètres de détection du mouchetis en variant la taille des facettes ainsi que la distance entre elles. La taille a été fixée à 30 pixels et la distance a été établie à 26 pixels sachant que la taille du pixel est égale à $3,4 \mu m$. L'échantillonnage dans le temps sera également ajusté. Il est important de noter qu'un intervalle de temps plus court fournira une plus grande précision sur l'évolution des points, mais nécessitera davantage de mémoire.

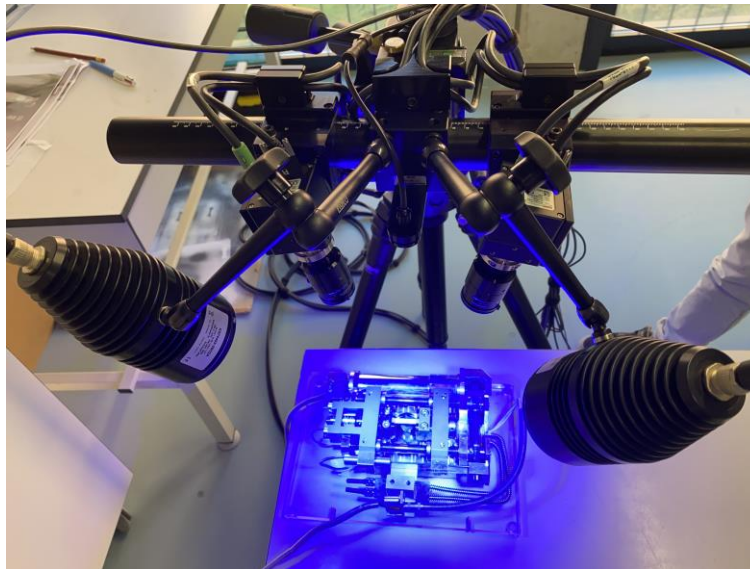


Figure 2. 4 : Système de stéréocorrélation d'images 3D ARAMIS 6M couplé à un essai de traction sur la mini-machine de traction K&W.

2.1.1.4 Analyse mécanique dynamique

L'Analyse Dynamique Mécanique, connue sous l'acronyme DMA, permet d'explorer les comportements relaxationnels liés aux caractéristiques thermomécaniques des matériaux, vis-à-vis de la température et de la fréquence de sollicitation mécanique. L'essence de la DMA repose sur le fait que le matériau exprime une déformation sinusoïdale, formulée par $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta)$, quand une contrainte sinusoïdale $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t)$ lui est appliquée, où δ représente le déphasage entre la déformation et la contrainte appliquée et ω est la pulsation des

oscillations. Divers modes de sollicitation sont envisageables, et leur sélection dépend habituellement de la géométrie, de la viscosité, et du module de Young de l'échantillon à analyser. Dans ce travail, seul le mode de flexion 3 points a été employé en raison de la forte épaisseur des matériaux de l'étude.

La partie réelle et imaginaire du module de Young complexe sont appelées respectivement le module de conservation E' et le module de perte E'' . Ils sont obtenus par les deux équations suivantes :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad (2.3)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad (2.4)$$

Le facteur de perte $\tan\delta$ est le quotient de la partie imaginaire et la partie réelle du module de Young complexe. Ce facteur, mesure l'aptitude du matériau à transmuter l'énergie mécanique en chaleur. T_α (température de transition α associée à la transition vitreuse) peut être relevée par la température au point d'inflexion du module de conservation ou la température quand le facteur de perte est à son maximum pour une fréquence égale à 1 Hz.

Pour les expérimentations en laboratoire, un appareil DMA 242C de la marque Netzsch est utilisé. Les échantillons, sous forme de parallélépipède ($10 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$). Les tests ont été réalisés suivant plusieurs fréquences (0,5Hz-1Hz-2,5Hz-5Hz-10Hz-20Hz-33Hz-50Hz) et à des températures s'étendant de 20°C à 200°C à 1°C/min dans une configuration de flexion 3 points.

Les données DMA sont accessibles via Trios ou Netzsch Proteus. Ces données peuvent être tracées pour identifier divers paramètres, notamment l'évolution des parties réelles et imaginaires du module d'élasticité, ainsi que la valeur de $\tan \delta$. Ces informations permettent de déterminer les importantes transitions tel que la transition vitreuse ainsi que de cerner l'état de vieillissement du polymère.

Le principe d'équivalence temps-température (TTP) est un concept fondamental en rhéologie et en mécanique des polymères. Selon ce principe, les propriétés viscoélastiques d'un matériau polymère à une basse fréquence sont équivalentes à celles à une haute température ou un temps plus long [99]. Autrement dit, les variations de température permettent d'étudier les variations des propriétés sur une grande plage de temps et de fréquence. La relation de Williams-Landel-

Ferry (WLF) s'inscrit dans ce contexte, fournissant une équation mathématique qui donne les valeurs viscoélastiques du polymère à une valeur de température ou de temps donnée [22].

En utilisant conjointement le principe TTP et la relation WLF, il est possible d'élaborer des courbes maîtresses à n'importe quelle température proche de T_g . Ces courbes illustrent l'évolution du module de Young en fonction du temps pour cette température. Grâce à cette démarche, on peut comparer les propriétés viscoélastiques de différents polymères dans des états physiques similaires. L'étape de la construction des courbes maîtresses se fait aussi automatiquement par le logiciel d'analyse.

2.1.2 Caractérisation thermique

2.1.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) se destine à l'étude des transitions microstructurales thermiquement activées au cours de cycles de température bien définis. Dans le cas de matériaux polymères, les transitions notables du premier ordre sont la fusion (endothermique) et la cristallisation (exothermique). Cette technique est également employée pour la détermination de la température de transition vitreuse. La mesure dans la DSC est basée sur le principe de la compensation de puissance : le calorimètre ajuste la puissance à fournir pour réduire la différence de température entre l'échantillon analysé et la référence, induite par une réaction endothermique (ou exothermique) dans l'échantillon.

Pour ce qui est des matériaux polymères, des transitions telles que la température de transition vitreuse, la cristallisation qui est exothermique et la fusion qui est endothermique sont particulièrement observables.

Dans le cadre de cette thèse, le modèle Q200 de TA Instruments a été utilisé pour les analyses DSC. Cet appareil est muni d'un four intégrant deux creusets : l'un servant de référence, sans échantillon, et l'autre abritant l'échantillon à examiner. Il est façonné pour apprécier la différence des flux thermiques entre ces creusets durant un cycle thermique. L'interprétation de ces données engendre des thermogrammes, affichant le flux thermique en fonction de la température, habituellement en W/g.

Les essais ont été conduits en environnement inerte, avec un courant d'azote de 25 mL/min. L'échantillon, d'une masse comprise entre 5 et 15 mg, est pesé avec une exactitude de 0,01 mg. Un cycle thermique typique se décompose de la manière suivante : Chauffe 1 => maintien => refroidissement => maintien => chauffe 2.

La première chauffe révèle l'historique thermomécanique du matériau, tandis que la seconde chauffe met en exergue les propriétés intrinsèques du polymère lors d'un cycle standard à 10°C/min.

Les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c , T_{cc}) sont mesurées au sommet des pics endothermiques et exothermiques correspondants. La formule suivante permet d'évaluer le degré de cristallinité : [15,182]

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f^0} \quad (2.5)$$

où ΔH_f et ΔH_{cc} sont respectivement les enthalpies de fusion et de cristallisation froide et ΔH_f^0 symbolise l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait. Les valeurs utilisées dans le cas du PET et du PEF sont données dans le chapitre 2, partie 2.2.2.

Par ailleurs, la transition vitreuse est détectée par un changement dans la ligne de base des thermogrammes (variation de capacité calorifique). Pour des polymères à cristallinité élevée, cette transition peut être difficile à observer en termes d'amplitude en raison de la faible fraction de phase amorphe.

Concernant les données DSC, les fichiers résultats proviennent directement du logiciel TA instruments Qserie. Ces fichiers peuvent ensuite être interprétés à l'aide de programmes tels que TA Universal Analysis ou Trios. Ces derniers permettent une exploration détaillée des thermogrammes, la détection des températures critiques et la computation des aires sous les courbes.

Afin d'isoler certains phénomènes microstructuraux qui peuvent se produire sur les mêmes gammes de température, la DSC modulée a été utilisée. Elle permet la caractérisation précise des phénomènes de relaxation physique de la phase amorphe (endotherme superposé à la variation de capacité calorifique de la T_g) et de fusion-recristallisation aussi dénommé perfectionnement cristallin. Cette adaptation de la DSC est présentée ci-après.

2.1.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC)

La calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC) est une version améliorée de la DSC traditionnelle. À l'instar de la DSC classique, qui repose sur une variation linéaire de la température, la MDSC la modifie de manière sinusoïdale. Le principal atout de cette technique réside dans sa faculté à décomposer le flux de chaleur total en deux éléments distincts : le flux

réversible et le flux non-réversible. Le flux réversible est associé à des phénomènes strictement thermodynamiques comme la transition vitreuse et la fusion. Le flux non-réversible comprend la cristallisation ainsi que la relaxation structurale. Pour mener à bien la MDSC, le même dispositif de DSC a été utilisé, sous des conditions expérimentales semblables. Toutefois, la prise en compte du cycle thermique demande une adaptation pour intégrer les paramètres de la modulation sinusoïdale, incluant l'intensité, la fréquence, en addition à la vitesse de chauffe moyenne. Un choix malavisé de ces paramètres peut engendrer des erreurs dans la décomposition du flux thermique total et, de ce fait, compromettre la fiabilité des résultats. Il est essentiel de tenir compte des facteurs suivants lors de l'implémentation de la MDSC : [183–186]

1. Amplitude de modulation : Une valeur d'amplitude accentuée de cette dernière favorise la sensibilité, utile pour des transitions discrètes comme la transition vitreuse des matériaux à haute cristallinité. Toutefois, une amplitude excessive peut induire des variations thermiques non souhaitées. Afin de contrecarrer ce phénomène, en particulier lors de l'analyse de la fusion et cristallisation des polymères, l'option "heat only" est parfois privilégiée. Dans ce scénario, l'amplitude est configurée de manière à éviter toute diminution de la température durant les modulations.
2. Vitesse de chauffe moyenne : Il est impératif d'avoir un nombre suffisant de modulations dans la plage de température liée la transition thermique à étudier. Il est préconisé d'avoir au moins quatre oscillations dans la gamme de température d'une transition microstructurale.
3. Fréquence ou période de modulation : Elle doit être ajustée au matériau examiné pour garantir une uniformité thermique pendant les modulations. Pour les polymères, une période fréquemment utilisée varie entre 45s et 1 min.

Dans cette thèse, les paramètres sélectionnés pour étudier la fusion et la cristallisation en mode "Heat only" incluent une amplitude ajustée à de $0,318^{\circ}\text{C}$, une vitesse de chauffe moyenne de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et enfin une période de 1 min.

Il convient de mentionner que l'on peut simuler une montée en température telle qu'elle est réalisée en DSC grâce à un dispositif de la marque Linkam [187]. Ce dernier s'apparente en termes de fonctionnalité à la mini-machine en traction. Le dispositif Linkam offre la possibilité d'appliquer des cycles thermiques contrôlés avec un gradient minimum de valeur absolue égale à $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.1.3 Caractérisation microstructurale

2.1.3.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, déployée pour les analyses de cette thèse, repose sur plusieurs équipements expérimentaux. Le premier appareil utilisé est le spectromètre de Kaiser Optical Systems [188], modèle RXN1. Doté de fibres optiques et de sondes délocalisées, il manifeste une grande adaptabilité pour correspondre à diverses configurations expérimentales. Une diode laser, rayonnant à une longueur d'onde de 785 nm et avec une puissance avoisinant 400 mW, fait office de source monochromatique pour l'excitation. Ce spectromètre sera exploité avec deux dispositions de polarisation : parallèle à la direction de traction et non polarisée, chacune avec un temps d'acquisition de 13 secondes. Il propose une résolution spectrale de 1 cm^{-1} , embrassant une plage allant de 100 cm^{-1} à 3500 cm^{-1} .

Pour des exigences de résolution supérieure, un autre spectromètre a été aussi utilisé : le Labram HR d'Horiba [189]. Outre sa longueur d'onde laser similaire (785 nm), cet équipement se distingue par une résolution spectrale supérieure de $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Cette précision renforcée est cruciale, notamment pour les mesures de positions de bandes. Le Labram HR d'Horiba présente également une fenêtre spectrale plus vaste que le modèle Kaiser. Sa caractéristique primordiale est son microscope confocal intégré. Dans cette optique, le terme "confocal" indique que l'instrument est apte à focaliser sur un plan très spécifique au sein de l'échantillon, tout en écartant les données issues des plans en dehors de ce point focal. Cela permet de capturer des images et des spectres Raman d'une grande clarté et d'une haute précision spatiale. Les objectifs disponibles, variant de $\times 10$ à $\times 100$, fonctionnent non seulement comme des lentilles convergentes pour focaliser la lumière, mais ils renforcent aussi la capacité confocale du microscope en restreignant la profondeur de champ. Pour polariser le laser, il est possible d'utiliser une combinaison de polariseur et d'analyseur. Le temps d'acquisition est fixé à 10 s pour une plage d'acquisition de 250 cm^{-1} .

2.1.3.2 Diffusion des rayons X

L'exploration de la microstructure des matériaux s'effectue également au travers de la diffusion des rayons X, une technique non-destructive. Elle exploite l'interaction entre un faisceau de rayons X et la substance à étudier. À l'issue de la diffusion des rayons X par l'échantillon, le motif obtenu révèle des données cruciales sur sa microstructure à l'échelle nanométrique.

Le procédé de détection dénommé WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) est privilégié pour sonder les éléments dont la taille est inférieure ou équivalente au nanomètre. Il a permis de déceler la texture, le taux de cristallinité et l'orientation macromoléculaire des matériaux explorés.

Dans le domaine des rayons X, la diffraction constitue un aspect spécifique de la diffusion, survenant lorsque les rayons X sont diffusés par les plans cristallins d'un matériau. La loi de Bragg éclaire la relation entre la diffraction et ces plans cristallins, formulée par l'équation : [170].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.6)$$

où n représente l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance interréticulaire des plans cristallins (hkl), et θ l'angle d'incidence. Un plan cristallin adhère à la condition de Bragg (voir figure 2.4) si et uniquement si il respecte cette équation et son facteur de structure n'est pas nul.

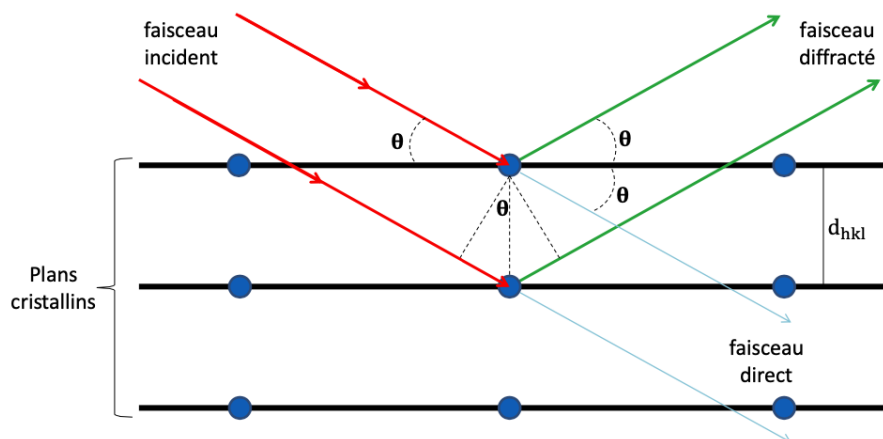


Figure 2. 5 : Diffraction des rayons X à travers une famille de plans cristallins dans une maille cristalline d'un polymère.

L'Institut Jean Lamour dispose d'un diffractomètre APEX2 de la marque Bruker équipé d'un détecteur 2D CCD. Ce dernier est doté d'une surface active de 10 cm^2 , avec des pixels de 125 microns de côté. L'appareil dispose de deux micro-sources : l'une issue d'un filament de cuivre est sélectionnée (énergie de 8 keV et $\lambda=0,154 \text{ nm}$) et l'autre d'un filament source en molybdène (énergie de 17,5 keV et $\lambda=0,071 \text{ nm}$). Le porte-échantillon, facilement démontable, est rotatif, facilitant ainsi la capture de clichés de diffraction sous diverses configurations. La distance modulable entre l'échantillon et le détecteur, de 5 mm à 180 mm, propose une adaptabilité en

fonction de la nature de l'échantillon. De plus, le temps d'exposition est modifiable pour s'aligner sur la réactivité des divers polymères examinés. Le temps d'acquisition est de 30s.

En plus des caractérisations au sein du laboratoire, des expériences de WAXS ont été réalisées en deux étapes distinctes sur des installations en synchrotron. La première campagne a eu lieu à ALBA (Barcelone, Espagne), sur la ligne de faisceau BI-11 NCD Sweet. Un faisceau monochromatique calibré à 12,4 keV et d'une taille de 130x130 microns² a été utilisé. Les clichés de diffraction ont été enregistrés sur un détecteur à plaque CDD 2-D de type Rayonix LX255-HS, positionné à 92 mm derrière l'échantillon en mode transmission. Les données ont été collectées à une fréquence de 1 Hz. La seconde étape s'est déroulée sur la ligne de faisceau BM26 du synchrotron ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble (France). Un faisceau monochromatique d'une énergie de 12 keV et d'une taille de 400x450 microns² a été employé. Les données WAXS ont été recueillies avec un temps d'intégration de 3 secondes, en mode transmission, en utilisant un détecteur PILATUS 1M, avec une distance échantillon-détecteur de 100 mm.

Avant d'effectuer ces mesures, une étape de calibration a été nécessaire. Pour cela, le Cr₂O₃ a été utilisé comme matériau de référence. Cette calibration est primordiale car elle permet d'ajuster et de corriger les mesures subséquentes, assurant ainsi la précision des diffractogrammes obtenus.

2.1.4 Dispositifs de couplage

Il convient de souligner que le premier objectif de cette thèse est de suivre les évolutions microstructurales des polymères au cours de diverses sollicitations thermomécaniques. L'ambition de monitorer ces évolutions par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X à grands angles lors des essais thermiques et de traction uniaxiale nécessite la mise en place de systèmes de couplage.

2.1.4.1 Couplage DSC-Raman

Pour les essais thermiques avec la spectroscopie Raman *in situ*, le spectromètre utilisé est le Kaiser RXN1. L'objectif principal de ces essais est d'étudier *in situ* les critères de cristallinité ainsi que les variations microstructurales lors d'une montée en température. Les vitesses de chauffe de la DSC variaient entre 0,5°C/min et 10°C/min. Le temps d'exposition était fixé à 8

s, et l'intervalle d'acquisition à 10 s. La figure 2.6 illustre le dispositif complet, intégrant le système de couplage. Celui-ci permet de positionner la sonde délocalisée au niveau de l'échantillon tout en conservant les conditions standards d'une DSC.

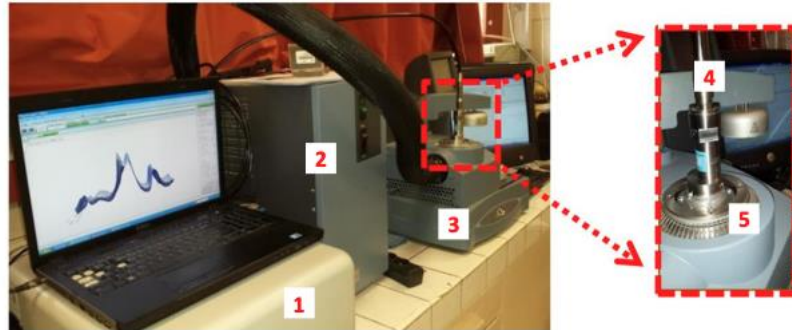


Figure 2. 6 : Couplage DSC-Raman : 1) spectromètre Raman, 2) cellule de refroidissement, 3) calorimètre Q200, 4) sonde Raman, 5) Four) [84].

L'utilisation du spectromètre Labram HR en remplacement du Kaiser nécessite le recours au calorimètre Linkam. Toutefois, il est essentiel de souligner que la Linkam, se limitant principalement à des fonctions de chauffage ou de refroidissement, ne peut pas fournir les mêmes informations qu'une DSC. Par conséquent, il conviendra d'analyser d'abord le cycle thermique à l'aide de la DSC. Puis, après avoir simulé le même traitement thermique avec la Linkam, les acquisitions Raman peuvent être effectuées à l'aide du spectromètre confocal Horiba.

2.1.4.2 Couplage Linkam-WAXS

Afin de réaliser des acquisitions de diffusion des rayons X pendant un cycle thermique, de la même manière que pour les analyses Raman, le dispositif Linkam a été couplé aux deux lignes de synchrotron mentionnées précédemment (chapitre 2, partie 2.1.3.2), comme illustré dans la figure 2.7 dans le cas des essais à l'ESRF. Pour cette procédure, les échantillons ont été encapsulés dans des capsules en aluminium, semblables à celles utilisées pour une DSC standard. Cette encapsulation permet d'éviter tout écoulement de l'échantillon pendant l'essai, compte tenu de la position verticale du calorimètre. Avant toute analyse, une acquisition avec une capsule vide est nécessaire afin d'éliminer ultérieurement la signature de celle-ci des clichés de diffraction, étant donné que l'aluminium génère une diffraction.



Figure 2. 7 : Couplage Linkam-WAXS (configuration WAXS-SAXS) sur la ligne BM26 au synchrotron ESRF, France avec en légende : 1) tube sous vide (pour SAXS), 2) détecteur WAXS 1D, 3) four Linkam, 4) arrivée des rayons X, 5) azote liquide, 6) système de pilotage Linkam.

2.1.4.3 Couplage Traction-WAXS

En ce qui concerne le couplage traction-WAXS lors des campagnes en synchrotron, la configuration est illustrée dans la figure 2.8. La mini-machine de traction est positionnée entre la source du faisceau et le détecteur, permettant ainsi une configuration en transmission. La cellule chauffante, de forme cylindrique, est évidée en son centre afin de laisser passer le faisceau de rayons X. Les essais sont réalisés à une vitesse de déformation vraie constante et à différentes températures *via* des rampes de vitesses de traverse prédéterminée. Les détails des expériences menées seront exposés dans le chapitre 3 (partie 3.2.4).

2.1.4.4 Couplage Traction-Raman

Tout comme pour les expériences WAXS *in situ*, les analyses Raman couplées à la traction sont réalisées à l'aide de la mini-machine de traction comme le montre la figure 2.9. Les spectromètres employés sont ceux précédemment mentionnés. Pour ces expériences, le mode de fonctionnement adopté est en réflexion. Il convient de souligner que des lentilles convergentes ont été utilisées dans le cas du Kaiser et un polariseur a été utilisé dans le cas du Labram HR.

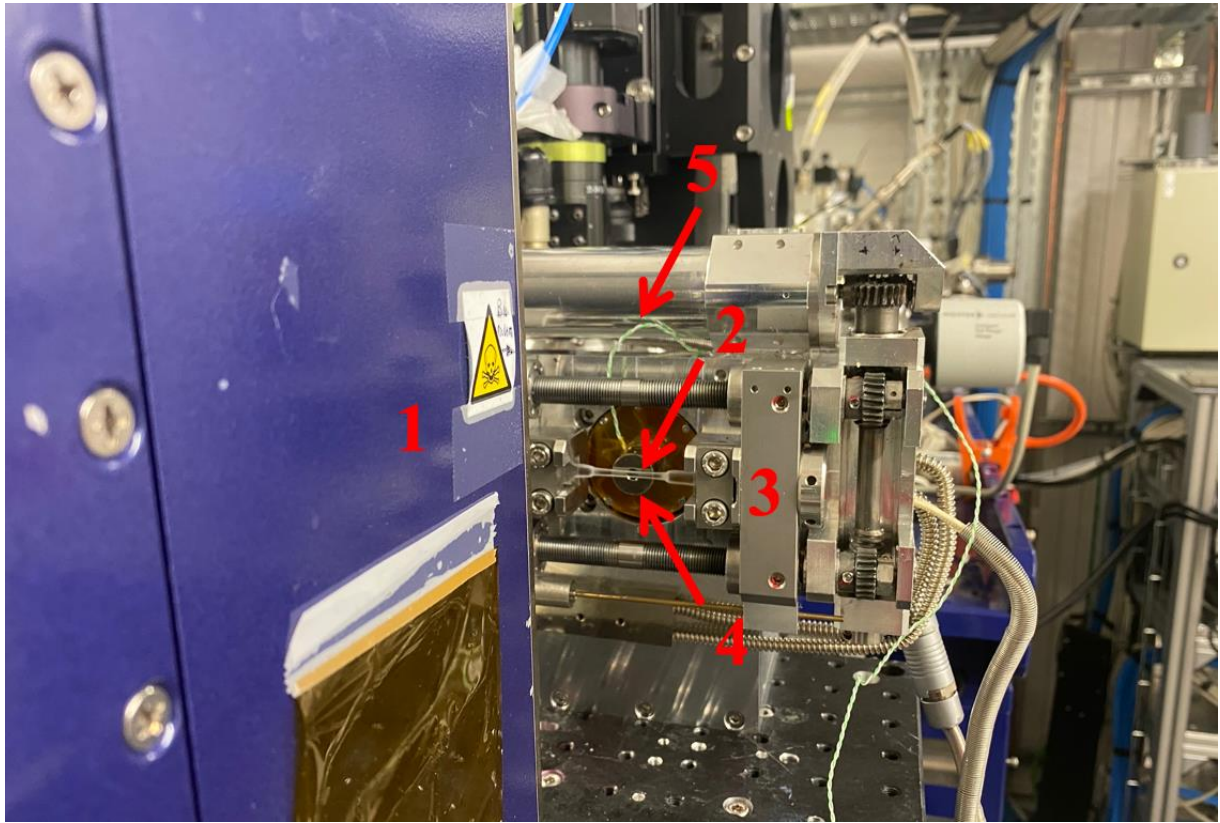
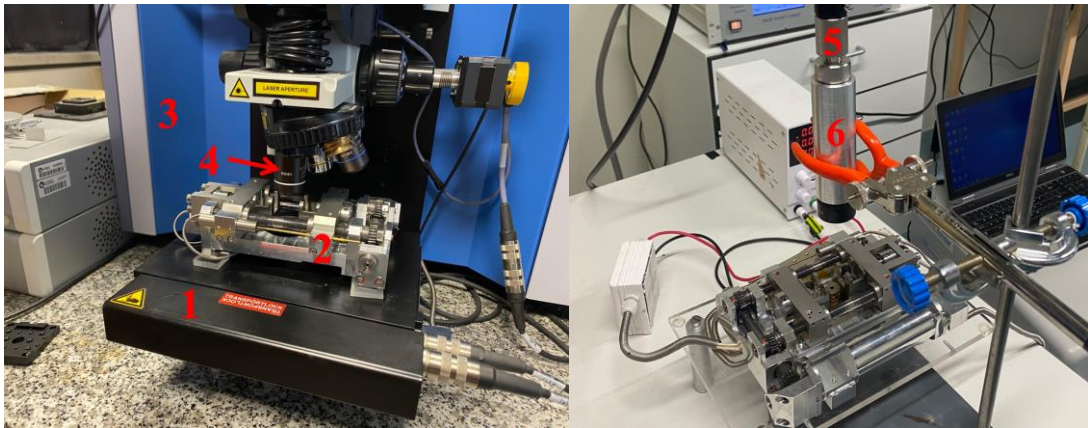


Figure 2. 8 : Couplage Traction-WAXS en mode transmission à la bl-11 NCD Sweet au synchrotron ALBA, Espagne avec en légende : 1) détecteur WAXS 2D, 2) éprouvette en traction, 3) mini-machine K&W, 4) cellule chauffante et arrivée des rayons X, 5) thermocouple.



a)

b)

Figure 2. 9 : Couplage Traction-Raman en utilisant a) le spectromètre Labram HR et b) le Kaiser RXN1 avec une lentille convergente de focale $f=25,4$ mm avec en légende : 1) platine XY, 2) mini-machine K&W, 3) spectromètre Labram HR, 4) objectifs, 5) fibre Raman, 6) lentille convergente.

Pour le suivi de l'endommagement volumique par Raman, une lentille de distance focale $f=7,6$ cm a été choisie. Cela a permis une modification du volume analysé, résultant en un nouveau diamètre, $d=29,21 \mu\text{m}$, et une longueur, $L=5,1$ mm du WAIST. Il est à noter que la longueur est supérieure à l'épaisseur des échantillons permettant de conclure que cette configuration est optimale pour la détermination de l'endommagement volumique [132,190].

2.1.5 Traitements des données obtenues par les différents couplages *in situ* WAXS et Raman

Cette partie est dédiée à la description des méthodes et moyens de traitements des nombreuses données acquises selon les différentes techniques. En effet, la majeure partie des résultats étant obtenue en temps réel, une automatisation par le développement de scripts sous Matlab a été nécessaire. Les différents codes créés et employés dans cette thèse sont décrits ci-après.

2.1.5.1 Données WAXS

- Acquisition et traitement préliminaire :

Selon les expériences réalisées, les clichés de diffraction WAXS ont été recueillis à l'aide de plusieurs types de détecteurs différents. Les données sont ainsi générées sous la forme de fichiers informatiques de différents formats, et le premier travail consiste à extraire les données WAXS proprement dites. Ces données peuvent ainsi être représentées sous la forme d'une image, représentative des phénomènes de diffusion apparaissant lors de l'expérience.

Pour traiter ces données WAXS, deux outils ont été utilisés: le logiciel Fit2D [191] et la bibliothèque « PyFAI » du langage de programmation Python [192].

Fit2D est un logiciel performant et rapide d'utilisation, mais assez rigide dans sa conception. L'automatisation des tâches est possible mais fastidieuse. Ce logiciel a donc plutôt été utilisé de manière ponctuelle pour vérifier les données et leur calibration.

La bibliothèque « PyFAI » offre une facilité d'utilisation supérieure par rapport à d'autres outils. Grâce à la commande « pyFAI-calib », il est possible de calibrer automatiquement les données WAXS acquises à partir d'un cliché issu d'un calibrant sélectionné, obtenu en début d'expérience. Le fichier « .poni » résultant contient toutes les informations essentielles relatives au détecteur, à l'énergie du faisceau incident utilisé, à la distance entre le détecteur et l'échantillon, ainsi qu'à d'autres paramètres indispensables pour la calibration des clichés de diffraction.

Une fois que le fichier «.poni » est créé, la commande pyFAI-integrate permet de convertir l'ensemble des clichés en des matrices 2D appelées "cake" (figure 2.10). Ces matrices, enregistrées sous format .txt, représentent une transformation polaire des clichés où chaque ligne correspond aux azimuts, chaque colonne aux angles de diffraction 2θ , et les composantes de la matrice reflètent les intensités relevées par le détecteur pour un azimut et un angle de diffraction spécifique.

Les différents codes pour l'affichage des clichés, la calibration ainsi que l'intégration sont mis dans l'annexe A6.

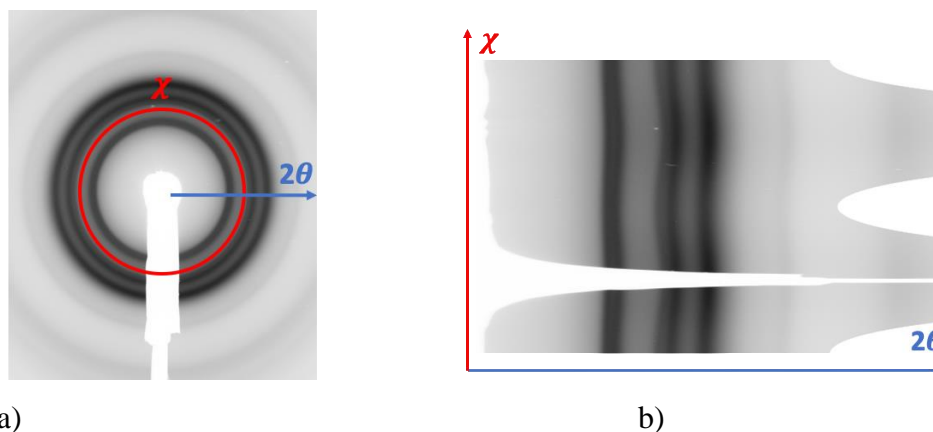


Figure 2. 10 : Transformation polaire à partir du a) cliché de diffraction 2D pour l'obtention d'images b) "cakes" du PET semi-cristallin. (χ est l'azimut).

- Traitement des clichés de diffraction :

À partir des matrices désignées "cake", diverses transformations et calculs peuvent être effectués afin de caractériser le polymère. Conformément aux études menées par Herman's, la diffusion des rayons X en grand angle permet d'estimer le taux de cristallinité et le taux d'orientation [144].

Pour déterminer le taux de cristallinité, il est nécessaire d'effectuer une intégration azimutale complète sur 360° , ce qui permet de neutraliser tout effet d'anisotropie et de texture. Cette intégration revient à sommer toutes les lignes de la matrice cake (intégration radiale). Pour les polymères, et en raison de leurs propriétés symétriques, une intégration sur 90 degrés est parfois suffisante. Suite à cette intégration, un diffractogramme unidimensionnel est obtenu (figure 2.11). Il est représenté par I en fonction de 2θ .

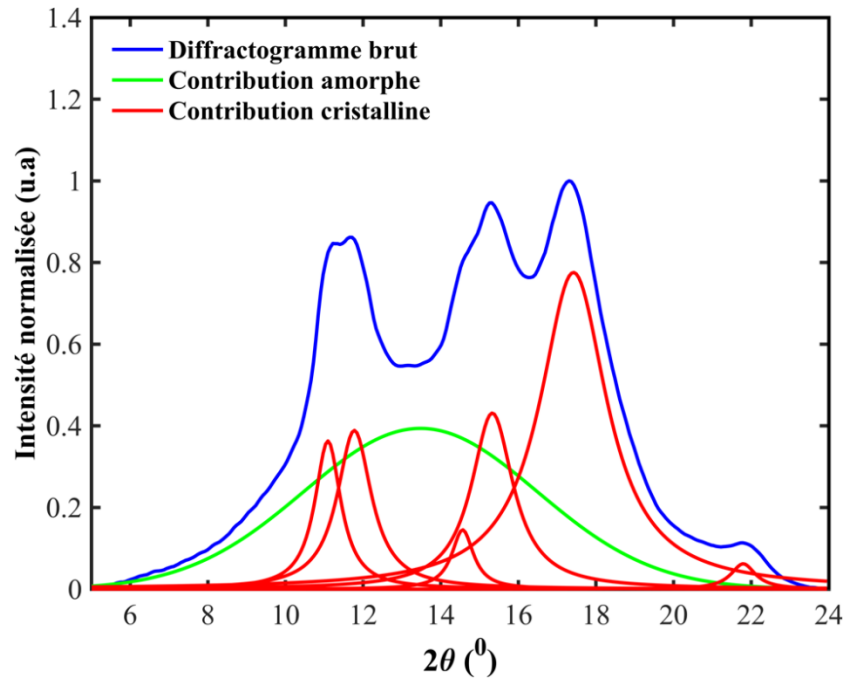


Figure 2. 11 : Diffractogramme 1D obtenu à partir de l'intégration radiale complète de l'image cake (sur 360 degrés) d'un PET semi-cristallin.

La cristallinité du matériau polymère semi-cristallin est évaluée à partir de ces diffractogrammes 1D selon l'expression présentée dans le chapitre 1 (partie 1.6.1). Cette méthode implique une désomation des pics de diffraction (suivant une distribution Lorentzienne) ainsi que du halo amorphe (suivant une distribution Gaussienne), après avoir retranché une ligne de base représentant l'intensité du fond continu. Dans cette étude, la soustraction de la ligne de base, de type linéaire, est effectuée entre des valeurs de 2θ situées entre 5° et 30° . Les régions extérieures à cet intervalle sont principalement bruitées. La méthode de désomation repose sur l'approche des moindres carrés implémentée dans Matlab, dont les détails seront exposés dans le paragraphe des dédiés aux données Raman. Le code permettant de faire cela est rapporté dans l'annexe A6.

Concernant l'orientation macromoléculaire, les fonctions d'orientation par Herman's sont utilisées pour la déterminer à partir des clichés de diffraction.

Pour un matériau initialement amorphe ou semi cristallin, et comme discuté dans le chapitre 1 (partie 1.6.2), l'orientation sera donc calculée par le biais de l'équation [59]:

$$f = \frac{3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1}{2} \quad (2.7)$$

avec,

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\varphi) \cdot \cos^2 \varphi \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\varphi) \cdot \sin \varphi \cdot d\varphi} \quad (2.8)$$

Ce qui changera entre un matériau amorphe et un semi cristallin, est la plage angulaire 2θ à intégrer qui va être de 13° à 17° pour un amorphe et de 10° à 22° pour un semi cristallin.

En termes pratiques, cela signifie appliquer ces formules aux matrices "cakes". Il faut limiter le nombre de colonnes à l'intervalle de 2θ sélectionné puis les sommer (Intégrer), selon une configuration amorphe ou semi-cristalline. Et Finalement, il faut limiter le nombre de lignes à l'intervalle correspondant à $\varphi = [0^\circ, 90^\circ]$. Le code permettant de réaliser ce calcul d'orientation est présenté en annexe A6.

Comme mentionné précédemment, la méthode cristallographique nécessite une analyse plus détaillée des diffractogrammes. D'abord une intégration sur un azimut de 10° est faite. Cette opération est réalisable en additionnant toutes les 10 lignes de la matrice "cake", étant donné qu'une ligne correspond à un azimut de 1° . Chaque diffractogramme est ensuite désommé individuellement de la même manière que pour le calcul de la cristallinité. Par la suite, les valeurs des positions des pics à étudier (halo amorphe et plan cristallin) sont extraites et la méthode est appliquée via les calculs correspondants (voir chapitre 1, partie 1.7.3) à partir des valeurs extraites de positions de pic ou halo. Toutes ces étapes ont été automatisées sous MATLAB, ne faisant ressortir que le résultat final. Le code correspondant est également fourni dans les annexes (annexe A6).

2.1.5.2 Données Raman

Les données Raman sont directement exportées en fichiers « .txt » par les logiciels d'acquisition Raman-IC ou Labspec. Ces fichiers consistent en des matrices, la première ligne contenant les nombres d'ondes et les lignes suivantes, les intensités. Pour une acquisition à un seul spectre, le fichier contient donc simplement deux lignes.

Un code sur Matlab, présent en annexe A6, a été spécifiquement élaboré pour traiter ces fichiers bruts. Voici les étapes clefs du traitement :

1. **Lecture des fichiers** : Ouverture et lecture directe des fichiers.
2. **Organisation des nombres d'onde** : Les nombres d'onde sont parfois exportés de manière dégressive. Pour éviter les complications ultérieures et une ambiguïté dans l'affichage du spectre, ils sont réorganisés de façon progressive.

3. **Troncage des spectres** : Seuls les spectres dans la plage des moyens nombres d'onde (500 à 1900 cm⁻¹) sont pris en compte pour l'analyse car c'est cette partie qui est pertinente pour la présente étude.
4. **Lissage de spectre** : Les spectres ont été lissés en utilisant l'algorithme de Savitzky-Golay [193], cette méthode est un lissage polynomial se faisant sur une fenêtre de points choisie. Un lissage polynomial de degré 0 (constante) a été fait sur une fenêtre de 3 points. Cet algorithme est noté SG(0,3).
5. **Correction de la ligne de base** : La présence d'une ligne de base à corriger est souvent due à des phénomènes comme la fluorescence. Certains chercheurs ont utilisé la transformée de Laplace des spectres pour identifier les points d'accroche nécessaires à cette correction. L'algorithme est connu sous le nom de méthode des ondelettes [194,195]. Une base de données des points d'accroche a été constituée par la suite. Une fois identifiés sur le spectre à analyser, des segments linéaires passant par ces points sont soustraits du spectre. Bien qu'il soit possible d'utiliser une spline, cette méthode peut introduire des erreurs et la méthode des multiples segments a donné des résultats plus corrects.
6. **Normalisation** : Les spectres sont souvent normalisés en utilisant une bande de référence (633 cm⁻¹ pour le PET) [196] ou en utilisant l'intensité intégrée sous le spectre si cette bande de référence n'est pas connue [134,197].
7. **Désommatation** : Une revue bibliographique a permis d'établir une base de données des pics potentiels présents dans les spectres. Chaque pic est caractérisé par une position, une intensité maximale, une largeur à mi-hauteur et un facteur de forme. Une méthode de désommatation impliquant l'utilisation d'une fonction de Pearson VII a été employée pour étudier ces changements plus en détail. Cette fonction a été choisie parce qu'elle est polyvalente et peut s'adapter à différentes formes de bandes. La fonction Pearson VII, définie par la formule suivante :

$$f(x) = \left[1 + \left(\frac{2 \cdot (x - x_0) \cdot \sqrt{2^{1/M} - 1}}{w} \right)^2 \right]^{-M} \quad (2.9)$$

Dans cette formule x_0 représente la position, w la largeur à mi-hauteur et M le facteur de forme. Selon sa valeur, la fonction peut être gaussienne ($M \gg 8$), lorentzienne ($M < 1$), ou une combinaison des deux ($1 < M < 10$).

La fonction « lsqin » de Matlab a été utilisée pour désommer le spectre. Cette fonction minimise la différence au carré entre le spectre observé et une fonction modèle basée sur la base de données des pics. Elle ajuste les paramètres initiaux tirés de cette base pour obtenir un ajustement optimal. Suite à la désommation, les paramètres ajustés sont enregistrés dans un fichier « .txt », ainsi que les valeurs intégrales des différents pics, indispensables pour des analyses ultérieures. Il convient de souligner que cette même méthode de désommation a été utilisée pour l'analyse des diffractogrammes.

Suite à ces traitements, un sous-programme Matlab a été développé pour évaluer les paramètres précédemment énumérés au chapitre bibliographique à savoir la cristallinité, l'orientation macromoléculaire et l'endommagement volumique.

2.2 Matériaux de l'étude

2.2.1 Introduction et mise en forme

Pour une compréhension approfondie des phénomènes physiques mentionnés auparavant, la sélection des polymères a été judicieusement effectuée. Cela permet de séparer et d'étudier de manière isolée les contributions des différentes phases, et de comprendre de façon précise leur apport en termes de transfert de contraintes et de contribution au comportement global du polymère. Ainsi, le premier matériau étudié est le PET, susceptible de se présenter en morphologie amorphe ainsi qu'à l'état semi-cristallin, permettant donc l'analyse mentionnée précédemment. Le PEF, quoique similaire au PET, présente, comme observé, des cinétiques de cristallisation thermique plus lentes et des événements de cristallisation induite sous contrainte différents. Le PEF sera également analysé en états amorphe et semi-cristallin.

Le PET, fourni par Goodfellow, est amorphe selon le fournisseur, et ses caractéristiques sur la base des données fournies sont présentées dans le tableau 2.1. Pour obtenir une morphologie semi-cristalline, ce PET amorphe a subi un recuit à une température de 160°C pendant 4 heures, entre les plaques d'une presse chauffante.

Tableau 2. 1 : Quelques caractéristiques du PET données par Goodfellow [199].

Température de fusion	247 °C
Masse volumique	1,300 g.cm ⁻³
\overline{M}_n	28 000 g.mol ⁻¹

Quant au PEF, il a été fourni par Avantium sous la forme de granulés blancs donc sans doute semi-cristallins. Les caractéristiques du fournisseur sont résumées dans le tableau 2.2. Avant leur mise en forme sous plaque, ces derniers ont été séchés afin d'éliminer toute trace d'eau dans une étuve à 160°C pendant 12 heures, selon les études et recommandations d'Avantium. Ils ont ensuite été fondus dans la presse chauffante à 300°C, donc au-dessus de leur température de fusion, et refroidis rapidement grâce à un échangeur à eau, aboutissant à des plaques amorphes carrées de 100 mm de côté et de 3 mm d'épaisseur. Pour obtenir des plaques à la morphologie semi-cristalline, un recuit à 160 °C depuis l'état fondu pendant 12 heures a été réalisé.

Tableau 2. 2 : Quelques caractéristiques du PEF données par Avantium [30].

\overline{M}_n	49000 g.mol ⁻¹
\overline{M}_w	123000 g.mol ⁻¹
polydispersité	2.5

2.2.2 Caractérisation microstructurale

Cette section est consacrée au contrôle des morphologies initiales de nos deux polyesters (PET et PEF) mis en forme sous plaques.

2.2.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage

Pour le PET, un cycle DSC, qui consiste en un cycle de chauffe-refroidissement-chauffe à 5 K/min, a été effectué pour les deux morphologies, amorphe et semi-cristalline. Les thermogrammes de la première chauffe sont reportés sur la figure 2.12. Cela a permis d'obtenir les valeurs des aires des pics de cristallisation et de fusion, ainsi que la détermination des températures importantes telles que la transition vitreuse, la température de cristallisation froide et la température de fusion. Ces paramètres sont résumés dans le tableau 2.3. Pour le calcul du taux de cristallinité, ΔH_∞ est pris égal à 140J/g [182].

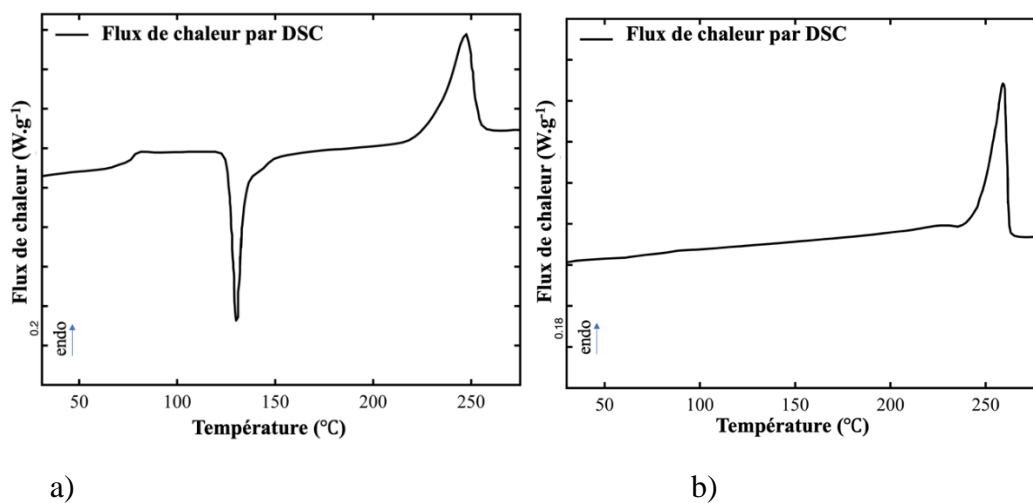


Figure 2. 12 : Thermogrammes DSC lors d'une chauffe à 5K/min pour un PET a) amorphe et b) semi-cristallin.

Tableau 2.3 : Résultats relevés des thermogrammes DSC pour les PETs initialement amorphe et semi-cristallin.

Morphologie initiale	Température de transition vitreuse T_g (°C)	Plage de cristallisation froide T_{cc} (°C)	T_{cc} (au pic) (°C)	Plage de fusion T_f (°C)	T_f (au pic) (°C)	Enthalpie de cristallisation ΔH_{cc} (J/g)	Enthalpie de fusion ΔH_f (J/g)	Taux de cristallinité initial χ_c (%)
Amorphe	79	122-140	132	243,5-250	247	38,6	39,1	≈ 0
Semi-cristalline	-	-	-	245-255	251	-	36,2	≈ 26

L'égalité des enthalpies de fusion et de cristallisation confirme que le PET est bien à l'état amorphe à réception des plaques de chez Goodfellow. La même démarche a été appliquée pour le cas du PEF. Cette fois-ci, et comme vu précédemment, pour faire apparaître la cristallisation froide, la vitesse de chauffe a été réduite à 0,5 K/min, du fait que le PEF a besoin d'un temps suffisamment long pour cristalliser. De la même manière, la figure 2.13 présente les thermogrammes DSC du PEF amorphe et semi-cristallin, et le tableau 2.4 regroupe tous les paramètres relevés du cycle de chauffe-refroidissement-chauffe de la DSC. ΔH_{∞} est égal à 140 J/g dans le calcul du taux de cristallinité [198].

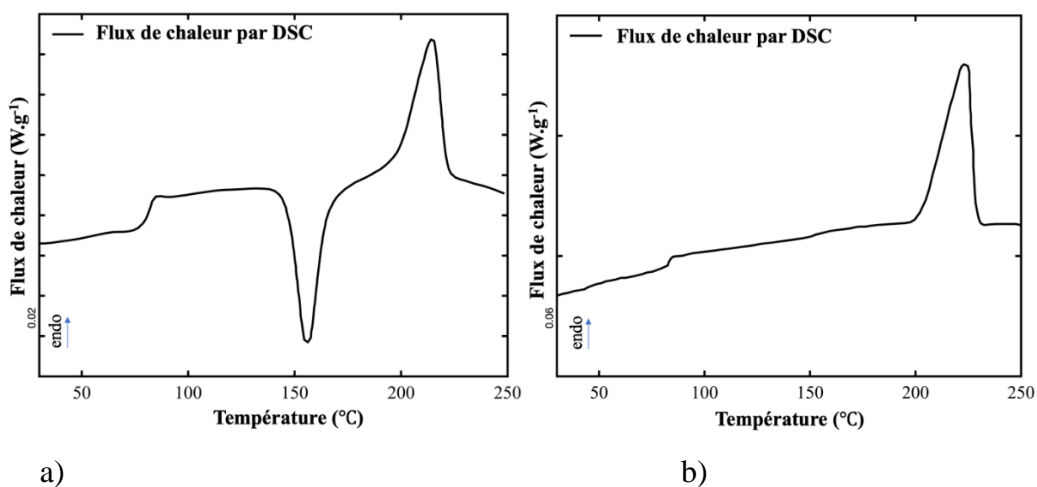


Figure 2.13 : Thermogrammes DSC lors d'une chauffe à 0,5K/min pour les PEFs initialement a) amorphe et b) semi-cristallin.

Tableau 2. 4 : Résultats relevés des thermogrammes DSC pour les PEFs initialement amorphe et semi-cristallin.

Morphologie initiale	Température de transition vitreuse T_g (°C)	Plage de cristallisation froide T_{cc} (°C)	T_{cc} (au pic) (°C)	Plage de fusion T_f (°C)	T_f (au pic) (°C)	Enthalpie de cristallisation ΔH_{cc} (J/g)	Enthalpie de fusion ΔH_f (J/g)	Taux de cristallinité initial χ_c (%)
Amorphe	90	140-160	151	200-225	211	27,1	27,7	≈ 0
Semi-cristallin	91	-	-	199-221	214	-	32,6	≈ 23

Ainsi les morphologies recherchées, soient 100% amorphe et semi-cristallin, des plaques élaborées de PEF sont vérifiées.

2.2.2.2 Spectroscopie Raman

Les différents matériaux ont également été caractérisés par spectroscopie Raman. La figure 2.14 présente les spectres de l'état amorphe et semi-cristallin des deux polymères. Sur ces spectres, les différentes assignations de bandes, telles que reportées dans la littérature, sont indiquées [37,128,199]. Il est à noter que les spectres Raman du PET ont été normalisés en utilisant la bande à 633 cm^{-1} [196]. En revanche, pour le PEF et en l'absence de connaissance d'une bande de référence pour la normalisation, les spectres ont été normalisés par leurs aires totales respectives.

Comme il a été montré dans le chapitre 1 (partie 1.6.1), il est tout à fait possible de calculer le taux de cristallinité du PET par spectroscopie Raman et ainsi de vérifier les résultats obtenus par DSC. Le critère r^{1096} sera donc appliqué aux spectres Raman du PET amorphe et semi-cristallin. La désomation de la plage spectrale autour de 1096 cm^{-1} pour les deux morphologies est reportée dans la figure 2.15. Il est à noter que pour les deux morphologies, un spectre Raman a été relevé à l'état amorphe afin d'obtenir la valeur de $I(1096)a$. Les valeurs

du taux de cristallinité Raman sont donc reportées dans le tableau 2.5, ce qui permet à nouveau de valider le taux de cristallinité initial des plaques de PET. Malheureusement, pour le PEF, aucun critère Raman de cristallinité n'a encore été établi à ce jour, rendant impossible sa vérification par cette méthode.

De plus, en comparant les spectres Raman initiaux du PET et du PEF dans une configuration polarisée parallèle et perpendiculaire après normalisation, aucun changement d'intensité flagrant n'a été relevé. Cela permet de conclure que les matériaux sont bien isotropes, sans aucune orientation préférentielle

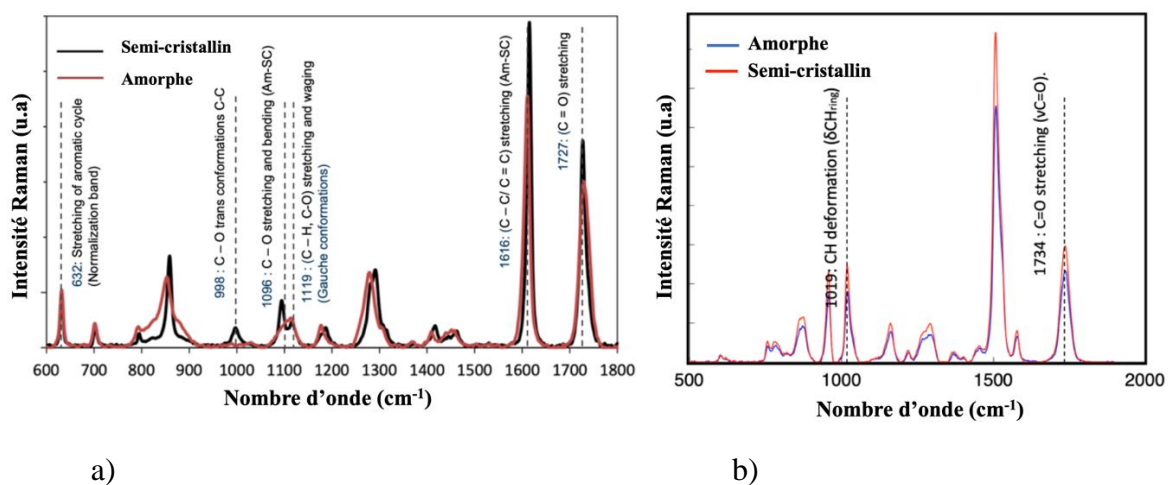


Figure 2. 14 : Spectres Raman du a) PET et b) PEF aux deux états amorphe et semi-cristallin.

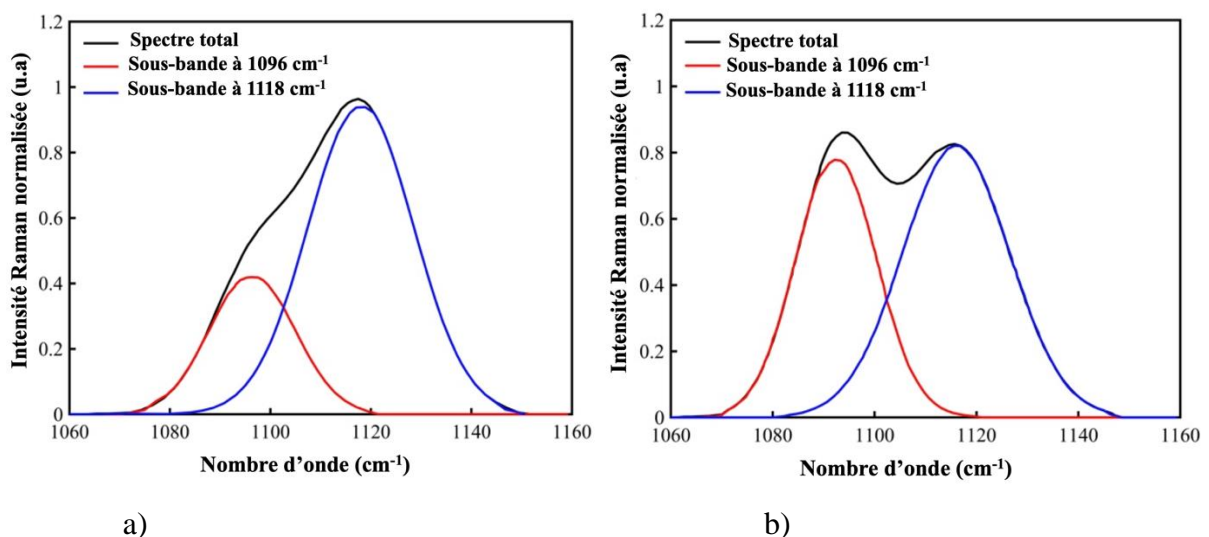


Figure 2. 15 : Spectres Raman désommés du PET initialement a) amorphe et b) semi-cristallin sur la plage 1060-1160 cm^{-1} .

Tableau 2. 5 : Valeurs des taux de cristallinité des différents matériaux obtenus par Raman.

Matériau	Taux de cristallinité par Raman
PET amorphe	0
PET semi-cristallin	25,8
PEF amorphe	-
PEF semi-cristallin	-

2.2.2.3 Diffusion des rayons X aux grands angles

Les matériaux ont également été préalablement caractérisés par diffraction des rayons X aux grands angles. Les clichés de diffraction, ainsi que les diffractogrammes 1D obtenus après intégration azimutale sur 360° pour tous les matériaux sont présentés dans les figures 2.16, 2.17, 2.18 et 2.19. Les diffractogrammes ont été désommés afin de mettre en évidence les contributions des phases amorphes et cristallines, permettant ensuite le calcul du taux de cristallinité. Les valeurs de ce dernier sont rapportées dans le tableau 2.6. Cela confirme une fois de plus les valeurs initiales du taux de cristallinité des différents matériaux.

De plus, en traçant le profil azimutal correspondant aux différents plans (halo dans le cas de l'amorphe), pour tous les matériaux aucune orientation n'a été observée. Cela confirme les conclusions précédemment tirées par la spectroscopie Raman concernant l'état initial isotrope des différents matériaux.

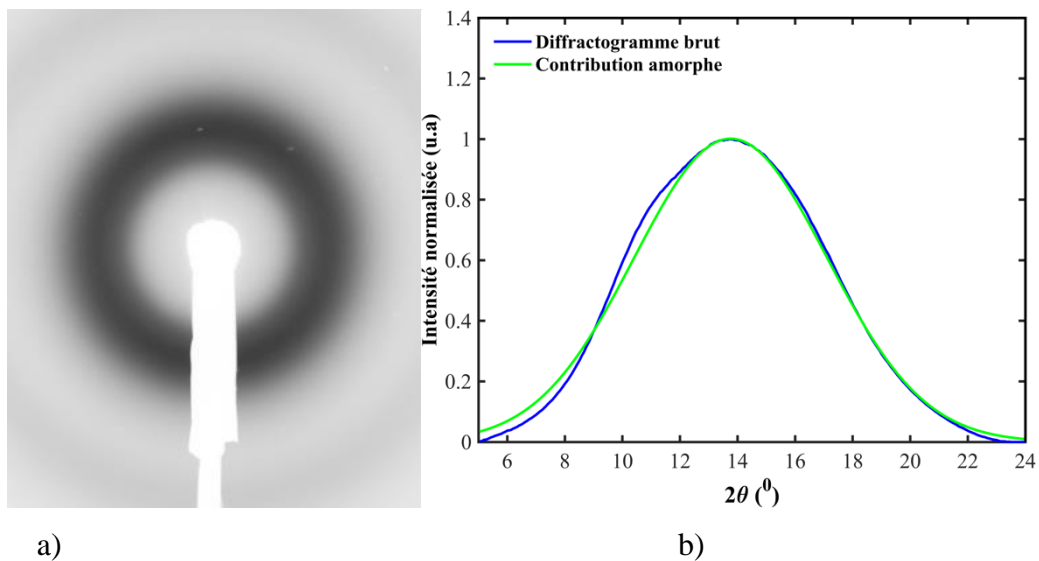


Figure 2. 16 : a) Cliché de diffraction avec b) le diffractogramme 1D désommé correspondant du PET amorphe (E=12,4 KeV).

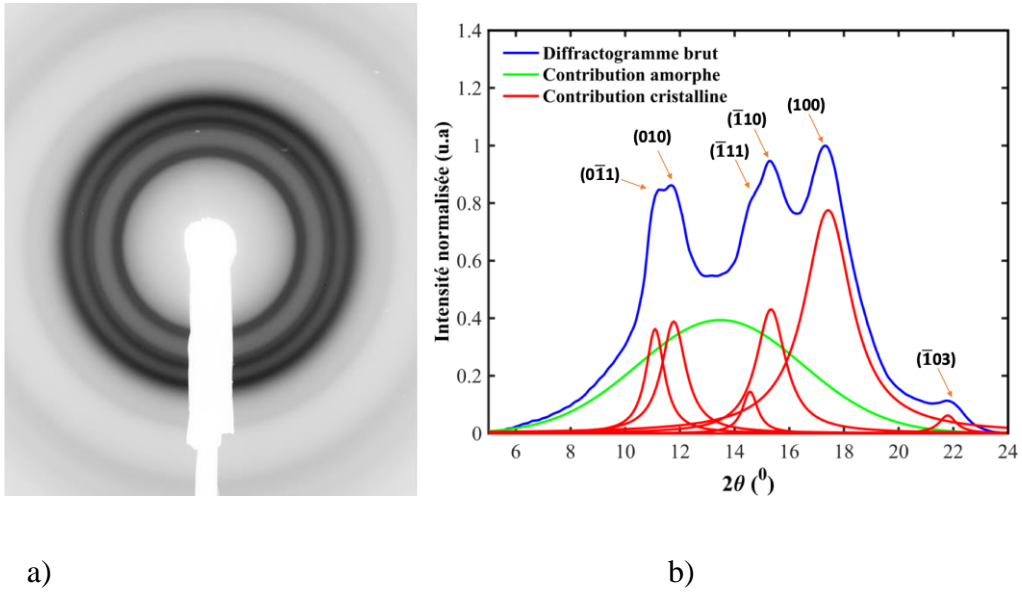


Figure 2. 17 : a) Cliché de diffraction avec b) le diffractogramme 1D désommé correspondant du PET semi-cristallin (E=12,4 KeV).

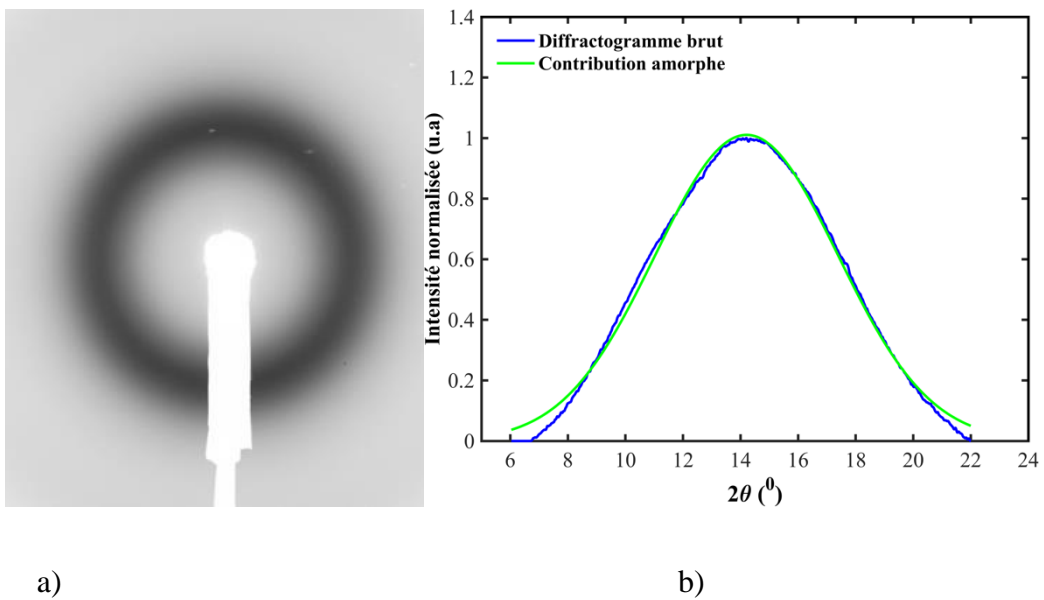


Figure 2. 18 : a) Cliché de diffraction avec b) le diffractogramme 1D désommé correspondant du PEF amorphe (E=12,4 KeV).

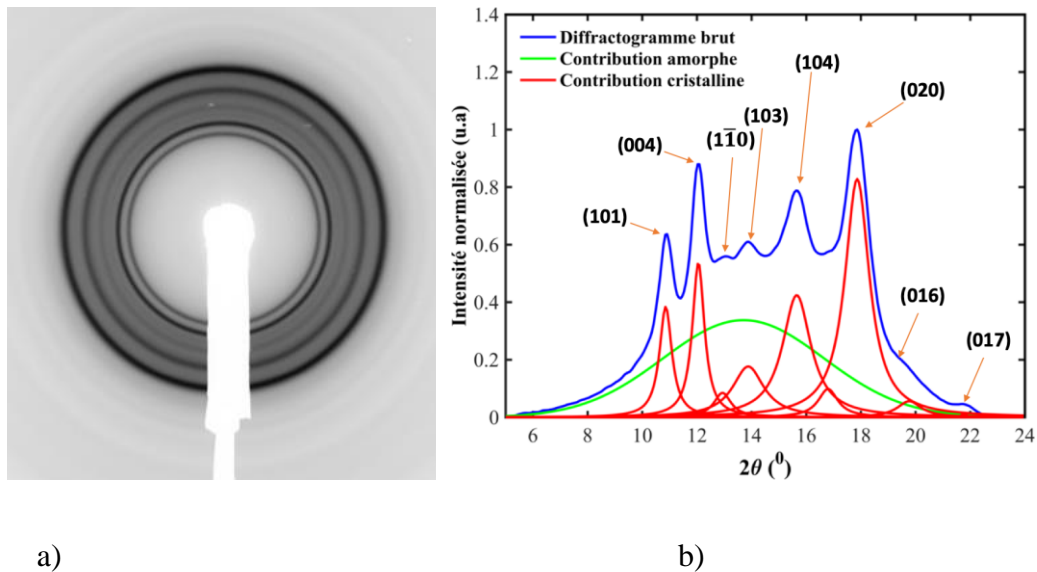


Figure 2. 19 : a) Cliché de diffraction avec b) le diffractogramme 1D désommé correspondant du PEF semi-cristallin (E=12,4 KeV).

Tableau 2. 6 : Valeurs des taux de cristallinité des différents matériaux obtenus WAXS.

Matériau	Taux de cristallinité déterminé par WAXS
PET amorphe	0
PET semi-cristallin	26,4
PEF amorphe	0
PEF semi-cristallin	22,2

2.2.2.4 Analyse mécanique dynamique

Les résultats de la DMA pour tous les matériaux sont présentés dans les figures 2.20, 2.21, 2.22 et 2.23. Ces dernières montrent l'évolution du module élastique, E' et du facteur de perte $\tan\delta$, en fonction de la température et de la fréquence. Elles présentent aussi les courbes maîtresses correspondant à l'évolution du module d'élasticité en fonction de la fréquence à des températures de référence proche équivalentes à celles retenues pour les essais mécaniques afin de s'assurer que les matériaux soient dans les mêmes états physiques pour une comparaison des comportements mécaniques pertinente.

En effet, l'objectif de l'établissement des courbes maîtresses est de déterminer les paramètres des essais mécaniques, à savoir la température et la vitesse de déformation, afin de comparer les matériaux dans des états physiques similaires. Une limite s'impose en ce qui concerne la vitesse, car la mini-machine de traction ne peut simuler correctement que des essais à une

vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$, ce qui en fait la vitesse choisie. De plus, cette vitesse permettra d'éviter les phénomènes d'autoéchauffement pendant la déformation.

Les essais à une température de $T=25^{\circ}C$ se situent largement en dessous de la température de transition vitreuse pour tous les matériaux, ce qui signifie qu'ils se trouvent tous dans un état vitreux. En revanche, pour une température supérieure à la transition vitreuse, selon les courbes maîtresses, à la vitesse choisie, les essais se dérouleront dans la région caoutchoutique des courbes (à gauche des courbes maîtresses), à condition qu'ils soient effectués à la température de référence mentionnée sur le graphique. Les détails des essais sont résumés dans le tableau 2.7.

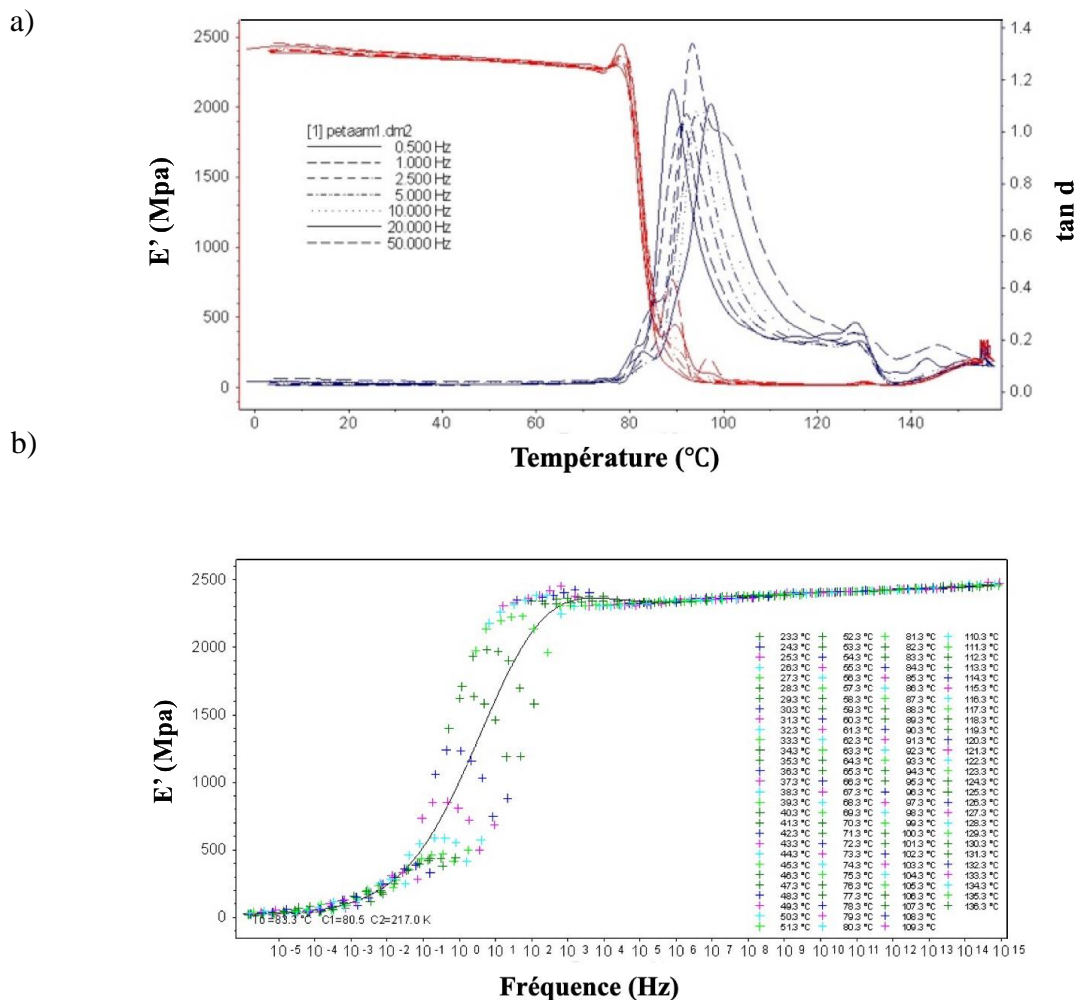
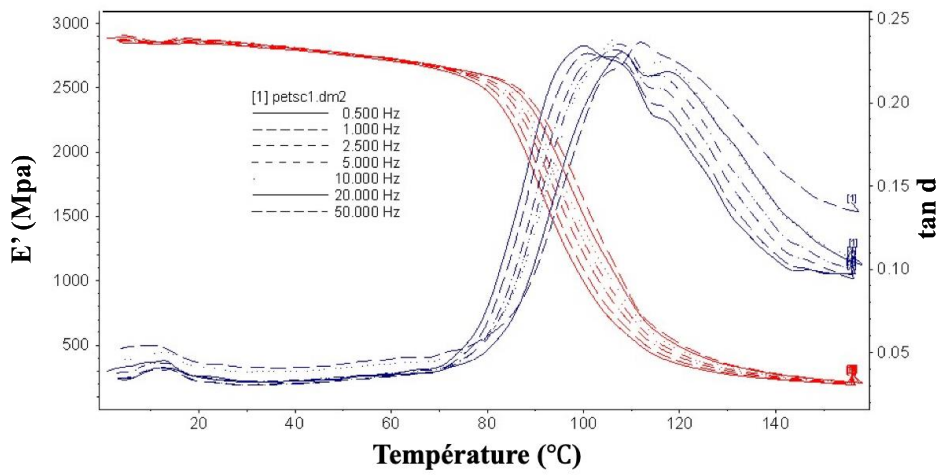


Figure 2. 20 : Évolution du a) module de conservation et du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température et de la fréquence ainsi que b) les courbes maîtresses déduites à des températures de référence proche de T_g pour le PET amorphe.

a)



b)

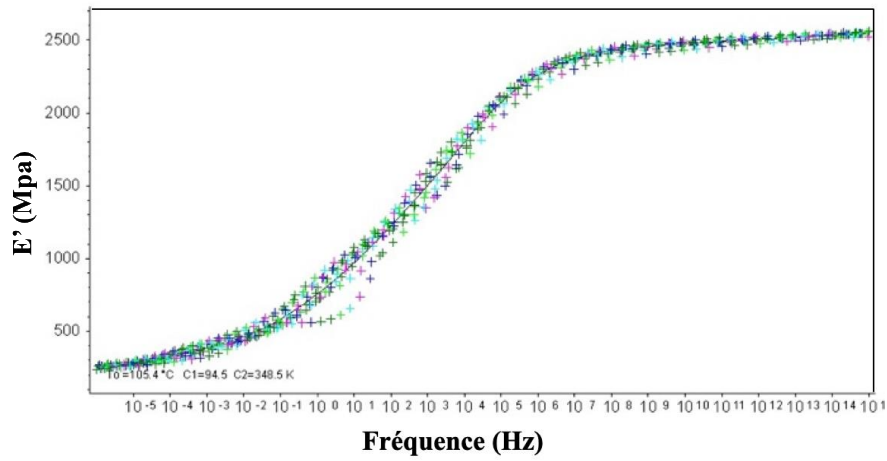
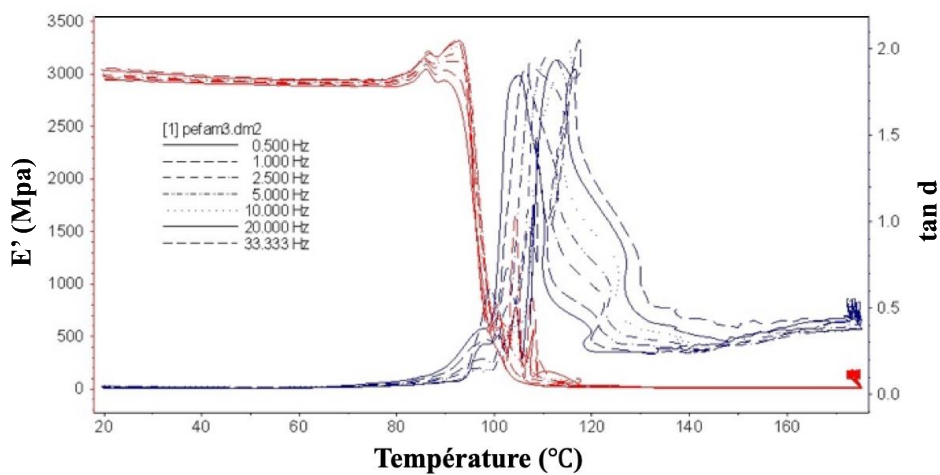


Figure 2. 21 : Évolution du a) module de conservation et du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température et de la fréquence ainsi que b) les courbes maîtresses déduites à des températures de référence proche de T_g pour le PET semi-cristallin.

a)



b)

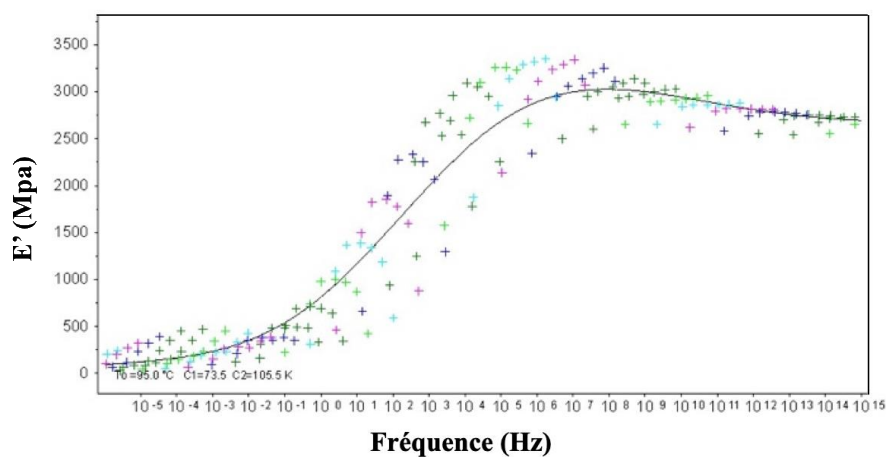
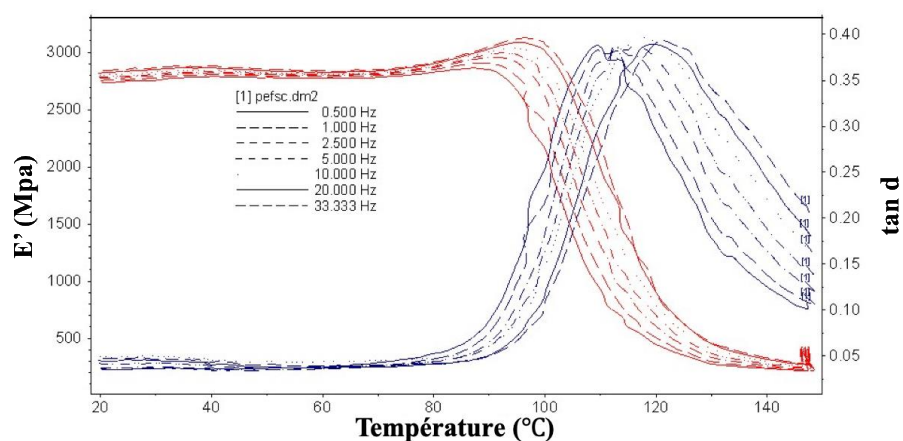


Figure 2. 22 : Évolution du a) module de conservation et du facteur de perte $\tan\delta$ en fonction de la température et de la fréquence ainsi que b) les courbes maîtresses déduites à des températures de référence proche de T_g pour le PEF amorphe.

a)



b)

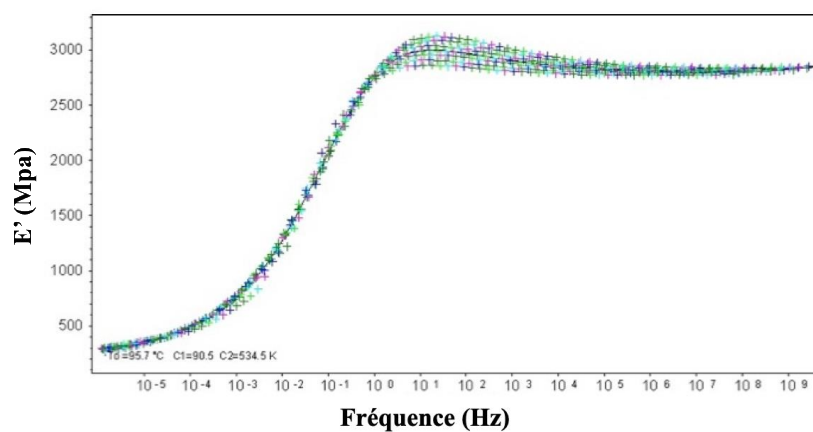


Figure 2. 23 : Évolution du a) module de conservation et du facteur de perte $\tan\delta$ en fonction de la température et de la fréquence ainsi que b) les courbes maîtresses déduites à des températures de référence proche de T_g pour le PEF semi-cristallin.

Tableau 2. 7 : Paramètres des essais mécaniques pour les différents matériaux étudiés.

Paramètres d'essai	$\dot{\epsilon}$ (s^{-1})	$T < T_g$ ($^{\circ}C$)	$T > T_g$ ($^{\circ}C$)
Matériaux			
PET amorphe	5.10^{-4}	25	85
PET semi-cristallin	5.10^{-4}	25	105
PEF amorphe	5.10^{-4}	25	95
PEF semi-cristallin	5.10^{-4}	25	95

2.2.3 Conclusion

En guise de conclusion, ce chapitre a permis de présenter les techniques expérimentales utilisées, les méthodes de traitement puis les matériaux de l'étude, leur mise en forme ainsi que leur caractérisation préliminaire. Des analyses par DSC, WAXS et Raman ont été faites pour étudier la morphologie initiale. Ainsi le taux de cristallinité a été déterminé par les trois méthodes. Les résultats issus des trois techniques sont regroupés dans le tableau 2.8. Cela a permis de valider les morphologies recherchées, soient 100% amorphe et semi-cristallin, des plaques élaborées de PET et de PEF.

D'autre part, des analyses de DMA ont été faits sur les différents matériaux. Cela a permis de déterminer les paramètres d'essai mécaniques à savoir la température et la vitesse de déformation de manière à ce que les matériaux soient testés, dans des états physiques similaires.

Tableau 2. 8 : Valeurs des taux de cristallinité des différents matériaux obtenus par DSC, Raman et WAXS.

χ_c Matériau	DSC	Raman	WAXS
PET amorphe	0	0	0
PET semi-cristallin	26	25,8	26,4
PEF amorphe	0	-	0
PEF semi-cristallin	23	-	22,2

Chapitre 3

Comportement thermique et critères de cristallinité Raman

3.1 Introduction

La performance et la qualité des matériaux polymères, notamment le PET et le PEF, sont intrinsèquement liées à leur comportement thermique. Ces polymères, lorsqu'ils sont soumis à des procédés de fabrication tels que le moulage par injection ou le moulage - soufflage, subissent des transformations physiques complexes à diverses échelles : des changements d'isomérisation de conformation des chaînes macromoléculaires à leurs semi-cristalline. Ces évolutions structurales ont une influence déterminante sur leurs propriétés thermiques finales et leur performance en service [40,200]. Dès lors, une compréhension exhaustive de ces phénomènes est essentielle pour optimiser les procédés de transformation et améliorer les caractéristiques des produits finis.

La détermination du degré de cristallinité dans les polymères semi-cristallins est généralement réalisée au moyen de techniques destructives comme la calorimétrie différentielle à balayage et la densitométrie [201], ou par des approches non destructives avancées telles que la diffraction des rayons X. Pour cette dernière, l'emploi de sources de lumière de haute énergie, souvent issues de synchrotrons, est parfois requis, bien que cela puisse limiter leur utilisation courante. Par contraste, des méthodes spectroscopiques telles que les spectroscopies infrarouge et Raman, offrent une alternative non destructive, capable de fournir des informations structurales approfondies, sans nécessiter l'utilisation de sources de lumière à haute énergie. La spectroscopie Raman, en particulier, se révèle être une technique particulièrement efficace, capable de fournir des données détaillées sur l'architecture macromoléculaire d'un bon nombre de polymères et ce rapidement, de l'ordre de la dizaine de seconde, telles que justement le taux de cristallinité. Néanmoins, il a été constaté que les critères existants pour le PET ne montrent pas toujours une robustesse suffisante au regard de toutes les sollicitations externes qu'il peut subir lors de sa mise en forme : thermique, mécanique, thermomécanique [4,6].

Ce chapitre vise à réexaminer les relations présentes dans la littérature relatives à la détermination du degré de cristallinité, soient dénommés dans la suite de ce manuscrit « les critères de cristallinité », basées sur la spectroscopie Raman pour le PET. Il est crucial de noter que les critères définis dans un contexte thermique ne s'appliquent pas nécessairement lors de

sollicitations différentes, telles que mécaniques. En effet, dans des conditions mécaniques, d'autres phénomènes tels que l'orientation macromoléculaire et les mécanismes d'endommagement entrent en jeu, influençant significativement les propriétés du matériau. Cela est illustré par le critère de Ben Hafsia, qui s'avère efficace dans les analyses thermiques, mais se montre moins adapté lors des essais mécaniques [6]. L'objectif est donc d'identifier leurs potentielles limitations et de proposer des modifications voire de nouveaux critères en les confrontant toujours aux analyses obtenues par des techniques expérimentales éprouvées que sont la DSC et la diffusion des rayons X aux grands angles. Cette démarche a pour objectif de définir une nouvelle méthode de calcul du taux de cristallinité plus précise qui soit robuste non seulement en thermique mais aussi lors de sollicitations mécaniques, cruciale pour une compréhension approfondie et une optimisation du comportement thermique des polymères. Tandis que cette recherche sur le PET ouvre de nouvelles perspectives dans la compréhension de la cristallinité des polymères, il est également crucial d'explorer d'autres matériaux. Parmi ceux-ci, le PEF, un polymère qui, contrairement au PET, n'a pas été étudié de manière spécifique en termes de cristallinité. Ce polymère nécessite donc une investigation dédiée. L'analyse du comportement thermique du PEF à travers la spectroscopie Raman sera abordée, avec une focalisation sur les modifications qui surviennent lors de cycles thermiques contrôlés par DSC dans le but d'identifier précisément celles qui conduisent à la cristallisation. L'établissement de critères de cristallinité spécifiques à ce polymère sera poursuivi, mettant en évidence les avantages de la spectroscopie Raman par rapport aux méthodes standards pour l'étude du comportement thermique des polymères.

3.2 Étude du PET

Les résultats de la DSC sont présentés dans la figure 3.1. Elle met en évidence l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température à une vitesse de chauffage de 5K/min. L'évolution du taux de cristallinité est aussi reportée, le taux de cristallinité a été calculé en utilisant la relation $\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$. (voir chapitre 2 pour plus détails).

Dans le cas du PET amorphe, le taux de cristallinité reste constant et égal à zéro jusqu'à ce que la température de cristallisation froide ($T=122^\circ\text{C}$) soit atteinte, puis augmente jusqu'à la valeur de 25 % en masse. Ce dernier reste alors constant à cette valeur jusqu'à ce que la première température de fusion ($T_{\text{fonset}}=243,5^\circ\text{C}$) au début de l'endotherme soit atteinte, ramenant ainsi

le degré de cristallinité à sa valeur initiale de zéro à l'état totalement fondu lorsque la dernière température de fusion ($T_{f\text{ end}}=250\text{ °C}$) est atteinte.

Après prétraitement, les spectres Raman acquis de manière *in situ* à la chauffe sont représentés à la figure 3.2. Des changements considérables sont observés, en particulier aux moments de la cristallisation froide et de la fusion. Les zones mises en évidence par des couleurs différentes sont celles qui seront utilisées pour l'établissement de plusieurs critères Raman décrivant qualitativement et quantitativement le comportement thermique du PET.

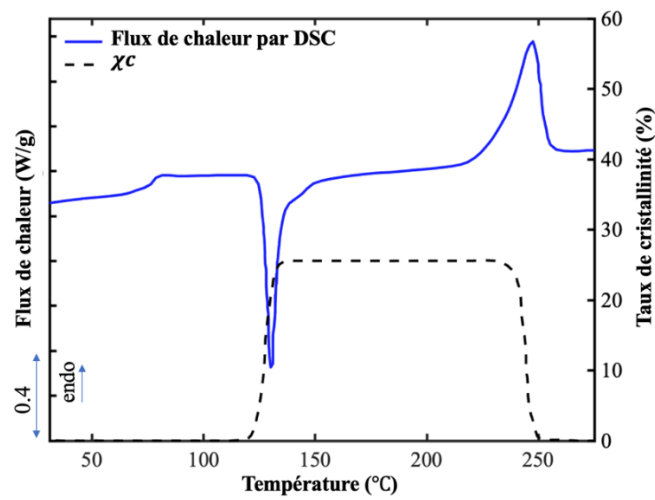


Figure 3. 1 : Évolution du flux de chaleur et du taux de cristallinité χ_c pour le PET initialement amorphe au cours d'une chauffe à 5K/min.

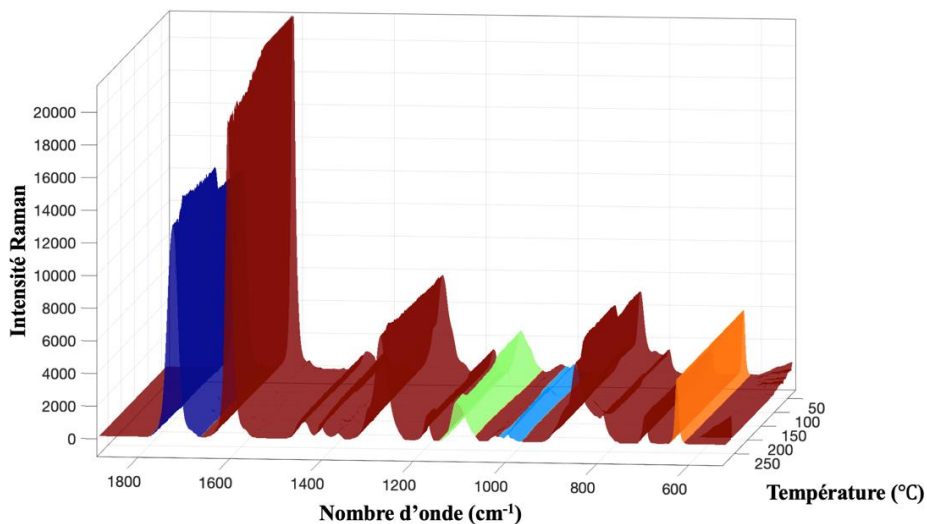


Figure 3. 2 : Représentation en 3D des spectres Raman traités du PET initialement amorphe pendant une chauffe à 5K/min par DSC.

Les critères de cristallinité Raman à étudier seront désignés par r^{998} , $r^{1096,1}$, $r^{1096,2}$ et sont calculés à l'aide des équations suivantes [82,203,204] :

$$r^{998} = I(998) \quad (3.1)$$

$$r^{1096,1} = \frac{I(1096)}{I(1118)+I(1096)} \quad (3.2)$$

$$r^{1096,2} = \frac{I(1096)-I(1096)\alpha}{I(1118)+I(1096)} \quad (3.3)$$

I(i) désigne, ici et après dans l'ensemble du manuscrit, l'intégrale de la bande i.

La figure 3.3 montre l'évolution de ces trois critères appliqués à notre PET lors de la première rampe de chauffe réalisée en DSC par rapport au taux de cristallinité χ_c calculé par DSC. En ce qui concerne r^{998} , tant χ_c que l'aire de la bande à 998 cm^{-1} sont normalisés par leur valeur maximale, en raison de la différence entre leurs valeurs. La comparaison de ces deux grandeurs est ainsi présentée dans la figure 3.3 a) tandis que les autres critères sont présentés dans la figure 3.3 b).

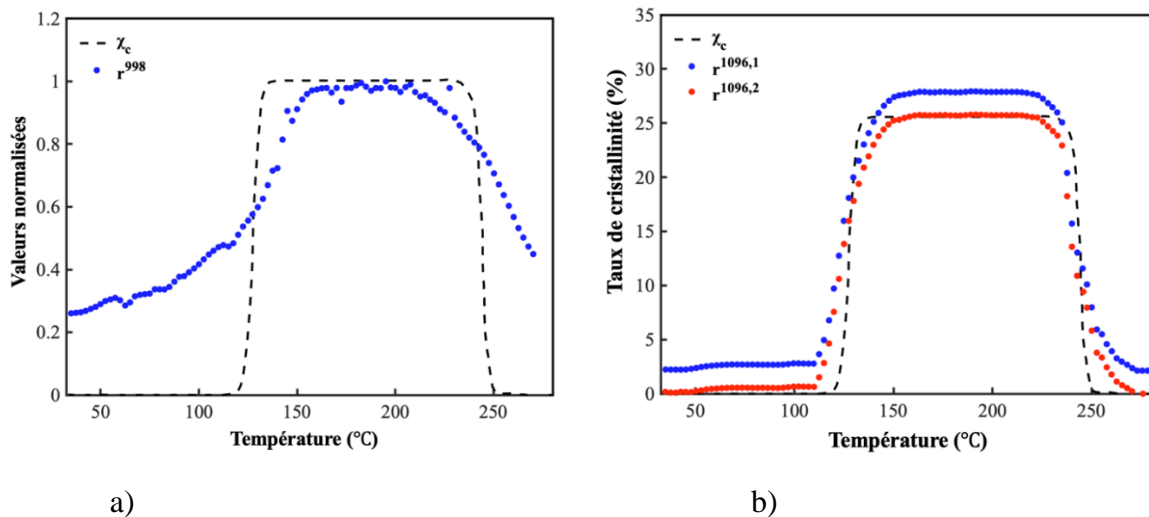


Figure 3.3 : Comparaison entre le taux de cristallinité χ_c et les critères de cristallinité a) r^{998} b) $r^{1096,1}$ et $r^{1096,2}$ pour le PET initialement amorphe pendant une chauffe à 5K/min.

La bande à 998 cm^{-1} caractérise les conformations *trans* de la liaison C-C du segment éthylénique du PET [7,143]. Selon Štokr, ces conformations existent principalement dans la phase cristalline (94%)[205]. On constate une augmentation de ce critère puis une diminution permettant de suivre globalement le taux de cristallinité. Le critère ne permet pas de suivre efficacement le taux de cristallinité. Ceci est justifié par le fait que la bande à 998 cm^{-1} est directement liée au taux de conformation *trans* de la liaison C-C et non pas à la phase cristalline qui a besoin d'avoir les trois segments 'C-C', 'C-O' et 'C=O' en conformation *trans*. Cet état

de conformation, 'C-C' en *trans* peut en effet exister dans le cas amorphe. La proportion de ces conformations est donc naturellement supérieure à la valeur zéro dans le cas à l'état fondu et à l'état amorphe initial. L'augmentation du critère avant la température de cristallisation froide s'explique par le passage de la conformation *gauche* à la conformation *trans* sans processus de cristallisation significatif. Cette transition n'est renforcée que par la température. En outre, cette bande a une intensité relativement faible par rapport à l'ensemble du spectre. Lorsqu'elle diminue en intensité, la zone mesurée dépend de plus en plus du bruit du signal, ce qui peut être significatif.

Le deuxième critère $r^{1096,1}$ utilise les aires des deux bandes à 1096 cm^{-1} et 1118 cm^{-1} . La bande à 1096 cm^{-1} est caractéristique des conformations *trans* de la liaison C-O du segment éthylénique. La bande à 1118 cm^{-1} correspond aux conformations *gauche* de la même liaison chimique [143]. Le critère représente donc le rapport des conformations *trans* de la liaison C-O et suit de près l'évolution du taux de cristallinité. À l'état semi-cristallin, la valeur du critère tient compte de la contribution des conformations *trans* des liaisons C-O dans les phases amorphe et cristalline [143,204]. Cela est aperçu clairement par la valeur du critère à l'état fondu et à l'état initialement amorphe, ce qui confirme la présence d'une proportion moyenne équivalente de la conformation *trans* dans la phase amorphe.

Le critère $r^{1096,2}$ corrige cela en soustrayant du précédent la contribution des conformations *trans* de la phase amorphe qui sera naturellement égale à l'aire de la bande de vibration à 1096 cm^{-1} à l'état amorphe ($I(1096)a$) [204]. Toutefois, il subsiste une différence non négligeable de ce critère par rapport à la valeur du taux de cristallinité DSC. Il convient également de noter que les mesures DSC peuvent également introduire certaines incertitudes au moment de choisir la bonne ligne de base pour l'intégration de la zone des pics, ce qui peut expliquer les différences entre les critères proposés et les valeurs de cristallinité DSC [206,207].

La largeur à mi-hauteur de la bande à 1727 cm^{-1} a été fortement lié à la densité du polymère dans les précédents travaux [7,138]. Le tracé de sa dérivée dans la figure 3.4 donne un aperçu assez précis du thermogramme DSC. Cela permet d'identifier la transition vitreuse, la cristallisation froide et la fusion.

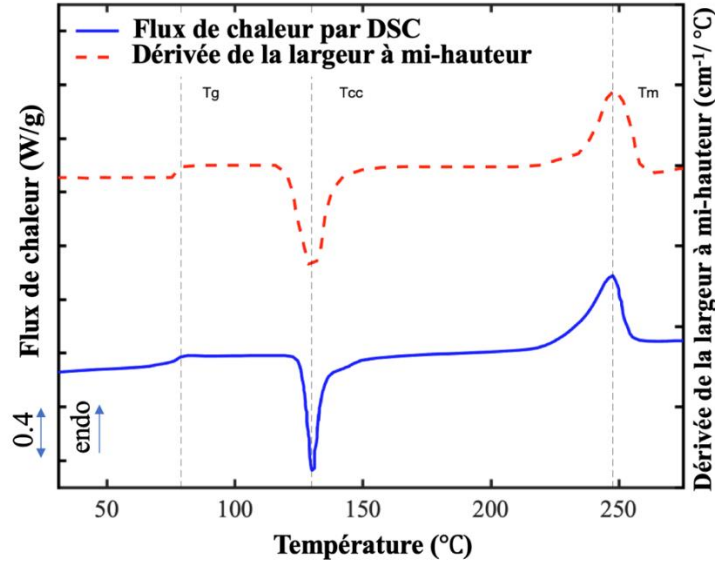


Figure 3. 4 : Évolution du flux de chaleur et de la dérivée de la largeur à mi-hauteur totale de la bande à 1727 cm^{-1} lors d'une rampe de chauffage à 5K/min pour un PET initialement amorphe.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande à 1727 cm^{-1} permet d'établir un critère de densification et donc de cristallinité $r^{1727,1}$ par les relations suivantes [139,141]:

$$r^{1727,1} = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a) \quad (3.4)$$

$$\rho = (305 - \Delta v_{\frac{1}{2}}) / 209 \quad (3.5)$$

Où $\Delta v_{\frac{1}{2}}$, ρ , ρ_a et ρ_c désignent respectivement la largeur à mi-hauteur de la bande à 1727 cm^{-1} , la densité du PET, de sa phase amorphe ainsi que de sa phase cristalline. Les valeurs de ces deux dernières peuvent être trouvées dans la littérature [16,211]. L'évolution de ce critère est reportée dans la figure 3.5.

Cependant, ce critère peut mener à un suivi imprécis de la cristallinité. En effet, ce critère pour la plage de température 122°C - 245°C sous-estime le degré de cristallinité alors qu'une surestimation en dehors de cette plage est également observée.

La bande à 1727 cm^{-1} est caractéristique de la liaison carbonyle $\text{C}=\text{O}$ du groupement ester [141,209]. Pour favoriser la cristallisation, les liaisons doivent être en conformation *trans* et dans le plan du cycle aromatique [7].

En suivant la bande à 1727 cm^{-1} , il convient de noter qu'un rétrécissement a lieu avant la cristallisation froide, comme le montre la figure 3.6. Ensuite, un élargissement accompagné d'une asymétrie se produit à la fusion et nous conduit au même état que l'état initial amorphe. Ceci s'explique par un désordre conformationnel des états de rotation hors plan des liaisons carbonyles en plus des conformations du segment éthylénique dans la phase amorphe [202–204]. La diminution de la largeur de la bande s'explique alors par la stabilisation par résonance du groupement téréphtalique [203].

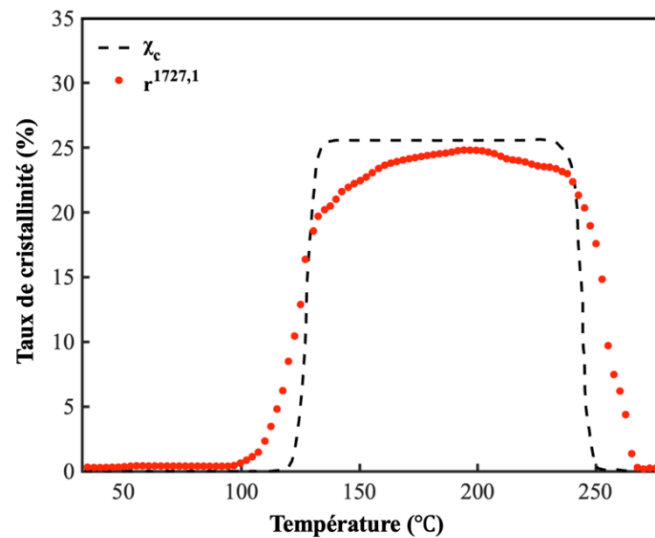


Figure 3. 5 : Évolution du taux de cristallinité et du critère $r^{1727,1}$ pour le PET initialement amorphe pendant une chauffe à 5K/min.

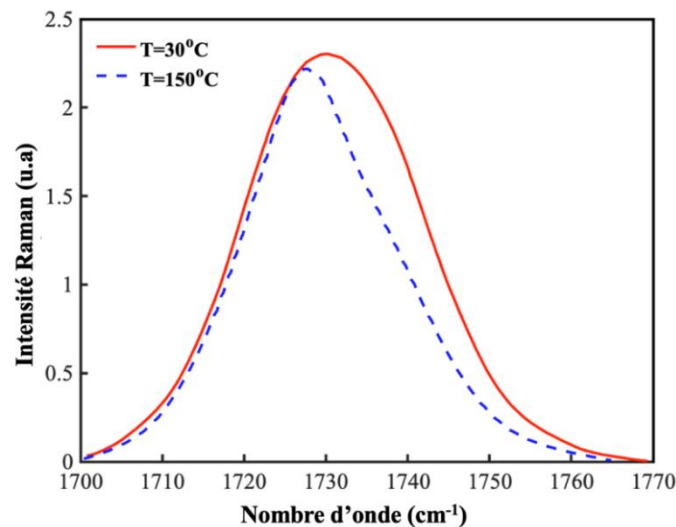


Figure 3. 6 : Comparaison entre les états de la bande à 1727 cm^{-1} du PET dans l'état amorphe (30°C) et l'état semi-cristallin (150°C).

L'asymétrie de la bande à 1727 cm^{-1} peut être expliquée par la contribution de plusieurs bandes. Ces bandes peuvent mettre en évidence la présence et la contribution des conformations existantes [209–211].

Everall *et al.* [209] ont donc proposé une désomation à quatre bandes sans donner de détails sur la signification physique de la désomation. De nombreux auteurs ont prouvé par la suite que la désomation à quatre bandes ne pouvait pas être appliquée [202,210,211]. Cette méthode n'a pas été retenue dans notre cas, car elle donne un résidu assez large. Suivant l'exemple d'Adar *et al.* [210], une désomation à trois bandes situées à 1717 cm^{-1} , 1726 cm^{-1} et 1738 cm^{-1} a été appliquée, comme le montre la figure 3.7.

La désomation a été réalisée avec les paramètres de traitement mathématique du signal suivants :

- Les conditions de positionnement ont été utilisées afin d'éviter les dépassements des sous bandes entre elles ($x(1)<x(2)<x(3)$).
- Des conditions de hauteur ont été imposées afin de maintenir l'asymétrie de la bande primaire ($A(1)<A(3)<A(2)$).

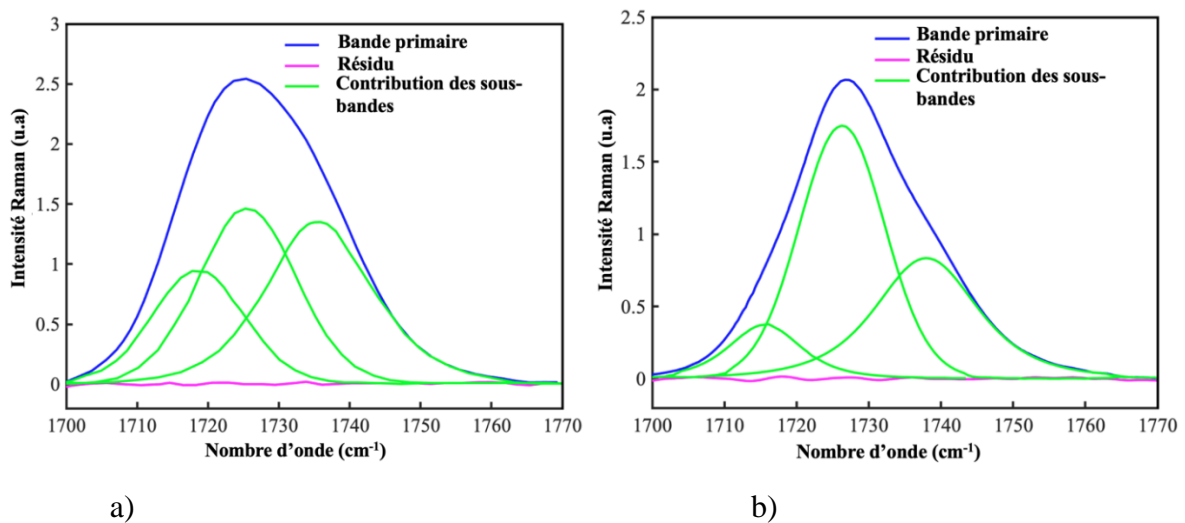


Figure 3. 7 : Désomation de la bande 1727 cm^{-1} en trois sous-bandes à 1717 cm^{-1} , 1726 cm^{-1} et 1738 cm^{-1} dans l'état amorphe et semi-cristallin du PET à a) $T=30^\circ\text{C}$, b) $T=150^\circ\text{C}$.

L'évolution des aires intégrées de ces trois sous-bandes est reportée dans la figure 3.8. Les trois proportions varient sensiblement avec le taux de cristallinité lors des transitions microstructurales au cours d'une chauffe. Les deux bandes à 1738 cm^{-1} et 1726 cm^{-1} ont approximativement les mêmes contributions en dessous de la température de cristallisation froide et au-dessus de la fusion. Entre ces deux événements thermiques, les deux bandes à 1738

cm^{-1} et 1717 cm^{-1} voient leurs contributions diminuer au profit de la bande centrale à 1726 cm^{-1} .

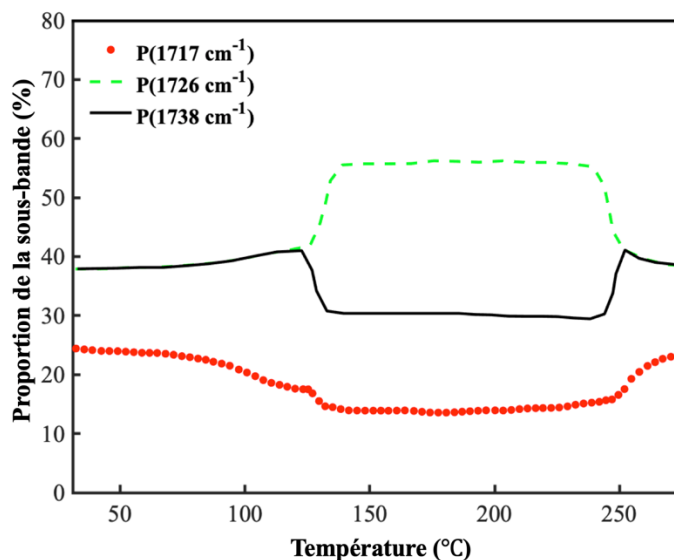


Figure 3. 8 : Evolution des proportions des aires des trois bandes à 1717 cm^{-1} , 1726 cm^{-1} et 1738 cm^{-1} .

Suite à l'observation de ces évolutions de bandes, le critère suivant est proposé :

$$r^{1727,2} = \frac{I(1726) - I(1738)}{I_{tot}} \quad (3.6)$$

Où I_{tot} est la somme des surfaces limitées par les trois sous-bandes.

La figure 3.10 illustre son évolution au cours d'une chauffe contrôlée en DSC et permet de suivre qualitativement et quantitativement le taux de cristallinité avec précision. Comme discuté précédemment, la phase cristalline est favorisée par des liaisons C=O dans le plan du noyau aromatique du groupement téréphtalique. La phase amorphe est quant à elle caractérisée par des liaisons aléatoires hors plan du cycle aromatique. D'après la littérature [4,16,18,19] et ces résultats, l'attribution des bandes peut être suggérée comme suit :

1726 cm^{-1} : conformations *trans* dans tous les plans.

1738 cm^{-1} : conformations *trans* en dehors du plan du noyau aromatique.

1717 cm^{-1} : conformations *cis*.

Le critère de l'équation (3.6) représente donc la proportion de conformations *trans* des liaisons C=O dans le plan aromatique.

Ces suggestions sont également supportées par la forme mathématique des sous-bandes comme le montre la figure 3.9 qui représente l'évolution du facteur de forme M des trois sous bandes.

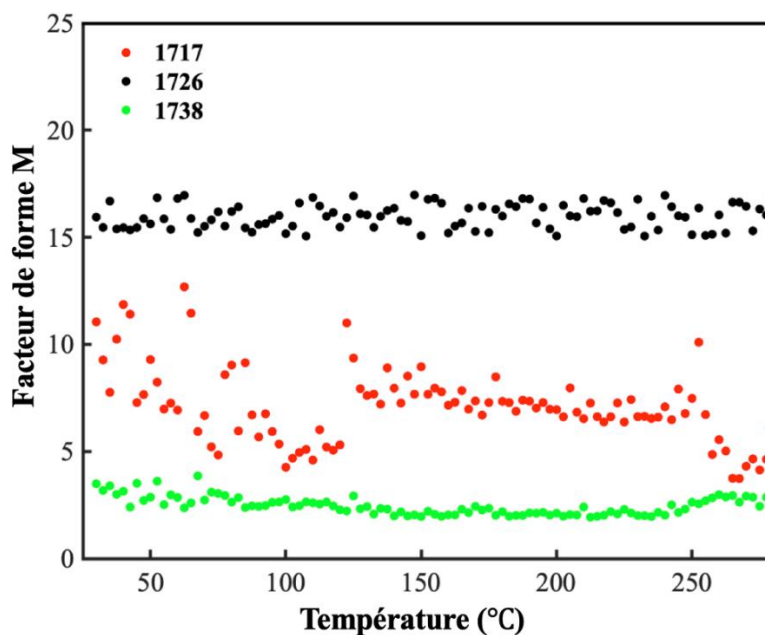


Figure 3. 9 : Évolution du facteur de forme M des trois sous-bandes pendant une chauffe à 5K/min pour un PET initialement amorphe.

L'analyse de la forme mathématique des sous-bandes à 1726 cm^{-1} , 1738 cm^{-1} , et 1717 cm^{-1} a été réalisée en traçant l'évolution du facteur de forme M, lequel a été déterminé librement et sans contrainte lors de l'ajustement. Les résultats obtenus sont les suivants : pour la bande à 1726 cm^{-1} , $M=16$; pour celle à 1738 cm^{-1} , $M=2$; et pour celle à 1717 cm^{-1} , $M=8$.

La sous-bande à 1726 cm^{-1} , caractérisant les conformations trans dans tous les plans, présente un facteur de forme M de 16, indiquant un profil gaussien. Cette haute valeur reflète la dispersion aléatoire des conformations trans dans l'espace, justifiant l'utilisation d'une fonction gaussienne pour modéliser cette sous-bande.

Pour la sous-bande à 1738 cm^{-1} , associée aux conformations trans en dehors du plan du noyau aromatique, le facteur de forme M est de 2. Cette valeur plus faible suggère une tendance vers une fonction de Lorentz, indiquant une distribution moins uniforme que celle observée pour la bande à 1726 cm^{-1} . Cette sous-bande montre une distribution qui, bien que se situant encore dans le domaine gaussien, commence à dévier vers un profil lorentzien en raison de la réduction des conformations trans dans le plan du noyau aromatique.

Enfin, la bande à 1717 cm^{-1} , correspondant aux conformations *cis*, avec un facteur de forme M qui varie autour de 8,5, montre également un caractère gaussien. Cette valeur, bien que plus basse que celle de la bande à 1726 cm^{-1} , reste dans le domaine de la distribution gaussienne, indiquant que les conformations *cis* sont également dispersées de manière relativement aléatoire dans l'espace.

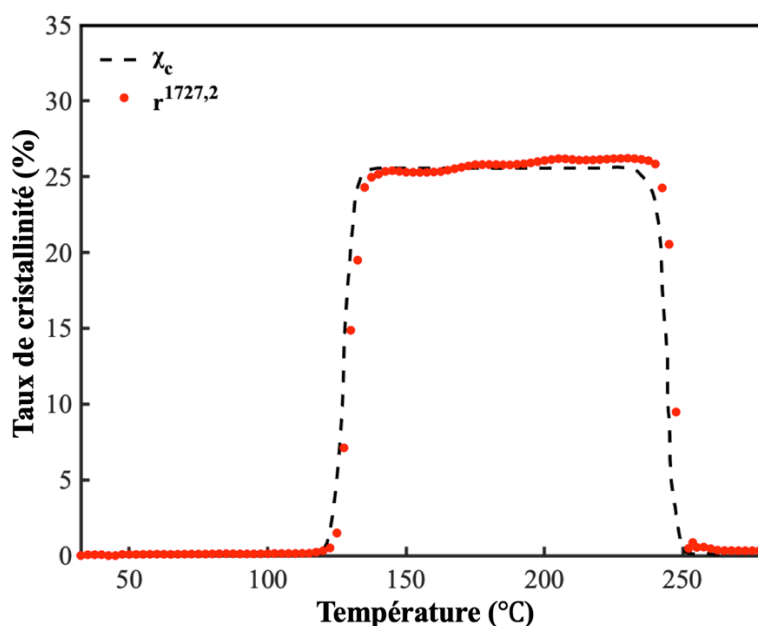


Figure 3. 10 : Comparaison entre le taux de cristallinité et le critère $r^{1727,2}$ lors d'une chauffe à 5K/min pour un PET initialement amorphe.

La transition vitreuse peut également être mise en évidence par le léger changement dans l'évolution des proportions des trois sous-bandes autour de 80°C, en particulier pour la bande à 1727 cm^{-1} . Ceci est dû à l'initiation de la mobilité macromoléculaire autorisant les changements de conformations. Ces modifications seront plus évidentes aux températures de cristallisation froide et de fusion. Cependant, il faut mentionner qu'une différence significative entre le critère et χ_c (calculé par DSC) a lieu dans la zone de fusion. Afin de tenter d'expliquer cela, des analyses par DSC modulée ont été menées.

Les thermogrammes DSC modulés de la figure 3.11 montrent que le flux thermique total peut être divisé en deux flux thermiques indépendants appelés inverse et non-inverse selon l'équation suivante[183,184,186]:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (3.7)$$

avec $\frac{dH}{dt}$, le flux de chaleur total équivalent à une DSC standard à la même vitesse de chauffe, $C_p \frac{dT}{dt}$ la composante de flux de chaleur inversible et $f(T,t)$ la composante cinétique ou non inversible du flux de chaleur total, calculée à partir de la différence entre le signal global et la composante de capacité calorifique.

Cette décomposition permet de différencier les différents phénomènes physiques qui ont lieu simultanément pendant la chauffe. Sur le signal inversible du flux de chaleur, la transition vitreuse a lieu exactement à $T_g=79\text{ }^\circ\text{C}$, et la fusion à une température $T_f=247\text{ }^\circ\text{C}$.

Sur le signal non inversible, la cristallisation froide a lieu à $T_{cc}=122\text{ }^\circ\text{C}$. Ensuite, un recouvrement enthalpique peut être observé, résultat du phénomène de perfectionnement cristallin[184,212,213]. Ce dernier décrit la fusion des plus petits cristaux à basses températures qui aussitôt cristallisent à nouveau et cela sur des cycles répétés de cristallisation et de fusion à mesure que la température augmente. Dans le cas où le perfectionnement cristallin est bien pris en compte dans le calcul du taux de cristallinité par DSC (χ_c modifié), la différence entre le taux de cristallinité et le critère $r^{1727,2}$ est fortement réduite comme le montre la figure 3.12.

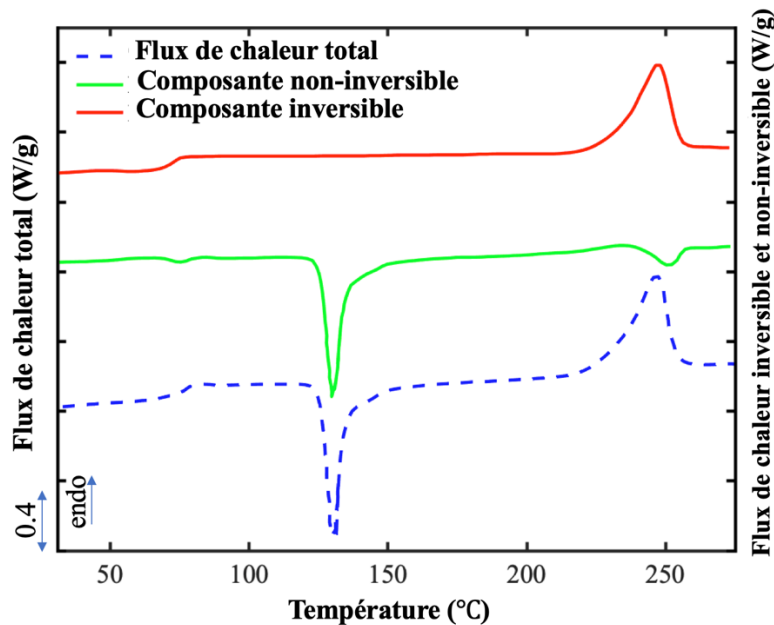


Figure 3. 11 : Évolution du flux de chaleur inversible, du flux de chaleur non inversible et du flux de chaleur total pendant une chauffe par DSC modulée à 5K/min pour un PET initialement amorphe.

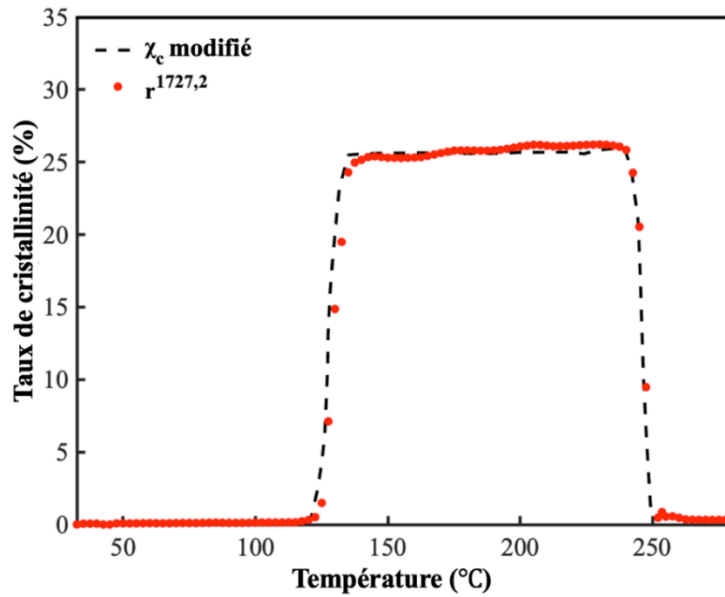


Figure 3. 12 : Comparaison entre le taux de cristallinité DSC χ_c modifié et le critère $r^{1727,2}$ pendant une chauffe à 5K/min pour un PET initialement amorphe.

La discussion précédente a permis de comprendre que le critère Raman $r^{1727,2}$ mis en place est indépendant de ce phénomène de perfectionnement cristallin. Les transitions qui se produisent lors de ce phénomène n'affectent pas l'intensité de vibration de la double liaison C=O. L'explication physique de ce constat est que lors du chauffage, et autour du point de fusion, la fusion dans le perfectionnement cristallin ne modifie pas les états de conformation. Les liaisons conservent les conformations de l'état cristallin dans leur état amorphe. Ce phénomène sera répété jusqu'à ce qu'il y ait un changement radical dans les conformations comme par exemple à des températures au-dessus de la température maximale de fusion du matériau. Le critère $r^{1727,2}$ est donc sensible à un degré cumulatif de cristallinité. Cela signifie que tout phénomène qui n'implique pas de changement conformationnel tel que le perfectionnement cristallin, n'affectera pas la valeur de ce critère.

Afin de valider le critère, des acquisitions WAXS pendant la chauffe ont été réalisées. Après le traitement des clichés 2D, l'évolution des diffractogrammes au cours de la chauffe a été tracée dans la figure 3.13. Quelques diffractogrammes désommés à des températures clés sont reportés dans la figure A1.1 de l'annexe A1.

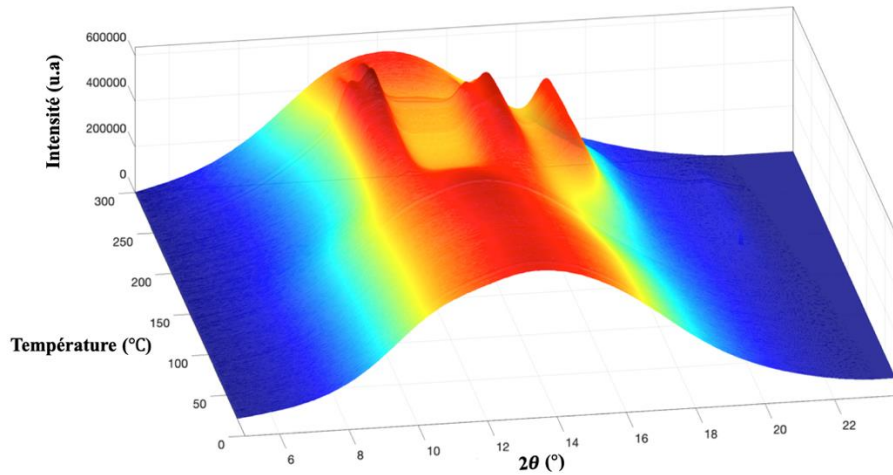


Figure 3. 13 : Évolution des diffractogrammes 1D mesurés à 12,4 keV du PET initialement amorphe pendant une chauffe à 5 K/min.

Sur la base de ces diffractogrammes, on peut obtenir le taux de cristallinité WAXS en suivant la procédure mentionnée dans le chapitre des techniques expérimentales. La figure 3.14 montre l'évolution du critère $r^{1727,2}$ et du taux de cristallinité WAXS.

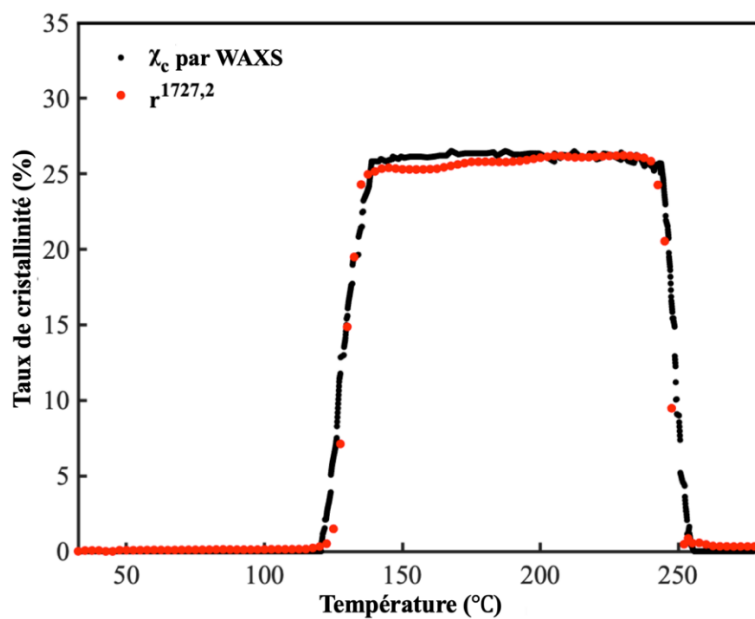


Figure 3. 14 : Comparaison entre le taux de cristallinité par WAXS et le critère $r^{1727,2}$ lors d'une chauffe à 5K/min pour un PET initialement amorphe.

La figure 3.14 montre comment les deux critères sont en accord, même si une différenciation mineure en termes de taux de cristallinité lorsque la température atteint $T=150\text{ °C}$ peut être observée, ceci est probablement dû au traitement numérique, ou peut-être à une dépendance

d'orientation.

Pour conclure, l'étude précédente a permis d'examiner en détail les différents critères Raman mentionnés dans la littérature. Parmi ceux-ci, le critère r^{998} , caractérisant les conformations trans de la liaison C-C, a été identifié. Toutefois, ce critère s'est révélé peu précis pour suivre le taux de cristallinité. En revanche, le critère $r^{1096,2}$, qui mesure la proportion des conformations trans de la liaison C-O, offre une meilleure performance que le précédent. Plus significatif encore, le nouveau critère $r^{1727,2}$, fondé sur la décomposition de la bande à 1727 cm^{-1} , permet un suivi à la fois quantitatif et qualitatif du taux de cristallinité, tel que déterminé par DSC et WAXS. Ce dernier critère, indépendant du perfectionnement cristallin, se révèle sensible à un taux de cristallinité cumulatif.

3.3 Étude du PEF

La première série de résultats présentés dans l'étude du comportement thermomécanique du PEF concerne l'analyse des données de calorimétrie différentielle à balayage, sur l'exemple de ce qui vient d'être présenté dans le cas du PET. Les thermogrammes DSC ont été obtenus pour deux vitesses de chauffage (0,5K/min et 1K/min) et sont présentés sur la figure 3.15. Le flux de chaleur et le taux de cristallinité étant représentés sur le même graphique de la figure 3.15.

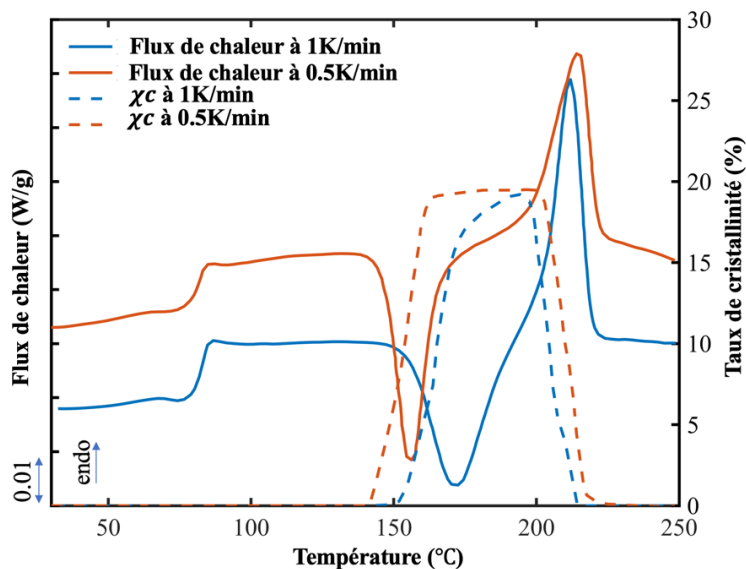


Figure 3.15 : Flux de chaleur et évolution du taux de cristallinité du PEF initialement amorphe au cours de deux chauffés différents à 1K/min et 0,5K/min.

Les résultats montrent que le taux de cristallinité reste constant à zéro jusqu'à l'atteinte de la température de cristallisation froide. Cette dernière s'avère dépendre de la vitesse de chauffage : une température plus basse a été observée pour une vitesse plus lente de 0,5K/min ($T_{cc}=152\text{ °C}$) comparativement à celle de 1K/min ($T_{cc}=166\text{ °C}$). Suite au phénomène de cristallisation froide, le taux de cristallinité est passé à 19,5 % en masse pour les deux vitesses de chauffage. Dès le début de la fusion vers $T_{f\text{ onset}}=200\text{ °C}$ pour la chauffe à 1K/min et $T_{f\text{ onset}}=205\text{ °C}$ pour celle à 0,5K/min, le degré de cristallinité diminue jusqu'à zéro, indiquant un état complètement fondu, lorsque la température de fusion finale ($T_{f\text{ end}}=225\text{ °C}$ pour 1K/min et $T_{f\text{ end}}=228\text{ °C}$ pour 0,5K/min) est atteinte. La présence du cycle furanique dans le PEF impacte donc sensiblement le processus de cristallisation, rallongeant le temps nécessaire à la germination en raison de la réorganisation difficile des chaînes macromoléculaires [40].

Par la suite, seuls les résultats relatifs à la vitesse de chauffage de 0,5K/min seront présentés, en raison des similitudes observées dans les résultats entre les deux vitesses de chauffe. De plus, à une vitesse de 0,5K/min, les phénomènes de cristallisation et de fusion sont nettement distincts dans le profil du flux de chaleur total. Cette caractéristique rend l'analyse de cette vitesse de chauffage plus lente plus aisée pour l'étude.

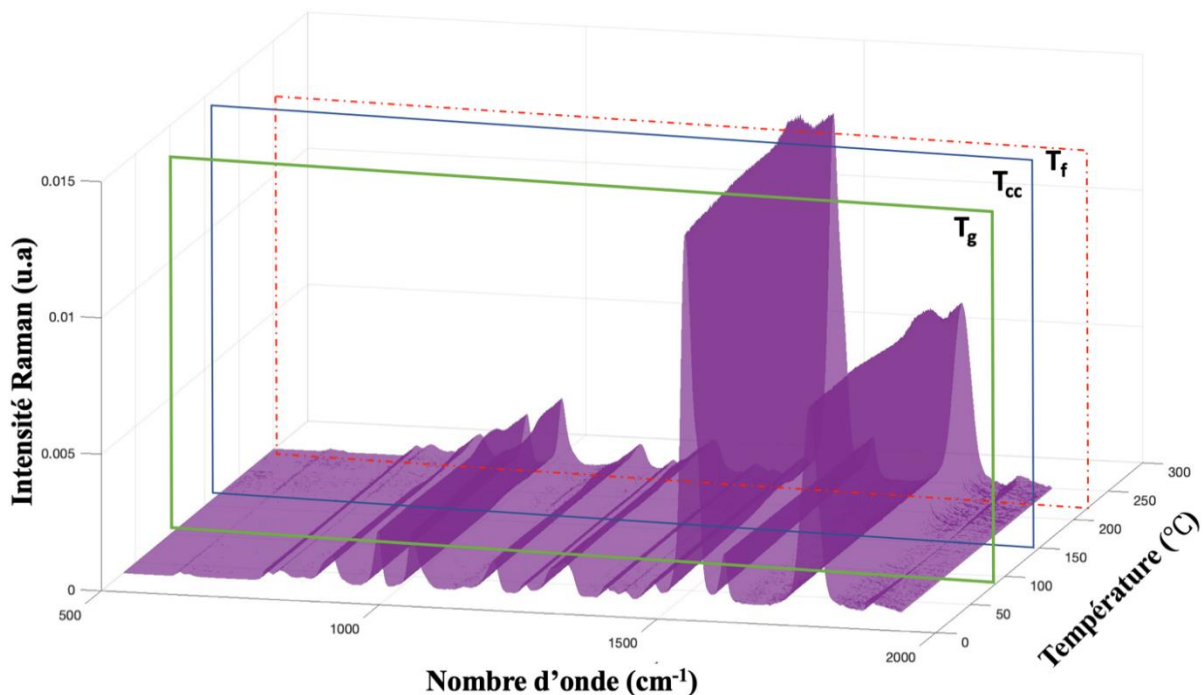


Figure 3. 16 : Évolution des spectres Raman pendant une chauffe à 0,5K/min pour le PEF initialement amorphe.

De manière similaire au PET, l'évolution des spectres Raman du PEF initialement amorphe

au cours du chauffage a été représentée dans la figure 3.16. Ces spectres ont été prétraités en soustrayant la ligne de base et en les normalisant. Les détails de ces transformations sont explicités au chapitre 2.

Des changements, du moins en termes d'intensité, sont visibles à partir de la cristallisation froide. Une méthode de désomation impliquant l'utilisation d'une fonction de Pearson VII a été employée pour étudier ces changements plus en détail.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur de toutes les bandes présentes dans le spectre Raman a été suivie. La bande située à 1737 cm^{-1} est celle qui se distingue le plus car elle semble présenter des changements significatifs par rapport aux variations observées du flux de chaleur de DSC. Cette bande caractérise la double liaison C=O du segment l'acide furane-2,5-dicarboxylique FDCA [37]. La figure 3.17 montre l'évolution de la FWHM (a) de cette bande et de sa dérivée (b) en fonction de la température à $0,5\text{K/min}$.

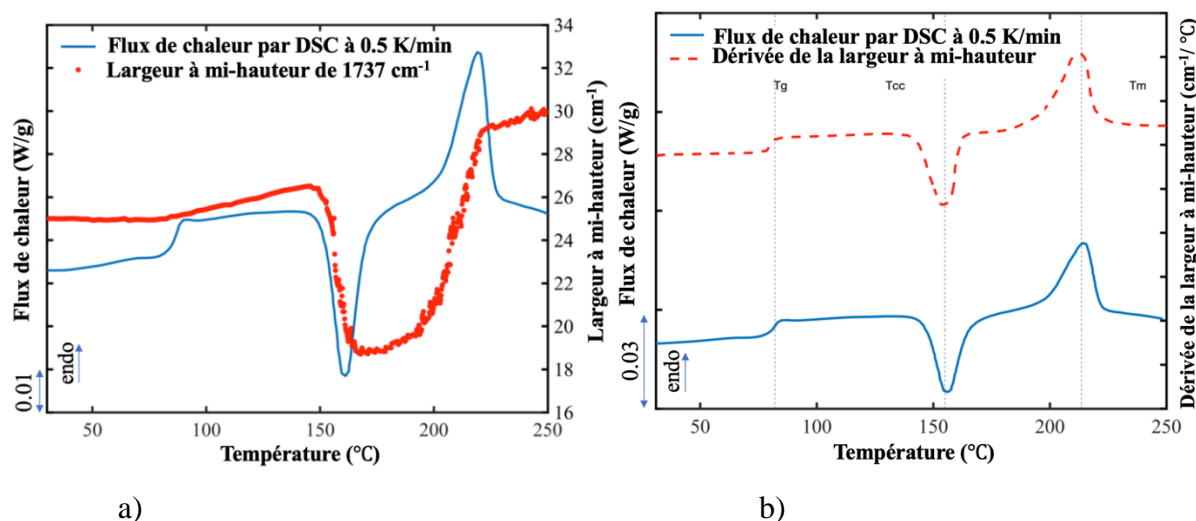


Figure 3. 17 : Évolutions de a) la largeur à mi-hauteur et de b) sa dérivée pour la bande de 1737 cm^{-1} pendant une chauffe de $0,5\text{K/min}$ pour le PEF initialement amorphe.

Il a été observé que la largeur à mi-hauteur reste constante jusqu'à la température de transition vitreuse où elle commence à augmenter jusqu'au début de la cristallisation froide, ce qui équivaut à un élargissement de la bande. La FWHM diminue ensuite jusqu'au maximum de l'exotherme de cristallisation, ce qui équivaut à un rétrécissement de la bande. Après cela, la FWHM recommence à augmenter jusqu'à la fin de la fusion et continue ensuite à augmenter avec une pente identique à celle existante entre les températures de transition vitreuse et de cristallisation froide.

La figure 3.17 b) illustre la courbe dérivée de la FWHM de la bande Raman de 1737 cm^{-1} .

Son allure est alors très similaire à celle du thermogramme DSC. Il est ainsi possible d'identifier la température de transition vitreuse, la température de cristallisation froide et la température de fusion. Ce résultat est identique à celui obtenu précédemment dans le cas du polyéthylène téréphtalate en considérant la dérivée de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 1727 cm^{-1} , qui caractérise la liaison carbonyle C=O du groupe ester. La modification de la largeur de bande a été expliquée dans le cas du PET par un désordre conformationnel des états de rotation hors plan des liaisons carbonyles (plan du cycle aromatique). La diminution de la largeur de cette bande s'explique par une stabilisation par résonance du groupe téréphtalique. Dans le cas du PEF, le même comportement est observé avec la bande Raman du carbonyle C=O du segment FDCA, et le changement de largeur serait également lié à la stabilisation de ce segment du monomère. La stabilisation s'accompagne de l'adoption d'une conformation *syn-syn* afin que les deux oxygènes du segment FDCA pointent dans la même direction, ce qui permet au polymère de cristalliser. Étant donné que le même comportement de bande caractérisant la double liaison C=O a été observé entre le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyéthylène furanoate (PEF), il serait judicieux d'utiliser la même désommation de la bande dans les deux polymères. Cela permettra d'analyser en profondeur l'évolution de cette bande afin d'établir un critère de cristallinité pour le PEF. Tout d'abord, une asymétrie dans la bande à 1737 cm^{-1} , qui résulte probablement de la contribution de plusieurs états conformationnels, est observée. Comme pour le PET, la bande de 1737 cm^{-1} du PEF peut être désommée en trois sous-bandes situées à 1727 cm^{-1} , 1736 cm^{-1} et 1748 cm^{-1} , comme le montre la figure 3.18.

À l'image du PET, les formes mathématiques utilisées pour simuler les trois sous-bandes sont les suivantes :

- 1727 cm^{-1} : fonction gaussienne.
- 1736 cm^{-1} : fonction gaussienne.
- 1748 cm^{-1} : fonction Pearson VII avec un facteur de forme $M=3$.

La variation des proportions des trois sous-bandes dans la région d'étirement C=O est présentée dans la figure 3.19. Il est évident que les contributions relatives des trois bandes changent avec le taux de cristallinité. Plus précisément, en dessous de la température de cristallisation froide et au-dessus du point de fusion, les deux bandes à 1748 cm^{-1} et 1736 cm^{-1} ont des intensités similaires. Toutefois, entre ces deux événements thermiques, les contributions des bandes à 1748 cm^{-1} et 1727 cm^{-1} diminuent tandis que la bande centrale à 1736 cm^{-1} devient plus proéminente.

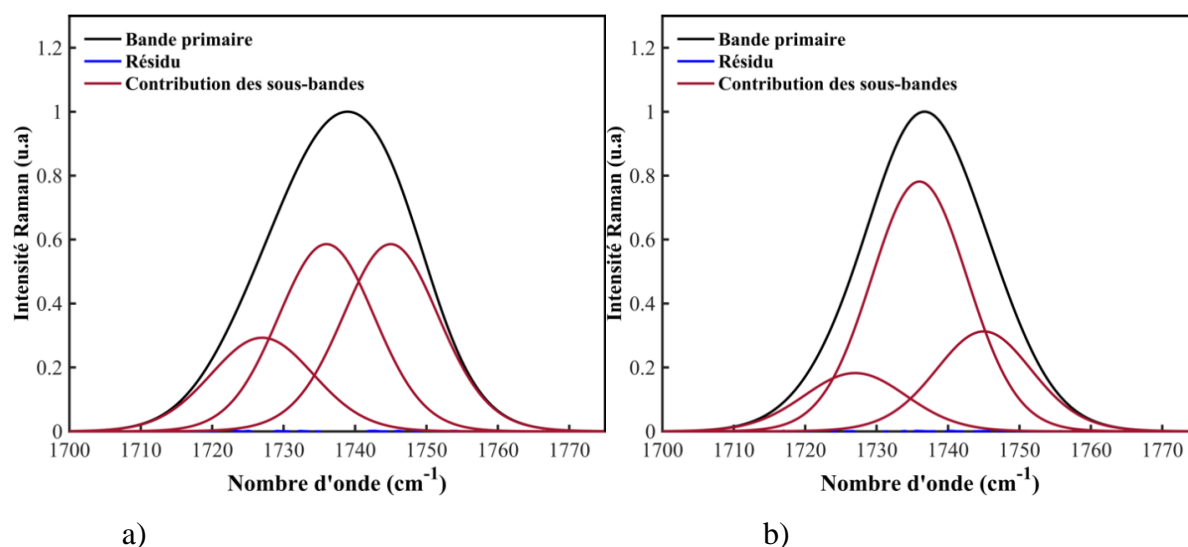


Figure 3. 18 : Désommission de la bande à 1737 cm^{-1} en trois sous-bandes dans le PEF amorphe a) $T=30^\circ\text{C}$ et semi-cristallin b) $T=170^\circ\text{C}$.

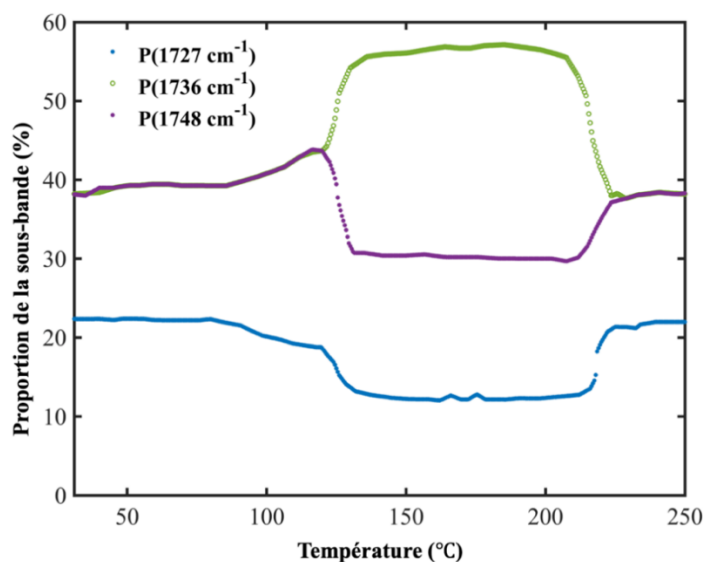


Figure 3. 19 : Changements dans les aires relatives de trois sous-bandes situées à 1727 cm^{-1} , 1736 cm^{-1} et 1748 cm^{-1} en fonction de la température pendant la rampe de chauffage de $0,5\text{K/min}$.

Sur cette base, la signification physique des sous-bandes peut être proposée comme suit :

- 1727 cm^{-1} : les deux liaisons C=O ne sont pas orientées dans la même direction. (conformation *syn-anti*)
- 1736 cm^{-1} : les deux liaisons C=O pointent dans la même direction, mais la direction par rapport à l'oxygène du cycle furanique n'est pas spécifiée (*syn-syn* ou *anti-anti*).
- 1748 cm^{-1} : les deux liaisons C=O pointent dans la même direction mais pas dans la direction de l'oxygène du cycle furanique.

La sous-bande à 1736 cm^{-1} , qui caractérise les deux liaisons C=O pointant dans la même

direction sans aucune précision quant à la direction vers l'oxygène du cycle furanique, devrait avoir un caractère gaussien en raison de la grande population des deux liaisons C=O avec une orientation commune qui est libre. La sous-bande à 1748 cm⁻¹, en revanche, qui correspond aux deux liaisons C=O orientées dans la même direction mais pas vers l'oxygène du cycle furanique, tend à avoir un caractère plus lorentzien en raison de la limitation du degré de liberté. Il a été choisi de la simuler par une fonction Pearson VII avec un facteur de forme M=3. Enfin, la sous-bande à 1727 cm⁻¹ a un caractère gaussien car elle correspond à toutes les autres configurations possibles.

L'évolution des sous-bandes permet de calculer le rapport de cristallinité suivant :

$$r^{1737} = \frac{I(1736) - I(1748)}{I_{tot}} \quad (3.8)$$

À son tour, ce critère Raman donne une indication de la proportion de conformations *syn-syn* au sein du PEF, où les liaisons C=O pointent dans la direction de l'oxygène du cycle furane. L'évolution de ce critère est présentée dans la figure 3.20. Il permet de suivre avec précision les deux taux de cristallinité obtenus par DSC et WAXS. Il est à rappeler que ce type de critère, basé sur les modes de vibration de la double liaison C=O, est indépendant du perfectionnement cristallin tel qu'il a été reporté dans le cas du PET. Ainsi, le critère r^{1737} est sensible à un degré cumulatif de cristallinité, ce qui signifie que tout phénomène n'impliquant pas de changement d'état de conformation n'affectera pas la valeur du critère.

Une autre approche pour l'analyse des évolutions des spectres Raman en fonction de la température consiste à se concentrer sur la zone spectrale autour du nombre d'onde 1029 cm⁻¹, qui caractérise la déformation de la liaison C-H des chaînes d'éthylène [37]. Dans le cas du PEF, la liaison C-H d'une chaîne est parfois en interaction avec les oxygènes du FDCA d'une autre chaîne. Plusieurs études, référencées en [214,215], ont mis en évidence l'importance des interactions C-H...O, pour la stabilité structurale des molécules. Ces interactions jouent un rôle crucial dans la formation des structures moléculaires et influencent directement les propriétés thermiques et mécaniques du polymère. Par ailleurs, il est à noter que ces interactions sont davantage présentes dans les états cristallins du PEF. En effet, dans un état cristallin, les chaînes polymères sont organisées de façon ordonnée, favorisant ainsi ces interactions. À l'inverse, dans l'état amorphe, où les chaînes sont disposées de manière aléatoire, la probabilité de ces interactions est significativement réduite. À l'état amorphe, la zone spectrale autour de 1029 cm⁻¹ peut être décomposée en deux bandes, une bande située

à 1019 cm^{-1} et une autre située à 1037 cm^{-1} . La première correspond à des modes de vibration libres des liaisons C-H tandis que la seconde correspond à des modes de vibration des liaisons C-H interagissant avec les atomes d'oxygène [37]. L'évolution de ce groupe de bandes avec leur décomposition est présentée dans la figure 3.21.

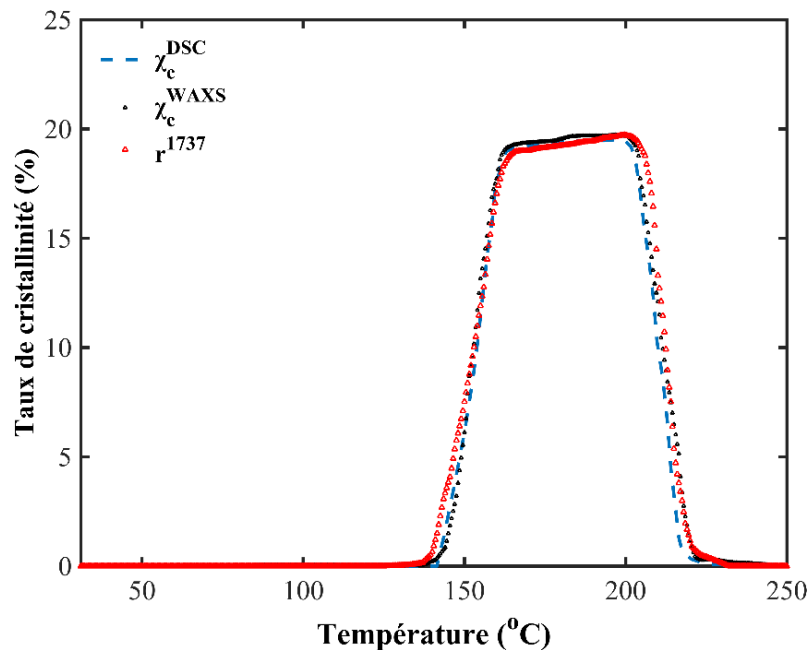


Figure 3. 20 : Comparaison des taux de cristallinité du PEF obtenu par DSC (χ_c^{DSC}), WAXS (χ_c^{WAXS}), et Raman (critère r^{1737}) pendant une chauffe à $0,5\text{K/min}$ pour le PEF initialement amorphe.

Pour la première sous-bande à 1019 cm^{-1} , une fonction gaussienne a été sélectionnée, caractérisée par un facteur de forme M supérieur à 10. Ce choix est justifié par la nature étendue et désordonnée des liaisons C-H en mode de vibration libre. La distribution gaussienne reflète bien cette dispersion aléatoire et étendue des états vibratoires. En revanche, pour la deuxième sous-bande, une Pearson VII, avec un facteur de forme M inférieur à 8, a été choisie. Cette décision est basée sur la présence d'interactions spécifiques entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène. Ces interactions réduisent la liberté de mouvement des liaisons C-H, conduisant à une distribution plus confinée et moins uniforme que celle décrite par une fonction gaussienne. Il a été constaté qu'en fonction de la température, l'intensité de la sous-bande à 1037 cm^{-1} reste constante jusqu'à la température de cristallisation froide. L'intensité augmente ensuite et se stabilise jusqu'au début de la fusion, puis diminue en intensité pour revenir au même état que lorsque le matériau était amorphe.

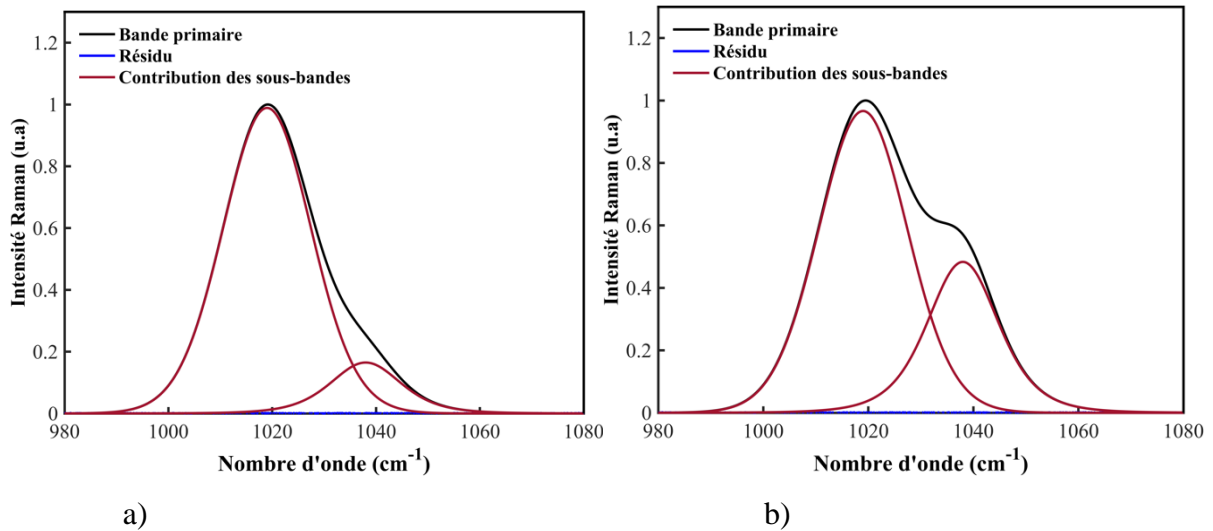


Figure 3. 21 : Désomération de la zone spectrale à 1029 cm⁻¹ en sous-bandes dans le PEF amorphe a) T=30°C et b) T=170 °C semi-cristallin.

Un deuxième critère de cristallinité peut alors être proposé en tenant compte de la proportion de liaisons C-H interagissant avec l'oxygène par rapport à la quantité totale de liaisons C-H. Étant donné qu'à l'état amorphe, des liaisons C-H interagissent déjà avec l'oxygène, il convient de soustraire cette partie afin de ne prendre en compte que les nouvelles interactions C-H...O. Le critère peut s'écrire :

$$r^{1029} = \frac{I(1037) - I(1037)a}{I(1019) + I(1037)} \quad (3.9)$$

où $I(1037)a$ désigne l'aire de la bande vibrationnelle à 1037 cm⁻¹ dans l'état amorphe fondu. L'évolution de ce nouveau critère est illustrée conjointement avec les taux de cristallinité déterminés par diffraction des rayons X et DSC dans la figure 4.22. Il suit de manière très convaincante ces deux derniers. Quelques diffractogrammes 1D désommés à des températures clés sont reportés dans la figure A1.2 de l'annexe A1.

Le développement des critères précédents et la compréhension de leur signification permettent de résumer les changements de conformation qui se produisent pendant le chauffage du PEF. À l'état solide amorphe, les chaînes macromoléculaires sont disposées de manière aléatoire avec une majorité de conformation *anti* pour le segment FDCA et la conformation *gauche* pour l'éthylène glycol. Cette configuration est bloquée par de faibles liaisons de van der Waals et principalement par quelques interactions C-H...O, visibles dans la zone initiale de la bande 1037 cm⁻¹. En augmentant la température, et en dépassant la transition vitreuse, les liaisons faibles se brisent et la mobilité des chaînes augmente. En

arrivant à la température de transition de cristallisation froide, des changements de conformation se produisent, c'est-à-dire de *gauche* à *trans* pour l'éthylène glycol, puis de *anti* à *syn* pour le segment FDCA, comme l'indique l'évolution de la bande de 1737 cm^{-1} . Les chaînes adoptent alors une configuration en zigzag plan [25] et la stabilité est assurée par la formation de nouvelles interactions C-H...O. La distinction principale entre ces formes réside dans leurs interactions moléculaires spécifiques, notamment les liaisons hydrogène C-H...O. Dans la forme cristalline α , les interactions impliquent les deux liaisons C-H de chaque unité monomère. En revanche, dans la forme cristalline β , seulement une des liaisons C-H est impliquée dans ces interactions [37].

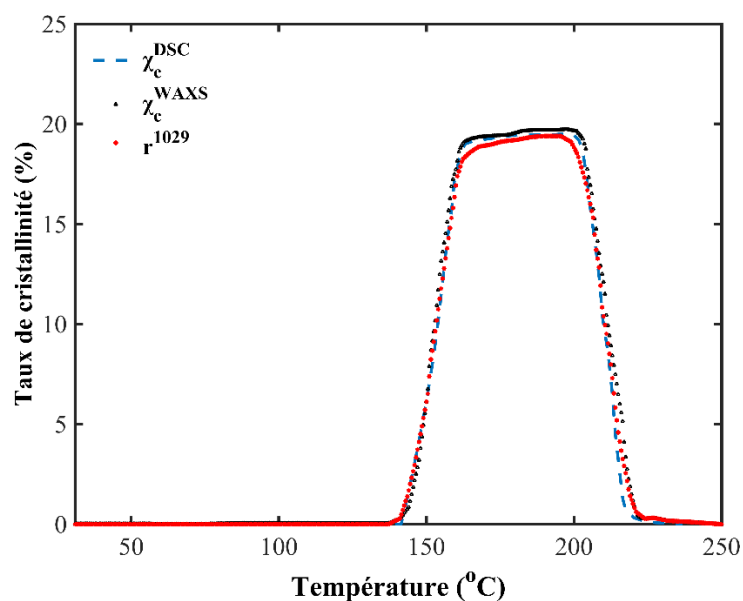


Figure 3. 22 : Comparaison des taux de cristallinité du PEF obtenu par DSC (χ_c^{DSC}), WAXS (χ_c^{WAXS}), et Raman (critère r^{1029}) pendant une chauffe à 0,5K/min pour le PEF initialement amorphe.

3.4 Conclusion

L'étude du comportement thermique du poly (téréphtalate d'éthylène) (PET) et du poly(éthylène-2,5-furandicarboxylate) (PEF) à travers la spectroscopie Raman a mené à des résultats notables. En effet, pour le PET, l'élaboration d'une nouvelle méthode d'évaluation de la cristallinité a été un point clé. Le critère $r^{1727,2}$, ciblant les conformations *trans* de la liaison C=O, s'est révélé être un indicateur précis et fiable, surpassant les critères existants. Sa corrélation avec les résultats obtenus par DSC et WAXS a confirmé son efficacité, indiquant

son potentiel d'application étendue, soulignant l'utilité de la spectroscopie Raman dans l'étude de la microstructure des polymères semi-cristallins.

Concernant le PEF, les études ont révélé que des modifications multiples dans le spectre Raman observées à différentes vitesses de chauffe fournissent des aperçus variés et pertinents sur le comportement thermique de ce polymère. En particulier, l'analyse de la dérivée de la largeur à mi-hauteur de la bande à 1737 cm^{-1} a permis une corrélation précise avec les thermogrammes DSC. La capacité de suivre la cristallinité en utilisant des zones spectrales autour de 1029 cm^{-1} et 1737 cm^{-1} , et de comparer ces résultats avec ceux obtenus par DSC et WAXS, montre l'efficacité de la spectroscopie Raman pour comprendre en détail les changements de conformation, en particulier pendant la cristallisation.

Dans la suite de ce manuscrit, il s'agira d'appliquer et de tester la robustesse de ces différents critères de cristallinité pour les deux polymères, élaborés à partir de processus de cristallisation purement thermiques, au cours d'essais de traction monotone uniaxiale. Cette démarche vise à évaluer la fiabilité de ces critères dans des conditions de contrainte mécanique, enrichissant ainsi la compréhension du comportement des matériaux polymères sous diverses sollicitations.

Ce chapitre a donné lieu à deux articles publiés dans *Journal of Raman spectroscopy* dont les références sont :

- M. Bouita, J.-P. Tinnes, P. Bourson, M. Malfois, M. Ponçot, A new Raman spectroscopy-based method for monitoring the crystallinity ratio of polyethylene terephthalate, *Journal of Raman Spectroscopy*. n/a (n.d.). <https://doi.org/10.1002/jrs.6473>.
- M. Bouita, J.-P. Tinnes, M. Ponçot, Monitoring the thermal behavior of polyethylene 2,5-furandicarboxylate using Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*. 54 (2023) 683–690. <https://doi.org/10.1002/jrs.6529>.

Il a aussi permis d'écrire un chapitre en cours d'édition intitulé : «Raman spectroscopy to analyse the mechanism of crystallization of polymers » au sein du livre « Raman Spectroscopy Applied To Polymer Composites And Nanocomposites », édité par Elsevier.

Chapitre 4

Mésophases et cristallisation induite sous contrainte

4.1 Introduction

Comprendre le comportement des polymères sous divers chargements est une tâche difficile en raison de la multitude de micromécanismes physiques qui se développent pendant les étapes de déformation [149,216–218]. Pour simplifier l'étude, il est utile de différencier les différentes phases présentes dans le polymère, bien qu'elles contribuent de manière coopérative [82,135,216]. La mésophase est particulièrement complexe à analyser en raison de son instabilité thermodynamique, résultant souvent de la destruction de la phase cristalline ou d'un arrangement de la phase amorphe [82,219]. Comme mentionné précédemment, le PET initialement amorphe subit des transformations microstructurales pendant les tests de traction uniaxiale, influencées par des facteurs tels que la température du test et la vitesse de déformation [5–7,37,61,220,221]. Lorsqu'il est sollicité à des températures inférieures à sa température de transition vitreuse (T_g), la microstructure du matériau passe d'une phase amorphe à une mésophase, en passant par des phases intermédiaires nématiques [16,82] et smectiques [16]. Au-dessus de T_g , le polymère peut cristalliser si la mésophase est suffisamment organisée et la température suffisamment élevée pour initier le phénomène cristallisation sous contrainte [219]. De nombreuses études sur le PET proposent que la phase mésomorphe sert de précurseur à la cristallisation induite par la contrainte [69,219]. Étant données les fortes similitudes entre le PET et le PEF, il est raisonnable de supposer que la mésophase du PEF pourrait également agir en tant que précurseur. Néanmoins, des recherches indiqueraient que la mésophase du PEF ne jouerait pas ce rôle, et que la phase cristalline émergerait alors sans phase intermédiaire [221], à l'instar du PET.

La combinaison des deux techniques de caractérisation microstructurales que sont la spectroscopie Raman et la diffusion des rayons X aux grands angles, s'avère efficace pour détecter les différents mécanismes responsables de la déformation des polymères, les étudier et quantifier leurs effets [1-6,17,26].

En se concentrant sur la cristallinité (voir chapitre 3), l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande de diffusion Raman responsable de l'allongement de la double liaison C=O corrèle bien avec le rapport de cristallinité pour les deux matériaux [17–19].

D'après les résultats obtenus, des critères Raman spécifiques permettent la détermination du taux de cristallinité dans le PET et le PEF dans le cas simple de traitements thermiques contrôlés. Pour le PET, deux critères ont été proposés (dans la suite, la notation des critères a été modifiée par rapport au chapitre 4 afin de faciliter la lecture) : $r_{t,1}$ utilise les aires des deux bandes à 1096 cm^{-1} et 1118 cm^{-1} , représentant le rapport des conformations *trans* de la liaison C-O[222], tandis que $r_{t,2}$ utilise l'aire de certaines sous-bandes du 1727 cm^{-1} après sa désomation, représentant la proportion de conformations *trans* des liaisons C=O dans le plan aromatique [223]. Pour le PEF, deux critères Raman similaires ont été rapportés en utilisant deux zones spectrales différentes autour de 1029 cm^{-1} et 1737 cm^{-1} [224]. Le premier, $r_{f,1}$, utilise les aires des bandes à 1037 cm^{-1} et 1019 cm^{-1} , considérant la proportion de liaisons C-H interagissant avec l'oxygène (présentes dans la phase cristalline) par rapport au nombre total de liaisons C-H. Le second critère, $r_{f,2}$, suit la même idée que $r_{t,2}$, désommant la bande à 1737 cm^{-1} en trois sous-bandes pour obtenir un critère de cristallinité Raman précis.

L'objectif principal de ce chapitre est d'appliquer les deux critères de cristallinité aux données acquises lors des tests de traction uniaxiaux sur les PET et PEF initialement amorphes et semi cristallins et de les corrélérer avec des acquisitions de diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) *in situ*. Cette approche permettra d'identifier les différences entre les divers critères de cristallinité et de justifier la présence d'une mésophase dans le PET et le PEF, ainsi que de proposer une méthode de quantification pour cette dernière.

Comprendre la relation entre la cristallinité, la microstructure et les propriétés mécaniques fournira des informations précieuses sur les applications potentielles et la performance de ces deux polymères dans diverses industries.

4.2 Comportement mécanique vrai macroscopique

Pour le premier ensemble de résultats, le comportement mécanique vrai du PET et du PEF, à la fois amorphes et semi-cristallins, est examiné à température ambiante et au-dessus de leurs températures de transition vitreuse respectives. L'ensemble des conditions testées est décrit dans le chapitre 2, tableau 2.7.

a. Cas du PET :

Les résultats dans le cas du PET sont illustrés sur la figure 4.1

Le PET amorphe, à $T < T_g$ présente un comportement typique des matériaux amorphes dans leur état vitreux affichant quatre étapes : une partie viscoélastique ($\varepsilon < 0,04$), suivi d'un

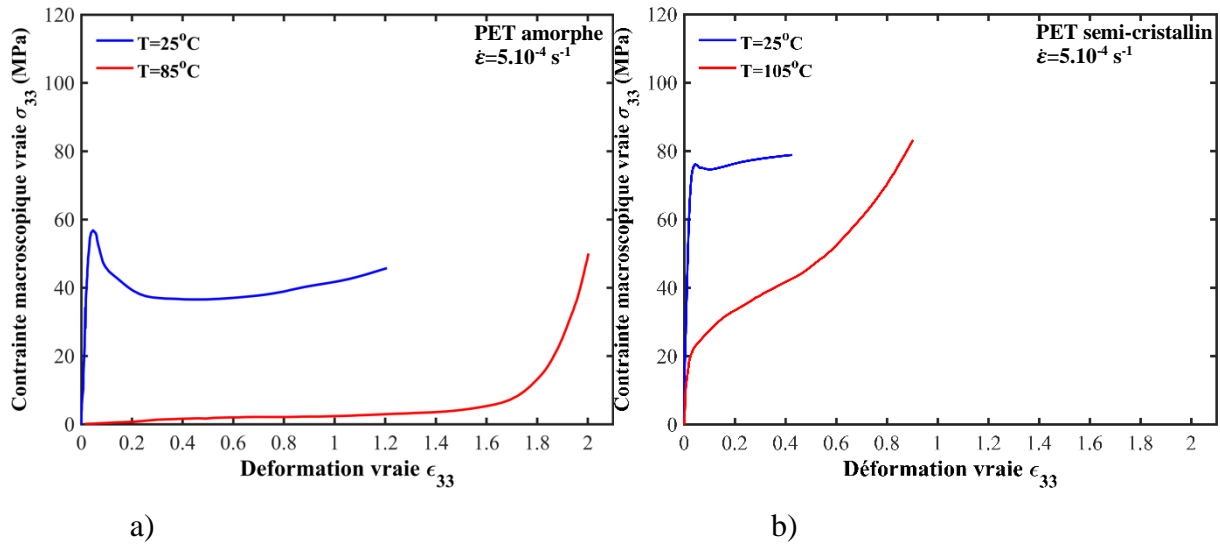


Figure 4. 1 : Comportement mécanique vrai comparatif du a) PET amorphe et b) PET semi-cristallin lors d'une traction uniaxiale au-dessus et en dessous de leurs températures de transition vitreuse à une vitesse de déformation vraie de $\dot{\epsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

adoucissement structural ($0,04 < \epsilon < 0,28$), un plateau de plasticité ($0,28 < \epsilon < 0,57$) et finalement un durcissement structural ($0,57 < \epsilon < 1,2$).

Le module de Young est égal à $E^{\text{PETam}(T < T_g)} = 2,56 \text{ GPa}$. Ce dernier est déterminé par la pente de la partie élastique qui est limitée aux très faibles valeurs de déformation. La limite élastique est égale à $R_m^{\text{PETam}(T < T_g)} = 56 \text{ MPa}$.

À $T > T_g$, le PET amorphe présente un comportement hyperélastique ($\epsilon < 1,5$) suivi d'un durcissement structural ($1,5 < \epsilon < 2$) avant d'atteindre la rupture à $\sigma_r^{\text{PETam}(T > T_g)} = 50 \text{ MPa}$.

D'un autre côté, le PET semi cristallin à $T < T_g$ présente un comportement viscoélastique ($\epsilon < 0,038$) suivi d'un durcissement structural ($1,6 < \epsilon < 0,42$) avec une limite d'élasticité égale à $R_m^{\text{PETsc}(T < T_g)} = 76 \text{ MPa}$ et une contrainte de rupture $\sigma_r^{\text{PETsc}(T < T_g)} = 79 \text{ MPa}$. Le module de Young dans ce cas est égal à $E^{\text{PETsc}(T < T_g)} = 3,46 \text{ GPa}$. La présence de la partie cristalline dans le matériau contribue à augmenter son module de Young et sa limite d'élasticité, ce qui a pour effet de durcir le matériau. Cependant, cette augmentation se fait au détriment de l'allongement à la rupture, qui est diminué.

Au-dessus de sa transition vitreuse, et grâce à la mobilité accrue des chaînes, Le PET semi cristallin présente un comportement toujours viscoélastique suivi d'un durcissement mais avec cette fois un module de Young plus bas $E^{\text{PETsc}(T > T_g)} = 1,53 \text{ GPa}$, une limite d'élasticité plus basse $R_m^{\text{PETsc}(T > T_g)} = 23 \text{ MPa}$, et un allongement jusqu'à rupture plus grand $\epsilon_r^{\text{PETsc}(T > T_g)} = 0,9$.

b. Cas du PEF

Les résultats dans le cas du PEF sont illustrés sur la figure 4.2

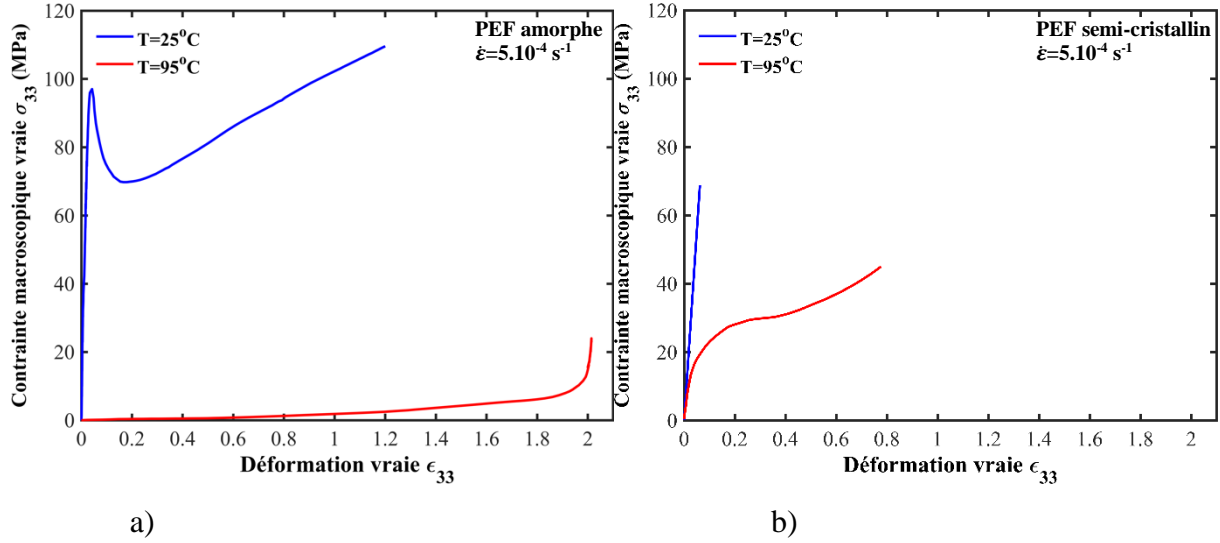


Figure 4. 2 : Comportement mécanique vrai comparatif du a) PET amorphe, b) PET semi-cristallin, c) PEF amorphe et d) PEF semi-cristallin lors d'une traction uniaxiale au-dessus et en dessous de leurs températures de transition vitreuse à une vitesse de déformation vraie de $\dot{\epsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Le PEF amorphe, à $T < T_g$ présente un comportement affichant aussi quatre étapes : une partie viscoélastique ($\epsilon < 0,042$), suivi d'un adoucissement structural ($0,042 < \epsilon < 0,16$), un plateau de plasticité assez court ($0,16 < \epsilon < 0,21$) et finalement un durcissement structural jusqu'à $\epsilon = 1,2$. Le module de Young est égal à $E^{\text{PEFam}(T < T_g)} = 2,88 \text{ GPa}$ et la limite élastique est égale à $R_m^{\text{PEFam}(T < T_g)} = 97 \text{ MPa}$.

À $T > T_g$, le PEF amorphe présente aussi un comportement hyperélastique ($\epsilon < 1,8$) suivi d'un durcissement structural ($1,8 < \epsilon < 2$) avant d'atteindre la rupture à $\sigma_r^{\text{PEFam}(T > T_g)} = 24 \text{ MPa}$.

D'un autre côté, le PEF semi cristallin à $T < T_g$ présente un comportement fragile du fait de la mobilité réduite qui est accentuée par la présence de la phase cristalline et du cycle furannique. Son module de Young est égal à $E^{\text{PEFsc}(T < T_g)} = 1,4 \text{ GPa}$.

Au-dessus de sa transition vitreuse, et grâce à la mobilité des chaînes, Le PEF semi cristallin présente un comportement viscoélastique suivi d'un durcissement. Le module de Young est égal à $E^{\text{PEFsc}(T > T_g)} = 1 \text{ GPa}$ et la limite d'élasticité est égale à $R_m^{\text{PEFsc}(T > T_g)} = 28 \text{ MPa}$, avec un allongement jusqu'à rupture égal à $\epsilon_r^{\text{PEFsc}(T > T_g)} = 0,8$.

c. Comparaison entre PET et PEF

Le PEF et le PET présentent un comportement similaire sous diverses conditions, à l'exception des échantillons semi-cristallins à température ambiante. À température ambiante, les deux matériaux amorphes se comportent comme des matériaux amorphes typiques dans leur état vitreux. Cependant, le PEF est plus rigide, avec un module d'Young plus élevé et une limite d'élasticité plus haute. Cette rigidité est attribuée à la présence du cycle furanique, qui limite le mouvement des chaînes macromoléculaires en raison de son incapacité à basculer comparativement à l'anneau téréphtalique du PET [37,221].

Au-dessus de leur transition vitreuse, les deux matériaux amorphes présentent un comportement hyperélastique suivi d'un durcissement sous contrainte. Cette transition est caractérisée par le rapport d'étirage naturel (NDR= Natural Draw Ratio), qui est plus élevé pour le PEF en raison de sa rigidité et du temps plus long nécessaire pour l'orientation et l'étirement des chaînes [41]. Après cela, une cristallisation potentielle peut se produire [219]. La pente dans le durcissement sous contrainte est également plus élevée pour le PEF par rapport au PET, car la présence de du cycle furanique limite davantage l'extension des chaînes.

Concernant la morphologie semi-cristalline initiale à température ambiante, le PEF présente un comportement fragile en raison de la mobilité limitée des chaînes et de la présence de la phase cristalline, qui accentue la rigidité apportée par le cycle furanique. Lors des tests à température ambiante, les mouvements locaux sont réduits, conduisant à une rupture précoce du matériau. D'un autre côté, le PET présente un comportement viscoélastique suivi d'un durcissement structural avec une plus faible pente à température ambiante autorisant un plateau de plasticité plus étendu.

Au-dessus de leur transition vitreuse, les deux matériaux semi-cristallins présentent aussi un comportement mécanique en traction uniaxiale similaire. Cependant, le PET montre un allongement plus grand. Ceci peut s'expliquer en observant les courbes maîtresses obtenues par DMA (présentes sur les figures 2.21 et 2.23 du chapitre 2), car le PEF est étiré dans son état caoutchoutique, mais le point choisi (température et vitesse de déformation) est proche du début de la gamme caoutchoutique. En revanche, pour le PET, le point choisi est plus éloigné du début de la gamme caoutchoutique, introduisant une légère différence entre les états physiques.

4.3 Orientation macromoléculaire et endommagement volumique

Comme mentionné précédemment, la spectroscopie Raman *in situ* et la WAXS ont été utilisées pour suivre l'orientation des polymères pendant les essais de traction. Les acquisitions Raman ont été réalisées avec un laser polarisé parallèlement à la direction de traction et ont ainsi permis le calcul du critère d'orientation Raman défini par Ben Hafsia en 2016 pour le PET ci-après [82] (voir chapitre 1, partie 1.6.2):

$$R_t = \frac{I(1616)}{I(1727)}$$

Pour le PET, la bande à 1616 cm⁻¹ correspond à l'allongement de la liaison C=C du noyau aromatique, tandis que la bande à 1727 cm⁻¹ est liée à l'étirement de la liaison C=O [199]. Le critère R_t fournit l'orientation des chaînes amorphes et cristallines par rapport à l'axe de sollicitation mécanique en traction.

Bien qu'aucune étude existante ne fournisse un critère d'orientation Raman pour le PEF, il convient de noter qu'Araujo *et al.* [37] ont identifié la bande à 1737 cm⁻¹ dans le PEF comme correspondant à l'étirement de la liaison C=O. En établissant une analogie avec le PET et en comparant les spectres du PET et du PEF, cette même étude propose que la bande à 1530 cm⁻¹ représente l'allongement de la liaison C=C dans le cycle furanique. Par conséquent, le critère suivant l'orientation des chaînes macromoléculaires des phases amorphe et cristalline confondues peut être introduit pour le PEF :

$$R_f = \frac{I(1530)}{I(1737)} \quad (4.1)$$

A partir d'acquisitions polarisées en configuration parallèle, c'est-à-dire avec une polarisation du laser dans la direction de traction, ce critère permet la détermination du degré d'orientation des chaînes du PEF en temps réel au cours d'un essai mécanique uniaxiale. Dans l'annexe A2, La figure A2.1 illustre les évolutions des critères d'orientation R_t et R_f et les compare au facteur d'orientation de Herman's (H_{factor}) obtenus à partir des clichés WAXS également réalisés *in situ* (voir chapitre 1, partie 1.6.2 et chapitre 2, partie 2.1.5.1) pour les deux polyesters PET et PEF et dans toutes les conditions d'essais cités précédemment, respectivement.

La cohérence observée dans les tendances d'orientation via les méthodes WAXS et Raman pour tous les matériaux et températures renforce la validité des critères d'orientation Raman proposés. Cependant, certaines disparités entre l'orientation Raman et WAXS sont notables, en particulier pour le PET. Comme précédemment rapporté, le critère dans une configuration de polarisation parallèle n'est pas aussi efficace qu'un autre dans une configuration de polarisations

combinées (para et anti), qui n'a pas été employée dans cette étude [82]. Pour la suite de l'étude, en prenant en compte la similitude entre les critères d'orientation obtenus par spectroscopie Raman et les facteurs d'orientation déterminés par WAXS, seuls les facteurs d'orientation WAXS seront présentés.

En parallèle au suivi de l'orientation moléculaire, il est pertinent de présenter les évolutions de l'endommagement volumique des polymères mentionnés précédemment. L'endommagement volumique a été déterminé par la stéréo-corrélation d'images 3D (DIC) et la spectroscopie Raman (Voir chapitre 1, partie 1.6.3).

a. Cas du PET :

Les évolutions d'orientation et d'endommagement dans le cas du PET sont illustrés sur la figure 4.3.

Tout d'abord, il convient de noter que les tendances en matière d'endommagement volumique détectées par DIC et Raman sont à peu près similaires, avec des différences dans leurs évolutions probablement dues à la théorie de la diffusion de Mie de la lumière dans un milieu hétérogène tel qu'un matériau poreux. Les valeurs de l'endommagement volumique détectées par Raman commencent à augmenter après une certaine période, contrairement à l'endommagement volumique détecté par DIC. Cette différence est attribuée au fait que la diffusion de la lumière, liée à l'intensité Raman, dépend de la taille des diffuseurs (soit des cavités). Ces diffuseurs sont initialement très petits et donc indétectables. La spectroscopie Raman ne peut identifier que les diffuseurs dont la taille est équivalente à la longueur d'onde du laser utilisé (dans le cas présent, $\lambda=785\text{nm}$). Par la suite, ces diffuseurs continuent d'augmenter en taille et en nombre, élevant ainsi la valeur de l'endommagement volumique. Finalement, ces diffuseurs atteignent une taille qui n'influence plus l'évolution de l'intensité Raman, conduisant à la stabilisation de la valeur de l'endommagement volumique détectée par Raman. Il est important de noter que, lors de l'étirage du matériau, il se produit une compression transverse, ce qui entraîne la fermeture des cavités une fois qu'elles atteignent leur taille maximale. Théoriquement, cette fermeture des cavités devrait stabiliser ou même réduire l'endommagement volumique. Cependant, les observations faites par DIC montrent une augmentation continue de l'endommagement, révélant ainsi les limites de cette méthode.

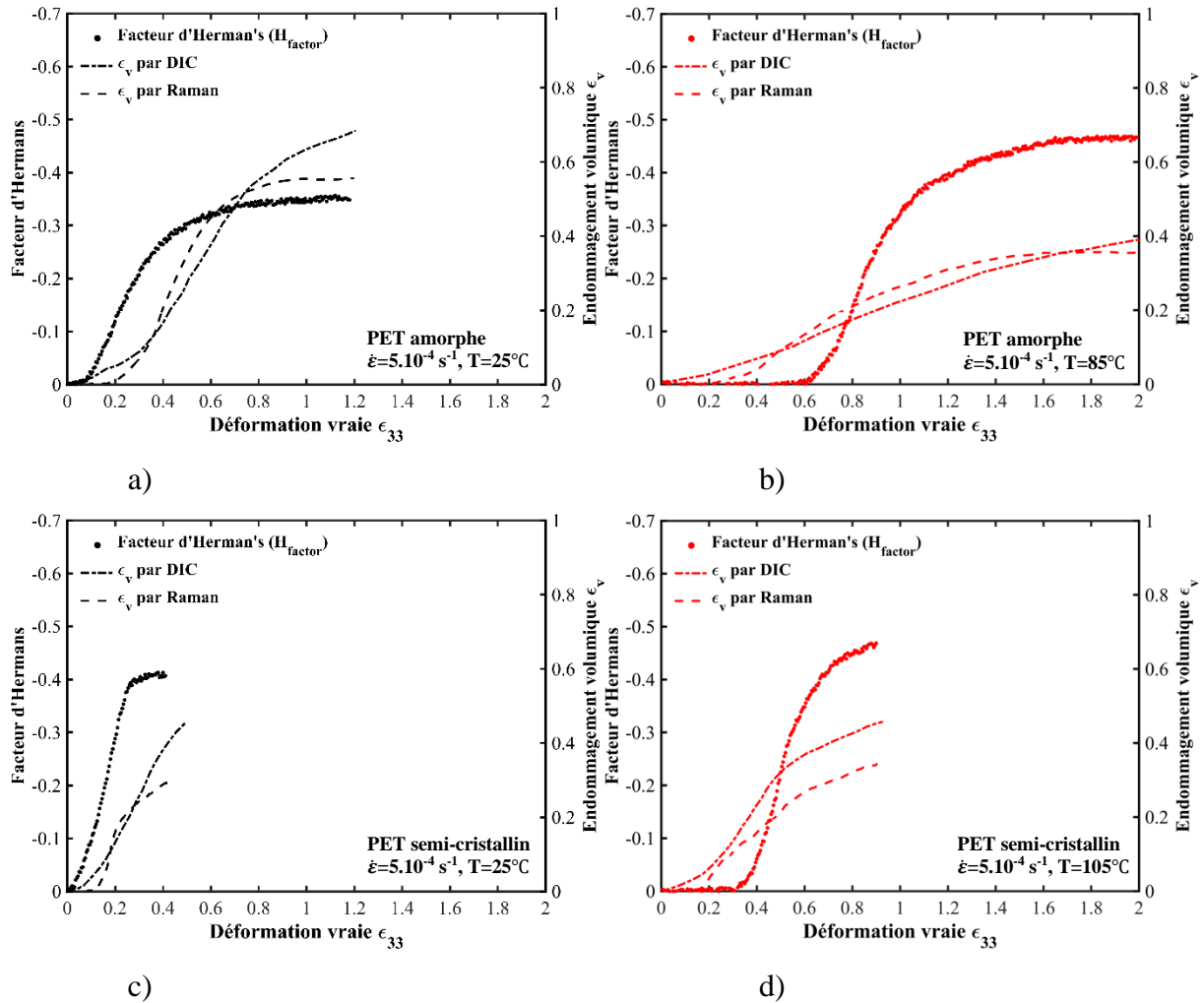


Figure 4.3 : Évolution de l'endommagement volumique déterminé par DIC et Raman avec l'évolution du degré d'orientation macromoléculaire déterminé par le facteur d'orientation d'Hermans (H_{factor}) pendant un essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\dot{\epsilon}=5.10^{-4} s^{-1}$ pour le PET amorphe à a) T=25°C et à b) T=85°C et le PET semi-cristallin à c) T=25°C et à d) T=105°C.

Concernant le PET amorphe à $T < T_g$, l'endommagement volumique relevé par DIC commence à augmenter dès le début de l'essai de traction et continue d'augmenter jusqu'à la rupture avec une valeur d'endommagement finale par DIC $\epsilon_v(fin)=0,7$ et par Raman $\epsilon_v(fin)=0,55$. Le facteur D'Hermans quant à lui, commence à baisser à partir de $\epsilon=0,1$ en ayant une forme sigmoïdale pour atteindre une valeur de $H_{factor}(fin)=-0,35$. Il a été observé que, lors de cet essai, les mécanismes d'endommagement et d'orientation sont en compétition. Plus précisément, dans la plage de déformation $0,1 < \epsilon < 0,3$, l'orientation macromoléculaire est favorisée, avec une augmentation plus marquée de l'orientation par rapport à celle de l'endommagement indiquant que les chaînes polymères s'alignent davantage avec l'axe de traction. Au-delà de cette plage de déformation, la tendance s'inverse : l'endommagement augmente de façon plus significative

tandis que l'orientation tend à se stabiliser. Ce phénomène a été constaté dans tous les essais réalisés et vient confirmer les études précédentes. [82,218,225]

Concernant l'essai à $T > T_g$, les valeurs d'endommagement sont nettement plus basses $\varepsilon_v(\text{fin})=0,4$ par DIC et $\varepsilon_v(\text{fin})=0,35$ par Raman. La mobilité accrue des chaînes macromoléculaires limite donc l'endommagement volumique. Concernant l'orientation, elle présente un comportement globalement similaire au cas $T < T_g$, avec cependant une différence notable dans la phase initiale de déformation. Plus précisément, les chaînes polymères maintiennent une orientation aléatoire jusqu'à ce que la déformation vraie atteigne une valeur de 0,6. Cela diffère du comportement observé à des températures plus basses où l'application de contraintes dans les premières étapes de déformation entraîne une orientation plus immédiate des chaînes. Cependant, à des températures plus élevées, le matériau peut être étiré sans nécessiter une orientation immédiate des chaînes, surtout dans les phases initiales de déformation $\varepsilon < 0,6$. La température élevée augmente la flexibilité des chaînes polymères, permettant une orientation plus prononcée à mesure que la déformation s'intensifie. Cela résulte en un degré d'orientation supérieur à celui constaté à basse température. Ces observations sont conformes aux résultats présentés dans des études antérieures [60,68,226].

Il est important aussi de noter que la phase de durcissement sous contrainte coïncide avec l'étape où les chaînes polymères s'orientent le long de l'axe de traction. Cette augmentation de la contrainte peut être attribuée à deux facteurs clés : premièrement, les chaînes macromoléculaires sont étirées le long de leurs axes principaux, sollicitant ainsi les liaisons covalentes carbone-carbone (C-C), et deuxièmement, il y a une occurrence de cristallisation dans les étapes finales qui contribue également à l'augmentation de la contrainte. Ces corrélations élucident les changements microstructuraux sous-jacents qui donnent lieu au comportement mécanique observé [69,219].

Lors de l'examen du PET semi-cristallin, Le comportement global est assez similaire que pour la morphologie amorphe, cependant il réside plusieurs changements significatifs. À une température en dessous de la transition vitreuse, l'orientation augmente dès le début de l'étirage, et se stabilise à partir de $\varepsilon=0,2$. L'orientation est plus prononcée dans ce cas ($H_{\text{factor}}(\text{fin})=-0,41$) par rapport au cas amorphe. La présence de la phase cristalline restreint la mobilité des chaînes, raccourcissant ainsi la latence précédant le début de l'orientation. Cela précise le rôle significatif que la phase cristalline peut jouer dans la cinétique d'orientation des chaînes de la phase amorphe d'un polymère en accélérant ainsi le processus d'alignement sous contrainte appliquée. Concernant l'endommagement, ce dernier est toujours en compétition avec l'orientation macromoléculaire. De plus, ses valeurs en fin d'essai sont moins élevées ($\varepsilon_v(\text{fin})=0,5$ par DIC

et $\varepsilon_v(\text{fin})=0,3$ par Raman). En comparant l'endommagement à un même état de déformation à l'état semi-cristallin et amorphe (à $\varepsilon = 0,4$ par exemple) et pour $T > T_g$ $\varepsilon_v = 0,2$., les valeurs d'endommagement dans le semi-cristallin ($\varepsilon_v = 0,3$) sont plus élevées que dans l'amorphe ($\varepsilon_v = 0,18$). La phase cristalline bloque en quelque sorte le réarrangement des chaînes macromoléculaires et mène à un endommagement plus prononcé.

La température a toujours le même effet sur le PET semi-cristallin que celui observé sur l'amorphe. En effet, l'orientation est retardée jusqu'à $\varepsilon=0,3$ et atteint un degré plus élevé à la fin de l'essai ($H_{\text{factor}}(\text{fin})=-0,48$). Pour une déformation donnée, les valeurs d'endommagement volumique sont plus faibles lorsque la température dépasse celle de la transition vitreuse. Cependant, cette tendance est moins marquée dans le cas de la morphologie semi-cristalline par rapport à la morphologie amorphe, en raison de la phase cristalline qui entrave le réarrangement des chaînes dans la phase amorphe.

b. Cas du PEF :

Les évolutions d'orientation et d'endommagement dans le cas du PEF sont illustrés sur la figure 4.4 à l'exception du PEF semi-cristallin à $T < T_g$, qui n'est pas rapporté ici en raison de son comportement fragile.

Concernant le PEF amorphe à $T < T_g$, l'endommagement volumique commence à augmenter dès le début de l'essai de traction et continue d'augmenter jusqu'à la rupture. Le PEF présente des valeurs d'endommagement plus élevées que celles du PET à savoir $\varepsilon_v(\text{fin})=0,6$ par Raman et $\varepsilon_v(\text{fin})=0,8$ par DIC. L'orientation macromoléculaire présente toujours un comportement sigmoïdal en commençant d'augmenter du début de l'essai et se stabilise vers une valeur $H_{\text{factor}}(\text{fin})=-0,35$. L'effet du cycle furanique limite la mobilité des chaînes et mène donc à une orientation limitée et à des valeurs élevées d'endommagement.

Cependant, à haute température, ces valeurs sont réduites en raison de la mobilité accrue des chaînes macromoléculaires, qui limite l'endommagement volumique $\varepsilon_v(\text{fin})=0,48$ par Raman et $\varepsilon_v(\text{fin})=0,5$ par DIC. Paradoxalement, la présence du cycle furanique aggrave cette réduction, car il restreint encore plus la mobilité des chaînes. Concernant l'orientation macromoléculaire, la température permet d'augmenter d'abord le plateau initial d'orientation aléatoire, et enfin la valeur finale du facteur d'Herman's $H_{\text{factor}}(\text{fin})=-0,5$.

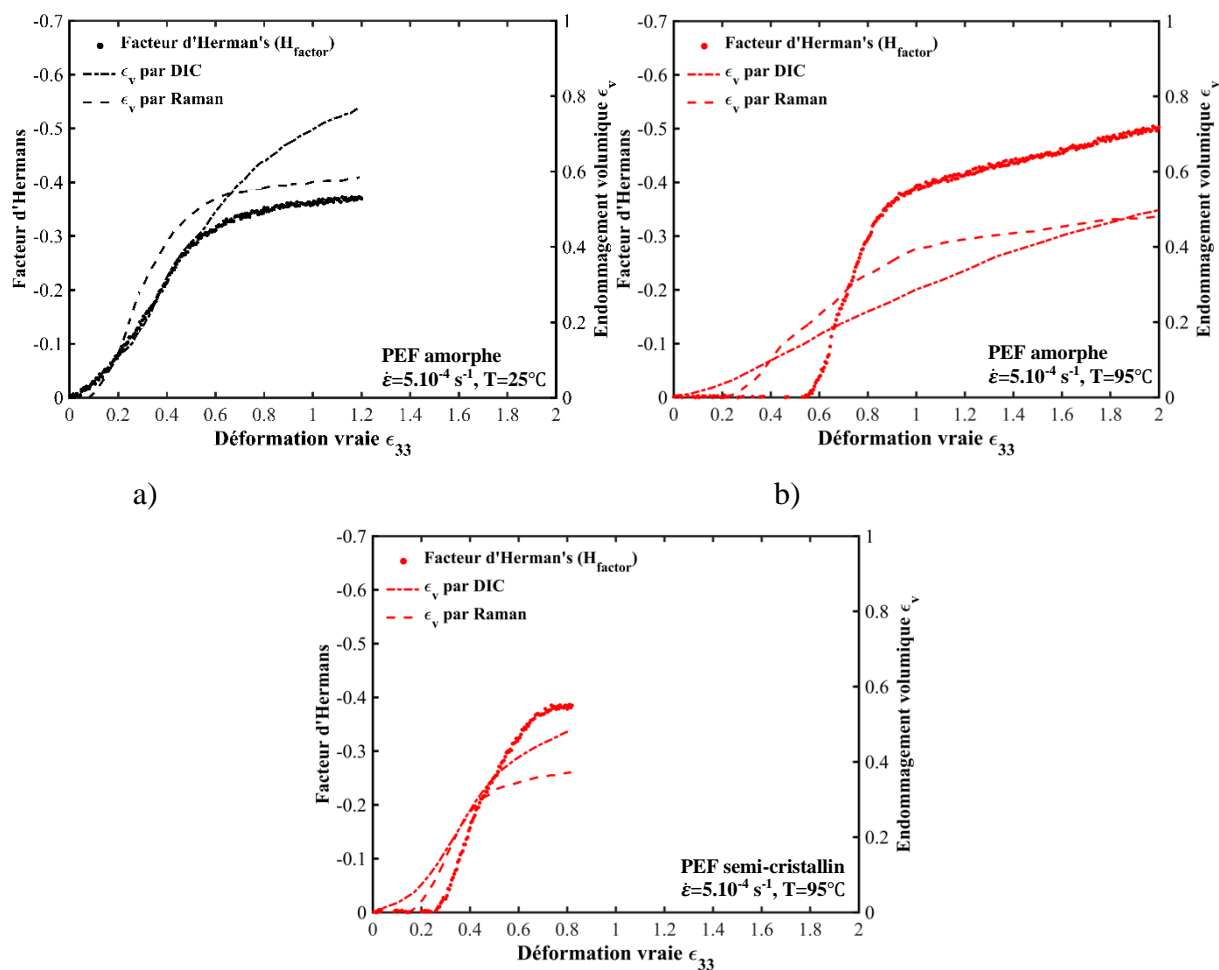


Figure 4. 4 : Évolution de l'endommagement volumique déterminé par DIC et Raman avec l'évolution du degré d'orientation macromoléculaire déterminé par le facteur d'orientation d'Hermans (H_{factor}) du PEF amorphe à a) $T=25^{\circ}\text{C}$ et à b) $T=95^{\circ}\text{C}$ et du PEF semi-cristallin à c) $T=95^{\circ}\text{C}$ pendant un essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\dot{\epsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Dans le cas du PEF semi-cristallin à $T>T_g$, le facteur d'orientation macromoléculaire reste constant jusqu'à $\epsilon=0,25$, et commence à augmenter toujours sous forme d'une sigmoïde pour finalement atteindre une valeur $H_{\text{factor}}(\text{fin})=-0,39$. L'endommagement volumique augmente aussi mais cette fois dès les premiers stades de déformation. Les valeurs finales sont $\epsilon_v(\text{fin})=0,39$ par Raman et $\epsilon_v(\text{fin})=0,5$ par DIC. La phase cristalline, en limitant la mobilité des chaînes comme observé dans le cas du PET, contribue à diminuer le degré d'orientation tout en induisant un endommagement plus important au polymère.

c. Comparaison entre PET et PEF :

Lors de l'examen du PEF et en le comparant avec le PET, l'inclusion de l'anneau furanique fonctionne de manière similaire à la phase cristalline dans le PET ou le PEF, bien qu'avec un

impact moins prononcé. Elle restreint la mobilité des chaînes, influençant ainsi le comportement d'orientation du polymère. Pour toutes les conditions de test, le développement de l'orientation du PEF est identique à celui du PET, mais présente un phénomène d'orientation des chaînes de la phase amorphe interlamellaire plus rapide.

Dans l'analyse comparative du PEF et du PET, des tendances similaires sont observées dans les évolutions de l'endommagement. Une distinction notable dans le PEF est la présence du cycle furanique, qui contribue à des valeurs significativement plus élevées d'endommagement volumique. Ce phénomène souligne une interaction compétitive unique au sein de la matrice PEF, différente des caractéristiques du PET. En considérant la théorie de Mie, il est constaté que la spectroscopie Raman détecte l'endommagement dans le PEF à un stade plus précoce et atteint la stabilisation plus tôt, une variation attribuée à l'influence du cycle furanique. La présence et la taille des diffuseurs, accentuées dans le PEF, sont détectables plus tôt en raison de leur taille par rapport à la longueur d'onde du laser Raman. Malgré ces distinctions aux faibles valeurs de déformation et celles relatives à la progression de l'endommagement volumique, les tendances générales de l'évolution des valeurs entre le PEF et le PET sont largement similaires.

4.4 Cristallinité et émergence de la mésophase

Des critères de cristallinité Raman ont été établis précédemment pour le PET ($r_{t,1}$ et $r_{t,2}$) et pour le PEF ($r_{f,1}$ et $r_{f,2}$) [222–224]. Leurs expressions sont rappelées dans le tableau 4.1. L'objectif est d'utiliser ces critères Raman pendant l'essai de traction sous différentes conditions de température et de morphologie initiale des matériaux. De plus, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande caractérisant la liaison C=O dans le PEF (1737 cm^{-1}) et le PET (1727 cm^{-1}) est suivie. La cristallinité telle que déterminée par WAXS est également suivie. En annexes (Annexe A3), et pour toutes les conditions étudiées, sont reportées quelques motifs 2D bruts illustratifs lors de la déformation.

Tableau 4. 1 : Expressions des critères de cristallinité Raman pour le PET et le PEF.

Critères de cristallinité	Matériau	PET (i=t)	PEF (i=f)
Critère de cristallinité Raman $r_{i,1}$		$r_{t,1} = \frac{I(1096) - I(1096)a}{I(1118) + I(1096)}$	$r_{f,1} = \frac{I(1037) - I(1037)a}{I(1019) + I(1037)}$
Critère de cristallinité Raman $r_{i,2}$		$r_{t,2} = \frac{I(1726) - I(1738)}{I_{tot}}$	$r_{f,2} = \frac{I(1736) - I(1748)}{I_{tot}}$

a. Cas du PET :

Les évolutions des différents indices de cristallinité à savoir les critères Raman ($r_{t,1}$ et $r_{t,2}$), le taux de cristallinité WAXS (χ_c) et la FWHM de la bande à 1727 cm^{-1} dans le cas du PET amorphe et semi cristallin à $T < T_g$ et à $T > T_g$ sont illustrés sur la figure 4.5.

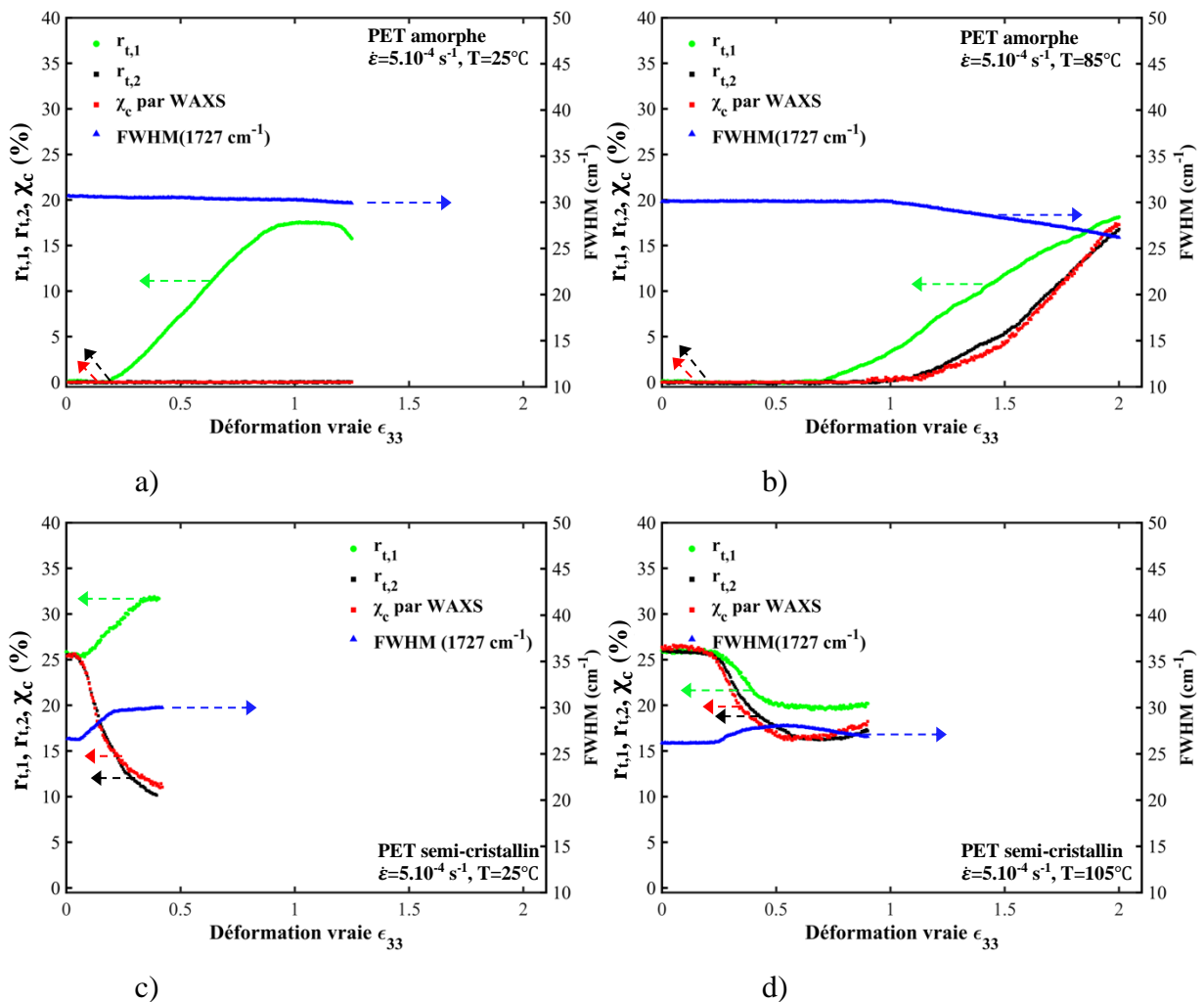


Figure 4. 5 : Évolution des indices de cristallinité déterminés par WAXS et Raman ($r_{t,1}$ et $r_{t,2}$) et de la largeur à mi-hauteur (FWHM (1727 cm^{-1})) de la bande vibrationnelle de la double liaison C=O pendant un essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour :

- a) PET initialement amorphe à 25°C,
- b) PET initialement amorphe à 85°C,
- c) PET initialement semi-cristallin à 25°C,
- d) PET semi-cristallin à 105°C.

Pour le PET amorphe à $T < T_g$, le critère $r_{t,1}$ reste constant durant les premières étapes de faible déformation et cela jusqu'à $\varepsilon = 0,23$, puis commence à augmenter mettant en évidence une cristallisation dès cette valeur de déformation, tandis que le critère $r_{t,2}$ reste constant et nul tout au long de l'essai de traction. L'indice de cristallinité calculé par WAXS (χ_c) et la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle à 1727 cm^{-1} restent également stables à leurs valeurs initiales durant tout l'essai ($\text{FWHM}(1727 \text{ cm}^{-1}) = 21 \text{ cm}^{-1}$, $\chi_c = 0\%$). Cela suggère qu'aucune cristallinité n'émerge durant le test et que le critère $r_{t,1}$ peut être influencé par d'autres facteurs que la cristallisation du polymère.

Lorsque la température est au-dessus de la température de transition vitreuse ($T > T_g$), un comportement similaire est observé au début de l'essai : $r_{t,1}$ commence à augmenter à partir de $\varepsilon = 0,7$, tandis que les autres indices de cristallinité restent constants. Cependant, après une certaine déformation ($\varepsilon = 1$), une augmentation significative des valeurs de χ_c et $r_{t,2}$ est constatée, accompagnée d'une diminution de la FWHM (1727 cm^{-1}). Cette diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande caractérisant la vibration de la liaison C=O indique une stabilisation du segment téréphtalique par résonance [139,223,227]. Ce rétrécissement a été associé à la cristallisation du polymère, un processus accompagné par les augmentations concomitantes de χ_c et du second critère de cristallinité Raman $r_{t,2}$. L'augmentation des critères $r_{t,1}$ coïncide avec le début des changements d'orientation dans le polymère, suggérant que ce critère est sensible à l'orientation macromoléculaire se développant pendant l'essai de traction. Cette corrélation n'a pas été observée dans les études précédentes menées dans le cas de cristallisation thermiquement induite, car la croissance des lamelles se produisait dans toutes les directions de l'espace.

Le calcul des critères de cristallinité prend en compte les changements conformationnels se produisant dans les polymères. Pour le PET, $r_{t,1}$ représente la quantité de conformations *trans* de la liaison C-O. Un indicateur clé de la cristallisation est le passage des conformations *gauche* à *trans*. Ces modifications se produisent pendant la cristallisation, les rendant ainsi des critères efficaces pour suivre la cristallinité. Toutefois, ils peuvent aussi se produire avec l'orientation des chaînes polymères, comme lors d'un essai de traction. Par conséquent, une augmentation du critère $r_{t,1}$ peut être observée même en l'absence de cristallinité.

D'autre part, le deuxième critère de cristallinité, $r_{t,2}$, est dérivé de la désomation de la bande à 1727 cm^{-1} . Ce critère, contrairement au précédent porte une information supplémentaire sur l'orientation du segment, indiquant que la double liaison C=O doit être en configuration *trans* tout en étant dans le plan du noyau aromatique. Tout changement d'orientation de la macromolécule induit par l'essai de traction n'impactera pas les valeurs de ce critère. Par conséquent, il est efficace pour suivre la cristallinité dans les cas de cristallisations thermiquement et mécaniquement induites, comme démontré par sa cohérence avec le taux de cristallinité χ_c obtenu par WAXS.

Concernant le PET semi-cristallin à $T < T_g$, tous les indices de cristallinité restent constants à leur valeur initiale ($\chi_c = r_{t,1} = r_{t,2} = 26\%$, $\text{FWHM}(1727\text{ cm}^{-1}) = 27\text{ cm}^{-1}$) jusqu'à $\varepsilon = 0,1$. Ensuite une augmentation de la FWHM (1727 cm^{-1}) accompagnée d'une baisse de χ_c et $r_{t,2}$ a lieu et ce jusqu'à la fin de l'essai. Cela montre que le PET perd sa cristallinité. En contraste, le critère $r_{t,1}$ augmente, ceci est toujours en coïncidant avec l'augmentation du degré d'orientation macromoléculaire.

Quant au PET semi-cristallin à $T > T_g$, les mêmes observations précédentes pour la FWHM, χ_c et $r_{t,2}$ sont relevées : ces trois paramètres restent constants à leurs valeurs initiales et ce jusqu'à $\varepsilon = 0,3$. Au-delà de cette déformation, le polymère commence à perdre sa cristallinité, ce qui se traduit par une baisse de χ_c et $r_{t,2}$ et une augmentation de la FWHM de la bande à 1727 cm^{-1} . Le critère $r_{t,1}$, cette fois, baisse et avec une plus petite pente par rapport à χ_c et $r_{t,2}$. Par la suite, tous les indices se stabilisent à partir de $\varepsilon = 0,6$. Juste après, une baisse de la FWHM (1727 cm^{-1}) accompagnée de l'augmentation des trois autres critères est relevée signalant une recristallisation dans le polymère. La différence entre le critère $r_{t,1}$ et les deux autres $r_{t,2}$ et χ_c est toujours relevée dans le semi-cristallin aux deux températures, montrant que ce premier est lié non seulement à la cristallisation mais aussi à l'orientation macromoléculaire induite au polymère.

b. Cas du PEF :

À l'image du PET, Les évolutions des différents indices de cristallinité à savoir les critères Raman ($r_{f,1}$ et $r_{f,2}$), le taux de cristallinité WAXS (χ_c) et la FWHM de la bande à 1737 cm^{-1} dans le cas du PEF amorphe et semi cristallin à $T < T_g$ et à $T > T_g$ sont illustrés sur la figure 4.6.

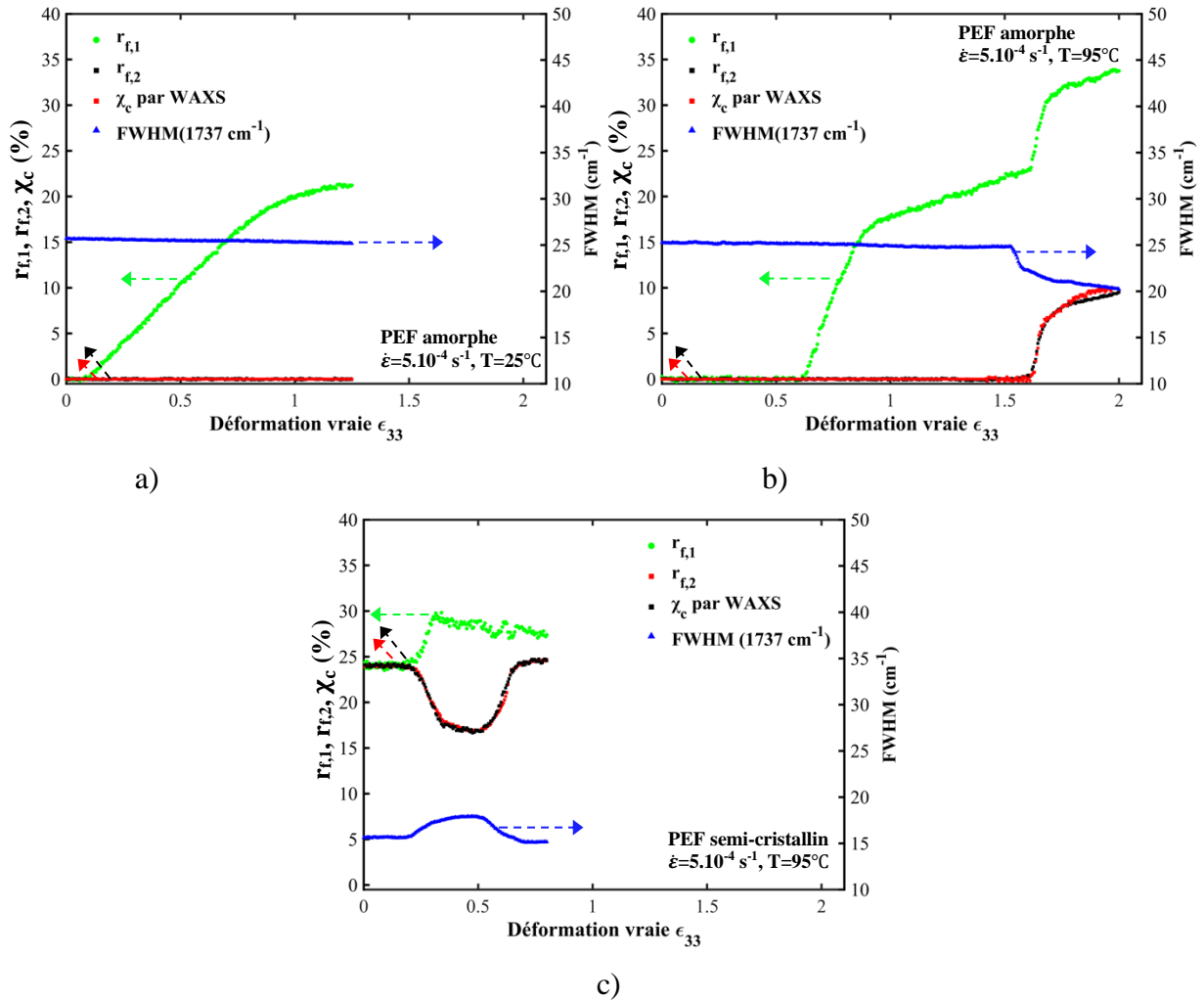


Figure 4. 6 : Évolution des indices de cristallinité déterminés par WAXS (χ_c) et Raman ($r_{f,1}$ et $r_{f,2}$) et de la largeur à mi-hauteur (FWHM (1737 cm^{-1})) de la bande vibrationnelle de la double liaison C=O pendant un essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\dot{\epsilon}=5.10^{-4}\text{ s}^{-1}$ pour :

- a) PEF initialement amorphe à 25°C ,
- b) PEF initialement amorphe à 95°C
- c) PEF initialement semi-cristallin à 95°C

Pour le PEF amorphe à $T > T_g$, le critère $r_{f,1}$ reste constant durant les premières étapes de déformation et cela jusqu'à $\epsilon=0,14$, puis commence à augmenter mettant en évidence une cristallisation dès cette valeur de déformation, tandis que le critère $r_{f,2}$ reste constant à sa valeur nulle tout au long de l'essai de traction. L'indice de cristallinité calculé par WAXS (χ_c) et la largeur à mi-hauteur de la bande vibrationnelle à 1737 cm^{-1} restent également stables à leurs valeurs initiales durant tout l'essai (FWHM(1737 cm^{-1})= 25 cm^{-1} , $\chi_c=0\%$). Cela suggère qu'aucune cristallinité ne se manifeste durant le test et que le critère $r_{f,1}$, tout comme $r_{f,1}$ dans le cas du PET, peut être influencé par d'autres facteurs que la cristallisation du polymère.

Lorsque la température est au-dessus de la température de transition vitreuse ($T > T_g$), un comportement similaire est observé au début de l'essai : $r_{f,1}$ commence à augmenter à $\varepsilon=0,6$, tandis que les autres indices de cristallinité restent constants. Cependant, après une certaine déformation ($\varepsilon=1,67$), il y a une augmentation significative des valeurs de χ_c et $r_{f,2}$ accompagnée d'une diminution de la FWHM (1737 cm^{-1}). Cette diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande caractérisant l'élongation de la liaison C=O a aussi été associée à la cristallisation du polymère [139,223,227], un processus accompagné par les augmentations des valeurs de χ_c et du second critère de cristallinité Raman $r_{f,2}$. Comme relevé dans le cas du PET, L'augmentation des critères $r_{f,1}$ coïncide avec le début des changements d'orientation dans le polymère, suggérant que ce critère est aussi sensible à l'orientation macromoléculaire se développant pendant l'essai de traction.

Le critère $r_{f,1}$ indique la quantité de nouvelles interactions C-H...O qui ont lieu lors de la cristallisation. Or, ces changements peuvent également se produire lorsqu'une orientation est induite dans la chaîne ce qui permet de créer de nouvelles liaisons C-H...O. Par conséquent, une augmentation de ce critère peut être observée même en l'absence de cristallinité.

Concernant le critère $r_{f,2}$, la désomation appliquée sur la bande à 1737 cm^{-1} permet d'avoir accès à la proportion de conformations *syn-syn* du segment furanique. Ici aussi, une précision supplémentaire est faite par rapport aux liaisons C=O qui doivent être orientées dans le même sens que l'oxygène du cycle furanique. Tout changement d'orientation induit par l'essai de traction n'impactera pas les valeurs de ce critère. Par conséquent, il est efficace pour suivre la cristallinité aussi bien dans les cas de cristallisation thermique que celle induite par contrainte, comme démontré par sa cohérence avec le taux de cristallinité χ_c obtenu par WAXS.

Concernant le PEF semi-cristallin à $T > T_g$, tous les indices de cristallinité restent constants à leur valeur initiale ($\chi_c=r_{f,1}=r_{f,2}=23\%$, $\text{FWHM}(1737 \text{ cm}^{-1})=16 \text{ cm}^{-1}$) jusqu'à $\varepsilon=0,23$. Le critère $r_{f,2}$ ainsi que χ_c commencent à baisser pendant que $\text{FWHM}(1737 \text{ cm}^{-1})$ augmente. Cela montre qu'une perte de cristallinité a lieu. Le critère $r_{f,1}$ quant à lui augmente jusqu'à $r_{f,1}=30\%$.

Ensuite tous les indices se stabilisent à partir de $\varepsilon=0,37$. À partir de $\varepsilon=0,55$ une baisse de $\text{FWHM}(1737 \text{ cm}^{-1})$ accompagnée de l'augmentation de χ_c et $r_{f,2}$ est constatée, indiquant une recristallisation dans le polymère. La différence entre le critère $r_{f,1}$ et les deux autres $r_{f,2}$ et χ_c est toujours relevée dans le cas du PEF, montrant que ce critère est aussi sensible à l'orientation macromoléculaire.

c. Comparaison entre le PET et le PEF :

En comparant le PET et le PEF, il existe plusieurs similitudes entre les deux polymères. D'abord il est à noter que le critère $r_{i,2}$ ($i=t$ pour le PET et $i=f$ pour le PEF) ainsi que la FWHM de la bande vibrationnelle caractéristique de la double liaison C=O, sont deux indices de cristallinité fiables tant lors des essais thermiques que mécaniques. Le critère $r_{i,1}$ par contre n'est fiable que lors des essais thermiques. Durant les essais mécaniques, l'orientation entre en jeu, et modifie les valeurs du critère sans pour autant avoir une cristallisation.

Les deux polymères amorphes à $T < T_g$, se comportent de manière similaire, aucune cristallinité n'est observée, et le critère $r_{i,1}$ augmente dès lors que l'orientation commence à se développer dans le polymère. À $T > T_g$, les polymères se comportent aussi d'une manière similaire, en ayant tous les deux une cristallisation induite sous contrainte. Le PET présente une cristallisation plus précoce en le comparant au PEF, ceci est dû à la présence du cycle furanique dans le PEF, qui rend difficile le mouvement des chaînes ainsi que leur arrangement pour avoir une cristallisation [70-71]. Il est à noter que l'écart entre les deux critères $r_{i,1}$ et $r_{i,2}$ dans le cas du PET se rétrécit au fur et à mesure que la cristallisation augmente, mais dans le cas du PEF cet écart ne se rétrécit pas.

Dans le cas semi-cristallin à $T > T_g$ les deux polymères perdent d'abord leur cristallinité et ensuite recristallisent en fin de l'essai. Le comportement du critère $r_{i,1}$ entre les deux polymères est cependant différent. Cette différence de comportement sera tentée d'être justifiée plus loin dans le manuscrit.

En se basant sur les essais à $T < T_g$ pour la morphologie amorphe, il est observé que le critère $r_{i,1}$ n'est pas seulement un indice de cristallinité mais aussi un indice d'ordre. Ce critère va donc augmenter quand un arrangement de la phase amorphe se produit.

Étant donné que la mésophase est connue pour être une phase pseudo-ordonnée des chaînes de polymères, la quantité de mésophase commence naturellement à augmenter dès le début du changement d'orientation. Le paramètre suivant est alors défini :

$$R_{im} = r_{i,1} - r_{i,2} \quad (4.2)$$

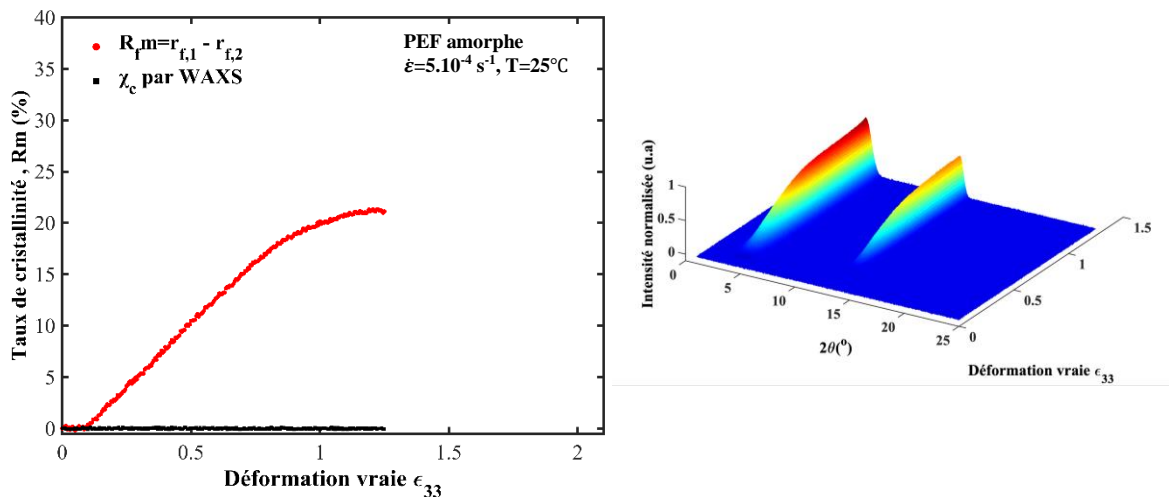
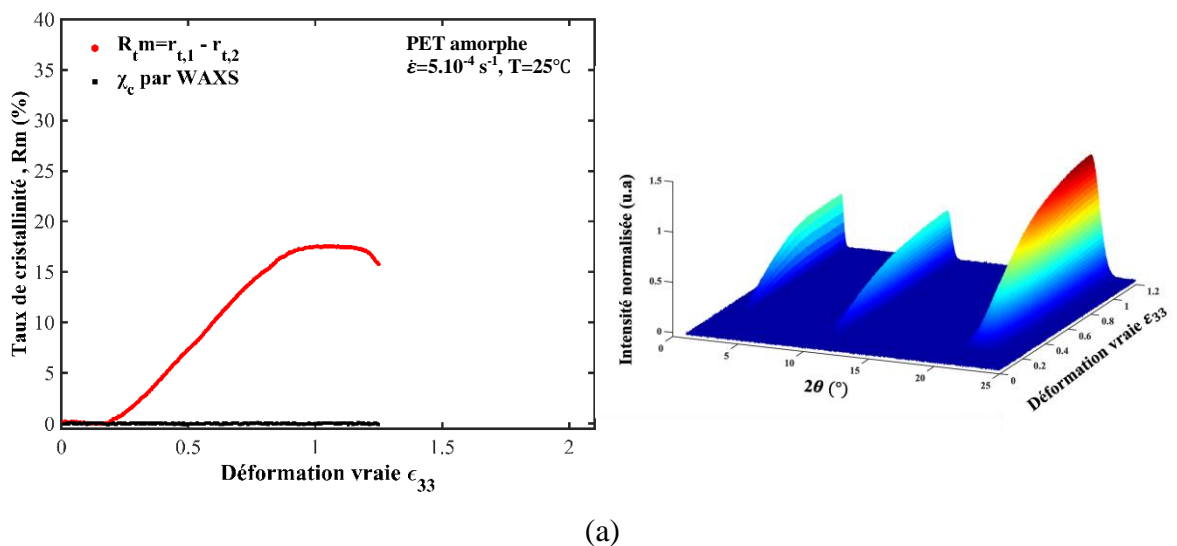
avec $i = t$ pour le PET ou $i=f$ pour le PEF,

Il caractérise la quantité de mésophase présente dans le matériau. La soustraction entre les critères permet d'éliminer la contribution de la phase cristalline de l'indice d'ordre dans le polymère. De cette manière la valeur calculée reflètera uniquement toute contribution de phase ayant un minimum d'ordre sans pour autant être cristalline.

- Matériau amorphe :

Les évolutions de la quantité $R_{i,m}$ pour le PET et PEF amorphes à $T < T_g$ et à $T > T_g$ sont rapportées dans la figure 4.7, le taux de cristallinité par WAXS est également indiqué.

De plus, et sachant que la majorité des réponses des mésophases dans les clichés WAXS 2D sont rencontrées dans la zone méridionale (suivant la direction de la traction). Une intégration méridionale (parallèle à la direction de traction ($\varphi = [-5^\circ, 5^\circ]$)) a été effectuée pour tous les diffractogrammes, et la contribution des composantes de la phase amorphe et cristalline (si présente) a été déduite du diffractogramme après une procédure d'ajustement, afin de ne conserver que le signal provenant de la mésophase. L'évolution de ce signal subséquent a été normalisée pour tous les matériaux. Un exemple illustratif est montré dans la figure A4.1 de l'annexe A4. Ces évolutions de la mésophase méridionale sont montrées en parallèle avec les évolutions de la quantité $R_{i,m}$ et du taux de cristallinité par WAXS χ_c .



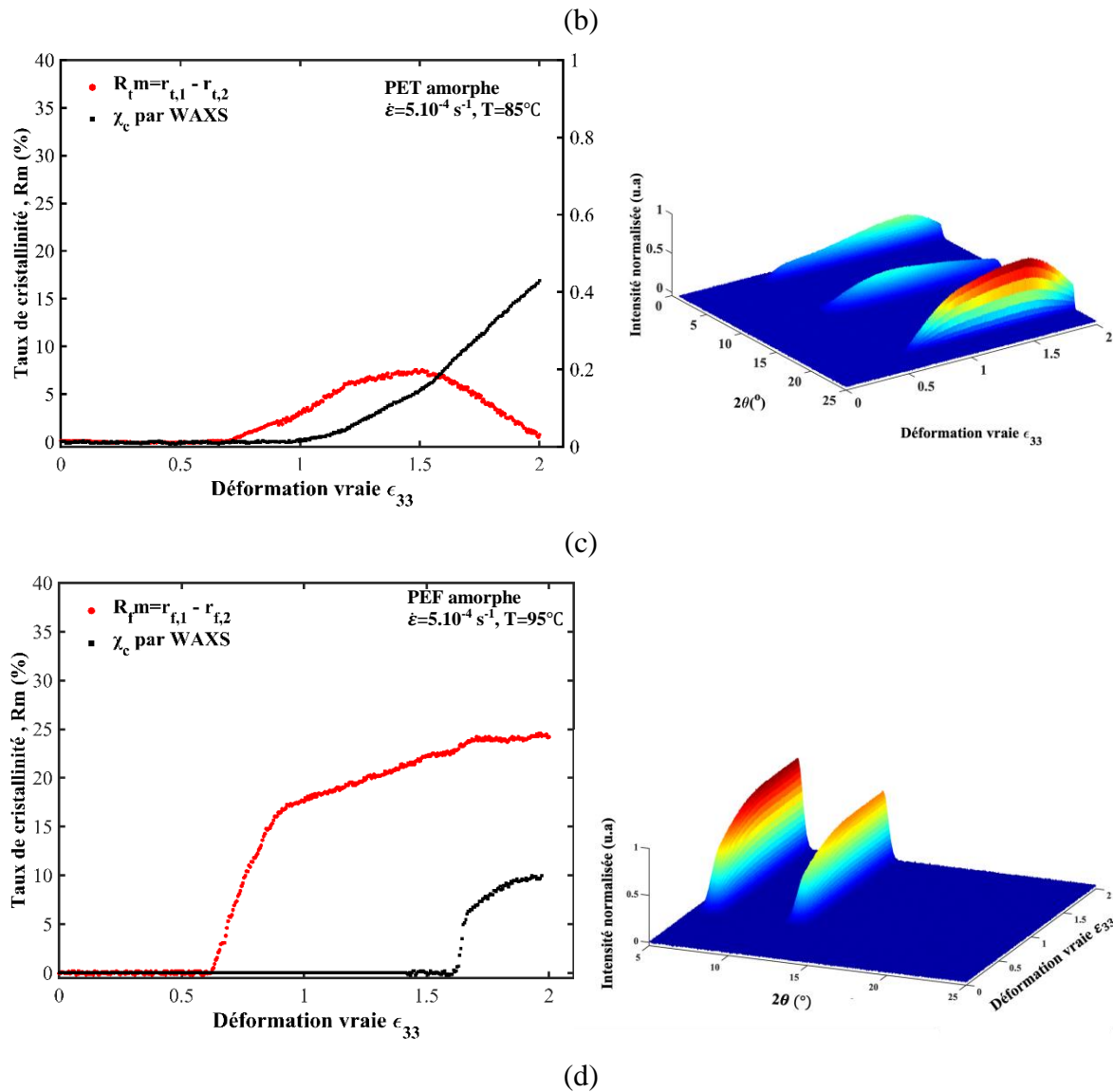


Figure 4.7 : Évolution du rapport de cristallinité par WAXS (χ_c), de la proportion de mésophase R_m et l'évolution des signaux de la mésophase méridionale pendant un essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour :

- a) PET initialement amorphe à 25°C,
- b) PEF initialement amorphe à 25°C,
- c) PET initialement amorphe à 85°C,
- d) PEF initialement amorphe à 95°C.

Pour le PET et le PEF amorphes, sous T_g , le développement de la mésophase commence à partir d'une déformation de $\varepsilon=0,23$ pour le PET et de $\varepsilon=0,13$ pour le PEF. Cette émergence coïncide avec le début de plasticité pour les deux matériaux et aussi avec l'apparition de certains arcs méridiens (voir figure 4.7 a et b et figures A3.1 et A3.2), indicateurs de la formation de la mésophase. La quantité R_m (R_m ou $R_{f,m}$) augmente avec la déformation, impliquant que la

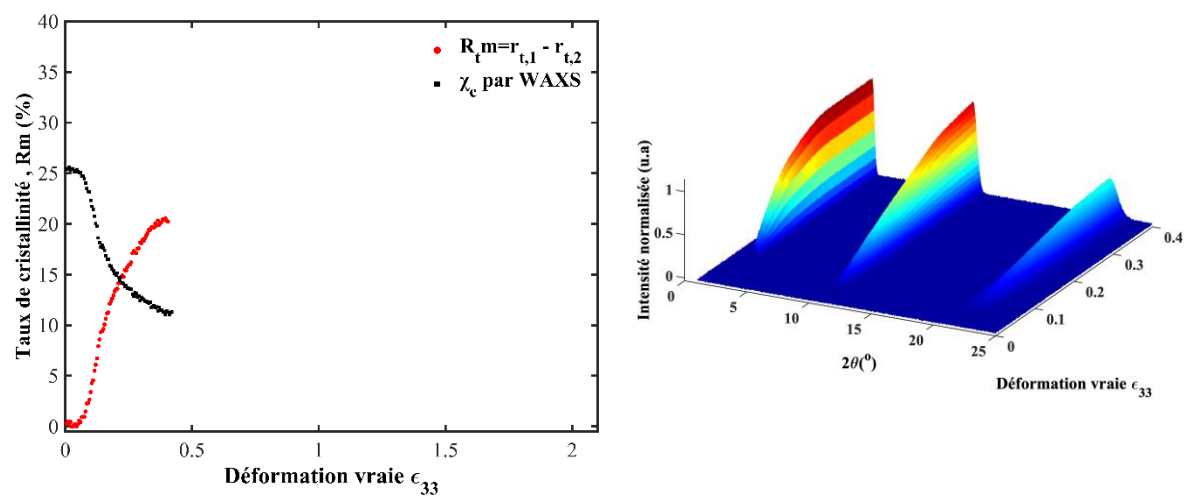
phase amorphe se transforme en mésophase. Comme il n'y a pas assez d'énergie et de mobilité sous T_g , aucune structure cristalline n'émerge, ce qui est en accord avec les études précédentes [82,227].

Au-dessus de T_g , la formation de la mésophase dans le PET et le PEF prend du temps en raison de l'orientation retardée des chaînes ($\varepsilon=0,7$ pour le PET et $\varepsilon=0,6$ pour le PEF). Ce changement de degré d'orientation est visible aussi sur l'intégration méridionale, où des pics de mésophase commencent à apparaître (voir la figure 4.7 c) et d)). Cependant, le développement ultérieur diffère pour les deux matériaux. Pour le PET, en ayant une énergie et une mobilité suffisantes, il commence à cristalliser à partir d'une déformation de $\varepsilon=1,1$ comme le montre l'augmentation des valeurs de $r_{t,2}$ et χ_c , et la baisse des intensités de quelques pics de mésophase dans la direction méridionale (voir figures 4.7 c)). À mesure que la déformation progresse, R_{lm} n'augmente plus et commence à diminuer toujours avec une augmentation de la cristallinité, confirmant que pour le PET, la mésophase agit comme précurseur à la cristallisation induite par la contrainte, comme suggéré dans diverses études [69,219,228]. La mésophase dans le PET passe par trois étapes : nématique a, nématique b, et finalement smectique [60-61]. La présente étude n'a pas examiné en détail l'émergence de ces trois phases mésophases. Après la cristallisation, le PET affine sa structure cristalline et augmente sa cristallinité en convertissant la mésophase restante en phase cristalline avant la rupture [219].

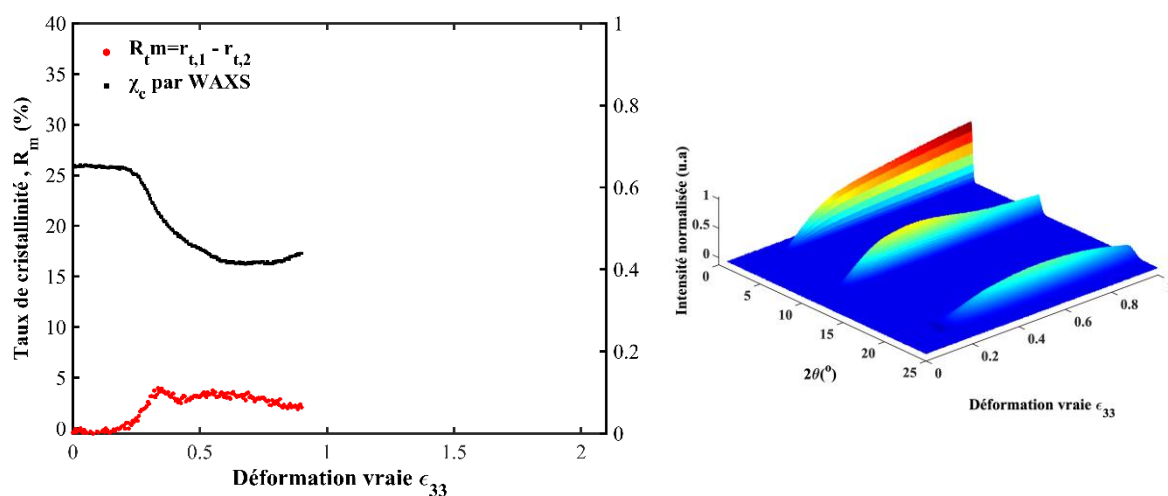
En revanche, le PEF cristallise à une valeur de déformation vraie élevée de $\varepsilon=1,7$. Contrairement au PET, la quantité de mésophase dans le PEF ne diminue pas après le début de la cristallisation, corroborant les études de Stoclet *et al.* [69] et de Forestier *et al.* [70] qui indiquent que la mésophase dans le PEF n'agit pas comme précurseur à la cristallisation induite sous contrainte. La cristallisation se produit soudainement, résultant en une structure cristalline bien définie qui coexiste avec la mésophase présente. Cela est observé par la persistance des pics dans la figure 4.7 d).

- Matériau semi-cristallin :

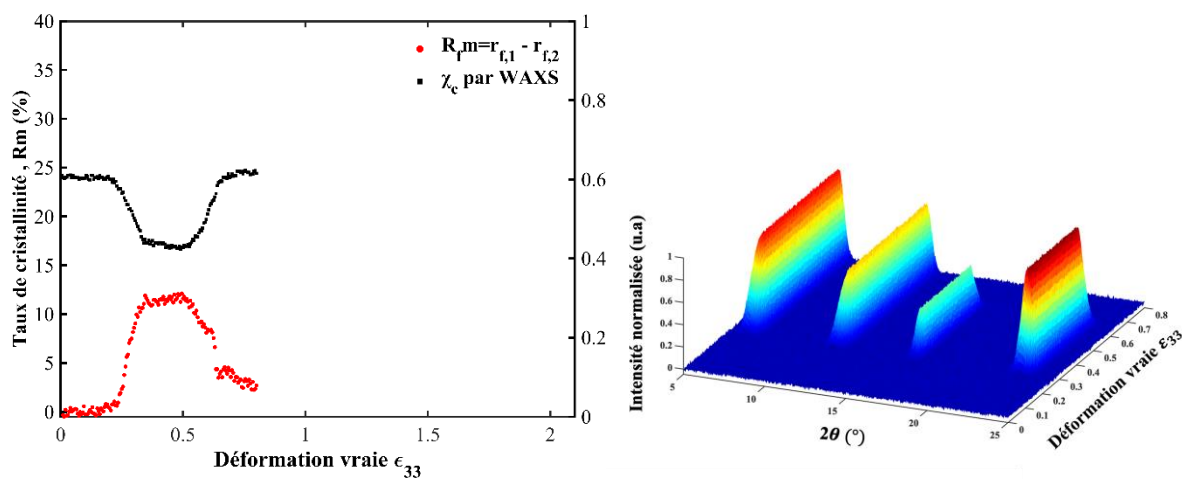
Les évolutions de la quantité R_{lm} pour le PET semi-cristallin à $T < T_g$ et à $T > T_g$ et le PEF semi-cristallin à $T > T_g$ sont rapportées dans la figure 4.8, le taux de cristallinité par WAXS est également indiqué, et en parallèle l'évolution du signal de la mésophase dans la direction méridionale est aussi reportée.



(a)



(b)



(c)

Figure 4.8 : Évolution du taux de cristallinité par WAXS (χ_c), de la proportion de mésophase R_m et l'évolution des signaux de la mésophase méridionale pendant un essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour :

a) PET initialement semi-cristallin à 25°C,

- b) PET initialement semi-cristallin à 105°C,
- c) PEF initialement semi-cristallin à 95°C,

Pour le PET semi-cristallin, sous T_g , l'orientation des macromolécules conduit à l'augmentation de la mésophase. Ceci est observé par l'augmentation de la valeur R_{fm} ainsi que l'apparition des pics de mésophase à partir de $\varepsilon=0,07$ (voir figure 4.8 a)), Ensuite une perte de cristallinité est observée comme indiqué par la diminution de χ_c . Cela est dû à la destruction des lamelles cristallines. Cette perte de cristallinité conduit elle aussi à la formation d'une mésophase qui vient s'ajouter à celle résultante de l'orientation de la phase amorphe. Sous T_g , aucune cristallisation ne peut se produire en raison d'une énergie insuffisante. Ceci est soutenu par la valeur du taux de cristallinité qui continue de diminuer pendant toute la plage de déformation. Au-dessus de T_g , un comportement similaire concernant la destruction des lamelles cristallines est observé, mais avec un retard par rapport au cas précédent. Concernant le processus de recristallisation, ce dernier commence à avoir lieu une fois la valeur de R_{fm} commence à diminuer, indiquant que la mésophase hautement orientée se transforme progressivement en une structure cristalline triclinique. Avec le temps, cette structure devient bien définie en raison de la température et de la valeur élevée de la déformation. Cependant, une destruction cristalline pourrait également se produire ailleurs, ce qui peut expliquer pourquoi la valeur de χ_c n'augmente pas autant que dans le cas amorphe.

Concernant le PET semi-cristallin, des comportements différents de la mésophase sont observés en dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse. En dessous de T_g , la formation de la mésophase résulte principalement de deux processus : la destruction de la phase cristalline et l'arrangement de la phase amorphe. Cela conduit à une augmentation significative de la quantité de mésophase.

Cependant, à des températures supérieures à T_g , même si les cristallites se détruisent (indiqué par la baisse du taux de cristallinité mesuré par WAXS) et que la phase amorphe s'oriente, la quantité de mésophase n'augmente pas autant qu'à $T < T_g$. À des températures supérieures à T_g , la destruction des cristallites conduit initialement à la formation d'une mésophase. Cependant, en raison de la mobilité élevée des chaînes polymères à ces températures élevées, le processus ne s'arrête pas à la mésophase. Au lieu de cela, il se poursuit jusqu'à une transition vers une phase amorphe non orientée. En effet, la mésophase se forme seulement à partir de l'arrangement de la phase amorphe.

Ce constat est aussi supporté par le fait que, malgré la perte initiale de cristallinité, l'orientation globale du polymère reste relativement constante (voir figure 4.3 d)). Cela suggère que

l'augmentation de l'orientation due à l'arrangement de la phase amorphe doit être compensée par une autre modification structurale : Après la destruction de la phase cristalline, cette dernière ne reste pas sous forme de mésophase, mais devient une phase amorphe non orientée. En résumé, la destruction de la phase cristalline ne mène pas forcément à une augmentation de la mésophase due à la transition vers une phase amorphe désordonnée.

Ce processus se répète jusqu'à ce que l'orientation devienne plus prononcée. À partir de là, la cristallinité recommence à augmenter, transformant la mésophase en une phase cristalline. Cette transformation devient plus prédominante, entraînant ainsi une diminution de la quantité de mésophase.

Concernant le PEF semi-cristallin, et comme discuté précédemment, une diminution de la cristallinité est observée en début d'essai (à partir de $\varepsilon=0,23$), celle-ci s'accompagne d'une augmentation de la valeur de R_{fm} et l'apparition de pics de mésophase (voir figure 4.8 c)). La mésophase donc provient de la destruction de la phase cristalline et aussi de l'arrangement de la phase amorphe vu que la valeur de R_{fm} est supérieure à la valeur en perte de cristallinité. Contrairement au PET semi-cristallin, le cycle furanique limite la mobilité des chaînes, et la destruction de la phase cristalline conduit à une mésophase et ne mène pas à une phase non ordonnée amorphe. Ensuite, à $\varepsilon=0,55$, le processus de recristallisation commence à avoir lieu à partir de la mésophase. Ceci est observé par la baisse de la quantité R_{fm} et aussi par la disparition de quelques pics de mésophase méridionale (voir figure 4.8 c)). Fait intéressant, cette transformation de la mésophase en phase cristalline n'est pas reflétée dans la phase amorphe. Pour expliquer ce point, une comparaison détaillée des signaux de mésophase méridionale des PEF amorphe et semi-cristallin au-dessus de T_g a été faite et est reportée dans la figure 4.9.

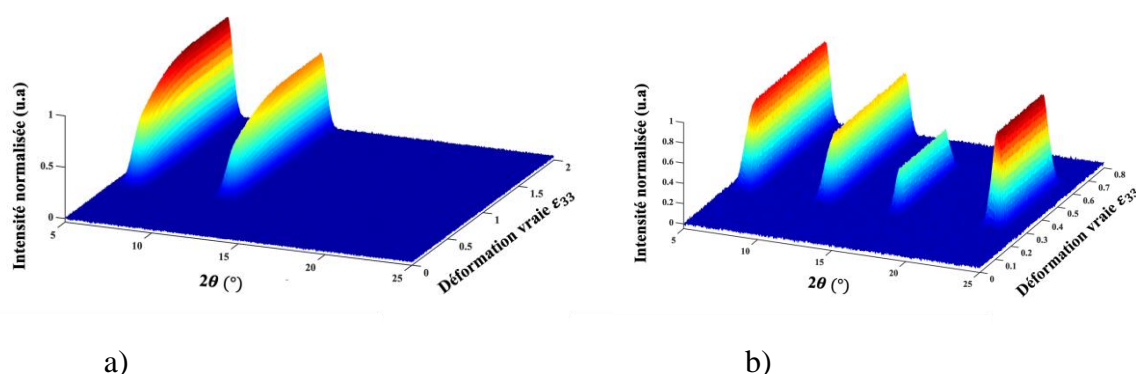


Figure 4.9 : Graphiques 3D des intégrations méridionales des motifs WAXS 2D pendant l'essai de traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à $T=95^{\circ}\text{C}$ pour : a) le PEF initialement amorphe b) le PEF initialement semi-cristallin.

La figure 4.9 illustre les différences entre les pics de mésophase trouvés dans les intégrations méridionales du PEF initialement amorphe et semi-cristallin. Dans le PEF initialement amorphe, deux pics dans la gamme de petits 2θ sont apparents, comme indiqué par Stoclet *et al.* [69], tandis que le PEF semi-cristallin montre deux pics supplémentaires. Cette différence est aussi observable en comparant les clichés de diffraction présentés dans l'annexe A3 (figures A3.4 et A3.7). Cette divergence est associée à la nature de la mésophase qui se forme pendant la déformation. Il apparaît que le type de mésophase qui résulte de la décomposition des lamelles cristallines, et qui sera appelée mésophase 1, diffère notablement du type de mésophase, désignée sous le nom de mésophase 2, qui se développe à partir de l'orientation de la phase amorphe.

D'après les observations, la mésophase 1 semble capable de se transformer en phase cristalline. Cela est soutenu par la disparition des pics de la mésophase 1 à partir de $\varepsilon=0,55$. En revanche, la mésophase 2 ne montre pas la capacité de se transformer en phase cristalline. La persistance de R_m2 à la fin de l'essai (voir figure 4.9 g)) de traction renforce cette conclusion, car elle semble être liée au type de mésophase qui se forme à partir de l'orientation de la phase amorphe, c'est-à-dire la mésophase 2.

4.5 Persistance des mésophases

Dans l'analyse suivante, un examen détaillé de la persistance et du comportement de la mésophase à divers stades de déformation a été mené. Cela a impliqué la réalisation d'expériences supplémentaires, consistant en de multiples cycles de chargement-déchargement au sein de chaque test individuel. Plutôt que d'incorporer toutes les conditions et tous les matériaux, l'étude s'est limitée aux aspects les plus pertinents, permettant une exploration du comportement de la mésophase et de son impact sur la réponse globale du polymère pendant les chargements (C) et déchargements (D) en traction.

a. Cas du PET :

La Figure 4.10 présente le comportement mécanique (représenté par la courbe contrainte-déformation), la cristallinité par WAXS, et la quantité de mésophase R_m pour le PET amorphe en dessous et au-dessus de T_g .

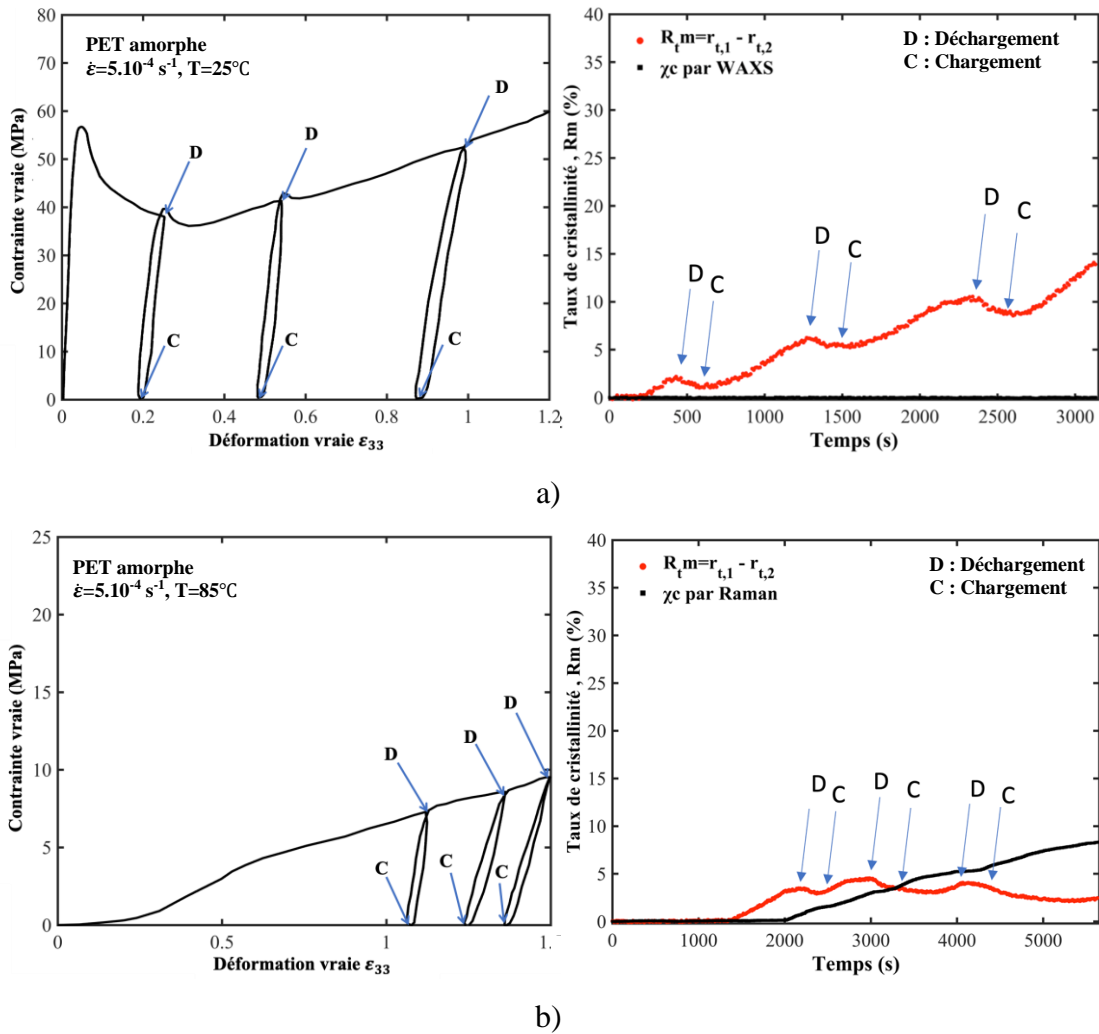


Figure 4.10 : Comportement mécanique (représenté par la courbe contrainte-déformation) avec l'évolution de la cristallinité correspondante, et la quantité de la mésophase R_m pendant un essai progressif de chargement (C) et déchargement (D) en traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\dot{\epsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour :

a) PET initialement amorphe à 25°C et b) PET initialement amorphe à 85°C.

Pour le PET initialement amorphe à $T < T_g$, aucune cristallinité n'est observée, comme discuté précédemment dans le cas d'un essai de traction classique. En effet, le taux de cristallinité par WAXS (χ_c) reste nul tout au long de l'essai. Concernant la mésophase, celle-ci a un comportement similaire à l'essai de traction uniaxiale classique avant la première décharge. En arrivant à celle-là, la quantité de mésophase commence à baisser mais reste présente même après le déchargement et cela à divers stades de déformation. Une baisse de la quantité de mésophase est observée avant décharge et après décharge qui est due à la relaxation du matériau. La stabilité de la mésophase dans le PET, même après la décharge, est conforme aux études de Forestier *et al.* [70]. Avec la répétition des cycles de charge-décharge, la quantité de

mésophase R_{tm} augmente, conduisant à une orientation des chaînes qui s'accroît même après la suppression de la force ou après une relaxation. La limitation de la mobilité des chaînes en dessous de T_g accentue ce phénomène, empêchant ainsi toute relaxation complète ou cristallisation induite. Le matériau, ayant subi un conditionnement cyclique, présente désormais une anisotropie induite qui résulte en une déformation résiduelle. Il est observé que la quantité résiduelle de la mésophase après chaque déchargement continue d'augmenter cycle après cycle, ce qui suggère que les effets du conditionnement cyclique sont incorporés de manière progressive dans la structure du matériau.

À $T > T_g$, un comportement différent émerge en raison de l'énergie augmentée fournie au matériau, permettant ainsi la cristallisation induite par la déformation. Il est observé qu'à partir de ($t=2000s$), il y a effectivement une augmentation de la cristallinité du matériau. Cela montre, comme vu précédemment, qu'une partie de la mésophase cristallise en raison de l'énergie disponible, ce qui est observé par la baisse de la pente d'augmentation de cette mésophase au profit d'une augmentation de cristallinité. Pendant la phase de décharge, l'augmentation de la mésophase s'arrête et commence à diminuer. Cette diminution s'explique par la transformation d'une partie de la mésophase en une structure cristalline. Cela confirme à nouveau le rôle de la mésophase dans le PET comme précurseur à la cristallisation. Ce phénomène de cristallisation est facilité par deux facteurs principaux : l'inertie du système et les conditions de température présentes. L'inertie, ici, fait référence à la tendance du système à maintenir son état de mésophase malgré le changement de contrainte externe. La quantité restante de R_{tm} non transformée, se comporte de manière similaire au scénario à basse température. Il est à noter qu'il n'y a pas de perte de cristallinité due au déchargement, mais une légère augmentation. Ainsi, la déformation du PET peut induire, avant l'étape principale de durcissement par déformation, la formation de phases intermédiaires (mésophases) qui restent stables après le déchargement, et un cristal qui peut être amélioré par le déchargement ou des traitements thermiques.

b. Cas du PEF :

La Figure 4.11 présente le comportement mécanique (représenté par la courbe contrainte-déformation), la cristallinité par WAXS, et la quantité de mésophase R_{tm} pour le PEF amorphe et semi-cristallin au-dessus de T_g .

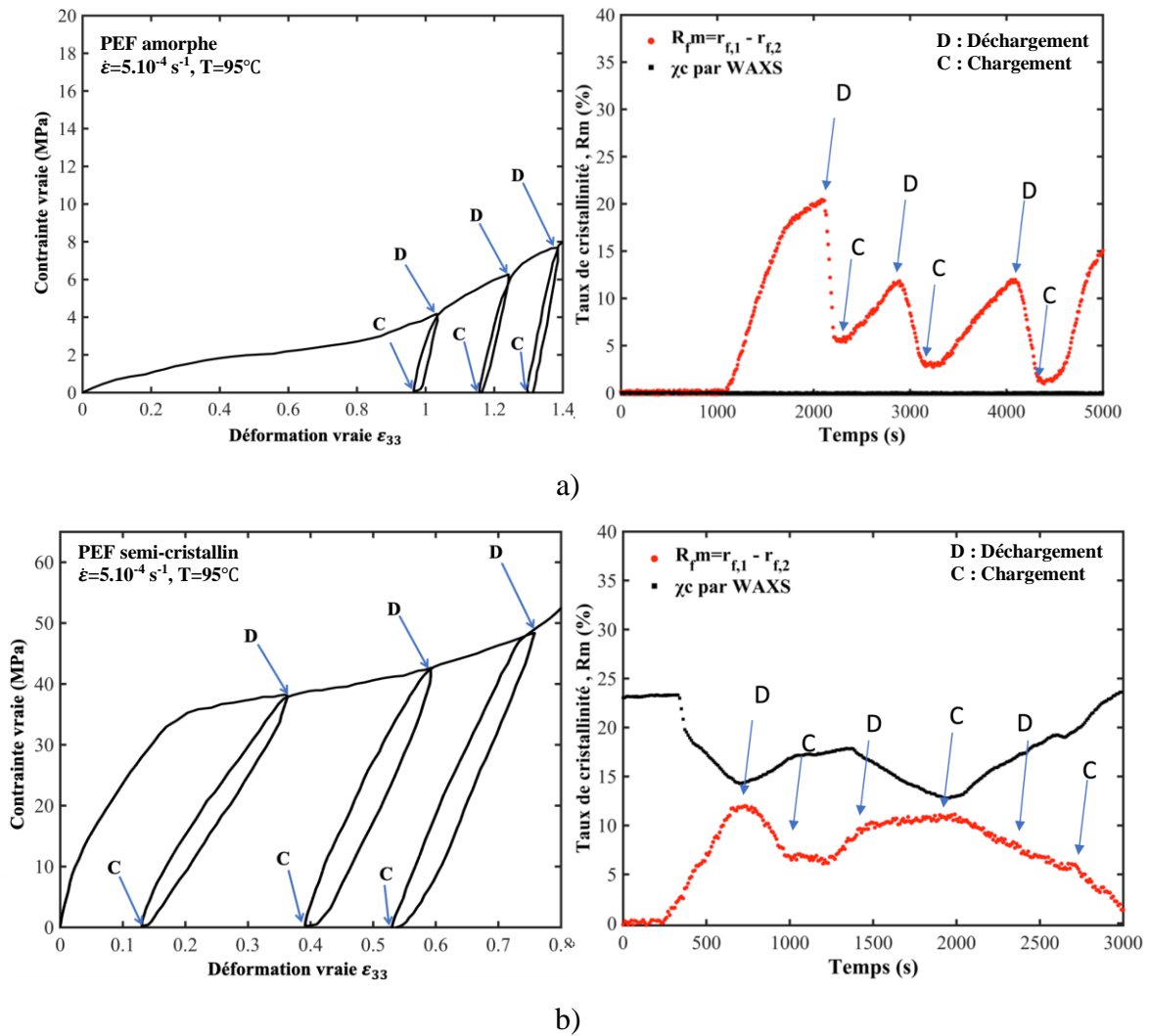


Figure 4. 11: Comportement mécanique (représenté par la courbe contrainte-déformation) avec l'évolution de la cristallinité correspondante, et la quantité de la mésophase R_m pendant un essai progressif de chargement (C) et déchargement (D) en traction uniaxiale à une vitesse de déformation vraie de $\dot{\epsilon}=5.10^{-4}\text{ s}^{-1}$ pour :

a) PEF initialement amorphe à 95°C et b) PEF initialement semi-cristallin à 95°C .

Pour le PEF amorphe à des températures supérieures à la transition vitreuse, aucune cristallisation n'est observée. La mésophase après la première décharge, tend à disparaître, révélant une certaine précarité de sa structure moléculaire, par opposition à la plus grande résilience structurelle observée dans le PET. Cette divergence de comportement pourrait être liée au fait que le cycle furanique, et comme le soulignent les travaux de Forestier *et al.* [41] et Bouita *et al.* [224], confère une rigidité au PEF. Cela rend l'arrangement moléculaire assez dur, et par conséquent rend sa mésophase instable une fois la décharge effectuée. Aucun gain de cristallinité n'est observé pendant le déchargement, appuyant le fait que la mésophase dans le

PEF initialement amorphe n'agit pas comme un précurseur à la cristallisation induite par la contrainte.

Il peut être conclu qu'une phase cristalline apparaît dans le PEF, sans qu'aucune organisation intermédiaire ne soit suffisamment stable pour être observée après le déchargement. Cette particularité se distingue de ce qui est observé avec le PET, où l'étirement semble initialement induire une phase métastable, suivie par la formation d'un cristal avec une structure complètement ordonnée et répétitive au fur et à mesure de la continuation de l'étirement. La différence majeure semble résider dans la mobilité restreinte de l'anneau furanique dans le PEF, qui ne peut pas s'orienter facilement dans le plan de tension, empêchant ainsi le même niveau d'interactions régulières entre les unités constitutives.

L'étirement du PEF montre un chemin plus 'simple' en deux étapes, sans phase intermédiaire stable après le déchargement.

Dans le cas du PEF semi-cristallin à une température supérieure à la transition vitreuse ($T > T_g$), une perte de la cristallinité est observée avant le premier déchargement, tandis que la mésophase augmente, atteignant 12,5%. Pendant le déchargement, les tendances s'inversent : la quantité de mésophase diminue et la cristallinité augmente. Le PEF présente deux types de mésophases, l'une résultant de la destruction des lamelles cristallines et l'autre de l'organisation de la phase amorphe. La réduction de la mésophase implique donc une perte des deux types des mésophases. Ceci est supporté par la supériorité de la perte en mésophase comparée à l'augmentation de la cristallinité. Cela confirme aussi que la mésophase 1 peut cristalliser, car la cristallisation se produit pendant le déchargement, ce processus n'est induit que par la température.

Lors du chargement suivant ($t=1000s$), la quantité de mésophase se stabilise d'abord, puis commence à augmenter. Simultanément, le taux de cristallinité du matériau continue sa progression, mais à d'une pente inférieure par rapport à l'étape précédente. Cette phase de chargement est caractérisée par une destruction des lamelles cristallines chose qui justifie le changement de pente de la progression du taux de cristallinité (entre avant et après 1000s). Le chargement aussi limite la réduction de la mésophase et permet d'augmenter sa quantité (à partir de 1250s).

À la deuxième décharge, survenue à 1400s, une baisse notable du taux de cristallinité est observée. Contrairement à ce qui s'est produit lors de la première décharge, la quantité de mésophase ne diminue pas mais tend plutôt à se stabiliser. Cette stabilisation peut être expliquée par la formation de nouvelle mésophase due à la baisse de cristallinité, qui compense la réduction de la mésophase causée par la désorganisation de la phase amorphe.

Lors du chargement suivant, la recristallisation est favorisée, étant donné le taux de déformation élevé, ce qui permet de récupérer une partie de la phase cristalline et de diminuer ainsi la quantité de mésophase. Dans le dernier cycle de charge-décharge, les modifications de la cristallinité et de la quantité de mésophase sont moins prononcées, cette dernière tendant à disparaître, ne laissant subsister que la mésophase orientée progressivement. Il est à noter qu'un accroissement significatif de la cristallinité est observé juste avant la rupture, ce qui est en accord avec les observations faites lors des tests de traction classiques.

4.6 Conclusion

Ce chapitre a mis en lumière le rôle crucial de la spectroscopie Raman et de la diffusion des rayons X à grand angle dans l'analyse des mécanismes de déformation et du développement de la mésophase dans les PET et le PEF. À travers des essais de traction uniaxiaux, couplés à la spectroscopie Raman et WAXS, nous avons pu observer et quantifier l'orientation macromoléculaire, l'endommagement et la cristallinité. L'analyse a montré que le critère r_2 est consistant aussi lors des essais de traction et non seulement pendant des chauffes thermiques.

Le critère r_1 , par contre a été vu qu'il dépend de l'orientation et donc n'est pas valable pour suivre la cristallinité lors des essais de traction. Cette différence entre les deux critères pour le PET et le PEF a permis de quantifier la mésophase d'une manière qualitative et quantitative. Il a été ainsi montré que dans le cas du PET, l'orientation progressive de la phase amorphe ainsi que la fragmentation de la phase cristalline permet de créer une mésophase qui peut se transformer en une phase cristalline si la température et le taux de déformation le permettent. Quant au PEF, la mésophase ne permet pas de se transformer en phase cristalline à moins qu'elle provienne de la destruction de la phase cristalline.

Il a été vu que pour le PET, la déformation peut induire, avant l'étape principale de durcissement, la formation de phases intermédiaires qui restent stables après le déchargement, et un cristal qui peut être amélioré par le déchargement ou des traitements thermiques. L'étirement du PEF montre un chemin plus 'simple' en deux étapes, sans phases intermédiaires stables après le déchargement.

Concernant les perspectives, l'emploi d'autres techniques de caractérisation *in situ*, telles que la diffusion des rayons X à petit angle (SAXS) ou la spectroscopie infrarouge, pourrait compléter et enrichir les résultats obtenus par la spectroscopie Raman et le WAXS. Cette approche multidimensionnelle permettrait une compréhension plus globale et nuancée des mécanismes complexes de déformation dans le PET, le PEF et d'autres polymères. Ces techniques

supplémentaires offrirait une perspective plus large sur les interactions structurelles et mécaniques au sein des polymères, facilitant ainsi le développement de modèles plus précis et la conception de matériaux avec des propriétés mécaniques et thermiques optimisées.

Il est à noter que ce chapitre a permis d'écrire un chapitre en cours d'édition intitulé : «Coupling in situ Raman spectroscopy with mechanical devices and WAXS/SAXS analysis» au sein du livre « Raman Spectroscopy Applied To Polymer Composites And Nanocomposites », édité par Elsevier, ainsi qu'un article en cours de soumission.

Chapitre 5

Champs de déformation et de contrainte multi-échelles

5.1 Introduction

L'état de déformation et de contraintes dans les polymères constitue un domaine d'étude fondamental dans les sciences des matériaux, jouant un rôle crucial dans la détermination de leurs propriétés et performances. La compréhension de ces états est d'autant plus pertinente dans un contexte où les polymères trouvent des applications étendues, allant de l'ingénierie à la biotechnologie. L'altération de la structure macromoléculaire interne des polymères sous l'effet de déformations mécaniques, qui modifie leurs propriétés optiques, mécaniques, et thermiques, est un phénomène bien établi dans la littérature scientifique.

Ce chapitre aborde l'analyse de ces modifications structurelles en s'appuyant sur les deux méthodes présentées précédemment : la méthode de Grüneisen [151] appliquée aux données Raman et la méthode des $\sin^2\psi$ pour les données WAXS [169]. Ces techniques peuvent permettre d'obtenir des informations détaillées sur les états de déformation et de contrainte à différentes échelles, offrant ainsi une compréhension plus approfondie du comportement des polymères sous diverses sollicitations.

En somme, ce chapitre vise à évaluer les états de déformation à l'échelle macroscopique grâce à la méthode de Grüneisen appliquée aux données recueillies à l'échelle des liaisons atomiques, ainsi que les états de déformation à l'échelle du cristal d'un semi-cristallin par la méthode des $\sin^2\psi$ qui permet par la suite de remonter à la contrainte macroscopique appliquée.

5.2 Méthode de Grüneisen appliquée au cas d'une microstructure amorphe

Pour rappel, le chapitre 1 (Equ 1.19) a permis d'établir l'équation suivante: [155]

$$\frac{-\Delta\omega^m}{\omega_0^m} = \gamma_{11}^m \cdot \epsilon_{11} + 2\gamma_{12}^m \cdot \epsilon_{12} + 2\gamma_{13}^m \cdot \epsilon_{13} + \gamma_{22}^m \cdot \epsilon_{22} + 2\gamma_{23}^m \cdot \epsilon_{23} + \gamma_{33}^m \cdot \epsilon_{33}$$

Pour déterminer les six valeurs du tenseur de déformation, il est nécessaire de suivre l'évolution de six bandes vibrationnelles Raman. Cela crée six équations qui permettent de déterminer les six valeurs de déformation inconnues.

Cela se résume à résoudre l'équation matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \text{inv} \begin{bmatrix} \gamma_{11}^1 & 2 \cdot \gamma_{12}^1 & 2 \cdot \gamma_{13}^1 & \gamma_{22}^1 & 2\gamma_{23}^1 & \gamma_{33}^1 \\ \gamma_{11}^2 & 2 \cdot \gamma_{12}^2 & 2 \cdot \gamma_{13}^2 & \gamma_{22}^2 & 2\gamma_{23}^2 & \gamma_{33}^2 \\ \gamma_{11}^3 & 2\gamma_{12}^3 & 2\gamma_{13}^3 & \gamma_{22}^3 & 2\gamma_{23}^3 & \gamma_{33}^3 \\ \gamma_{11}^4 & 2\gamma_{12}^4 & 2\gamma_{13}^4 & \gamma_{22}^4 & 2\gamma_{23}^4 & \gamma_{33}^4 \\ \gamma_{11}^5 & 2\gamma_{12}^5 & 2\gamma_{13}^5 & \gamma_{22}^5 & 2\gamma_{23}^5 & \gamma_{33}^5 \\ \gamma_{11}^6 & 2\gamma_{12}^6 & 2\gamma_{13}^6 & \gamma_{22}^6 & 2\gamma_{23}^6 & \gamma_{33}^6 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{-\Delta\omega^1}{\omega_0^1} \\ \frac{-\Delta\omega^2}{\omega_0^2} \\ \frac{-\Delta\omega^3}{\omega_0^3} \\ \frac{-\Delta\omega^4}{\omega_0^4} \\ \frac{-\Delta\omega^5}{\omega_0^5} \\ \frac{-\Delta\omega^6}{\omega_0^6} \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Le terme à droite regroupe donc les valeurs des variations de position de bandes Raman, la matrice les valeurs du tenseur de Grüneisen et le terme de gauche les valeurs du tenseur de déformation. La fonction « *inv* [i] » est tout simplement l'inversion de la matrice [i].

5.2.1 Cas du PET

5.2.1.1 A Température ambiante $T < T_g$

Après le traitement des spectres Raman du PET amorphe à température ambiante, les positions ou décalages de tous les pics présents dans le spectre Raman ont été suivis. Parmi toutes les bandes suivies, le choix des six nécessaires à la résolution du système s'est basé sur deux critères essentiels : d'une part, l'existence des coefficients de Grüneisen de la bande dans la littérature (voir la table 1.4 du chapitre 1) et d'autre part, la sélection d'une bande présentant une évolution de position bien définie et stable (sans comportement erratique) durant la déformation, afin d'éviter les singularités dans la résolution du système.

La figure 5.1 illustre l'évolution temporelle au cours d'un essai de traction à $T=25\text{ °C}$ et $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ des décalages Raman pour ces six bandes sélectionnées, qui répondent aux critères de sélection précédemment énoncés.

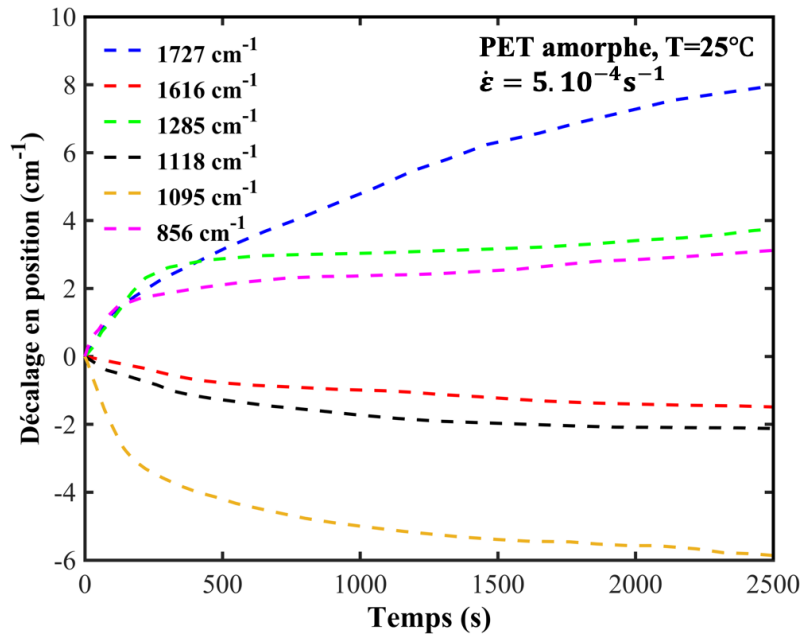


Figure 5. 1: Évolution des décalages en position des six bandes Raman au cours du temps pendant l'essai de traction uniaxiale pour le PET amorphe à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4}\text{s}^{-1}$.

Il a été observé que les évolutions des positions des pics Raman diffèrent les unes des autres. Néanmoins, elles peuvent être classées en deux groupes selon que leur position diminue ou augmente avec la déformation. Cette différence résulte du type de contrainte appliquée à la bande concernée.

Le premier groupe concerne les bandes à 1616 cm^{-1} , 1118 cm^{-1} et 1095 cm^{-1} . La bande à 1616 cm^{-1} , qui caractérise l'élongation du noyau aromatique [5]. Comme elle appartient à la chaîne principale, elle subit principalement des contraintes de traction au cours de la déformation car les chaînes s'orientent comme il a été vu dans le chapitre 5, partie 5.3. Les bandes à 1118 cm^{-1} et 1095 cm^{-1} qui caractérisent l'élongation de la liaison C-O [5] subissent aussi des contraintes de traction.

Le deuxième groupe concerne les bandes à 1727 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} et 856 cm^{-1} . La bande à 1727 cm^{-1} , qui caractérise l'élongation de la double liaison C=O [229], est positionnée perpendiculairement à la chaîne du polymère. Elle subit donc des contraintes de cisaillement et de compression lors de la traction, ce qui entraîne une augmentation de son nombre d'onde. La bande à 1285 cm^{-1} caractérise l'élongation de la liaison « O...C » entre le carbone du noyau aromatique latéral d'une chaîne et l'oxygène d'une autre chaîne [5]. Ce type de liaison, de sa position perpendiculaire par rapport à la chaîne principale, subit des contraintes de compression.

En première approche, il est possible de remonter à la déformation longitudinale macroscopique en simplifiant la relation (1.22) du chapitre 1 en la relation suivante :

$$\frac{-\Delta\omega^m}{\omega_0^m} = \gamma_{Macro}^m \cdot \epsilon_{33} \quad (5.2)$$

Où γ_{Macro}^m représente le coefficient de Grüneisen macroscopique, qui est lié de manière linéaire à l'évolution de la position de la bande caractérisant la chaîne principale, en l'occurrence ici la bande à 1616 cm^{-1} . Le coefficient macroscopique du PET pour une bande dont le nombre d'onde est supérieur à 500 cm^{-1} est égal à $\gamma_{Macro}^m = 8 \times 10^{-4}$ [230]. La déformation macroscopique ϵ_{33} , obtenue par la méthode scalaire macroscopique, a été suivie et reportée dans la figure 5.2. Il est observé que cette méthode permet de suivre la déformation, relevée par le système DIC dans la zone du VER (valeur maximale), de manière relativement grossière et reste pertinente uniquement aux premiers instants de la déformation. En effet, se limiter à l'analyse d'une seule bande spectrale est insuffisant pour décrire adéquatement le comportement macroscopique du matériau. De plus, il est important de noter que le comportement du polymère ne peut être assimilé à une simple relation linéaire Bien qu'elle puisse fournir une bonne approximation dans les premiers stades de la déformation. Par ailleurs, le coefficient macroscopique est valide dans le cas d'un matériau homogène isotrope [230], ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Ainsi, pour une analyse plus complète, il est nécessaire d'inclure les évolutions des autres bandes spectrales, permettant ainsi de couvrir tous les phénomènes physiques pertinents. En d'autres termes, cela implique de privilégier une approche tensorielle. Ainsi, la résolution du système (6.1), suite à l'intégration des valeurs du tenseur de Grüneisen et des variations des bandes Raman, a permis de déterminer les valeurs des déformations macroscopiques. Pour vérification, ces valeurs ont été comparées avec les déformations relevées par DIC, dans les directions de traction et transverse, tel qu'illustré dans la figure 5.2.

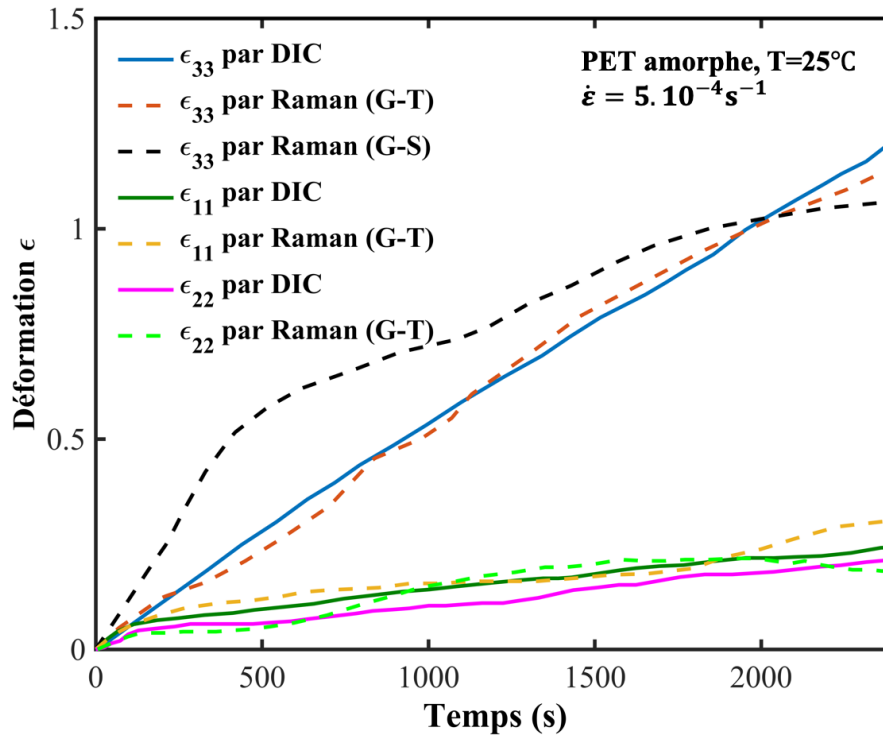


Figure 5. 2 : Évolution des déformations ϵ_{33} par DIC et par la méthode Grüneisen scalaire (G-S) et tensorielle (G-T) et la déformation ϵ_{11} et ϵ_{22} obtenues par DIC et Grüneisen tensoriel pour un PET lors d’une traction uniaxiale à $T=25^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4}\text{s}^{-1}$.

Les tendances démontrent la pertinence de la méthode de Grüneisen dans la détermination des valeurs des déformations macroscopiques dans les polymères. Les autres composantes de déformation, notamment les déformations de type ϵ_{ij} avec $i \neq j$ sont toutes nulles, que ce soit par la DIC ou par Raman. Ceci confirme que l’essai est effectivement réalisé en traction uniaxiale. Il est important de noter que le résultat précédent peut être enrichi en appliquant la loi de modélisation de G’sell & Jonas (voir chapitre 1, partie 1.5.2) [119], ce qui conduit à l’établissement de la contrainte macroscopique appliquée. Ainsi, grâce à cette méthode, il est possible d’obtenir à la fois les déformations et les contraintes macroscopiques subies par le matériau. Ce résultat est reporté dans la figure 5.3.

Le coefficient de sensibilité à la vitesse m est obtenu en appliquant la formule suivante :

$$m = \frac{d}{d\epsilon} \left(\frac{\ln \sigma}{\ln \dot{\epsilon}} \right) \quad (5.3)$$

Ainsi, l'équation peut être appliquée, après linéarisation, en utilisant les courbes de traction de trois essais de traction à trois différentes vitesses. Les autres paramètres de la loi de G'sell & Jonas ont été obtenues par identification par partie et sont les suivants :

Tableau 5. 1: Valeurs et significations des coefficients de la loi de G'sell & Jonas pour un PET amorphe lors d'une traction uniaxiale à T=25°C.

Coefficients	K	W	L	V	h	p	m
Signification [119]	Consistance du matériau	Coefficient du comportement viscoélastique	1 ^{er} Coefficient de la partie de l'adoucissement.	2 ^{eme} Coefficient de la partie de l'adoucissement.	Coefficient du durcissement structural aux grandes déformations	Coefficient du durcissement structural aux grandes déformations	Coefficient de sensibilité à la vitesse
Valeur	80	20	5	25	0,16	1	0,1

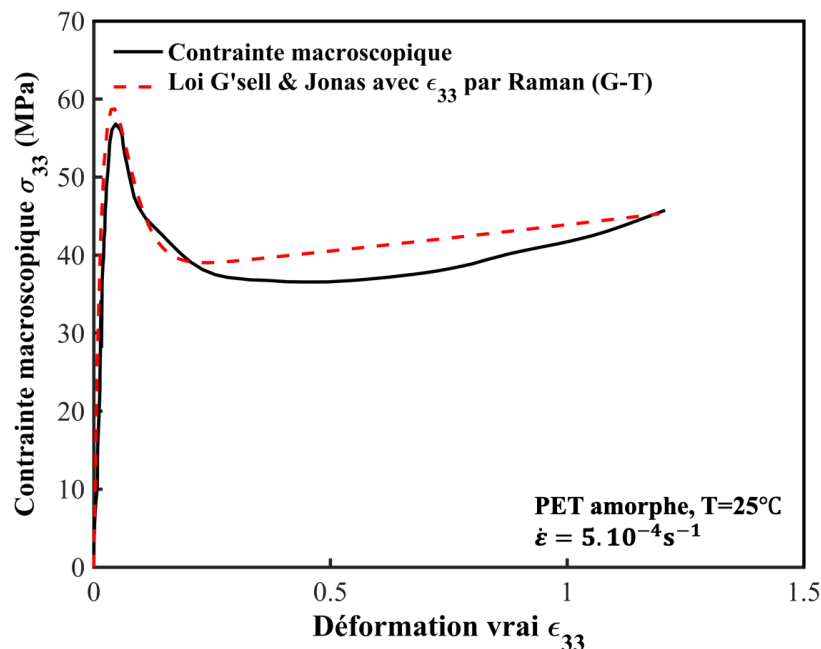


Figure 5. 3 : Application de loi de G'sell & Jonas sur les valeurs de déformation obtenues par Grüneisen (G-T) pour un PET amorphe lors d'une traction uniaxiale à T=25°C et $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

5.2.1.2 A T=85°C > T_g

Suite à l'étude de la faisabilité de la méthode de Grüneisen pour le PET amorphe à l'état vitreux, il paraît pertinent d'évaluer l'efficacité de cette méthode à haute température. Dans cette partie de l'étude, la méthode sera appliquée avant le début de la cristallisation ($\epsilon = 1$), car elle est conçue pour des matériaux homogènes amorphes. Aborder un cas où la cristallisation se

développe progressivement représente un défi considérable. La figure 5.4 illustre l'évolution des shifts des bandes Raman au cours de la déformation.

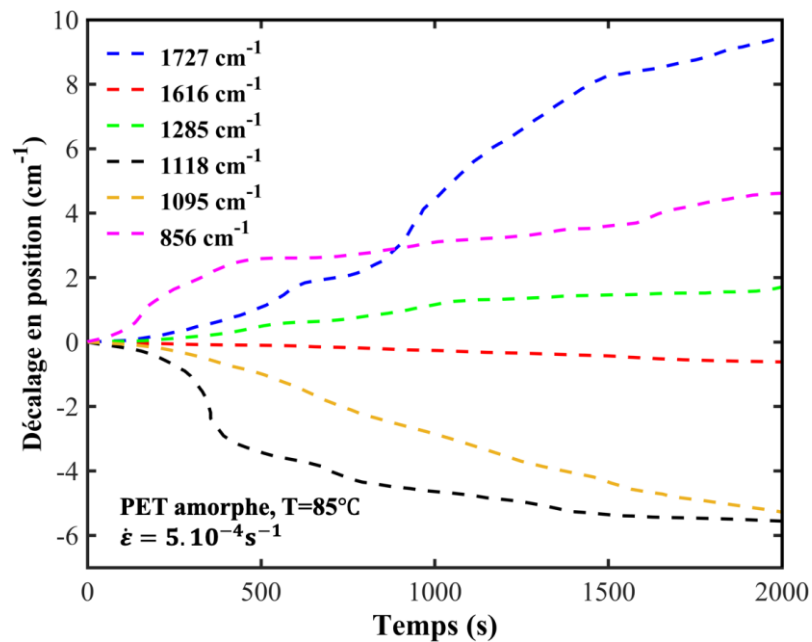


Figure 5.4 : Évolution des décalages en position des six bandes Raman au cours du temps pendant l'essai de traction uniaxiale pour le PET amorphe à $T=85^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4}\text{s}^{-1}$.

L'analyse des évolutions des positions de bandes (voir Annexe A5 pour les positions) Raman à haute température révèle des différences significatives par rapport à celles observées à température ambiante. Premièrement, les positions initiales des bandes sont toutes décalées vers les nombres d'ondes inférieurs en raison de la dilatation thermique du matériau, qui affecte la longueur des liaisons et, par conséquent, modifie la position des bandes.

En se concentrant spécifiquement sur la bande à 1616 cm^{-1} , la différence principale réside dans la pente de son évolution : elle est moins marquée à haute température. Ce phénomène indique une contrainte plus importante à $T < T_g$ par rapport à $T > T_g$. Pour la bande à 1727 cm^{-1} , en revanche, aucune différence significative n'est observée. Cela suggère que, comparativement aux basses températures, les interactions le long de l'axe principal sont atténuées, tandis que les interactions latérales demeurent largement inchangées. La distinction entre les comportements à différentes températures est attribuée au glissement des chaînes moléculaires. À haute température, la chaîne principale ne s'étire pas autant qu'à basse température.

Après implémentation des décalages de position de bandes dans l'équation (6.1), la déformation ϵ_{33} a pu être déterminée et son évolution est illustrée dans la figure 5.5. Cette même

déformation a aussi été déterminée par la méthode tensorielle. Le résultat est aussi illustré dans la figure 5.5.

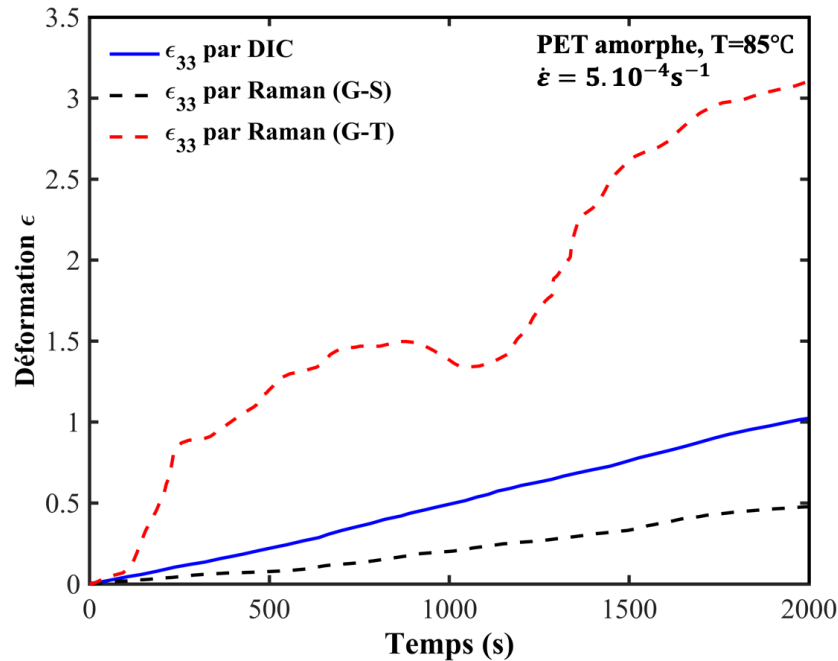


Figure 5. 5 : Évolution des déformations ϵ_{33} par DIC et par la méthode Grüneisen tensorielle (G-T) pour le PET amorphe lors d'une traction uniaxiale à $T=85^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

A la différence des résultats en dessous de T_g , une divergence est observée entre les déformations calculées par la méthode de Grüneisen (G-T) et celles relevées par DIC à des températures élevées supérieure à T_g . Cette observation suggère que la méthode du tenseur de Grüneisen n'est pas adaptée au cas où le matériau polymère est dans son état caoutchoutique, état dans lequel le glissement des chaînes polymères devient un mécanisme prédominant. Alors que les coefficients du tenseur de Grüneisen sont déterminés dans l'état vitreux du matériau, dans cet état caoutchoutique, le glissement des chaînes rend l'application de cette méthode moins pertinente ou efficace. Ce constat coïncide avec le fait que la méthode de Grüneisen est par définition adaptée en premier lieu pour le suivi des déformations élastiques dans les matériaux minéraux [155]. Cependant, elle peut être appliquée, dans une mesure limitée, à des situations au-delà du domaine élastique, telles que les polymères à l'état vitreux.

Concernant la méthode de Grüneisen scalaire, la déformation obtenue est nettement en dessous de la réelle déformation, cela est justifiée par le fait que les contraintes appliquées au niveau des liaisons sont atténuées surtout pour celles qui appartiennent à la chaîne principale.

5.2.2 Cas du PEF

Pour le PEF, l'analyse précédemment mentionnée ne peut pas être appliquée en raison de l'absence de coefficients de Grüneisen, et plus encore, les bandes Raman sont peu attribuées. Cette partie vise donc à déterminer les coefficients du tenseur de Grüneisen en utilisant la méthode inverse. Pour cela, il est nécessaire de déterminer les valeurs de déformation durant la traction et de relever les six shifts de bandes correspondants. La DIC peut également fournir les valeurs de déformation de type ϵ_{ij} avec $i \neq j$ dans la zone du VER. La figure 5.6 montre les évolutions de toutes les déformations en fonction du temps. La déformation ϵ_{33} varie de manière linéaire, indiquant que la traction se fait à une vitesse de déformation constante, égale à 5.10^{-4} s^{-1} . En ce qui concerne les déformations transverses ϵ_{11} et ϵ_{22} , leur différence révèle que l'hypothèse de l'isotropie transverse n'est pas vérifiée.

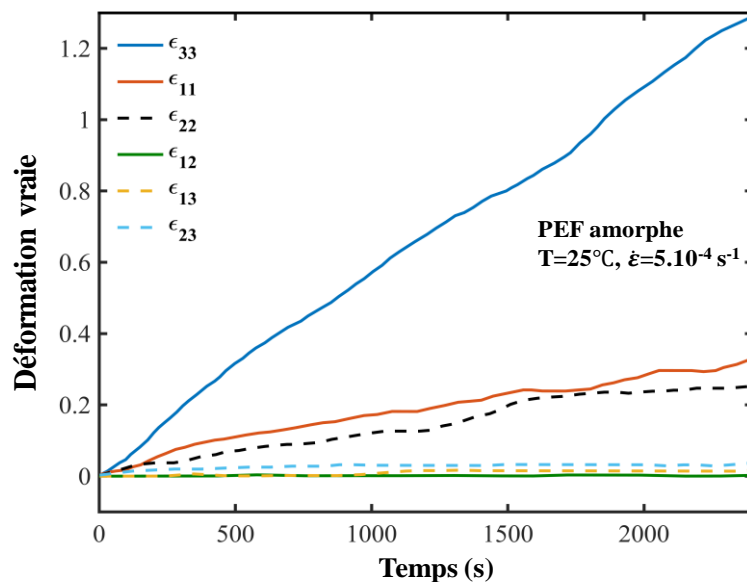


Figure 5. 6 : Évolution des différentes déformations relevées par DIC pendant l'essai de traction uniaxiale du PEF amorphe à $T=25^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Il est observé que les valeurs de ϵ_{13} et ϵ_{23} sont non à peu près nulles au cours de l'essai de traction, ce qui suggère que l'hypothèse d'une traction uniaxiale n'est pas entièrement respectée. La présence d'une valeur non nulle pour ϵ_{13} indique un cisaillement dans le plan $(O, \vec{X1}, \vec{X3})$, qui pourrait être causé par un non-alignement des mors de la mini-machine ou par de légères irrégularités dans le matériau. Quant aux valeurs non nulles de ϵ_{23} , elles indiquent que le matériau a été fléchi avant d'être déformé. Ce phénomène pourrait résulter du processus de refroidissement lors de la fabrication des plaques, où un retrait thermique non homogène sur

les deux faces du matériau peut entraîner une courbure de la plaque, se manifestant par ces valeurs non nulles de ε_{23} .

Il est également constaté que les valeurs de ε_{12} sont nulles tout au long de la déformation, indiquant l'absence de déformation significative dans le plan $(O, \overline{X1}, \overline{X2})$.

La figure 5.7 présente l'évolution des positions des deux bandes Raman à 1530 cm^{-1} et 1737 cm^{-1} . Ces bandes ont donc été sélectionnées pour illustrer la méthode de détermination des coefficients de Grüneisen.

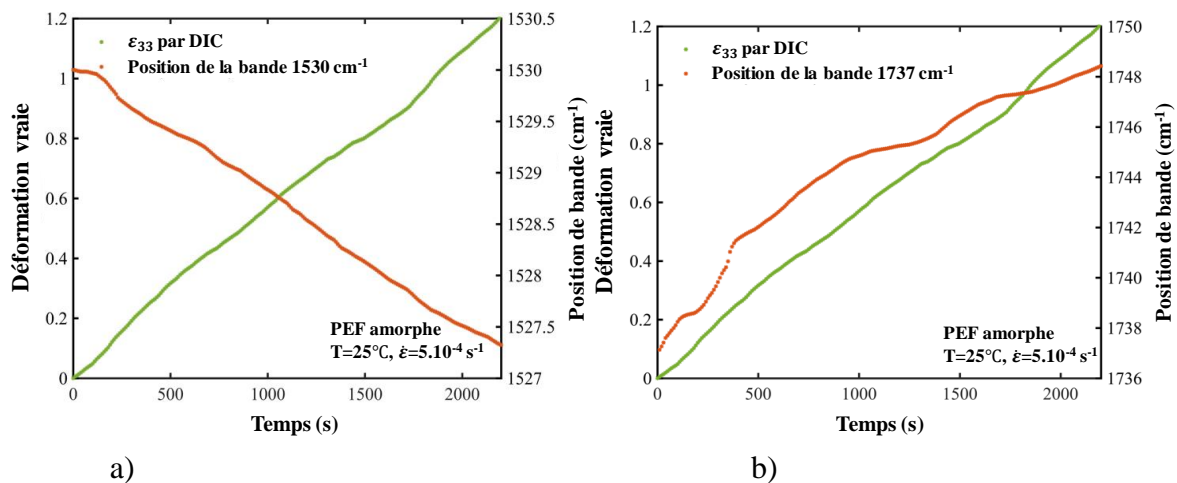


Figure 5. 7 : Évolution des positions Raman des bandes à a) 1530 cm^{-1} et b) 1737 cm^{-1} au cours du temps pendant l'essai de traction uniaxiale pour le PEF amorphe à $T=25^\circ\text{C}$ et $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

En comparant les évolutions des positions Raman des bandes à 1737 cm^{-1} et 1537 cm^{-1} pour le PEF, avec celles à 1727 cm^{-1} et 1616 cm^{-1} à température ambiante du PET, il est constaté que les évolutions sont quasiment identiques. Cela indique que les noyaux dans la chaîne principale ainsi que la liaison latérale C=O pour les deux polymères subissent les mêmes types de contraintes, à savoir une traction pour les premières et une compression pour les secondes. Ainsi, malgré la différence de composition chimique créée par l'inclusion de l'oxygène dans le cycle aromatique, les deux polymères se comportent de manière sensiblement similaire d'un point de vue mécanisme de déformation. Toutefois, une légère différence est observée entre la bande à 1530 cm^{-1} du PEF et celle à 1616 cm^{-1} du PET. Contrairement au PET, la bande du PEF montre un comportement linéaire avec une pente plus raide en termes de décalage spectral tout au long de la déformation. Cela indique que, en raison du cycle furanique dans la chaîne principale qui réduit la mobilité, le PEF subit des contraintes supérieures durant la déformation. Cette caractéristique est directement liée à la rigidité supérieure du PEF par rapport au PET.

Pour le PEF, la détermination des coefficients de Grüneisen nécessite de résoudre le système décrit par la relation (6.2), en considérant cette fois la matrice de Grüneisen comme l'élément inconnu. Cette résolution s'effectue en plusieurs étapes, où les coefficients de Grüneisen sont établis pour chaque bande individuellement. L'équation (6.1) peut être réécrite en fonction du temps de la manière suivante :

$$\frac{-\Delta\omega^m(t)}{\omega_0^m} = \gamma_{11}^m \cdot \varepsilon_{11}(t) + 2\gamma_{12}^m \cdot \varepsilon_{12}(t) + 2\gamma_{13}^m \cdot \varepsilon_{13}(t) + \gamma_{22}^m \cdot \varepsilon_{22}(t) + 2\gamma_{23}^m \cdot \varepsilon_{23}(t) + \gamma_{33}^m \cdot \varepsilon_{33}(t) \quad (5.4)$$

Le développement de cette équation conduit à un système à résoudre. En substituant dans ce système les déformations et les shifts des bandes par leurs valeurs respectives, prises à des instants spécifiques (t_i), le système (6.5) est obtenu. Sa résolution de ce système nécessite la sélection de six instants aléatoires durant l'expérience

$$\begin{bmatrix} \gamma_{11}^m \\ \gamma_{12}^m \\ \gamma_{13}^m \\ \gamma_{22}^m \\ \gamma_{23}^m \\ \gamma_{33}^m \end{bmatrix} = inv \begin{bmatrix} \varepsilon_{11}(t1) & 2 \cdot \varepsilon_{12}(t1) & 2 \cdot \varepsilon_{13}(t1) & \varepsilon_{22}(t1) & 2\varepsilon_{23}(t1) & \varepsilon_{33}(t1) \\ \varepsilon_{11}(t2) & 2 \cdot \varepsilon_{12}(t2) & 2 \cdot \varepsilon_{13}(t2) & \varepsilon_{22}(t2) & 2\varepsilon_{23}(t2) & \varepsilon_{33}(t2) \\ \varepsilon_{11}(t3) & 2 \cdot \varepsilon_{12}(t3) & 2 \cdot \varepsilon_{13}(t3) & \varepsilon_{22}(t3) & 2\varepsilon_{23}(t3) & \varepsilon_{33}(t3) \\ \varepsilon_{11}(t4) & 2 \cdot \varepsilon_{12}(t4) & 2 \cdot \varepsilon_{13}(t4) & \varepsilon_{22}(t4) & 2\varepsilon_{23}(t4) & \varepsilon_{33}(t4) \\ \varepsilon_{11}(t5) & 2 \cdot \varepsilon_{12}(t5) & 2 \cdot \varepsilon_{13}(t5) & \varepsilon_{22}(t5) & 2\varepsilon_{23}(t5) & \varepsilon_{33}(t5) \\ \varepsilon_{11}(t6) & 2 \cdot \varepsilon_{12}(t6) & 2 \cdot \varepsilon_{13}(t6) & \varepsilon_{22}(t6) & 2\varepsilon_{23}(t6) & \varepsilon_{33}(t6) \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{-\Delta\omega^m}{\omega_0^m}(t1) \\ \frac{-\Delta\omega^m}{\omega_0^m}(t2) \\ \frac{-\Delta\omega^m}{\omega_0^m}(t3) \\ \frac{-\Delta\omega^m}{\omega_0^m}(t4) \\ \frac{-\Delta\omega^m}{\omega_0^m}(t5) \\ \frac{-\Delta\omega^m}{\omega_0^m}(t6) \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Pour augmenter la précision, il est judicieux de résoudre ce système à plusieurs reprises en sélectionnant différents instants à chaque itération et en moyennant ensuite les valeurs obtenues pour le tenseur de Grüneisen.

Ce processus est ensuite répété pour les autres bandes. Les valeurs des composantes du tenseur de Grüneisen obtenues grâce à cette méthode sont compilées dans le tableau 5.2.

Tableau 5. 2 : Les valeurs du tenseur de Grüneisen du PEF amorphe.

Bande vibrationnelle Raman (cm ⁻¹)	Valeurs du tenseur de Grüneisen					
	γ_{11}	γ_{12}	γ_{13}	γ_{22}	γ_{23}	γ_{33}
875	0,171	0,01	-0,673	0,09	-0,66	0,64
959	0,665	-0,258	0,971	0,046	0,039	-0,774
1019	0,127	0,483	0,23	-0,654	0,309	0,272
1268	-0,71	-0,917	0,329	-0,615	0,513	0,88
1290	0,796	0,954	-0,48	-0,441	0,055	0,901
1440	-0,816	-0,339	-0,379	0,904	0,198	-0,123
1530	0,27	0,288	0,292	0,759	-0,329	0,493

5.2 Grüneisen appliqué au cas du PET semi-cristallin à température ambiante

Dans cette section, l'analyse se concentrera sur le PET semi-cristallin à température ambiante car d'après l'étude précédente, il a été constaté que la méthode de Grüneisen est valide pour des températures en dessous de T_g . À ce jour, aucune étude n'a appliqué la méthode de Grüneisen à des matériaux semi-cristallins. L'objectif est de développer une méthode qui puisse le faire et qui soit généralisable aux traitements d'autres matériaux polyphasés. Cette méthode vise à distinguer les contributions des phases cristallines et amorphes avant d'appliquer la méthode de Grüneisen à ces deux phases distinctement. Le PET cristallise en une structure triclinique. Pour les matériaux présentant une telle structure triclinique, le tenseur de Grüneisen ne comporte aucune valeur nulle et est constitué uniquement de valeurs indépendantes [155]. Les valeurs utilisées pour l'analyse seront celles correspondant à la phase amorphe du matériau. Il est également possible de décomposer chaque spectre Raman d'un matériau semi-cristallin de manière assez directe en une contribution purement amorphe et une autre purement cristalline, comme le démontre l'équation suivante :

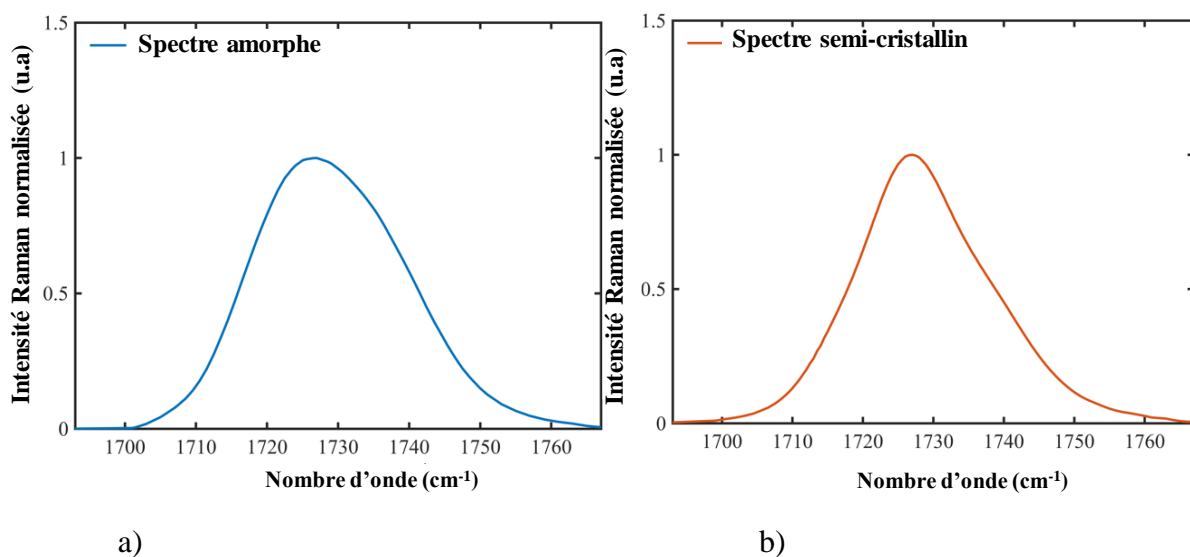
$$\text{Spectre}(t) = (1 - \chi_c) \cdot \text{Spectre}_{100\% \text{ AM}}(t) + \chi_c \cdot \text{Spectre}_{100\% \text{ CR}}(t) \quad (5.6)$$

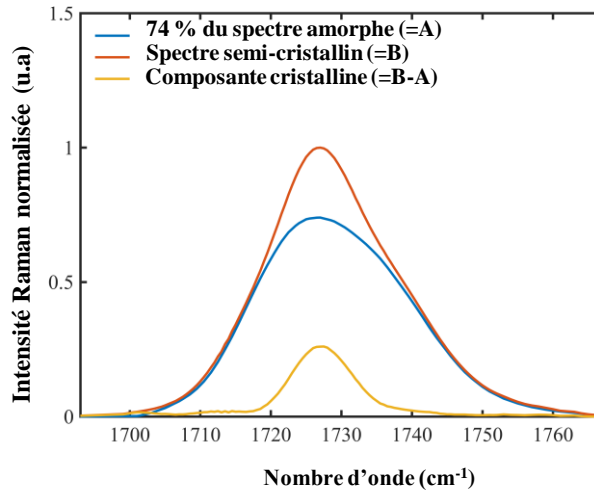
Le coefficient de pondération correspond en réalité au taux de cristallinité du matériau. Afin d'illustrer la méthode de décomposition qui sera mise en œuvre pour les six bandes identifiées dans l'état amorphe, une attention particulière sera accordée à la bande située à 1727 cm^{-1} . La figure 5.8 illustre cette bande à 1727 cm^{-1} dans les états amorphe et semi-cristallin, en affichant leurs intensités normalisées par rapport à elles-mêmes. Cette normalisation est réalisée uniquement pour des raisons de commodité, afin de faciliter le traitement et la désomation des contributions des phases amorphe et cristalline.

Grâce à un ajustement soigné, il est possible d'extraire les contributions amorphe et cristalline de chacune des bandes spectrales du PET en connaissant l'intensité et la largeur à mi-hauteur des bandes à l'état 100 % amorphe. En effet, la forme reste identique contrôlée par un facteur

de forme M non variable concernant les bandes vibrationnelles des liaisons des chaînes de la phase amorphe. L'intensité et la largeur à mi-hauteur sont cependant dépendantes du taux de cristallinité, qui lui évolue avec la déformation. Le spectre complet correspondant à la forme semi-cristalline est ensuite analysé. La contribution 100% cristalline est alors obtenue à l'aide de l'équation 6.6, puis un ajustement permet de déterminer les caractéristiques mathématiques des deux contributions cristalline et amorphe (seulement la position). Le résultat pour l'état initial ($\chi_{i_c} = 26\%$) est également illustré dans la figure 5.8. Cette même méthode a été appliquée tout au long du processus de déformation. Il a été remarqué que, lors de l'ajustement de la contribution cristalline, le facteur de forme de la fonction Pearson VII était toujours inférieur à 2. Cette observation révèle le caractère lorentzien de la bande, ce qui peut confirmer qu'il s'agit effectivement d'une contribution cristalline.

La position, quant à elle, reste le facteur à déterminer et donc après avoir collecté les valeurs de positions de bande pour les deux contributions, la méthode de Grüneisen est ensuite appliquée séparément pour chaque phase. Les résultats concernant les déformations sont présentés dans la figure 5.9. Il est à noter que dans cette étude, seules les déformations ϵ_{33} seront interprétées. Contrairement à ce qu'il est souvent rapporté dans la littérature, qui suggère que la déformation de la phase cristalline ne commence qu'après une extension significative de la phase amorphe, les évolutions observées montrent que les déformations des phases amorphe et cristalline débutent simultanément dès l'initiation du chargement en traction uniaxiale. Cette observation sera également discutée ultérieurement à l'aide des données WAXS (partie 5.3). La figure révèle également que la phase cristalline se déforme davantage que la phase amorphe, avec un facteur de deux. Cela justifie l'état vitreux sans mobilité de la phase amorphe.





c)

Figure 5.8 : La bande à 1727 cm^{-1} à l'état a) amorphe et b) semi-cristallin et c) le résultat de la décomposition de l'état semi-cristallin ($\chi_c = 26\%$) en une contribution 100% amorphe et 100 % cristalline pour le PET.

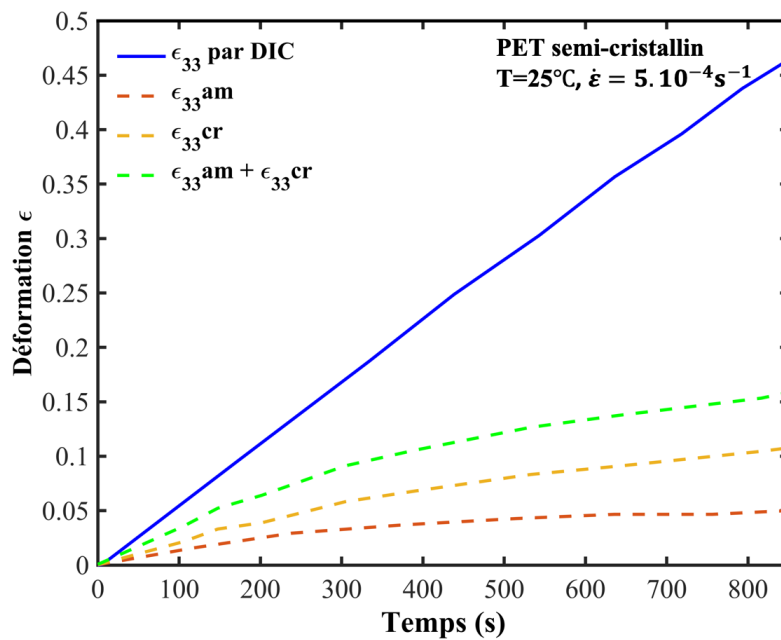


Figure 5.9 : Évolutions de la déformation relevée par DIC ainsi que les déformations obtenues par Grüneisen pour les parties amorphe et cristalline du PET initialement semi-cristallin ($\chi_c = 26\%$) lors d'une traction uniaxiale à $T=25^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

Il a également été observé que les déformations des deux phases ne correspondent pas à la déformation macroscopique du matériau. Cette différence est attendue, étant donné que la déformation macroscopique est une manifestation globale du polymère qui intègre les déformations simultanées des deux phases. La figure 5.9 montre la somme des déformations des deux phases, mais cette somme demeure significativement différente de la déformation macroscopique observée. Une explication possible de cet écart est l'endommagement

volumique : le phénomène de cavitation affecte en effet la déformation macroscopique du polymère.

En conséquence, il a été postulé que la déformation macroscopique peut être exprimée par la formule suivante :

$$\epsilon_M = \epsilon_{am} + \epsilon_{cr} + \epsilon_v \quad (5.7)$$

La figure 5.10 illustre le résultat de cette sommation.

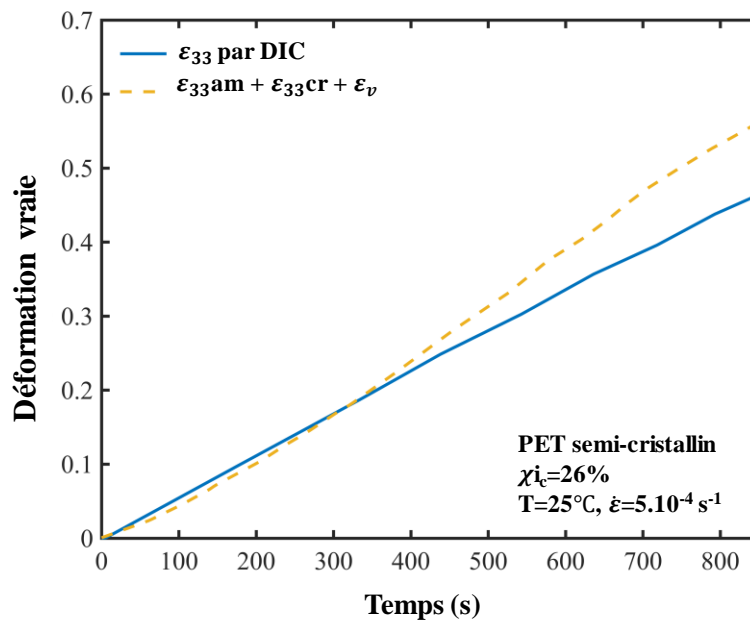


Figure 5.10 : Évolution de la déformation par DIC et celle obtenue par la somme des déformations de Grüneisen de la phase amorphe et cristalline et la déformation volumique pour le PET initialement semi-cristallin ($\chi_c = 26\%$) lors d'une traction uniaxiale à $T=25^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4}\text{s}^{-1}$.

La figure 5.10 met en évidence que la somme des déformations axiales déterminées au sein des phases amorphes et cristallines respectives additionnée à la déformation volumique macroscopiques obtenues par DIC permet une estimation plus fidèle aux valeurs mesurées par DIC de la déformation vraie axiale macroscopique.

L'endommagement doit être spécifiquement pris en compte dans le cas de la morphologie semi-cristalline, à l'inverse de la morphologie amorphe. Cette différence peut s'expliquer par la nature et la forme des cavitations qui se produisent dans chacun de ces cas. Il a été observé que, dans les semi-cristallins à une température inférieure à T_g , les cavités formées ont une forme elliptique, s'étendant principalement dans la direction de la traction[118]. En revanche, ce

phénomène est moins prononcé dans le cas amorphe[82]. Cette distinction pourrait justifier pourquoi l'endommagement est considéré uniquement pour le cas semi-cristallin.

5.3 États de déformation et de contrainte par WAXS

Outre la spectroscopie Raman, la diffusion des rayons X aux grands angles permet également de suivre les déformations et les contraintes appliquées dans les matériaux cristallins. Cette sous-section se concentre sur la partie cristalline des polymères, abordant ainsi les matériaux semi-cristallins. Comme il a été cité dans le chapitre 1, la distance inter-réticulaire ' $d_{(hkl)}$ ' peut être amenée à varier selon diverses conditions de sollicitation extérieures, entraînant un décalage de son angle de diffraction de Bragg 2θ observé sur un diffractogramme.

La méthode suivante consiste à effectuer une intégration azimutale sur une plage de 10° autour de la direction de traction (voir figure 5.11) et à suivre l'évolution de la distance inter-réticulaire $d_{(hkl)}$ ($d_{(hkl)0}$ étant la distance initiale à l'état non déformé) pour détecter les déformations $\varepsilon = \ln \frac{d_{(hkl)}}{d_{(hkl)0}}$ pour une famille de plans cristallins (hkl) spécifique [170].

Les acquisitions WAXS *in situ* ont fourni des clichés de diffraction 2D sur toute la gamme de déformation, qui ont ensuite été analysés. Pour chaque cliché, les anneaux de Debye-Scherrer ont été attribués aux familles de plans du réseau cristallin triclinique. Le cliché a ensuite été intégré le long du secteur comme indiqué dans la figure 5.11 a) et désommé pour obtenir les contributions des plans cristallins et de la phase amorphe (voir figure 5.11-b). L'attention pour le PET semi-cristallin se porte sur la famille de plans $(0\bar{1}1)$, $(\bar{1}03)$ et (010) de la maille triclinique. La figure 5.12 montre l'évolution de la contrainte macroscopique vraie et de la déformation vraie cristallographique de la distance inter-réticulaire $d(0\bar{1}1)$ obtenue par WAXS

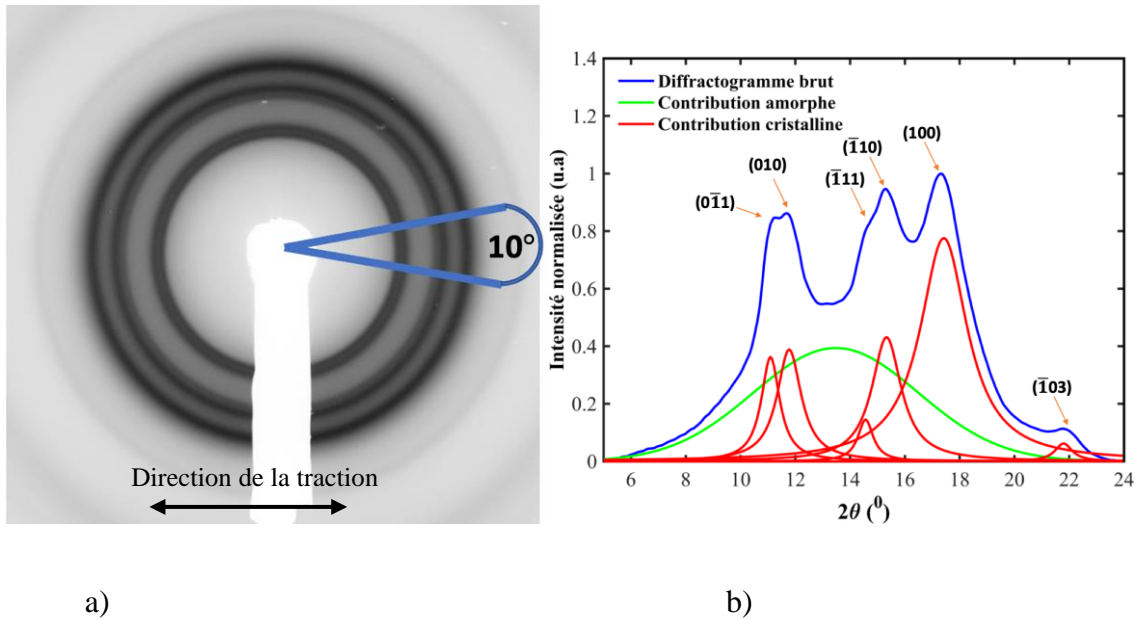


Figure 5.11 : a) Intégration azimutale autour de la direction de traction (horizontale) pour un PET semi-cristallin et b) le diffractogramme désommé correspondant.

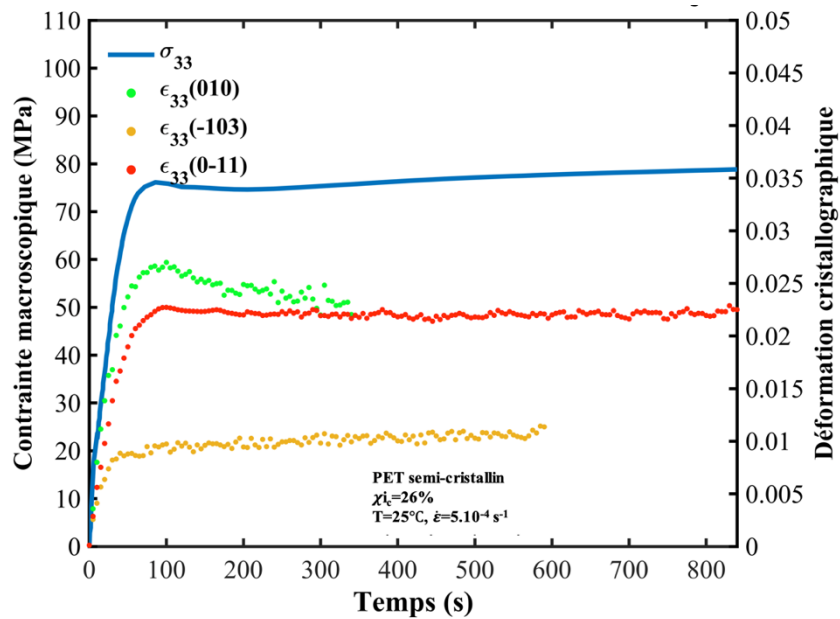


Figure 5.12 : Évolution du comportement macroscopique vrai du PET semi-cristallin à température ambiante et à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} s^{-1}$ accompagnée de la déformation cristallographique vraie correspondante de différents plans déterminée par WAXS.

La déformation cristallographique calculée pour les plans précédents du PET suit la même évolution que celle de la contrainte macroscopique. Comme il a été vu dans la partie précédente, la déformation de la phase cristalline est initiée dès les premiers instants de l'essai. La multiplication de cette déformation cristallographique par le module d'Young macroscopique du matériau, qui est de 3,4 GPa (d'après le chapitre 4, partie 4.2), donne des valeurs de contrainte cristallographique de même ordre que celles mesurées macroscopiquement. La

différence entre les comportements des plans vient de leur orientation par rapport à la direction de traction. Cependant, bien que directe, cette approche pourrait ne pas saisir pleinement la complexité de la réaction du matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte. Dans ce contexte, la méthode $\sin^2\psi$ apparaît comme une alternative prometteuse pour une analyse plus détaillée et précise [172,231]. Elle est particulièrement adaptée pour étudier le comportement du matériau sous différents angles, en tenant compte des effets des orientations variées de la contrainte. Toutefois, il convient de noter que cette méthode a été spécialement conçue pour les matériaux cristallins, comme les métaux. Son application aux matériaux polymères pourrait être limitée, car certaines des hypothèses sur lesquelles elle repose ne sont pas forcément valables pour ces derniers.

5.4 Conclusion

En conclusion, ce chapitre a permis d'approfondir la compréhension des modifications structurelles des polymères sous contrainte. Il a efficacement utilisé la méthode de Grüneisen pour analyser les données Raman et la méthode cristallographique pour les données WAXS. L'étude a permis de remonter aux valeurs de déformation macroscopique dans le PET amorphe à température ambiante à partir des évolutions des positions de bandes vibrationnelles. Toutefois, la méthode de Grüneisen n'a pas été en mesure de suivre la déformation lors d'un essai de traction à une température supérieure à la température de transition vitreuse, en raison de ses limites liées à des comportements où les liaisons moléculaires se déforment de manière cohérente avec la déformation. Pour le PEF, une étude spécifique a été menée pour déterminer ses valeurs du tenseur de Grüneisen. Dans le cas d'un PET semi-cristallin, une désomation du spectre Raman en contributions amorphe et cristalline a été réalisée, et la méthode de Grüneisen a ensuite été appliquée à ces deux contributions. La déformation macroscopique a été obtenue en sommant ces deux déformations et en y intégrant la valeur de l'endommagement volumique. La méthode cristallographique a été appliquée pour le PET et semi-cristallin. L'application de cette méthode sur les pics cristallins a permis de remonter à la contrainte macroscopique en multipliant la déformation par le module de Young macroscopique.

L'analyse a révélé que chaque technique présente ses spécificités et limites, soulignant l'importance d'une approche combinée pour une caractérisation complète des matériaux polymères. Pour les perspectives futures, il serait intéressant d'approfondir l'étude en appliquant ces méthodes lors d'essais à des températures supérieures à la température de transition vitreuse et de voir comment modifier la méthode de Grüneisen pour prendre en compte d'autres

phénomènes physiques, tels que le glissement des chaînes, qui n'ont pas été considérés jusqu'à présent. L'exploration de la robustesse de ces méthodes lors d'essais dynamiques pourrait également fournir des informations complémentaires. Enfin, l'intégration de ces méthodes avec d'autres techniques, telles que la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ou la spectroscopie infrarouge, pourrait ouvrir la voie à une caractérisation encore plus complète et multidimensionnelle des matériaux polymères.

Conclusion générale et perspectives

Le but principal de cette thèse a été de définir des relations entre le comportement mécanique observé des échantillons de polymères thermoplastiques au niveau macroscopique local et les champs de contrainte et de déformation qui se manifestent au niveau de la microstructure. Dans cette perspective, l'expérimentation a impliqué la conduite d'essais de traction uniaxiale, utilisant le système VidéoTractionTM. Les lois de comportement ont été déterminés tout en ayant l'évolution de l'endommagement volumique. En parallèle à cela, le système de DIC a été utilisé pour ainsi suivre le tenseur complet de déformation, avec plus de précision quant aux déformations longitudinales, permettant de discuter des limites de l'hypothèse de l'isotropie transverse appliquée par le système de VidéoTractionTM. Les paramètres d'essais ont été déterminés au préalable suite à l'utilisation des essais de DMA. Ces derniers ont donné des courbes maitresses ont facilité la sélection des combinaisons optimales de taux de déformation et de température, permettant de comparer les comportements des polymères étudiés dans un état physique comparable.

Les matériaux étudiés sont le PET et le PEF qui étaient utilisés sous leur forme isotrope amorphe et semi-cristalline ($\chi_c=25\%$). Plusieurs essais de couplage ont été adoptés pour ainsi suivre la microstructure des matériaux pendant la déformation. Les techniques utilisées ont été de type non destructif et sont la spectroscopie Raman et la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS). Pour la spectroscopie Raman, un essai de couplage a été fait au sein du laboratoire permettant de faire des acquisitions *in situ* avec ou sans un jeu de polarisation. Concernant les acquisitions WAXS, elles ont nécessité l'adaptation d'un dispositif expérimental spécifique qui a été utilisé en synchrotron. Du temps de faisceau nous a été accordé sur les lignes de lumière BM26 de l'ESRF à Grenoble et BL-11 NCD-SWEET d'ALBA à Barcelone. Les données obtenues par WAXS et Raman ont été traités pour évaluer le taux de cristallinité, l'orientation macromoléculaire et l'endommagement volumique. Ces derniers ont permis d'identifier et de mesurer en temps réel les micromécanismes de déformation. De plus, les déformations et contraintes ont été évaluées à plusieurs échelles tout en distinguant la contribution de chaque phase du polymère (amorphe et cristalline).

En parallèle, l'étude des propriétés thermiques des deux polymères a été conduite via la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), avec des acquisitions Raman simultanées. Cette approche a permis de suivre précisément les modifications de conformations des polymères pendant les cycles thermiques, notamment les transitions microstructurales telles que la

transition vitreuse, la cristallisation et la fusion. Les critères de cristallinité dérivés des analyses Raman ont ensuite été appliqués aux essais de traction, permettant de corréliser leur évolution avec le taux d'orientation et de détecter ainsi que de quantifier les mésophases, un état intermédiaire crucial entre les états amorphe et cristallin des polymères pendant la cristallisation induite sous contrainte.

Au chapitre 3, l'étude du comportement thermique du PET et du PEF via la spectroscopie Raman a été réalisée. Concernant le PET, le critère r^{998} , qui mesure le taux de conformations *trans* de la liaison C-C dans le segment éthylénique, ne permet pas de suivre adéquatement le taux de cristallinité obtenu par DSC. Par contre, le critère $r^{1096,2}$, qui quantifie la quantité de conformations *trans* de la liaison C-O, offre une meilleure estimation du taux de cristallinité. Cependant, il a été observé que ce critère est seulement valide lors de chauffages thermiques et non durant des essais mécaniques. En conséquence, un nouveau critère, $r^{1727,2}$, qui évalue la proportion des conformations *trans* de la double liaison C=O dans le plan du noyau aromatique, a été proposé. Ce dernier s'est révélé efficace tant pour les essais thermiques que pour les essais mécaniques, car il est indépendant de l'orientation, contrairement à $r^{1096,2}$.

Concernant le PEF, deux critères de cristallinité ont été développés. Le premier, le critère r^{1029} , se concentre sur les liaisons C-H. Le second, r^{1737} , suit une logique similaire à celle de $r^{1727,2}$ pour le PET. Toutefois, r^{1737} se distingue en ciblant les conformations *syn-syn* orientées dans le sens de l'oxygène furanique. Comme pour le PET, une différence notable a été observée : le critère r^{1737} reste indépendant de l'orientation, contrairement à r^{1029} . Ainsi, les critères établis pour les deux polymères, PET et PEF, peuvent être catégorisés en deux groupes : ceux qui sont dépendants de l'orientation (r_1) et ceux qui sont indépendants de l'orientation (r_2).

Une autre similitude entre le PEF et le PET a été observée dans l'analyse de la dérivée de la largeur à mi-hauteur de la bande caractéristique de la double liaison C=O, située à 1737 cm^{-1} pour le PEF et à 1727 cm^{-1} pour le PET. Cette analyse a montré une corrélation précise entre l'évolution de la dérivée avec les thermogrammes DSC, facilitant ainsi la détection des phénomènes tels que la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion.

Au chapitre 4, une analyse approfondie a été menée pour vérifier si les différents critères étaient dépendants ou non de l'orientation. Cette étude avait pour but d'évaluer la fiabilité de ces critères dans des conditions de contrainte mécanique, en les appliquant lors d'essais mécaniques. Pour les deux polymères, PET et PEF, il a été proposé que la différence entre r_1 et r_2 , représentée par $R_m = r_1 - r_2$, reflète en réalité la quantité de mésophase. Cette quantité de mésophase est en corrélation avec l'évolution de l'orientation macromoléculaire, et aussi avec l'évolution des arcs de mésophase présents dans la zone azimutale méridionale (dans la direction de la traction).

Il a été observé que, pour les formes amorphes du PET et du PEF à température ambiante, la mésophase apparaît dès le début de la plasticité mais ne se transforme pas en phase cristalline, faute d'énergie suffisante. Dans les cas semi-cristallins à basse température, la mésophase résulte à la fois de l'orientation et de l'arrangement de la phase amorphe suivant le sens de la traction, ainsi que de la destruction et la fragmentation de la phase cristalline. À des températures supérieures à celle de la transition vitreuse, dans les cas du PET amorphe ou semi-cristallin, la mésophase peut évoluer en phase cristalline grâce à la présence d'énergie suffisante. En revanche, pour le PEF, la transformation de la mésophase en phase cristalline ne se produit que si cette mésophase provient de la destruction de la phase cristalline préexistante.

Il a également été constaté que pour le PET, et grâce à des cycles de chargement/déchargement, la déformation peut induire, avant l'étape principale de durcissement, la formation de phases intermédiaires qui restent stables après le déchargement, et un cristal qui peut être amélioré par le déchargement ou des traitements thermiques. L'apparition du cristal dans le PEF se caractérise par un comportement plus simple et direct, sans nécessiter la formation d'une mésophase intermédiaire. Après le déchargement, la mésophase se révèle instable. En revanche, la structure cristalline, une fois formée, est stable et bien définie. Des améliorations mineures peuvent encore être observées durant le processus de déchargement, suggérant un potentiel d'optimisation supplémentaire de cette structure cristalline.

Au chapitre 5, les deux protocoles, à savoir la méthode Grüneisen et la méthode cristallographique, ont été appliqués sur le PET, tant dans sa forme amorphe que semi-cristalline. La méthode Grüneisen a permis d'accéder au tenseur de déformation tridimensionnel pour le PET amorphe. Pour le PET semi-cristallin, une technique de désomation a été employée pour distinguer les contributions des phases amorphe et cristalline. La déformation macroscopique a été déterminée en intégrant l'endommagement volumique, aspect non pris en compte dans la désomation initiale. En ce qui concerne le PEF, une méthode inverse a été utilisée pour définir des coefficients de Grüneisen spécifiques à ce matériau. Il a été constaté que la méthode Grüneisen est principalement applicable pour les essais à température ambiante, où les effets de glissement sont moindres par rapport aux hautes températures.

Quant à la méthode cristallographique, elle a permis d'évaluer la déformation longitudinale dans la phase cristalline du PET semi-cristallin. La déformation calculée à partir de la modification de la distance inter-réticulaire dans la famille de différents plans est de nature élastique. La multiplication de cette déformation par le module de Young macroscopique permet d'accéder à la contrainte macroscopique appliquée au matériau.

Cette approche multidimensionnelle a offert une perspective plus complète et nuancée sur les mécanismes complexes de déformation dans le PET et le PEF. Toutefois, cette avancée ouvre également de nouvelles avenues de recherche. L'exploration plus approfondie de ces perspectives pourrait significativement enrichir notre compréhension des micromécanismes à l'œuvre, ce qui serait crucial pour optimiser les propriétés et le comportement des polymères durant leur mise en forme et tout au long de leur cycle de vie.

Dans le cadre de l'analyse du comportement thermique, il serait pertinent de pousser plus loin l'étude des critères de cristallinité. L'utilisation de la dérivée de la largeur à mi-hauteur, qui a déjà fourni des informations comparables aux thermogrammes DSC, pourrait être explorée pour développer un critère de cristallinité. De plus, en considérant la similitude observée dans le comportement de la bande caractéristique de la double liaison C=O entre le PET et le PEF, il serait intéressant d'examiner si ce comportement peut être généralisé à d'autres polyesters, comme le polytéréphtalate de butylène (PBT). Cela pourrait permettre d'établir un critère de cristallinité Raman universel pour les polymères possédant cette double liaison dans leur structure moléculaire.

En outre, il conviendrait d'examiner de plus près d'autres critères de cristallinité mentionnés dans la littérature (voir chapitre 1), en particulier ceux basés sur de petits nombres d'onde, pour éclairer davantage les zones d'ombre concernant le suivi de la mésophase.

Concernant la mésophase, un approfondissement des études sur le PET serait bénéfique pour détecter les apparitions des mésophases nématiques et smectiques. Il est crucial de développer des méthodes quantitatives pour mesurer la quantité de mésophase, en utilisant notamment la diffusion des rayons X. Aller au-delà de la simple intégration méridionale, en explorant d'autres azimuts, pourrait permettre de quantifier précisément la mésophase. Cela contribuerait à valider et justifier la quantité R_m observée. L'observation que les largeurs à mi-hauteur des bandes de diffusion et des pics des diffractogrammes varient avec la déformation lors des techniques WAXS et Raman suggère que l'analyse détaillée de ces mesures pourrait révéler des informations supplémentaires sur la mésophase. Enfin, l'intégration d'autres techniques de caractérisation *in situ*, telles que la diffusion des rayons X à petit angle (SAXS) ou la spectroscopie infrarouge, pourrait fournir des informations complémentaires aux résultats obtenus par spectroscopie Raman et WAXS.

Dans l'analyse de la déformation et de la contrainte par Raman et WAXS, il serait pertinent d'examiner de plus près l'application de la méthode $\sin^2\psi$. Cette méthode fournit, en plus des déformations, des informations sur le taux de cisaillement et la contrainte appliquée sur le plan

considéré. Une telle approche permettrait une compréhension plus approfondie des interactions mécaniques au niveau microscopique.

Par ailleurs, l'exploration de techniques complémentaires, telles que la spectroscopie infrarouge, s'avère prometteuse. Étant donné que des déplacements de bandes similaires sont observés en spectroscopie infrarouge, cette technique pourrait potentiellement être utilisée pour accéder aux états de contrainte et de déformation. L'intégration de cette méthode offrirait une perspective plus large sur les interactions structurelles et mécaniques au sein des polymères.

L'utilisation conjointe de ces différentes techniques pourrait grandement contribuer au développement de modèles plus précis pour comprendre les propriétés mécaniques et thermiques des polymères. Cela faciliterait non seulement la conception de nouveaux matériaux avec des propriétés optimisées, mais également l'amélioration des applications existantes.

Annexes

A1 : Diffractogrammes 1D du PET et du PEF pendant la chauffe thermique.

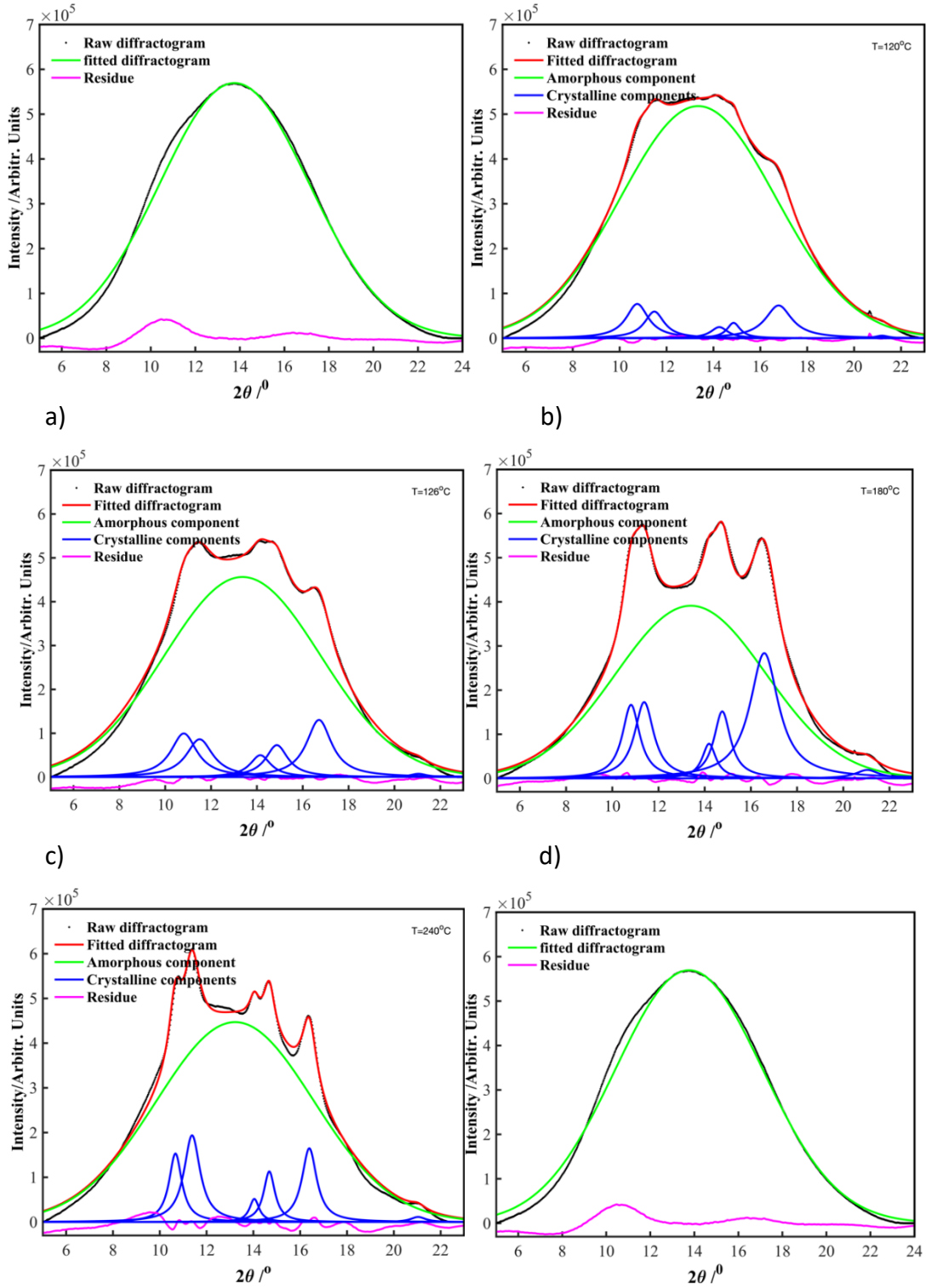
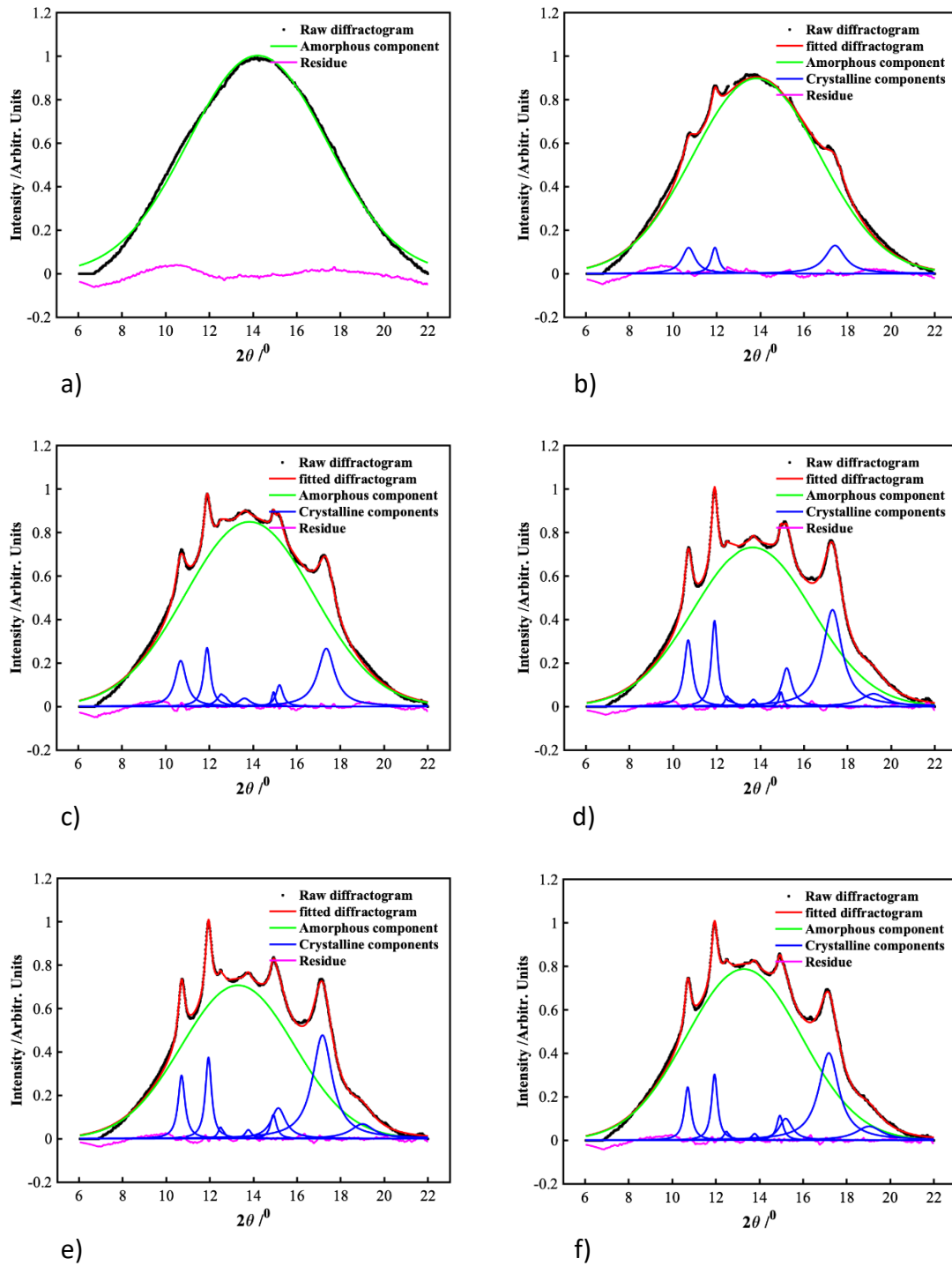
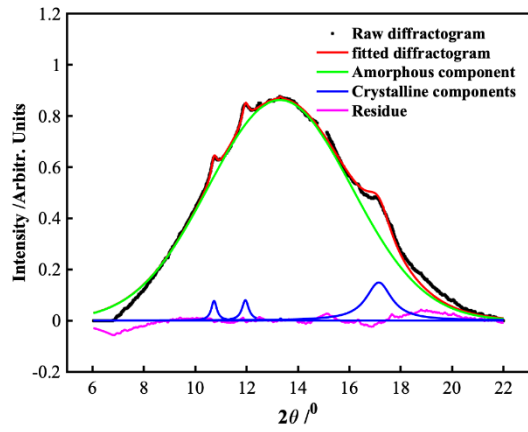
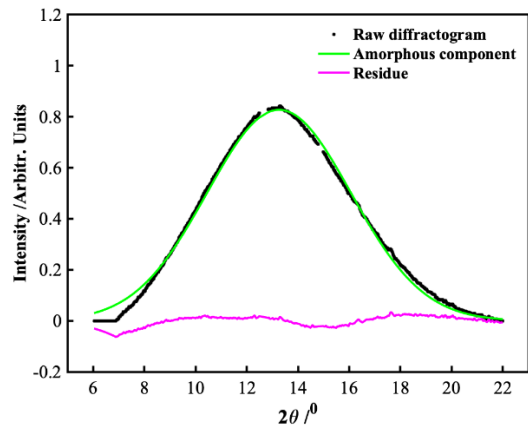


Figure A1. 1: Quelques diffractogrammes 1D mesurés à 12,4 keV à des températures clés pendant une rampe de chauffage à 5K/min pour un PET initialement amorphe. a) 30 °C, b) 120 °C, c) 126 °C, d) 180 °C, e) 240 °C, f) -280 °.





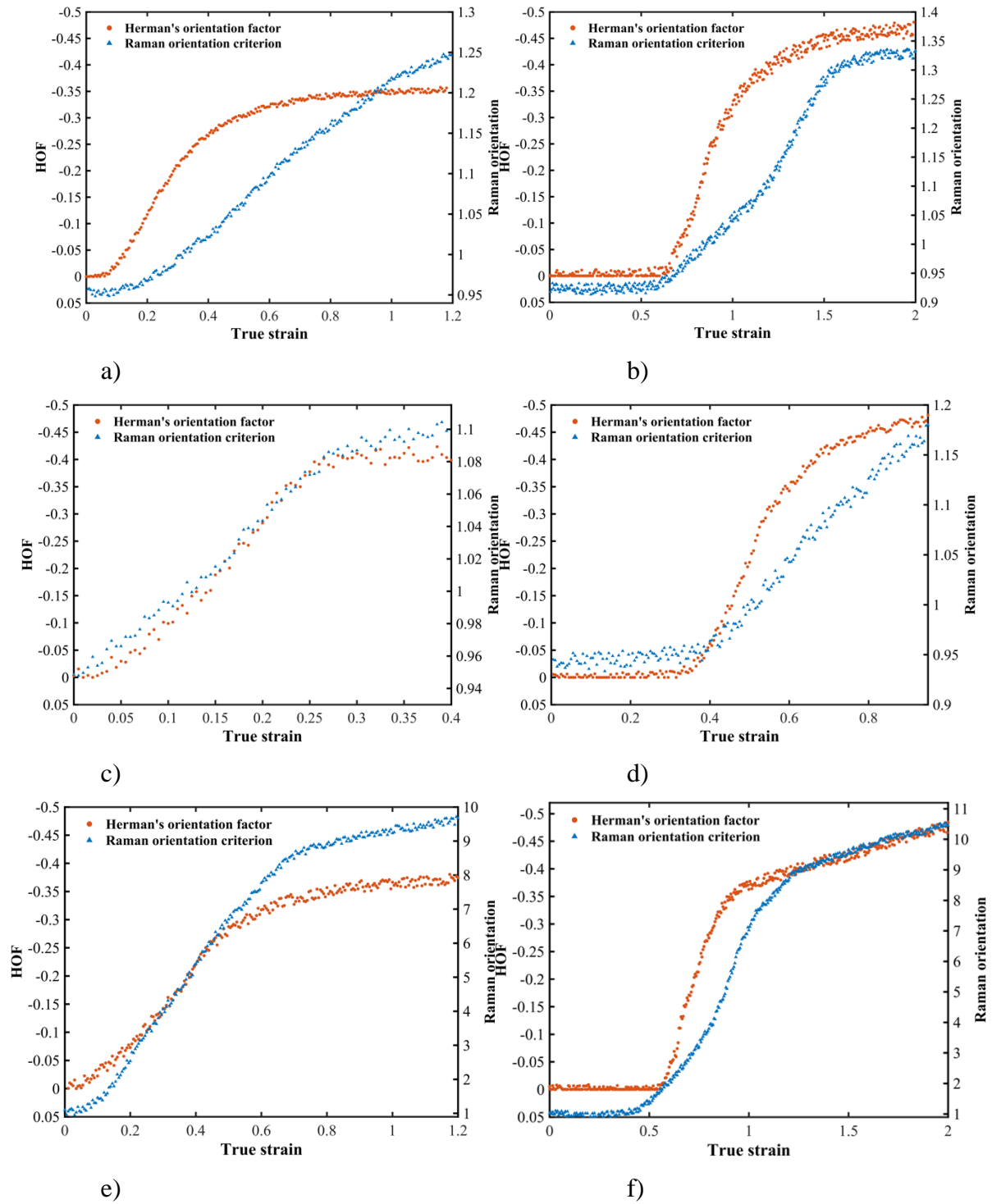
g)

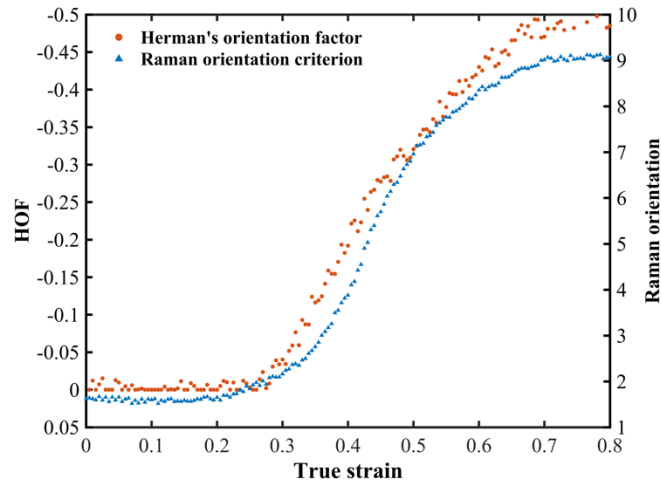


h)

Figure A1. 2 : Diffractogrammes mesurés à 12 keV d'un PEF initialement amorphe à des températures clés pendant une chauffe à 0,5K/min. a) 30 °C, b) 150 °C, c) 155 °C, d) 170 °C, e) 190 °C, f) 208 °C, g) 218 °C, h) 250 °C.

A2: Évolution du facteur d'orientation de Herman's ($HOF=H_{factor}$) et du critère d'orientation Raman





g)

Figure A2. 1: Évolution du facteur d'orientation de Herman's (HOF) et du critère d'orientation Raman pendant l'essai de traction uniaxiale pour a) PET initialement amorphe à 25°C, b) PET initialement amorphe à 85°C, c) PET initialement semi-cristallin à 25°C, d) PET semi-cristallin à 105°C, e) PEF initialement amorphe à 25°C, f) PEF initialement amorphe à 95°C et g) PEF initialement semi-cristallin à 95°C.

A3: Clichés WAXS bruts lors de la déformation:

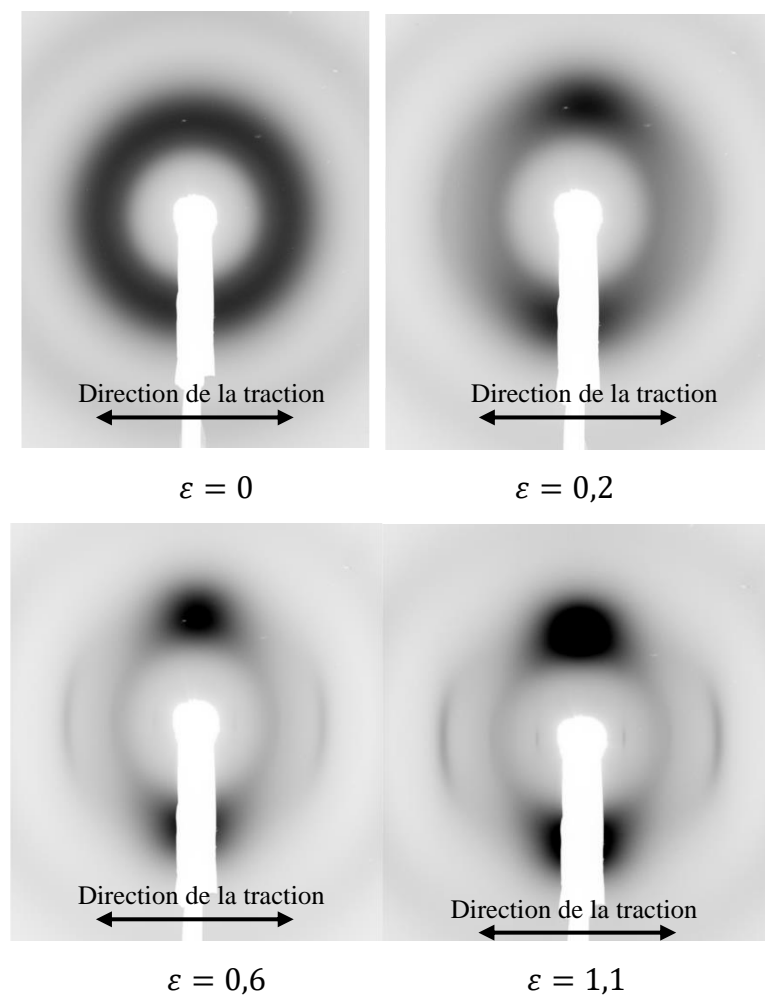
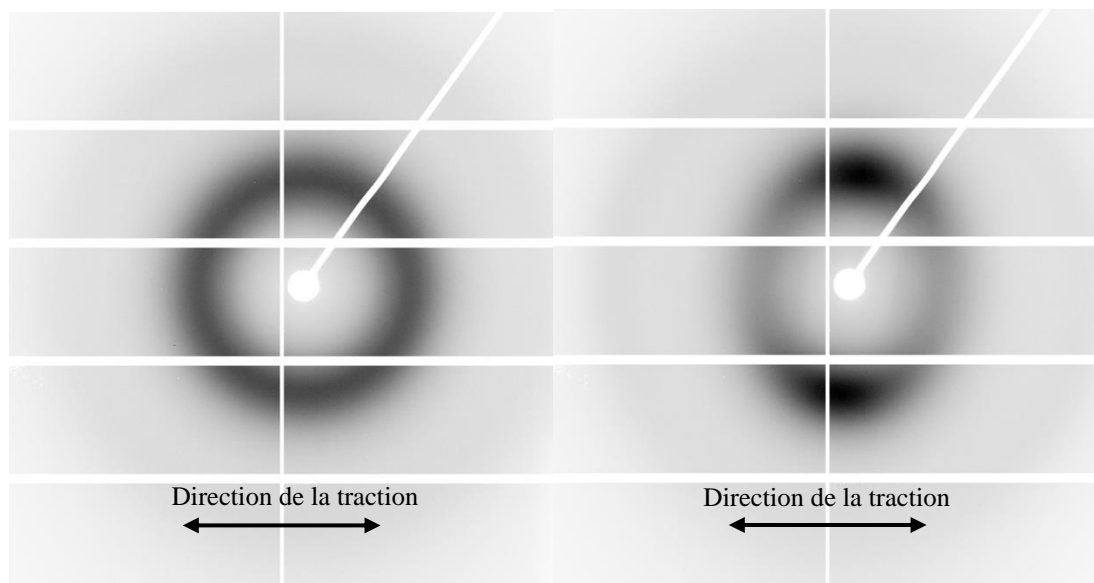


Figure A3. 1 : Clichés WAXS 2D du PET amorphe à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. ($E=12,4 \text{ KeV}$, la traction est suivant l'axe horizontal).



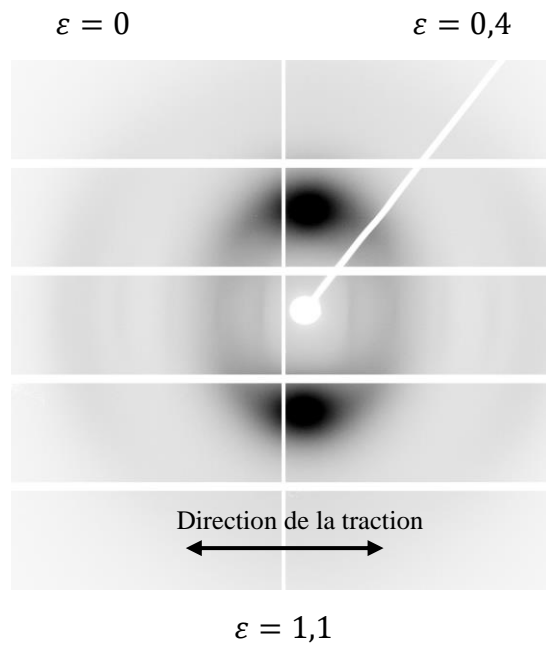
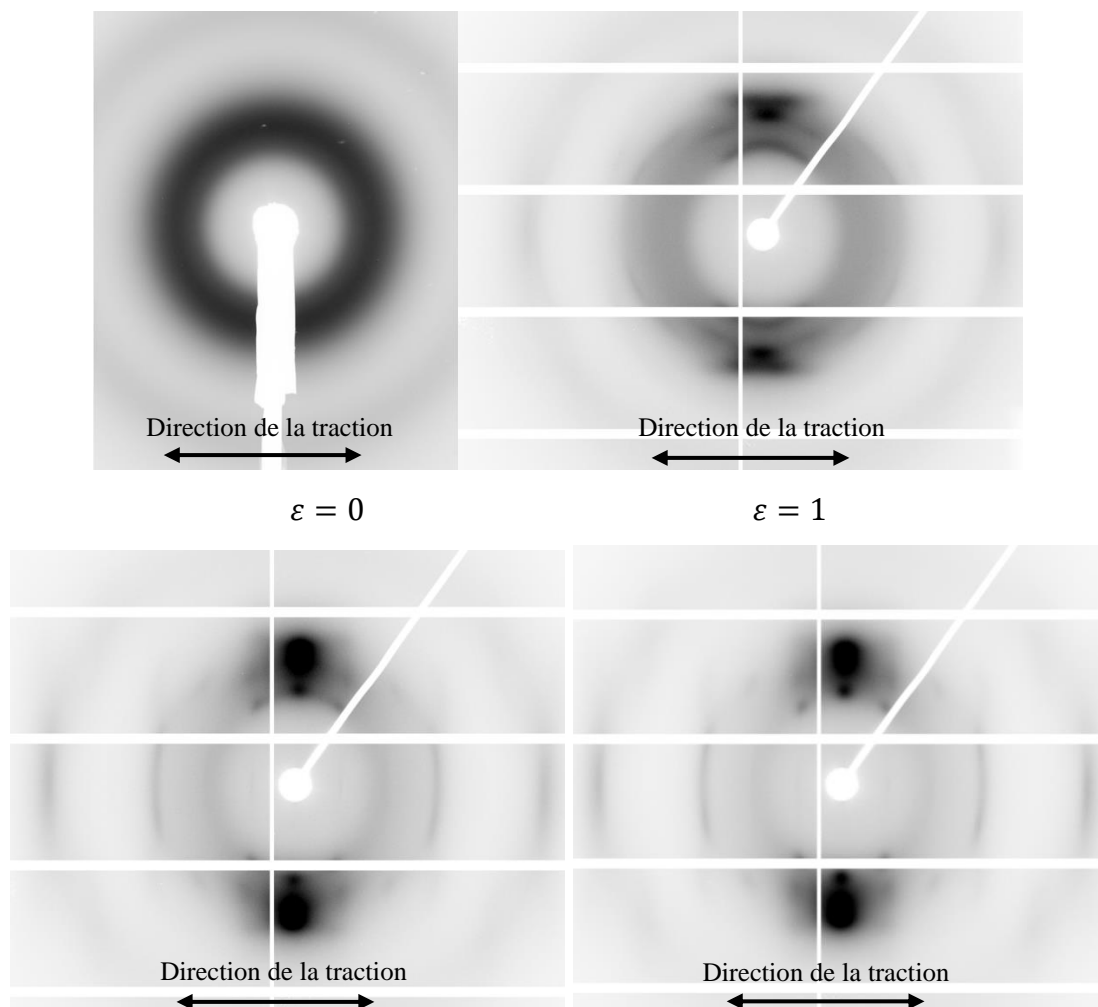


Figure A3. 2 : Clichés WAXS 2D du PEF amorphe à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. ($E=12 \text{ KeV}$, la traction est suivant l'axe horizontal).



$$\varepsilon = 1,6$$

$$\varepsilon = 2$$

Figure A3. 3 : Clichés WAXS 2D du PET amorphe à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à $T=85^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. ($E=12 \text{ KeV}$, la traction est suivant l'axe horizontal).

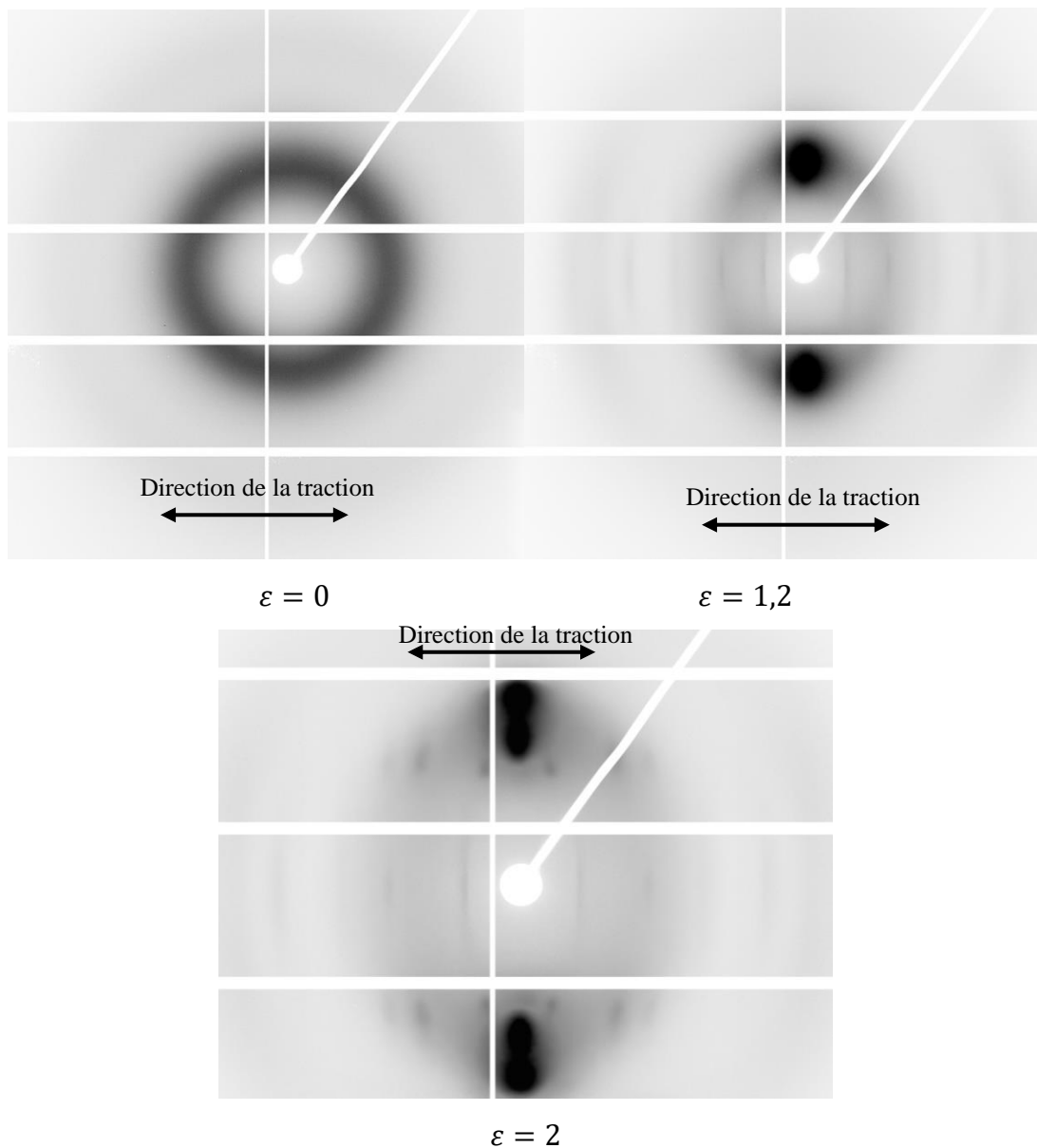


Figure A3. 4 : Clichés WAXS 2D du PEF amorphe à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à $T=95^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. ($E=12 \text{ KeV}$, la traction est suivant l'axe horizontal).

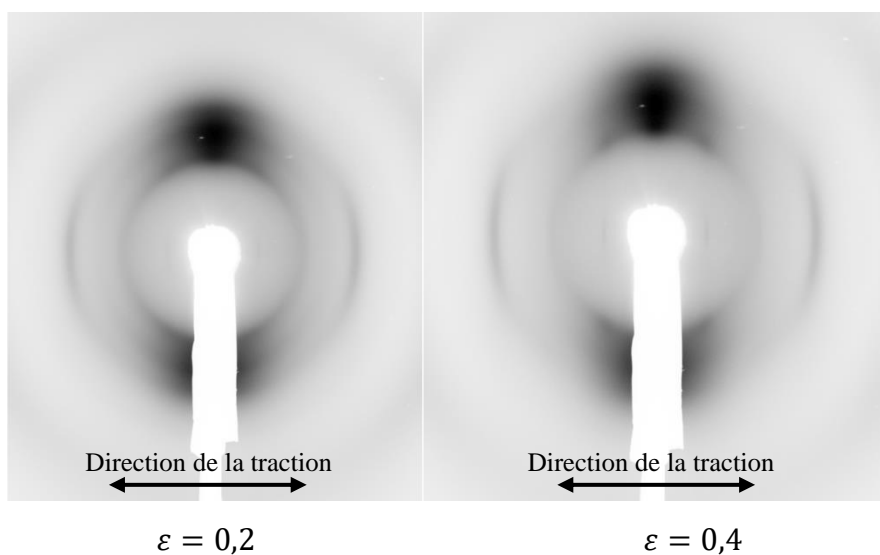
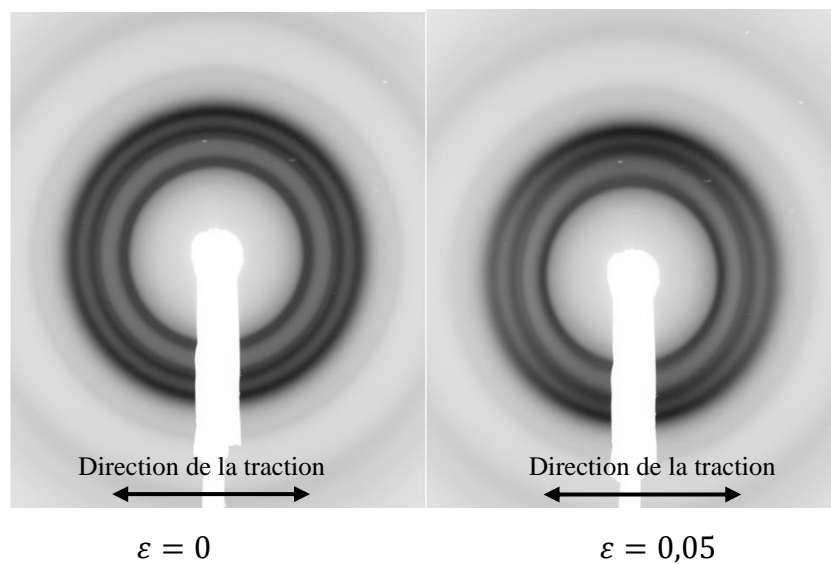
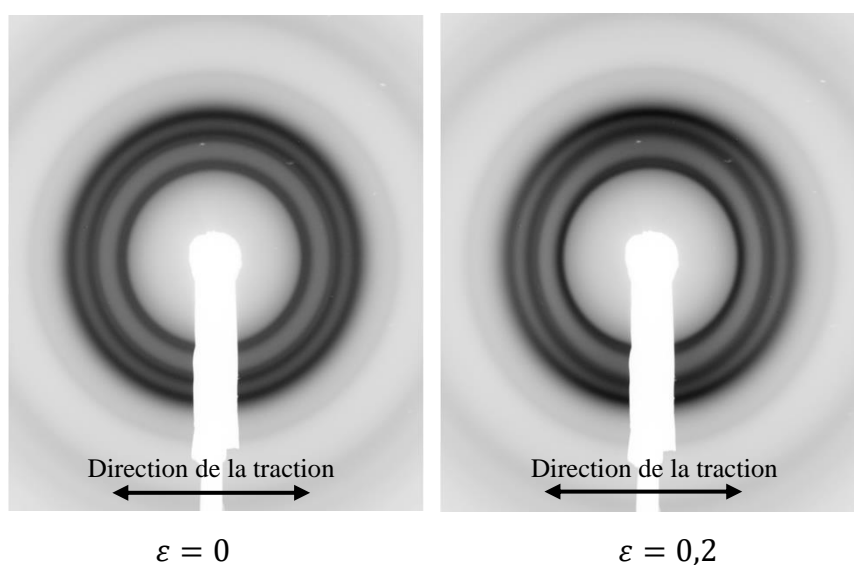


Figure A3. 5 : Clichés WAXS 2D du PET semi-cristallin à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\epsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. ($E=12,4 \text{ KeV}$, la traction est suivant l'axe horizontal).



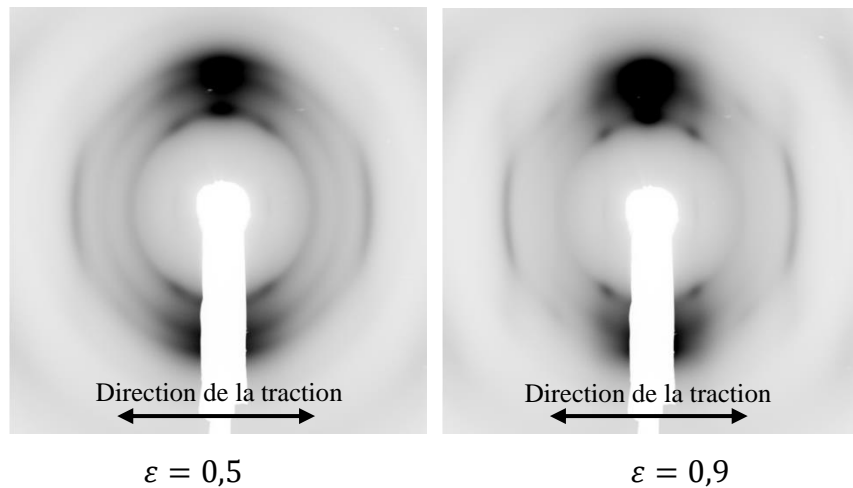


Figure A3. 6 : Clichés WAXS 2D du PET semi-cristallin à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à $T=105^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. ($E=12,4 \text{ KeV}$, la traction est suivant l'axe horizontal)

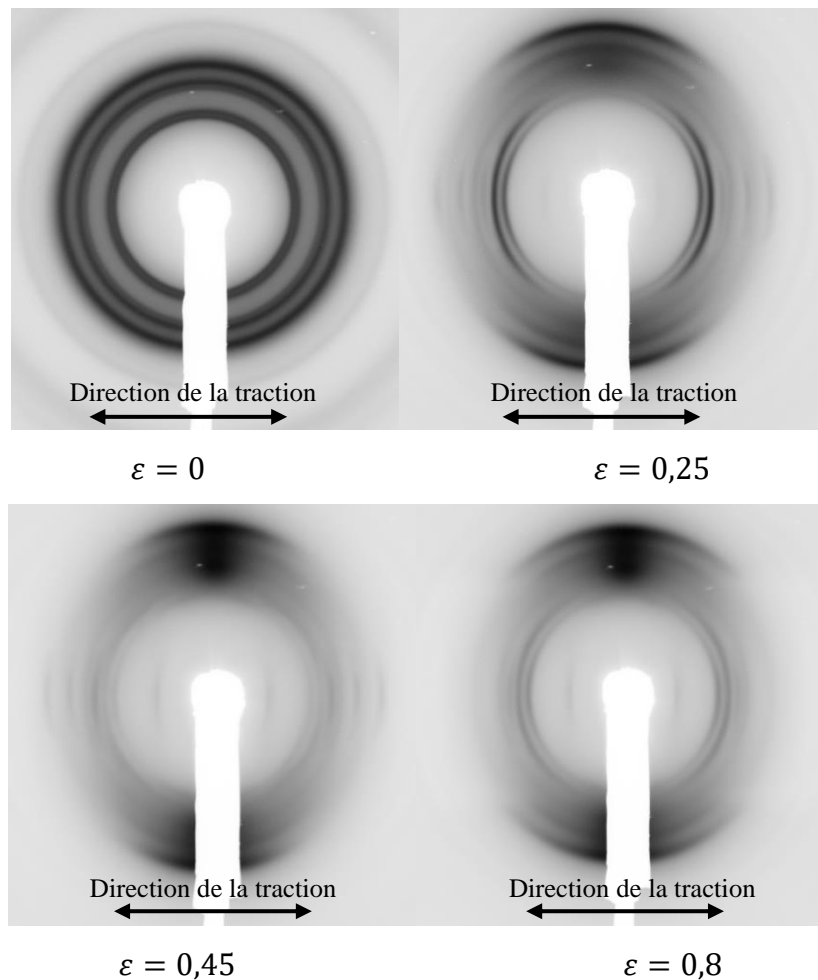


Figure A3. 7 : Clichés WAXS 2D du PEF semi-cristallin à différents stades de déformation lors d'une traction uniaxiale à $T=95^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. ($E=12,4 \text{ KeV}$, la traction est suivant l'axe horizontal)

A4: Exemple illustratif de l'obtention du signal de mésophase méridionale:

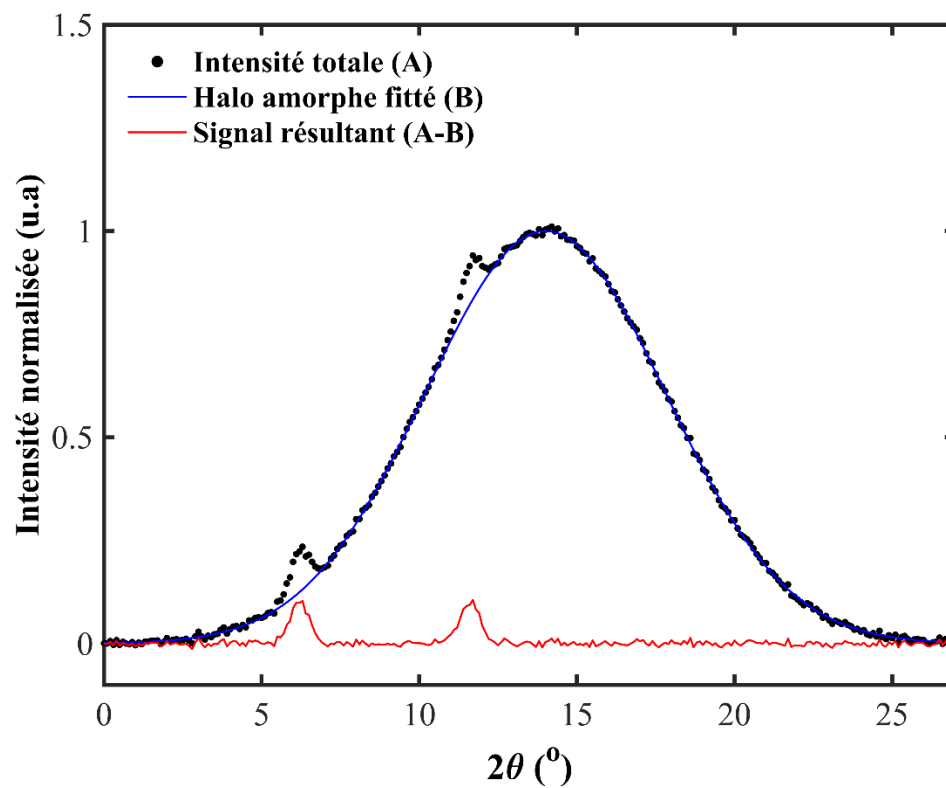


Figure A4. 1 : Exemple illustratif pour l'obtention du signal de la mésophase méridionale dans le cas du PEF amorphe à $\varepsilon=0,8$ lors d'une traction uniaxiale à $T=95^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\varepsilon}=5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. ($E=12 \text{ KeV}$)

A5 : Évolutions des positions de bande lors de la traction :

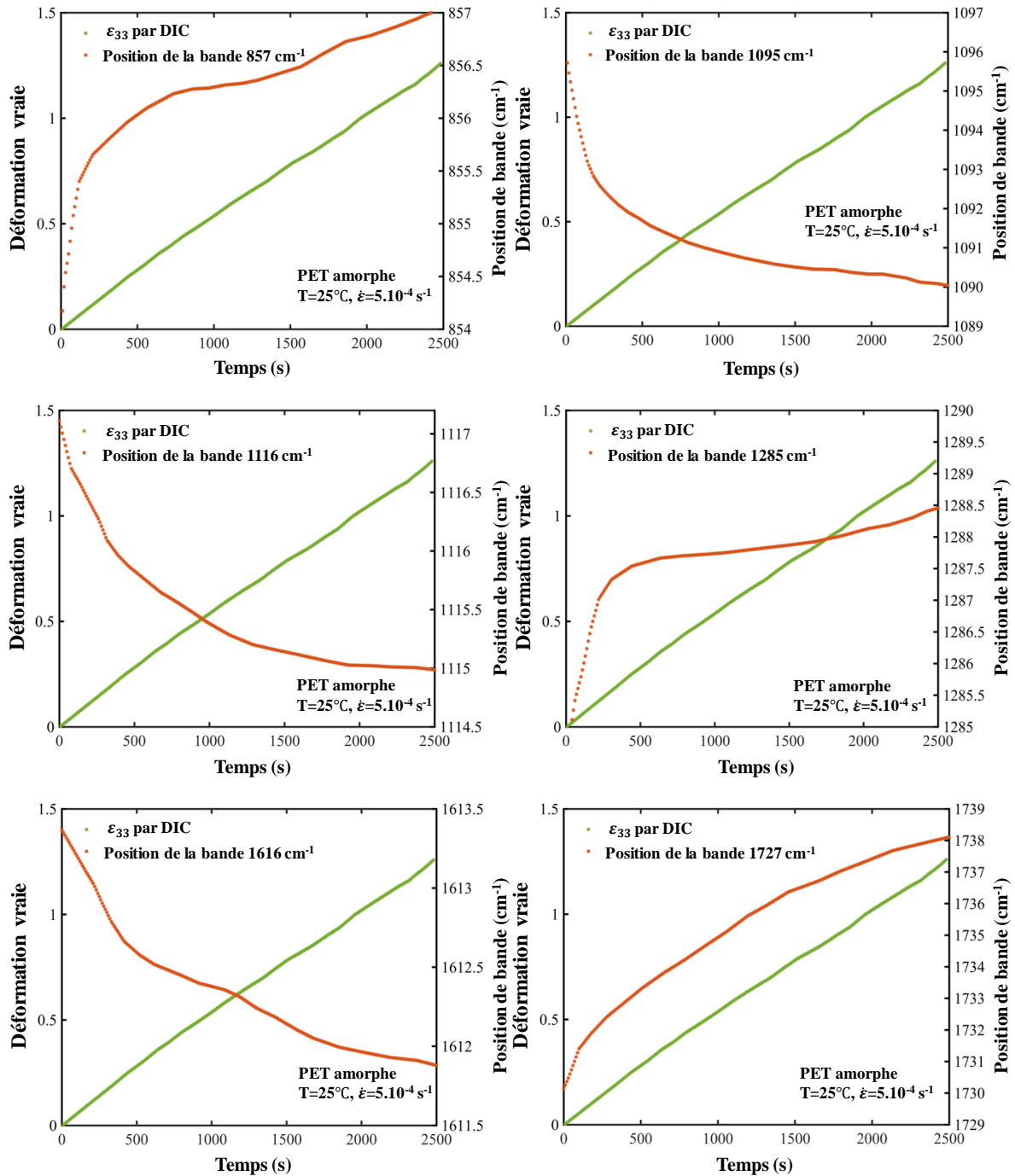


Figure A5. 1 : Évolution des positions Raman des six bandes Raman au cours du temps pendant l'essai de traction uniaxiale pour le PET amorphe à $T=25^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

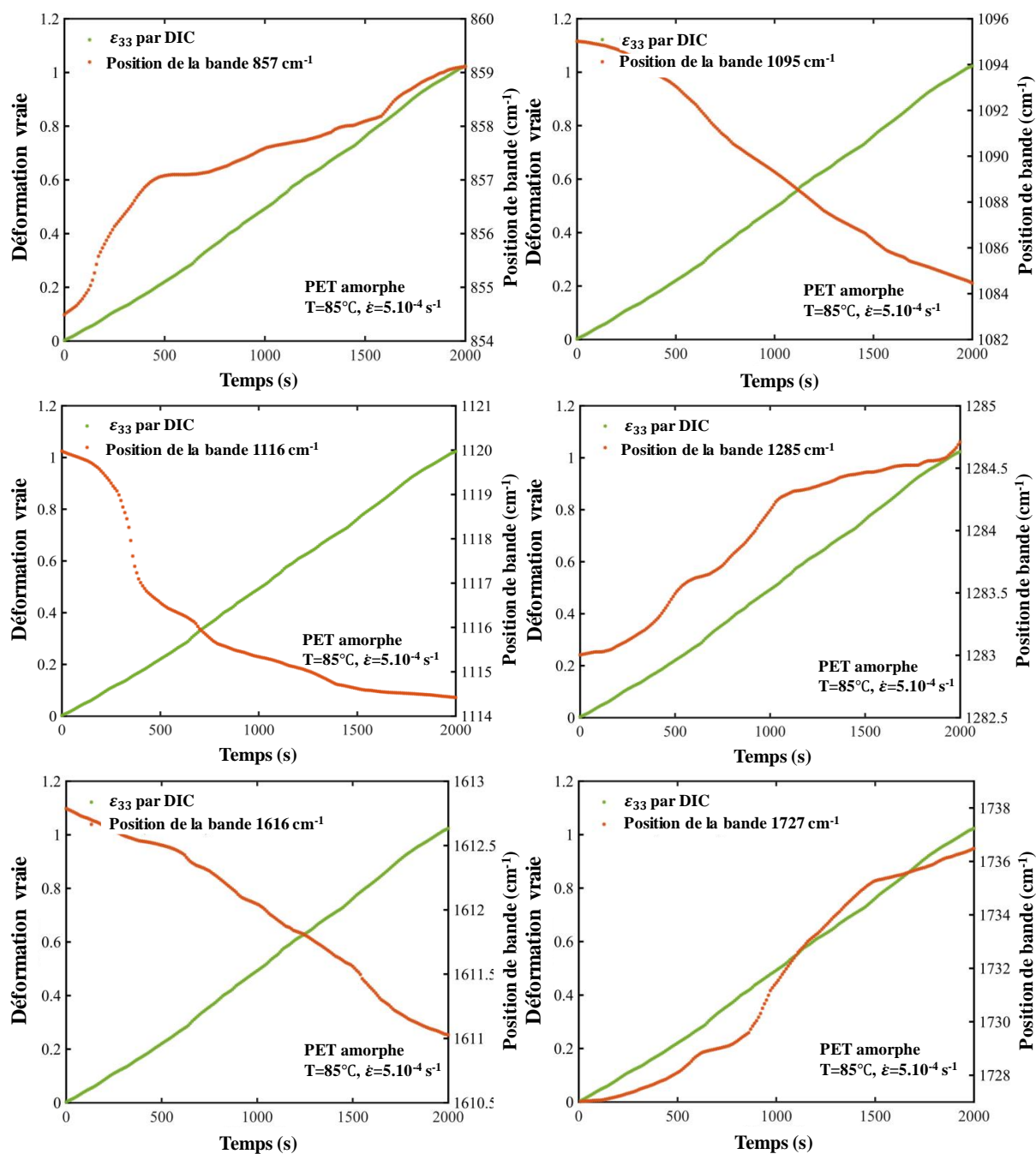


Figure A5. 2 : Évolution des positions Raman des six bandes Raman au cours du temps pendant l'essai de traction uniaxiale pour le PET amorphe à $T=85^\circ\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

A6 : Codes de traitement:

Affichage de clichés:

```
>> python3.10 imshow_bw.py pilatus_NBRC_000_0000.edf
```

Fonction utilisée (imshow_bw.py) :

```
# Importation des bibliothèques nécessaires
import pylab # Pour la visualisation des données
import fabio # Pour la manipulation des fichiers images
import numpy # Pour la manipulation des données numériques
import sys # Pour l'accès aux arguments de la ligne de commande

# L'usage attendu est : python imshow.py image_file.edf [max_int_value] gray_r
# Ouvre le fichier image spécifié en argument (sys.argv [1])
img = fabio.open(sys.argv [1])

# Vérifie le nombre d'arguments passés
if (numpy.size(sys.argv) == 3):
    # Si deux arguments sont passés, le second argument est utilisé comme valeur maximale pour
    l'intensité des pixels
    pylab.imshow(img.data,vmax=int(sys.argv [2]), cmap='gray_r', origin='lower')
if (numpy.size(sys.argv) == 2):
    # Si un seul argument est passé, la valeur maximale pour l'intensité des pixels est fixée à 10000
    pylab.imshow(img.data,vmax=10000, cmap='gray_r', origin='lower')
if (numpy.size(sys.argv) == 4):
    # Si trois arguments sont passés, les deuxième et troisième arguments sont utilisés comme valeurs
    minimale et maximale pour l'intensité des pixels
    pylab.imshow(img.data,vmin=int(sys.argv [2]), vmax=int(sys.argv [3]), cmap='gray_r', origin='lower')

# Ajoute une barre de couleur pour indiquer l'échelle d'intensité
cb = pylab.colorbar()

# Affiche l'image
pylab.show()
```

Commandes de calibration (depuis le terminal) :

```
>> pyFAI-calib -c Si.d -e 100.0 -p 200.0 Si-00002.tif
```

```
>> pyFAI-recalib -c Si.d -i Si-00002.poni -e 100.0 Si-00002.tif
```

```
>> pyFAI-calib -help
```

Commandes d'intégration (depuis le terminal) :

Intégration sans mask :

```
>> python cake2D_i.py waxes_short.poni *.edf
```

Intégration avec mask :

```
>> python cake2D_im.py waxes_short.poni fichier_mask.edf *.edf
```

Fonctions utilisées (cake2D_im.py) :

```
#!/usr/bin/python3
```

```
# Importation des bibliothèques nécessaires
```

```
import sys # Pour l'accès aux arguments de la ligne de commande
```

```
import pyFAI # Pour l'intégration en deux dimensions des images
```

```
import fabio # Pour la manipulation des fichiers images
```

```
import numpy as np # Pour la manipulation des données numériques
```

```
# Chargement du fichier poni (contenant la géométrie du détecteur) spécifié en argument
```

```
ai = pyFAI.load(sys.argv [1])
```

```
# (Les lignes suivantes sont commentées, elles semblent charger des fichiers dark et flood qui peuvent être utilisés pour corriger l'image)
```

```
# d = fabio.open(sys.argv [2]) # Fichier dark (fichier de fond)
```

```
# f = fabio.open(sys.argv [3]) # Fichier flood (fichier d'égalisation)
```

```
# Chargement du fichier mask (contenant le masque à appliquer à l'image) spécifié en argument
```

```
m = fabio.open(sys.argv [4])
```

```
# Définition du nombre de points dans la dimension tth et chi pour l'intégration
```

```
npt_tth = 2000 # Nombre de points en theta
```

```
npt_chi = 180 # Nombre de secteurs en chi
```

```
def saveazi(fname, cts, tth, chi):
```

```
    """
```

```
    Enregistre les données dans un fichier texte.
```

```
    Arguments :
```

```
    fname -- le nom du fichier
```

```
    cts -- les comptes
```

```
    tth -- les valeurs de 2 theta
```

```
    chi -- les valeurs de chi
```

```
    """
```

```
    with open(fname,"w") as f:
```

```
        ligne = "##tth/chi " + str(npt_tth) + " 2theta values / "+ str(npt_chi) + " sectors \n"
```

```
        f.write(ligne)
```

```
        f.write("###tth/chi ")
```

```
        f.write(" ".join( ["%.2f"%(c) for c in chi]))
```

```
        f.write("\n")
```

```
        for i in range(len(tth)):
```

```
            f.write("%f "%(tth [i]))
```

```
            f.write(" ".join( ["%.4f"%(c) for c in cts[:,i]]))
```

```
            f.write("\n")
```

```
# Boucle sur les fichiers image passés en arguments (à partir du 4ème argument)
```

```
for img in sys.argv [3:]:
```

```
    im = fabio.open(img) # Ouverture du fichier image
```

```
    # (La ligne suivante est commentée, elle semble effectuer l'intégration en 2D avec correction dark et flood)
```

```
    # cts, tth, chi = ai.xrpd2( im.data , npt_tth, npt_chi,dark = d.data,mask = m.data, flood = f.data)
```

```

# Intégration en 2D de l'image sans correction dark et flood
cts, tth, chi = ai.integrate2d(im.data , npt_tth, npt_chi, unit="2th_deg", mask = m.data,
method='cython')

# Enregistrement des résultats dans un fichier texte
saveazi(img.replace("edf","txt"), cts, tth, chi)

# L'usage attendu est : ../cake2d.py file.poni dark.edf images.edf

```

Code de déconvolution de clichés WAXS :

Déconvolution des clichés : (Le cas le plus complexe est la déconvolution par secteur pour la méthode $\sin^2\psi$. Dans le cas du calcul de la cristallinité, la déconvolution comprend un seul secteur)

- 1er cas : (Cas du matériau amorphe tout le long de l'essai)

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

clear
close all

```

```

%%% Construction de la variable nom de la matrice cake a ouvrir avec la
%%% racine absolue

```

```

filenamenn='PETAM25W16';
filenamen=strcat(filenamenn,'copy');
serie='_000_';

```

```

%%% Loop sur le nombre de matrices cakes
for a=1:1:3686

```

```

filenamestring=sprintf('%04i',a-1);
filenameee= strcat('D:\simul\',filenamenn,'\rayonix_',filenamenn,serie,filenamestring, '.txt');
filename1 = strcat('D:\simul\',filenamenn,'\diffracto', '\rayonix_',filenamenn,serie,filenamestring, '.txt');
filenameeeout = strcat('D:\simul\',filenamenn,'\Resultat', '\Tracerayonix_',filenamenn);
filenameeeout1 = strcat('D:\simul\',filenamenn,'\Resultat', '\Coeffrayonix_',filenamenn);

```

```

%%% réarrangement des matrices pour la somme des 4 degres

```

```

B=readmatrix(filename1,"FileType","text");
A= [B(:,1) B(:,end-1:end) B(:,2:end-2)];

```

```

l=(size(A,2)-1)/4;
for p=1:l
teta= A(:,1);
Inten=A(:,4*(p-1)+1) + A(:,4*(p-1)+2) +A(:,4*(p-1)+3) + A(:,4*(p-1)+4);

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% La partie du fit

```

```

% % anonymous function; Gaussian
gaussian = @(A,w,x,data) ...

```

```

A.*exp(-log(2).*((data-x)/(w/2)).^2);

%% Creation de la fonction a fitter
f_ha='zHA_A*exp(-log(2)*((x-zHA_x)/(zHA_w/2))^2)';
f= [f_ha];

%% Capture des parametres de depart
[K,L]=max(Inten);
xx=find(Inten<K/2);
teta1=teta(xx);
xx1=find(teta1<teta(L));
xx2=find(teta1>teta(L));
xx11=teta1(xx1);
xx22=teta1(xx2);
ff=xx22(1)-xx11(end);
coefstart_A= [K];
coefstart_M= [100];
coefstart_w= [ff];
coefstart_x=teta(L);
coefstart_zHA_A= [K];
coefstart_zHA_w= [xx2(1)-xx1(end)];
coefstart_zHA_x=teta(L);

%% Réarrangement des parametres d'entree et fit

coefstart_all= [coefstart_zHA_A,coefstart_zHA_w,coefstart_zHA_x];

low_zHA_A=coefstart_A/2; low_zHA_w=coefstart_w/1.5; low_zHA_x=coefstart_x - 3;
lowbnd= [low_zHA_A,low_zHA_w,low_zHA_x];

up_zHA_A=coefstart_A*1.04; up_zHA_w=coefstart_w*1.4; up_zHA_x=coefstart_x + 3;
upbnd= [up_zHA_A,up_zHA_w,up_zHA_x];

fifi=fit(teta,Inten,foncfi,'StartPoint',coefstart_all);

fiform=formula(fifi); % ou formula(f)
fificoef=coeffnames(fifi); % ou coeffnames(f)
fificoefval=coeffvalues(fifi);

for nn=1:size(fificoef,1)
    assignin('base',fificoef{nn},fificoefval(nn))
end

%% raffinage des limites du fit

lowbnd= 0.8*coefstart_all;
upbnd=1.02*coefstart_all;

```



```

fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd,'Upper',upbnd);
foncfi=fitttype(f,'options',fo);
%%%% recuperation des parametres fittes

tosave= [fificoefval];

%%%% Trace du resultat
h = figure ('Visible','off')
set(h,'DefaultAxesFontSize',17.0,...
'DefaultLineMarkerSize',15,...
'DefaultLineLineWidth',2,...
'DefaultFigureColor','w');
set(h,'defaultAxesColorOrder', [ [0 0 0]; [0 0 0]]);
set(gca,'linewidth', 2,'fontname','Times New Roman') ;
ax1=gca;
hold on

whitebg( [0.75,0.75,0.75] );% fond de la figure en gris

plot(teta,Inten,'k');
beuargh= [teta(1):0.005:teta(end)];
plot(beuargh,fifi(beuargh),'b');
%
xlabel( '2\theta / ^0','fontname','Times New Roman','fontweight','bold','FontSize', 17,'Color','k');
ylabel( 'Intensity/ Arbitr. Units','fontname','Times New Roman','fontweight','bold','FontSize',
17,'Color','k');

legend({'Raw diffractogram','fitted
diffractogram'},'Orientation','vertical','Location','northwest','fontweight','bold','fontname','Times New
Roman');
legend boxoff;

ax2 = axes('Position', get(ax1, 'Position'), 'FontSize', 17,...
'Color','None','XColor','k','YColor','k', 'LineWidth', 2,...
'XAxisLocation','top', 'XTick', [],...
'YAxisLocation','right', 'YTick', []);
linkaxes( [ax1, ax2]);
title( ['Frame=',num2str(a),'Chi=',num2str(p)],'fontname','Times New
Roman','fontweight','bold','FontSize', 17,'Color','k');
%%%% Sauvegarde tu trace
print(h,'-dpsc','-append', [filenameout,num2str(a),'.ps']);

close(h);

% sauvegarde des coefficients
savetempo= [fificoefval];
save( [filenameout1,num2str(a),'.txt'],'savetempo','-ascii','-append');

```

```
end
```

```
end
```

```
%%% Lancement du code suivant
```

```
run('D:\simul\fit_diffRACTO_PET_AM_T251_plage.m')
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

- 2ème cas : (Cas du matériau semi-cristallin):

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% clear
```

```
% close all
```

```
filenamenn='PETSC125W12';
```

```
filenamen=strcat(filenamenn,'copy');
```

```
serie='_000_';
```

```
%%% Lecture du fichier contenant les parametres de depart obtenus par Fytik
```

```
filename1=strcat('D:\simul\Fytik',filenamenn,'.peaks');
```

```
D=readmatrix(filename1,"FileType","text");
```

```
nbr=3052;
```

```
co= [D(end,4) D(end,6)/2 D(end,3) D(2,4) D(2,6)/2 D(2,3) D(3,4) D(3,6)/2 D(3,3)...
```

```
      D(4,4) D(4,6)/2 D(4,3) D(5,4) D(5,6)/2 D(5,3) D(6,4) D(6,6)/2 D(6,3)...
```

```
      D(1,4) D(1,6) D(1,3)];
```

```
%%% mettre ces parametres de depart pour tout secteur (isotropie du materiau)
```

```
for ee=1:1:nbr % nbr d'image
```

```
for jj=1:1:90 %nbr de secteurs
```

```
    for aa=1:length(co)
```

```
        coef(ee,jj,aa)=co(aa);
```

```
    end
```

```
end
```

```
end
```

```
%%% Construction de la variable nom de la matrice cake a ouvrir avec la
```

```
%%% racine absolue
```

```
for a=1:1:nbr
```

```
    filenumberstring=sprintf('%04i',a-1);
```

```
    filenameee= strcat('D:\simul\',filenamenn,'\','rayonix_',filenamenn,serie,filenumberstring,'.txt');
```

```
    filename1 = strcat('D:\simul\',filenamenn,'\diffRACTO_','\','rayonix_',filenamenn,serie,filenumberstring,'.txt');
```

```
    filenameeout = strcat('D:\simul\',filenamenn,'\Resultat_','\','Tracerayonix_',filenamenn);
```

```
    filenameeout1 = strcat('D:\simul\',filenamenn,'\Resultat_','\','Coeffrayonix_',filenamenn);
```

```
B=readmatrix(filename1,"FileType","text");
```

```
A= [B(:,1) B(:,end-1:end) B(:,2:end-2)];
```

```
%%% réarrangement des matrices pour la somme des 4 degres
```

```
l=(size(A,2)-1)/4;
```

```

for p=1:l
teta1= A(:,1);
Intenn=A(:,4*(p-1)+1) + A(:,4*(p-1)+2) +A(:,4*(p-1)+3) + A(:,4*(p-1)+4);
[K,L]=max(Intenn);
Intenn=Intenn/K; %% une partie de normalisation
teta= [teta1(1):0.005:teta1(end)];
Inten= interp1(teta1,Intenn,teta);
% Define the objective function for lsqnonlin
% objFcn = @(params) f(params, teta) - Inten;
objFcn = @(params) myFunction1(params, teta, Inten);

%% La partie du fit

if a==1
for ss=1:size(coef,3)
coefstart_all(ss)=coef(a,p,ss);
end
else
coefstart_all(ss)=coef(a-1,p,ss);
end

coefstart_1=coefstart_all(1:3);
coefstart_2=coefstart_all(4:6);
coefstart_3=coefstart_all(7:9);
coefstart_4=coefstart_all(10:12);
coefstart_5=coefstart_all(13:15);
coefstart_6=coefstart_all(16:18);
coefstart_zHA_A=coefstart_all(19);
coefstart_zHA_w=coefstart_all(20);
coefstart_zHA_x=coefstart_all(21);

% limites basses et hautes
low_zHA_A=coefstart_zHA_A*0.6; low_zHA_w=coefstart_zHA_w/1.5; low_zHA_x=coefstart_zHA_x -
0.5;
lowbnd= [coefstart_1(1)*0.6 coefstart_1(2)*0.6 coefstart_1(3)-0.5 ...
coefstart_2(1)*0.6 coefstart_2(2)*0.6 coefstart_2(3)-0.5 ...
coefstart_3(1)*0.6 coefstart_3(2)*0.6 coefstart_3(3)-0.5 ...
coefstart_4(1)*0.6 coefstart_4(2)*0.6 coefstart_4(3)-0.5 ...
coefstart_5(1)*0.6 coefstart_5(2)*0.6 coefstart_5(3)-0.5 ...
coefstart_6(1)*0.6 coefstart_6(2)*0.6 coefstart_6(3)-0.5 ...
low_zHA_A low_zHA_w low_zHA_x];

% up_A=coefstart_A*1.4; up_M=2; up_w=coefstart_w*1.4; up_x=coefstart_x+3;
up_zHA_A=coefstart_zHA_A*1.4; up_zHA_w=coefstart_zHA_w*2; up_zHA_x=coefstart_zHA_x + 0.8;
upbnd= [coefstart_1(1)*1.4 coefstart_1(2)*1.3 coefstart_1(3)+0.8 ...
coefstart_2(1)*1.4 coefstart_2(2)*1.3 coefstart_2(3)+0.8 ...
coefstart_3(1)*1.4 coefstart_3(2)*1.3 coefstart_3(3)+0.8 ...
coefstart_4(1)*1.4 coefstart_4(2)*1.3 coefstart_4(3)+0.8 ...
coefstart_5(1)*1.4 coefstart_5(2)*1.3 coefstart_5(3)+0.8 ...

```

```

coefstart_6(1)*1.4 coefstart_6(2)*1.3 coefstart_6(3)+0.8 ...
up_zHA_A,up_zHA_w,up_zHA_x];

% Call lsqnonlin avec les parametres du modele

options = optimoptions('lsqnonlin','TolFun',1e-10,'TolX',1e-10,'MaxFunctionEvaluations',1e4);

parames = lsqnonlin(objFcn, coefstart_all, lowbnd, upbnd, options);

% creation des fonctions gaussienne et lorentzienne

f_gauss = @(params, x) params(1)*exp(-log(2)*((x-params(3))/(params(2)/2)).^2);
f_lor = @(params, x) params(1)*params(2)^2./((x-params(3)).^2+params(2)^2);

% n is the number of Lorentz functions you want to fit
f_lor_series = @(params,x) f_lor(params(1:3), x) + f_lor(params(4:6), x) + f_lor(params(7:9), x)...
+ f_lor(params(10:12), x) + f_lor(params(13:15), x)+f_lor(params(16:18), x);

f = @(params,x) f_gauss(params(end-2:end),x) + f_lor_series(params(1:end-3), x);

% Trace du resultat

h = figure ('Visible','off');
set(h,'DefaultAxesFontSize',17.0,...
'DefaultLineMarkerSize',15,...
'DefaultLineLineWidth',2,...
'DefaultFigureColor','w');
set(h,'defaultAxesColorOrder', [ [0 0 0]; [0 0 0]]);
set(gca,'linewidth', 2,'fontname','Times New Roman') ;
ax1=gca;
hold on

whitebg( [0.75,0.75,0.75] );% fond de la figure en gris

plot(teta,Inten,'k');
plot(teta, fittedFcn, 'b');
plot(teta,f_gauss(parames(end-2:end),teta),'g');
for f=1:6
    plot(teta,f_lor(parames((3*(f-1)+1):(3*(f-1)+3)),teta),'color', [0.6350 0.0780 0.1840])
end

xlabel( '2\theta / ^0','fontname','Times New Roman','fontweight','bold','FontSize', 17,'Color','k');
ylabel( 'Normalized intensity/ Arbitr. Units','fontname','Times New Roman','fontweight','bold','FontSize', 17,'Color','k');

```

```

legend({'Raw diffractogram','fitted diffractogram','Amorphous component','Crystalline
components'},'Orientation','vertical','Location','northwest','fontweight','bold','fontname','Times New
Roman');
legend boxoff;

```

```

ax2 = axes('Position', get(ax1, 'Position'), 'FontSize', 17,...
          'Color','None','XColor','k','YColor','k', 'LineWidth', 2,...
          'XAxisLocation','top', 'XTick', [],...
          'YAxisLocation','right', 'YTick', []);
linkaxes( [ax1, ax2]);
title( ['Frame=',num2str(a),'Chi=',num2str(p)],'fontname','Times New
Roman','fontweight','bold','FontSize', 17,'Color','k');
% sauvegarde du trace
print(h,'-dpsc','-append', [filenameout,num2str(a),num2str(a),'.ps']);

close(h);

```

```

% sauvegarde des paramètres et mise à jour de la matrice des paramètres initiaux pour la prochaine
étape

```

```

savetempo= [parames];
save( [filenameout1,num2str(a),num2str(a),'.txt'],'savetempo','-ascii','-append');

```

```
end
```

```
end
```

```

%
run('D:\simul\fit_diffracto_PETSC1_T105_plage.m')

```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

Code pour calculer le taux de cristallinité à partir des fits des diffractogrammes (dans le cas des diffractogrammes intégrés sur 360°):

- Cas du matériau semi-cristallin avec deux pics à suivre:

(Dans le cas d'un seul pic (Halo par exemple) décommenter les parties du deuxième pic)

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% Étape 1: Lire les paramètres enregistrés
```

```
filename = 'your_file_path.txt'; % Remplacez par le chemin de votre fichier
```

```
params_all = load(filename); % Supposons que chaque ligne représente un ensemble de paramètres
```

```
% Définir les fonctions, comme précédemment
```

```
f_gauss = @(params, x) params(1)*exp(-log(2)*((x-params(3))/(params(2)/2)).^2);
```

```
f_lor = @(params, x) params(1)*params(2)^2./((x-params(3)).^2+params(2)^2);
```

```
f_lor_series = @(params,x) sum(arrayfun(@(i) f_lor(params((3*(i-1)+1):(3*(i-1)+3)), x), 1:6));
```

```
f = @(params,x) f_gauss(params(end-2:end),x) + f_lor_series(params(1:end-3), x);
```

```
% Initialiser un tableau pour stocker les taux de cristallinité
```

```
crystallinity_rates = zeros(size(params_all, 1), 1);
```

```
% Boucle sur chaque ensemble de paramètres
```

```

for i = 1:size(params_all, 1)
    params = params_all(i, :);

    % Étape 2: Recalculer les fonctions pour cet ensemble de paramètres

    % Étape 3: Calculer les aires
    area_total = trapz(teta, f(params, teta)); % Aire totale sous la courbe ajustée
    area_lorentz = trapz(teta, f_lor_series(params(1:end-3), teta)); % Aire sous les pics de Lorentz

    % Calculer le taux de cristallinité
    crystallinity_rates(i) = (area_lorentz / area_total) * 100;
end

% Afficher ou sauvegarder les taux de cristallinité
disp('Taux de cristallinité :');
disp(crystallinity_rates);

% sauvegarder les taux de cristallinité dans un fichier :
save('crystallinity_rates.txt', 'crystallinity_rates', '-ascii');

```

%%%

Code pour calculer les fonctions d'orientation d'Hermans à partir des matrices cakes:

%%%

```

clear
close all

%%% Construction de la variable nom de la matrice cake a ouvrir avec la
%%% racine absolue
filenamenn='PETAM25W16';
filenamen=strcat(filenamenn,'copy');
serie='_000_';
%%% Loop sur le nombre de matrices cakes
for a=1:1:3686

    filenumberstring=sprintf('%04i',a-1);
    filenameee= strcat('D:\simul\',filenamenn,'\rayonix_',filenamenn,serie,filenumberstring, '.txt');
    filename1 = strcat('D:\simul\',filenamenn,'\diffracto\','\rayonix_',filenamenn,serie,filenumberstring, '.txt');
    filenameeeout = strcat('D:\simul\',filenamenn,'\Resultat\','\Tracerayonix_',filenamenn);
    filenameeeout1 = strcat('D:\simul\',filenamenn,'\Resultat\','\Coeffrayonix_',filenamenn);
    filenameeeout2 = strcat('D:\simul\',filenamenn,'\Resultat\','\Hermans_',filenamenn);

    %%%% Lecture de la matrice cake

    B=readmatrix(filename1,"FileType","text");

    % Étape 1: Trouver les indices des lignes où 2 theta est entre 19.5 et 21 degrés
    %(13 et 28 dans le cas d'un semi cristallin)

```

```

theta_indices = find(B(:,1) >= 19.5 & B(:,1) <= 21);

% Étape 2: Sélectionner les lignes correspondantes de la matrice B
selected_rows = B(theta_indices, :);

% Étape 3: Intégrer les valeurs d'intensité pour chaque colonne
% (en ignorant la première colonne qui contient les valeurs de 2 theta)
integrated_values = sum(selected_rows(:, 2:end), 1);

% normaliser les valeurs intégrées (facultatif)
integrated_values = integrated_values / numel(theta_indices);

% Sélectionner la portion du vecteur correspondant aux azimuts de 0 à 90
% degrés pour le calcul de la fonction d'Hermans
selected_values = integrated_values(181:271);

% Convertir les azimuts de degrés en radians
azimuths_rad = linspace(0, pi/2, length(selected_values));

% Calculer (cos(phi))^2 et sin(phi) pour chaque azimut
cos_phi_sq = cos(azimuths_rad).^2;
sin_phi = sin(azimuths_rad);

% Calculer les intégrales pour chaque azimut
integral_numerator = trapz(azimuths_rad, selected_values .* cos_phi_sq .* sin_phi);
integral_denominator = trapz(azimuths_rad, selected_values .* sin_phi);

% Vérifier si le dénominateur n'est pas nul pour éviter la division par zéro
if integral_denominator ~= 0
    % Calculer la moyenne <(cos(phi))^2>
    mean_cos_phi_sq = integral_numerator / integral_denominator;

    % Appliquer la formule pour f
    f = (3*mean_cos_phi_sq - 1) / 2;
else
    error('Le dénominateur est nul, impossible de calculer f.');
```

end

```

% Ajouter la valeur de f à la fin du fichier de sortie
dlmwrite(filenameout2, f, '-append');
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

Code pour appliquer la méthode des  $\sin^2\psi$  à partir des fits des diffractogrammes (dans le cas des diffractogrammes intégrés sur des secteurs de 4°):

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% Définir le chemin du dossier contenant les fichiers
folderPath = 'D:\simul\'; % Modifier cela selon votre chemin réel

```

```

filenamenn = 'PETSC125W12';
filenameout1 = strcat(folderPath, filenamenn, '\Resultat\Coeffrayonix_', filenamenn);

% Etape pour avoir les valeurs de teta0
for a = 1:1:1
    % Générer le nom du fichier pour l'image actuelle
    filenumberstring = sprintf('%04i', a-1);
    paramFile = strcat(filenameout1, num2str(a), num2str(a), '.txt');

    % Lire le fichier de paramètres

% Lire le fichier de paramètres
paramsMatrix = readmatrix(paramFile, "FileType", "text");

% Initialiser des matrices pour stocker les positions
crystalPeakPositions = zeros(1, 90);
amorphousHaloPositions = zeros(1, 90);

% Bouclez sur chaque fit (supposant que chaque fit a 21 paramètres)
for fitNum = 1:90
    % Calculer les indices des colonnes pour les positions du pic
    % cristallin (3eme) et du halo amorphe (21 eme) pour chaque secteur et
    % donc il faut extraire cela pour les 90 secteurs
    crystalCollIndex = (fitNum - 1) * 21 + 3;
    amorphousCollIndex = (fitNum - 1) * 21 + 21;

    % Extraire les positions
    crystalPeakPositions(fitNum) = paramsMatrix(:, crystalCollIndex);
    amorphousHaloPositions(fitNum) = paramsMatrix(:, amorphousCollIndex);
end

% Initialiser thetaam0 et thetacr0 avec les valeurs du premier fit du premier fichier
thetaam0 = amorphousHaloPositions(1);
thetacr0 = crystalPeakPositions(1);

end

% Bouclez sur le nombre de fichiers (ou nombres d'images)
for a = 1:1:nbr
    % Générer le nom du fichier pour l'image actuelle
    filenumberstring = sprintf('%04i', a-1);
    paramFile = strcat(filenameout1, num2str(a), num2str(a), '.txt');

    % Lire le fichier de paramètres

% Lire le fichier de paramètres
paramsMatrix = readmatrix(paramFile, "FileType", "text");

% Initialiser des matrices pour stocker les positions

```



```

crystalPeakPositions = zeros(1, 90);
amorphousHaloPositions = zeros(1, 90);

% Bouclez sur chaque fit (supposant que chaque fit a 21 paramètres)
for fitNum = 1:90
    % Calculer les indices des colonnes pour les positions du pic
    % cristallin (3eme) et du halo amorphe (21 eme) pour chaque secteur et
    % donc il faut extraire cela pour les 90 secteurs
    crystalCollIndex = (fitNum - 1) * 21 + 3;
    amorphousCollIndex = (fitNum - 1) * 21 + 21;

    % Extraire les positions
    crystalPeakPositions(fitNum) = paramsMatrix(:, crystalCollIndex);
    amorphousHaloPositions(fitNum) = paramsMatrix(:, amorphousCollIndex);
end

```

```

% Initialisez des matrices pour stocker les résultats des transformations
sin2_xhi_am = zeros(1, 90);
epsilon0_am = zeros(1, 90);
epsilon_am = zeros(1, 90);

```

```

sin2_xhi_cr = zeros(1, 90);
epsilon0_cr = zeros(1, 90);
epsilon_cr = zeros(1, 90);

```

```

% Bouclez sur chaque fit
for fitNum = 1:90
    % Calculez khi pour le fit courant (supposant que khi varie de 0 à 360 en incréments de 4 degrés)
    khi = (fitNum - 1) * 4;

```

```

    % Appliquez les transformations pour le pic amorphe
    thetaam = amorphousHaloPositions(fitNum);
    sin2_xhi_am(fitNum) = 1 - cos(thetaam / 2)^2 * (1 - sin(deg2rad(khi))^2);
    epsilon0_am(fitNum) = log(sin(thetaam0 / 2));
    epsilon_am(fitNum) = log(sin(thetaam0 / 2) / sin(thetaam / 2));

```

```

    % Appliquez les transformations pour le pic cristallin
    thetacr = crystalPeakPositions(fitNum);
    sin2_xhi_cr(fitNum) = 1 - cos(thetacr / 2)^2 * (1 - sin(deg2rad(khi))^2);
    epsilon0_cr(fitNum) = log(sin(thetacr0 / 2));
    epsilon_cr(fitNum) = log(sin(thetacr0 / 2) / sin(thetacr / 2));

```

```
end
```

```

% Calculer epsilon - epsilon0 pour les pics amorphes et cristallins
delta_epsilon_am = epsilon_am - epsilon0_am;
delta_epsilon_cr = epsilon_cr - epsilon0_cr;

```

```

% Régression linéaire pour les pics amorphes
P_am = polyfit(sin2_xhi_am, delta_epsilon_am, 1);
slope_am = P_am(1); % Pente de la courbe pour les pics amorphes

```

```

% Régression linéaire pour les pics cristallins
P_cr = polyfit(sin2_xhi_cr, delta_epsilon_cr, 1);
slope_cr = P_cr(1); % Pente de la courbe pour les pics cristallins pour la contrainte

% % Tracer les points et les lignes de régression linéaire pour visualiser
% les resultats
%decommenter si besoin
% figure;
%
% % Pour les pics amorphes
% subplot(2, 1, 1);
% plot(sin2_xhi_am, delta_epsilon_am, 'o'); % Tracer les points
% hold on;
% plot(sin2_xhi_am, polyval(P_am, sin2_xhi_am)); % Tracer la ligne de régression linéaire
% xlabel('sin^2(\chi)');
% ylabel('\epsilon - \epsilon_0');
% title('Amorphous Peaks');
% legend('Points', 'Linear Regression');
% hold off;
%
% % Pour les pics cristallins
% subplot(2, 1, 2);
% plot(sin2_xhi_cr, delta_epsilon_cr, 'o'); % Tracer les points
% hold on;
% plot(sin2_xhi_cr, polyval(P_cr, sin2_xhi_cr)); % Tracer la ligne de régression linéaire
% xlabel('sin^2(\chi)');
% ylabel('\epsilon - \epsilon_0');
% title('Crystalline Peaks');
% legend('Points', 'Linear Regression');
% hold off;

% Trouver les points aux extrémités pour les pics amorphes
[minSin2_xhi_am, minIndex_am] = min(sin2_xhi_am);
[maxSin2_xhi_am, maxIndex_am] = max(sin2_xhi_am);
extremePoints_am = [sin2_xhi_am(minIndex_am), delta_epsilon_am(minIndex_am); ...
    sin2_xhi_am(maxIndex_am), delta_epsilon_am(maxIndex_am)];

% Trouver les points aux extrémités pour les pics cristallins
[minSin2_xhi_cr, minIndex_cr] = min(sin2_xhi_cr);
[maxSin2_xhi_cr, maxIndex_cr] = max(sin2_xhi_cr);
extremePoints_cr = [sin2_xhi_cr(minIndex_cr), delta_epsilon_cr(minIndex_cr); ...
    sin2_xhi_cr(maxIndex_cr), delta_epsilon_cr(maxIndex_cr)];

% Convertir les tables en matrices
matrix_am = [sin2_xhi_am', delta_epsilon_am'];
matrix_cr = [sin2_xhi_cr', delta_epsilon_cr'];
slope_matrix = [slope_am; slope_cr];
extremePoints_matrix = [extremePoints_am; extremePoints_cr];

% Fusionner les matrices en une seule matrice

```

```

final_matrix = [matrix_am; matrix_cr, slope_matrix, extremePoints_matrix];

% Écrire l'en-tête si c'est la première fois que vous écrivez dans le fichier
header = 'sin2_xhi\tdelta_epsilon\tSlope\tExtremePoints\n';
fid = fopen('resultat_final_sin2.txt', 'a');
fprintf(fid, header);
fclose(fid);

% Écrire la matrice dans un fichier en mode append
dlmwrite('resultat_final_sin2.txt', final_matrix, '-append', 'delimiter', '\t', 'precision', 6);

end

```

%%%

Code pour traitement des spectres Raman :

%%%

```

close all
clear all
% Initialisation des noms de fichiers et des chemins
namefile='PETAMT25V5E4';
racine=strcat('/Users/mac/Desktop/PET/',namefile,');
entrymatrix=strcat(racine,'Spectres_bruts.txt');
% Lecture des données du fichier
[matrix00]=readmatrix(entrymatrix);
matrix0=matrix00'; % Transposition de la matrice
xx00= matrix0(1,1:end);
xx00=round(xx00,2); % Arrondissement des valeurs à deux décimales
xxx=find(xx00>500 & xx00<1900); % Trouver les indices des éléments entre 500 et 1900
xx0=xx00(xxx); % Extraire les éléments correspondants
b0 = matrix0(2:end,xxx); % Extraire les lignes correspondantes
matrix= [xx0;b0]; % Fusion des données

% Inversion des spectres si nécessaire
if xx0(1) > xx0(2)
    xx0 = flip(xx0);
    for e = 1:size(b0,1)
        b0(e,:)=flip(b0(e,:));
    end
end
%%%

%%% Partie de lissage
for i = 1 : size(b0,1)

```

```

c(i,:)=sgolayfilt(b0(i,:),0,3);% Filtre Savitzky-Golay

end

%% Partie de traitement de wavelet ou de points d'accroche
% Boucle sur les spectres et les points d'accroche pour extraire des valeurs minimales et maximales
for n= 1: size(b0,1)
for k = 1:length(minn)

    i=1;

    while xx0(i) <= minn(k)
        i=i+1;
    end
    ordmin(k)= c(n,i);

    j=1;

    while xx0(j) <= maxx(k)
        j=j+1;
    end
    ordmax(k)= c(n,i);

    A = minn(k):1:maxx(k);

    for r = 1:length(A)

        B(i)= c(n,r+i-1);

    end

    [C,D]=min(B);
    abc(k)=xx0(D+i-1);
    ord(k)=c(n,D+i-1);
    index(k)=D+i-1;
    indx(n,k)=D+i-1;
end

%function of interpolation

f1= @(x,a,b) (x-b)/(a-b);
f2= @(x,a,b) (x-a)/(b-a);

e= [xx0(1):0.01:abc(1)];
for s=1:length(e)

    ligne1(s)= (c(n,1)*f1(e(s),e(1),e(end))) - (ord(1)*f1(e(s),e(1),e(end)));

end

e= [abc(1):0.01:abc(2)];

```

```

for s=1:length(e)

    ligne2(s)= (ord(1)*f1(e(s),e(1),e(end))) - (ord(2)*f1(e(s),e(1),e(end)));

end

e= [abc(2):0.01:abc(3)];
for s=1:length(e)

    ligne3(s)= (ord(2)*f1(e(s),e(1),e(end))) - (ord(3)*f1(e(s),e(1),e(end)));

end

e= [abc(3):0.01:abc(4)];
for s=1:length(e)

    ligne4(s)= (ord(3)*f1(e(s),e(1),e(end))) - (ord(4)*f1(e(s),e(1),e(end)));

end

e= [abc(5):0.01:abc(6)];
for s=1:length(e)

    ligne6(s)= (ord(5)*f1(e(s),e(1),e(end))) - (ord(6)*f1(e(s),e(1),e(end)));

end

e= [abc(6):0.01:abc(7)];
for s=1:length(e)

    ligne7(s)= (ord(6)*f1(e(s),e(1),e(end))) - (ord(7)*f1(e(s),e(1),e(end)));

end

e= [abc(7):0.01:abc(8)];
for s=1:length(e)

    ligne8(s)= (ord(7)*f1(e(s),e(1),e(end))) - (ord(8)*f1(e(s),e(1),e(end)));

end

e= [abc(8):0.01:abc(9)];
for s=1:length(e)

    ligne9(s)= (ord(8)*f1(e(s),e(1),e(end))) - (ord(9)*f1(e(s),e(1),e(end)));

end

e= [abc(9):0.01:abc(10)];
for s=1:length(e)

```

```

ligne10(s)= (ord(9)*f1(e(s),e(1),e(end))) - (ord(10)*f1(e(s),e(1),e(end)));

end

end

e= [abc(11):0.01:abc(12)];
for s=1:length(e)

    ligne12(s)= (ord(11)*f1(e(s),e(1),e(end))) - (ord(12)*f1(e(s),e(1),e(end)));

end

e= [abc(12):0.01:abc(13)];
for s=1:length(e)

    ligne13(s)= (ord(12)*f1(e(s),e(1),e(end))) - (ord(13)*f1(e(s),e(1),e(end)));

end

e= [abc(13):0.01:xx0(end)];

for s=1:length(e)

    ligne14(s)= (ord(13)*f1(e(s),e(1),e(end))) - (c(n,end)*f1(e(s),e(1),e(end)));

end

% Calcul de la ligne de base et soustraction de la ligne de base du spectre original
xx= xx0(1):0.01:xx0(end);
xx=round(xx,2);
for s= 1:length(xx0)

    i=1;
    while (xx(i) ~= xx0(s))
        i=i+1;
    end

    lignefin(s)=lignefin1(i);
end

for i = 1:length(xx0)
    Ra(n,i)= c(n,i)-lignefin(i) + 20; % ajout d'un decalage pour ne pas trop couper
end

for i = 1:length(xx0)
    offset(i) = Ra(n,end);
end
p=1;
for i = 1 : length(index)

```

```

for h=p:index(i)
    offset(h) = Ra(n,p);
end
p = index(i) + 1;
end
%
for i = 1:length(xx0)
    Ra(n,i)= Ra(n,i) - offset(i);
end

end
% Traitement des valeurs négatives
for n=1:size(b0,1)
for j=1:length(xx0)
    if Ra(n,j)<0
        Ra(n,j)=0; %Les valeurs négatives du spectre bruit sont remplacées par 0
    end
end
end
%
%
for i=1:size(b0,1)

% Normalisation des spectres et ajustement des spectres normalisés

finalnorm(i,:)=normspectre(xx0,Ra(1,:),xx0,Ra(i,:),632);
Rania(:)=finalnorm(i,:);
%les valeurs d'entree de la fonction fit
Maroua(:) = indx(i,:);

% trace des spectres et sauvegarde des resultats
h = figure ('Visible','off')
set(h,'DefaultAxesFontSize',17.0,...
'DefaultLineMarkerSize',15,...
'DefaultLineLineWidth',2,...
'DefaultFigureColor','w')
set(h,'defaultAxesColorOrder', [ [0 0 0]; [0 0 0]]);
set(gca,'linewidth', 2,'fontname','Times New Roman') ;

hold on

whitebg( [0.75,0.75,0.75]) % fond de la figure en gris

plot(xx0,Rania,'.k') %correction ligne de base

```

```

plot(xx0,final0(i,:), 'b')
%
% %
plot(xx0,Rania-final0(i,:), 'r')

xlabel('Wavenumber/cm^{-1}', 'fontname', 'Times New Roman', 'fontweight', 'bold', 'FontSize',
17, 'Color', 'k');

ylabel(' Intensity/Arbitr.Units', 'fontname', 'Times New Roman', 'fontweight', 'bold', 'FontSize',
17, 'Color', 'k');
legend({'Raw spectrum', 'Fitted
spectrum', 'Residue'}, 'Orientation', 'vertical', 'Location', 'northwest', 'fontweight', 'bold', 'fontname', 'Times
New Roman')
legend boxoff
ax1 = gca;
ax2 = axes('Position', get(ax1, 'Position'), 'FontSize', 17, ...
'Color', 'None', 'XColor', 'k', 'YColor', 'k', 'LineWidth', 2, ...
'XAxisLocation', 'top', 'XTick', [], ...
'YAxisLocation', 'right', 'YTick', []);
linkaxes( [ax1, ax2])

outputfigure=strcat(racine, 'Spectres_PET_Raman.ps');
print(h, '-dpsc', '-append', [outputfigure])

close(h)

end

AA= [xx0' final0];
outputfite=strcat(racine, 'Spectres_fittes', '.txt');
writematrix(AA, outputfite);
BB= [xx0' finalnorm];
outputnorm=strcat(racine, 'Spectres_normalises', '.txt');
writematrix(BB, outputnorm);

```

%%%

- Liste des fonctions utilisées :

- **Fonction du fit de spectres :**

%%%

```
function [final] = fit_pearsonPET(xx,y,Maroua,namefile)
```

```
%fitting du spectre
```

```
racine=strcat('/Users/mac/Desktop/PET/', namefile, '/');
```

```
% anonymous function; PearsonVII
```

```
pearsonvii = @(A,M,w,x,data) ...
```

```
A./ ( 1 + ((data-x)/(w/2)).^2 .* (2^(1/M) - 1) ).^M ;
```

```
% % anonymous function; Gaussian
```

```
gaussian = @(A,w,x,data) ...
```



```
A.*exp(-log(2).*((data-x)/(w/2)).^2);
```

```
f01='A01/(1+((x-x01)/(w01/2))^2*(2^(1/M01)-1))^M01';  
f02='A02/(1+((x-x02)/(w02/2))^2*(2^(1/M02)-1))^M02';  
f03='A03/(1+((x-x03)/(w03/2))^2*(2^(1/M03)-1))^M03';  
f04='A04/(1+((x-x04)/(w04/2))^2*(2^(1/M04)-1))^M04';  
f05='A05/(1+((x-x05)/(w05/2))^2*(2^(1/M05)-1))^M05';  
f06='A06/(1+((x-x06)/(w06/2))^2*(2^(1/M06)-1))^M06';  
f07='A01/(1+((x-x01)/(w01/2))^2*(2^(1/M01)-1))^M01';  
f08='A08/(1+((x-x08)/(w08/2))^2*(2^(1/M08)-1))^M08';  
f09='A09/(1+((x-x09)/(w09/2))^2*(2^(1/M09)-1))^M09';  
f9='A9/(1+((x-x9)/(w9/2))^2*(2^(1/M9)-1))^M9';  
f10='A10/(1+((x-x10)/(w10/2))^2*(2^(1/M10)-1))^M10';  
f11='A11/(1+((x-x11)/(w11/2))^2*(2^(1/M11)-1))^M11';  
f12='A12/(1+((x-x12)/(w12/2))^2*(2^(1/M12)-1))^M12';  
f13='A13/(1+((x-x13)/(w13/2))^2*(2^(1/M13)-1))^M13';  
f14='A14/(1+((x-x14)/(w14/2))^2*(2^(1/M14)-1))^M14';  
f15='A15/(1+((x-x15)/(w15/2))^2*(2^(1/M15)-1))^M15';  
f16='A16/(1+((x-x16)/(w16/2))^2*(2^(1/M16)-1))^M16';  
f17='A17/(1+((x-x17)/(w17/2))^2*(2^(1/M17)-1))^M17';  
f18='A18/(1+((x-x18)/(w18/2))^2*(2^(1/M18)-1))^M18';  
f19='A19/(1+((x-x19)/(w19/2))^2*(2^(1/M19)-1))^M19';  
f20='A20/(1+((x-x20)/(w20/2))^2*(2^(1/M20)-1))^M20';  
f21='A21/(1+((x-x21)/(w21/2))^2*(2^(1/M21)-1))^M21';  
f22='A22/(1+((x-x22)/(w22/2))^2*(2^(1/M22)-1))^M22';  
f23='A23/(1+((x-x23)/(w23/2))^2*(2^(1/M23)-1))^M23';  
f24='A24/(1+((x-x24)/(w24/2))^2*(2^(1/M24)-1))^M24';  
f25='A25/(1+((x-x25)/(w25/2))^2*(2^(1/M25)-1))^M25';
```

```
f1= [f01];  
f2= [f02];  
f3= [f03,'+',f04,'+',f05,'+',f06,'+',f07];  
f4= [f08,'+',f09];  
f5= [f9,'+',f10];  
f6= [f11];  
f7= [f12,'+',f13,'+',f14,'+',f15];  
f8= [f16,'+',f17,'+',f18,'+',f19,'+',f20];  
f88= [f21,'+',f22];  
f888= [f23,'+',f24,'+',f25];  
entrydatabase=strcat(racine,'databasePET.txt');  
fopen(entrydatabase,'r');  
b = readtable(entrydatabase);
```

```
coefstart_w=b.Var5. '  
coefstart_x=b.Var3. '  
coefstart_M=20*ones(1,length(coefstart_x));
```

```
%modification du max de l'intensite car il faut tenir en compte le max qui  
%est dans le signal corrige
```

```
Mu = b.Var3. ';
```

```

for i=1:length(Mu)
    pic=Mu(i);
    k=1;
    while xx(k)<pic
        %Tant que la valeur de l'abscisse est inférieure à la position de
        %la bande, on se déplace vers les x décroissants, afin de trouver
        % la position théorique de la bande dans le tableau x.
        k=k+1;
    end
    coefstart_A(i)=y(k);

```

%Le coefficient multiplicatif doit être adapté à chaque spectre. Si un spectre possède des bandes fines et de forte intensité, il convient %d'augmenter ce coefficient.

```

end
%%% Initialisation des coefficients de départ :

```

```

coefstart_A1=coefstart_A(1);
coefstart_A2=coefstart_A(2);
coefstart_A3=coefstart_A(3:7);
coefstart_A3(1)=0.8*coefstart_A3(1);
coefstart_A3(2)=0.6*coefstart_A3(2);
coefstart_A3(3)=0.7*coefstart_A3(3);
coefstart_A3(4)=0.96*coefstart_A3(4);
coefstart_A3(5)=0.8*coefstart_A3(5);
coefstart_A4=coefstart_A(8:9);
coefstart_A5=coefstart_A(10:11);
coefstart_A5(1)=0.6*coefstart_A5(1);
coefstart_A5(2)=0.95*coefstart_A5(2);
coefstart_A6=coefstart_A(12);
coefstart_A7=coefstart_A(13:16);
coefstart_A7(1)=coefstart_A7(1);
coefstart_A7(2)=0.6*coefstart_A7(2);
coefstart_A7(3)=coefstart_A7(3);
coefstart_A7(4)=0.6*coefstart_A7(4);
coefstart_A8=coefstart_A(17:21);
coefstart_A9=0.95*coefstart_A(22:23);
coefstart_A10=coefstart_A(24:26);

```

```

coefstart_M1=coefstart_M(1);
coefstart_M2=coefstart_M(2);
coefstart_M3=coefstart_M(3:7);
coefstart_M4=coefstart_M(8:9);
coefstart_M5=coefstart_M(10:11);
coefstart_M6=coefstart_M(12);
coefstart_M7=coefstart_M(13:16);
coefstart_M8=coefstart_M(17:21);
coefstart_M9=coefstart_M(22:23);
coefstart_M10=coefstart_M(24:26);

```

```

coefstart_x1=coefstart_x(1);

```

```

coefstart_x2=coefstart_x(2);
coefstart_x3=coefstart_x(3:7);
coefstart_x4=coefstart_x(8:9);
coefstart_x5=coefstart_x(10:11);
coefstart_x6=coefstart_x(12);
coefstart_x7=coefstart_x(13:16);
coefstart_x8=coefstart_x(17:21);
coefstart_x9=coefstart_x(22:23);
coefstart_x10=coefstart_x(24:26);

```

```

coefstart_w1=coefstart_w(1);
coefstart_w2=coefstart_w(2);
coefstart_w3=coefstart_w(3:7);
coefstart_w4=coefstart_w(8:9);
coefstart_w5=coefstart_w(10:11);
coefstart_w6=coefstart_w(12);
coefstart_w7=coefstart_w(13:16);
coefstart_w8=coefstart_w(17:21);
coefstart_w9=coefstart_w(22:23);
coefstart_w10=coefstart_w(24:26);
coefstart_all1= [coefstart_A1,coefstart_M1,coefstart_w1,coefstart_x1];
coefstart_all2= [coefstart_A2,coefstart_M2,coefstart_w2,coefstart_x2];
coefstart_all3= [coefstart_A3,coefstart_M3,coefstart_w3,coefstart_x3];
coefstart_all4= [coefstart_A4,coefstart_M4,coefstart_w4,coefstart_x4];
coefstart_all5= [coefstart_A5,coefstart_M5,coefstart_w5,coefstart_x5];
coefstart_all6= [coefstart_A6,coefstart_M6,coefstart_w6,coefstart_x6];
coefstart_all7= [coefstart_A7,coefstart_M7,coefstart_w7,coefstart_x7];
coefstart_all8= [coefstart_A8,coefstart_M8,coefstart_w8,coefstart_x8];
coefstart_all9= [coefstart_A9,coefstart_M9,coefstart_w9,coefstart_x9];
coefstart_all10= [coefstart_A10,coefstart_M10,coefstart_w10,coefstart_x10];

```

%%%% Création des limites inf et sup du fit

```

low_A1=0.9*coefstart_A1;
low_A2=0.7*coefstart_A2;
low_A3=0.7*coefstart_A3;
low_A4=0.7*coefstart_A4;
low_A5=0.7*coefstart_A5;
low_A6=0.7*coefstart_A6;
low_A7=0.7*coefstart_A7;
low_A8=0.7*coefstart_A8;
low_A9=0.7*coefstart_A9;
low_A10=0.7*coefstart_A10;

```

```

low_M1=ones(1,length(coefstart_A1));
low_M2=ones(1,length(coefstart_A2));
low_M3=ones(1,length(coefstart_A3));
low_M4=ones(1,length(coefstart_A4));
low_M5=ones(1,length(coefstart_A5));
low_M6=ones(1,length(coefstart_A6));
low_M7=ones(1,length(coefstart_A7));

```

```
low_M8=ones(1,length(coefstart_A8));
low_M9=ones(1,length(coefstart_A9));
low_M10=ones(1,length(coefstart_A10));
```

```
low_w1=0.8*coefstart_w1;
low_w2=0.8*coefstart_w2;
low_w3=0.8*coefstart_w3;
low_w4=0.8*coefstart_w4;
low_w5=0.8*coefstart_w5;
low_w6=0.8*coefstart_w6;
low_w7=0.8*coefstart_w7;
low_w8=0.8*coefstart_w8;
low_w9=0.8*coefstart_w9;
low_w10=0.8*coefstart_w10;
```

```
low_x1=0.999*coefstart_x1;
low_x2=0.995*coefstart_x2;
low_x3=0.995*coefstart_x3;
low_x4=0.995*coefstart_x4;
low_x5=0.995*coefstart_x5;
low_x6=0.995*coefstart_x6;
low_x7=0.995*coefstart_x7;
low_x8=0.995*coefstart_x8;
low_x9=0.995*coefstart_x9;
low_x10=0.995*coefstart_x10;
```

```
up_A1=1.1*coefstart_A1;
up_A2=1.1*coefstart_A2;
up_A3=1.0007*coefstart_A3;
up_A4=1.1*coefstart_A4;
up_A5=1.0007*coefstart_A5;
up_A6=1.1*coefstart_A6;
up_A7=1.0007*coefstart_A7;
up_A8=1.1*coefstart_A8;
up_A9=1.1*coefstart_A9;
up_A10=1.1*coefstart_A10;
```

```
up_M1=1.3*coefstart_M1;
up_M2=1.3*coefstart_M2;
up_M3=1.3*coefstart_M3;
up_M4=1.3*coefstart_M4;
up_M5=1.3*coefstart_M5;
up_M6=1.3*coefstart_M6;
up_M7=1.3*coefstart_M7;
up_M8=1.3*coefstart_M8;
up_M9=1.3*coefstart_M9;
up_M10=1.3*coefstart_M10;
```

```
up_w1=1.4*coefstart_w1;
up_w2=1.4*coefstart_w2;
```

```
up_w3=1.4*coefstart_w3;
up_w4=1.4*coefstart_w4;
up_w5=1.4*coefstart_w5;
up_w6=1.4*coefstart_w6;
up_w7=1.4*coefstart_w7;
up_w8=1.4*coefstart_w8;
up_w9=1.4*coefstart_w9;
up_w10=1.4*coefstart_w10;
```

```
up_x1=1.007*coefstart_x1;
up_x2=1.007*coefstart_x2;
up_x3=1.007*coefstart_x3;
up_x4=1.007*coefstart_x4;
up_x5=1.007*coefstart_x5;
up_x6=1.007*coefstart_x6;
up_x7=1.007*coefstart_x7;
up_x8=1.007*coefstart_x8;
up_x9=1.007*coefstart_x9;
up_x10=1.007*coefstart_x10;
```

% modification des parametres

```
up_x10(1)=low_x10(2);
up_x10(2)=low_x10(3);
```

```
upbnd1= [up_A1,up_M1,up_w1,up_x1];
upbnd2= [up_A2,up_M2,up_w2,up_x2];
upbnd3= [up_A3,up_M3,up_w3,up_x3];
upbnd4= [up_A4,up_M4,up_w4,up_x4];
upbnd5= [up_A5,up_M5,up_w5,up_x5];
upbnd6= [up_A6,up_M6,up_w6,up_x6];
upbnd7= [up_A7,up_M7,up_w7,up_x7];
upbnd8= [up_A8,up_M8,up_w8,up_x8];
upbnd9= [up_A9,up_M9,up_w9,up_x9];
upbnd10= [up_A10,up_M10,up_w10,up_x10];
```

```
lowbnd1= [low_A1,low_M1,low_w1,low_x1];
lowbnd2= [low_A2,low_M2,low_w2,low_x2];
lowbnd3= [low_A3,low_M3,low_w3,low_x3];
lowbnd4= [low_A4,low_M4,low_w4,low_x4];
lowbnd5= [low_A5,low_M5,low_w5,low_x5];
lowbnd6= [low_A6,low_M6,low_w6,low_x6];
lowbnd7= [low_A7,low_M7,low_w7,low_x7];
lowbnd8= [low_A8,low_M8,low_w8,low_x8];
lowbnd9= [low_A9,low_M9,low_w9,low_x9];
lowbnd10= [low_A10,low_M10,low_w10,low_x10];
```

```
fifi=fit(xx(Maroua(1):Maroua(2)),y(Maroua(1):Maroua(2)),foncfi,'StartPoint',coefstart_all1);
```

```
fifiform=formula(fifi); % ou formula(f)
```

```

fificoef=coeffnames(fifi); % ou coeffnames(f)
fificoefval=coeffvalues(fifi);

for nn=1:size(fificoef,1)
    assignin('base',fificoef{nn},fificoefval(nn))
end

% % nouveaux points de départ pour le fit suivant
coefstart_all=fificoefval;

%%% raffinage des limites du fit

lowbnd= 0.96*coefstart_all;
upbnd=1.04*coefstart_all;

%%% Appellation de la fonction du fit

fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd,'Upper',upbnd);
foncfi=fitype(f1,'options',fo);
fifi1=fit(xx(Maroua(1):Maroua(2)),fifi(Maroua(1):Maroua(2)),foncfi,'StartPoint',coefstart_all);
final1=fifi1(xx(Maroua(1):Maroua(2)));

%%% Enregistrement des paramètres et écriture sur un fichier
savetempo= [fificoefval];

save( [racine,'/Raman_resdata_1',num2str(p),'.txt'],'savetempo','-ascii','-append')

fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd2,'Upper',upbnd2);
foncfi=fitype(f2,'options',fo);

%%% Les mêmes étapes sont refaites
fifi=fit(xx(Maroua(3):Maroua(4)),y(Maroua(3):Maroua(4)),foncfi,'StartPoint',coefstart_all2);

fifiform=formula(fifi); % ou formula(f)
fificoef=coeffnames(fifi); % ou coeffnames(f)
fificoefval=coeffvalues(fifi);

for nn=1:size(fificoef,1)
    assignin('base',fificoef{nn},fificoefval(nn))
end

% % nouveaux points de départ pour le fit suivant
coefstart_all=fificoefval;

%%% raffinage des limites du fit

lowbnd= 0.96*coefstart_all;
upbnd=1.04*coefstart_all;

foncfi=fitype(f2,'options',fo);
fifi1=fit(xx(Maroua(3):Maroua(4)),fifi(xx(Maroua(3):Maroua(4))),foncfi,'StartPoint',coefstart_all);

```

```

    final2=fifi1(xx(Maroua(3):Maroua(4)));
savetempo= [fificoefval];
save( [racine,'Raman_resdata_2',num2str(p),'.txt'],'savetempo','-ascii','-append')

fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd3,'Upper',upbnd3);
foncfi=fittype(f3,'options',fo);

%fifi=fit(udata(:,1),udata(:,2),foncfi,'StartPoint',coefstart_all);
fifi=fit(xx(Maroua(4):Maroua(5)),y(Maroua(4):Maroua(5)),foncfi,'StartPoint',coefstart_all3);

fifiform=formula(fifi); % ou formula(f)
fificoef=coeffnames(fifi); % ou coeffnames(f)
fificoefval=coeffvalues(fifi);

for nn=1:size(fificoef,1)
    assignin('base',fificoef{nn},fificoefval(nn))
end

% % nouveaux points de départ pour le fit suivant
coefstart_all=fificoefval;

%%% raffinage des limites du fit

lowbnd= 0.96*coefstart_all;
upbnd=1*coefstart_all;
fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd,'Upper',upbnd);
foncfi=fittype(f3,'options',fo);

final3=fifi1(xx(Maroua(4):Maroua(5)));
savetempo= [fificoefval];
save( [racine,'Raman_resdata_3',num2str(p),'.txt'],'savetempo','-ascii','-append')

fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd4,'Upper',upbnd4);
foncfi=fittype(f4,'options',fo);

fifi=fit(xx(Maroua(5):Maroua(6)),y(Maroua(5):Maroua(6)),foncfi,'StartPoint',coefstart_all4);

fifiform=formula(fifi); % ou formula(f)
fificoef=coeffnames(fifi); % ou coeffnames(f)
fificoefval=coeffvalues(fifi);

for nn=1:size(fificoef,1)
    assignin('base',fificoef{nn},fificoefval(nn))
end

% % nouveaux points de départ pour le fit suivant
coefstart_all=fificoefval;

```

```

%%% raffinage des limites du fit

lowbnd= 0.96*coefstart_all;
upbnd=1.04*coefstart_all;
fo=fioptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd,'Upper',upbnd);
foncfi=fitype(f4,'options',fo);
fifi1=fit(xx(Maroua(5):Maroua(6)),fifi(xx(Maroua(5):Maroua(6))),foncfi,'StartPoint',coefstart_all);
final4=fifi1(xx(Maroua(5):Maroua(6)));

savetempo= [fificoefval];
save( [racine,'Raman_resdata_4',num2str(p),'.txt'],'savetempo','-ascii','-append')

fo=fioptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd5,'Upper',upbnd5);
foncfi=fitype(f5,'options',fo);

fiform=formula(fifi); % ou formula(f)
fificoef=coeffnames(fifi); % ou coeffnames(f)
fificoefval=coeffvalues(fifi);

for nn=1:size(fificoef,1)
    assignin('base',fificoef{nn},fificoefval(nn))
end

% % nouveaux points de départ pour le fit suivant
coefstart_all=fificoefval;

%%% raffinage des limites du fit

lowbnd= 0.96*coefstart_all;
upbnd=1*coefstart_all;
fo=fioptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd,'Upper',upbnd);
foncfi=fitype(f5,'options',fo);
fifi1=fit(xx(Maroua(6):Maroua(7)),fifi(xx(Maroua(6):Maroua(7))),foncfi,'StartPoint',coefstart_all);
final5=fifi1(xx(Maroua(6):Maroua(7)));
savetempo= [fificoefval];
save( [racine,'Raman_resdata_5',num2str(p),'.txt'],'savetempo','-ascii','-append')

fo=fioptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd6,'Upper',upbnd6);
foncfi=fitype(f6,'options',fo);

fifi=fit(xx(Maroua(7):Maroua(8)),y(Maroua(7):Maroua(8)),foncfi,'StartPoint',coefstart_all6);

fiform=formula(fifi); % ou formula(f)
fificoef=coeffnames(fifi); % ou coeffnames(f)
fificoefval=coeffvalues(fifi);

for nn=1:size(fificoef,1)

```



```

    assignin('base',fificoef{nn},fificoefval(nn))
end

% % nouveaux points de départ pour le fit suivant
coefstart_all=fificoefval;

%%% raffinage des limites du fit

lowbnd= 0.96*coefstart_all;
upbnd=1.04*coefstart_all;
fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd,'Upper',upbnd);
foncfi=fitype(f6,'options',fo);

final6=fifi1(xx(Maroua(7):Maroua(8)));
savetempo= [fificoefval];
save( [racine,'Raman_resdata_6',num2str(p),'.txt'],'savetempo','-ascii','-append')

fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd7,'Upper',upbnd7);
foncfi=fitype(f7,'options',fo);

fifi=fit(xx(Maroua(8):Maroua(9)),y(Maroua(8):Maroua(9)),foncfi,'StartPoint',coefstart_all7);

fifiiform=formula(fifi); % ou formula(f)
fificoef=coeffnames(fifi); % ou coeffnames(f)
fificoefval=coeffvalues(fifi);

for nn=1:size(fificoef,1)
    assignin('base',fificoef{nn},fificoefval(nn))
end

% % nouveaux points de départ pour le fit suivant
coefstart_all=fificoefval;

%%% raffinage des limites du fit

lowbnd= 0.96*coefstart_all;
upbnd=1*coefstart_all;
fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd,'Upper',upbnd);
foncfi=fitype(f7,'options',fo);
fifi1=fit(xx(Maroua(8):Maroua(9)),fifi(xx(Maroua(8):Maroua(9))),foncfi,'StartPoint',coefstart_all);
final7=fifi1(xx(Maroua(8):Maroua(9)));
savetempo= [fificoefval];
save( [racine,'Raman_resdata_7',num2str(p),'.txt'],'savetempo','-ascii','-append')

fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd8,'Upper',upbnd8);
foncfi=fitype(f8,'options',fo);

```

```

fifi=fit(xx(Maroua(9):Maroua(10)),y(Maroua(9):Maroua(10)),foncfi,'StartPoint',coefstart_all8);

fifiform=formula(fifi); % ou formula(f)
fificoef=coeffnames(fifi); % ou coeffnames(f)
fificoefval=coeffvalues(fifi);

for nn=1:size(fificoef,1)
    assignin('base',fificoef{nn},fificoefval(nn))
end

% % nouveaux points de départ pour le fit suivant
coefstart_all=fificoefval;

%% % rafinage des limites du fit

lowbnd= 0.96*coefstart_all;
upbnd=1.04*coefstart_all;
fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd,'Upper',upbnd);
foncfi=fitttype(f8,'options',fo);
fifi1=fit(xx(Maroua(9):Maroua(10)),fifi(xx(Maroua(9):Maroua(10))),foncfi,'StartPoint',coefstart_all);
final8=fifi1(xx(Maroua(9):Maroua(10)));
savetempo= [fificoefval];
save( [racine,'Raman_resdata_8',num2str(p),'.txt'],'savetempo','-ascii','-append')

fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd9,'Upper',upbnd9);
foncfi=fitttype(f88,'options',fo);

fifi=fit(xx(Maroua(11):Maroua(12)),y(Maroua(11):Maroua(12)),foncfi,'StartPoint',coefstart_all9);

fifiform=formula(fifi); % ou formula(f)
fificoef=coeffnames(fifi); % ou coeffnames(f)
fificoefval=coeffvalues(fifi);

for nn=1:size(fificoef,1)
    assignin('base',fificoef{nn},fificoefval(nn))
end

% % nouveaux points de départ pour le fit suivant
coefstart_all=fificoefval;

%% % rafinage des limites du fit

lowbnd= 0.96*coefstart_all;
upbnd=1.04*coefstart_all;

fifi1=fit(xx(Maroua(11):Maroua(12)),fifi(xx(Maroua(11):Maroua(12))),foncfi,'StartPoint',coefstart_all);
final9=fifi1(xx(Maroua(11):Maroua(12)));
savetempo= [fificoefval];
save( [racine,'Raman_resdata_9',num2str(p),'.txt'],'savetempo','-ascii','-append')

```

```

fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd10,'Upper',upbnd10);
foncfi=fittype(f888,'options',fo);

fifi=fit(xx(Maroua(12):Maroua(13)),y(Maroua(12):Maroua(13)),foncfi,'StartPoint',coefstart_all10);

fifiiform=formula(fifi); % ou formula(f)
fificoef=coeffnames(fifi); % ou coeffnames(f)
fificoefval=coeffvalues(fifi);

for nn=1:size(fificoef,1)
    assignin('base',fificoef{nn},fificoefval(nn))
end

% % nouveaux points de départ pour le fit suivant
coefstart_all=fificoefval;

%%% raffinage des limites du fit

lowbnd= 0.96*coefstart_all;
upbnd=1.04*coefstart_all;
fo=fitoptions('Method','NonlinearLeastSquares','Lower',lowbnd,'Upper',upbnd);
foncfi=fittype(f888,'options',fo);
fifi1=fit(xx(Maroua(12):Maroua(13)),fifi(xx(Maroua(12):Maroua(13))),foncfi,'StartPoint',coefstart_all);
final10=fifi1(xx(Maroua(12):Maroua(13)));
savetempo= [fificoefval];
save( [racine,'Raman_resdata_10',num2str(p),'.txt'],'savetempo','-ascii','-append')

% les parties qui n'ont pas été fittées

HJ= y(1:Maroua(1)-1);
HK= y(Maroua(2):Maroua(3)-1);
HL= y(Maroua(10):Maroua(11)-1);
HH= y(Maroua(13):end);

% Concaténation du fichier final
final= [HJ' final1(1:end-1)' HK' final2(1:end-1)' final3(1:end-1)' final4(1:end-1)' final5(1:end-1)'
final6(1:end-1)' final7(1:end-1)' final8(1:end-1)' HL' final9(1:end-1)' final10(1:end-1)' HH'];

end

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

- **Fonction de normalisation :**

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

```

function [fitnorm] = normspectre(xref,fitref,x2,fit2,pos)
%But de la fonction : normaliser les données d'un spectre pour le comparer

```

%à un spectre de référence, à partir d'une bande de référence devant avoir la même intensité sur les deux spectres.

```
i=1;
%recherche de l'indice correspondant à l'abscisse de la bande de référence
%dans le tableau du spectre de référence
%% Cette partie correspond a la normalisation par bande de référence, on
%% se focalisera dans ce qui suit sur une normalisation avec l'aire sous
%% le spectre

while xref(i)<pos
    i=i+1;
end
j=1;
%recherche de l'indice correspondant à l'abscisse de la bande de référence
%dans le tableau du spectre à normaliser
while x2(j)<pos
    j=j+1;
end

mref=1;
m2=trapz(x2,fit2); % Calcul de l'integrale sous la courbe
r=mref/m2; %rapport de normalisation
```

```
%On multiplie l'intensité du spectre 2 au niveau du tableau des intensités
%mais aussi au niveau des paramètres mathématiques contenus dans p
fitnorm=fit2.*r;
```

```
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

- Fonction de lecture des fichiers résultats et calcul de paramètres (orientation, endommagement ...) :

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
%lecture des res_data et calcul des parametres
```

```
clear all
close all
```

```
% il y'a 4 coeffs a extraire pour chaque fonction.
%le decoupage donne
%il faut tenir en compte le nombre de spectres (ici 74 !!)
```

```
load Raman_resdata_10.txt;
v10= Raman_resdata_10(:,:);
load Raman_resdata_20.txt;
v20= Raman_resdata_20(:,:);
load Raman_resdata_30.txt;
v30= Raman_resdata_30(:,:);
load Raman_resdata_40.txt;
v40= Raman_resdata_40(:,:);
load Raman_resdata_50.txt;
```

```

v50= Raman_resdata_50(:,:);
load Raman_resdata_60.txt;
v60= Raman_resdata_60(:,:);
load Raman_resdata_70.txt;
v70= Raman_resdata_70(:,:);
load Raman_resdata_80.txt;
v80= Raman_resdata_80(:,:);
load Raman_resdata_90.txt;
v90= Raman_resdata_90(:,:);
load Raman_resdata_100.txt;
v100= Raman_resdata_100(:,:);

```

```

A0 = [v10(:,1) v20(:,1) v30(:,1:5) v40(:,1:2) v50(:,1:2) v60(:,1) v70(:,1:4) v80(:,1:5) v90(:,1:2)
v100(:,1:3)];
M0 = [v10(:,2) v20(:,2) v30(:,6:10) v40(:,3:4) v50(:,3:4) v60(:,2) v70(:,5:8) v80(:,6:10) v90(:,3:4)
v100(:,4:6)];
w0 = [v10(:,3) v20(:,3) v30(:,11:15) v40(:,5:6) v50(:,5:6) v60(:,3) v70(:,9:12) v80(:,11:15) v90(:,5:6)
v100(:,7:9)];
x0 = [v10(:,4) v20(:,4) v30(:,16:20) v40(:,7:8) v50(:,7:8) v60(:,4) v70(:,13:16) v80(:,16:20) v90(:,7:8)
v100(:,10:12)];

```

% i pour referer le spectre, j referer le pic, z pour les coordonnees du point

pearsonvii = @(A,M,w,x,data) ...

A./ (1 + ((data-x)/(w/2)).^2 . (2^(1/M) - 1)).^M ;*

```
[matrix0]=xlsread('PETAM.xlsx');
```

```
xx0= matrix0(1,2:end);
```

```
xx0=round(xx0,2);
```

```
b0 = matrix0(2:end,2:end);
```

```
matrix= [xx0;b0];
```

```
xx0=xx0(1):0.1:xx0(end);
```

```
for i=1:size(A0,1)
```

```
for j=1:size(A0,2)
```

```
for z=1:length(xx0)
```

```
f0(i,j,z)=pearsonvii(A0(i,j),M0(i,j),w0(i,j),x0(i,j),xx0(z));
```

```
end
```

```
end
```

```
end
```

%la fonction somme de toutes les fonctions

```
for i=1:size(A0,1)
```

```
for z=1:length(xx0)
```

```
f01(i,1,z)=pearsonvii(A0(i,1),M0(i,1),w0(i,1),x0(i,1),xx0(z));
```

```
end
```

```
end
```

```
for i=1:size(A0,1)
```

```
for j=2:size(A0,2)
```

```

for z=1:length(xx0)
f01(i,j,z)= f01(i,j-1,z)+pearsonvii(A0(i,j),M0(i,j),w0(i,j),x0(i,j),xx0(z));
end
end
end
ftot0=f01(:,end,:);

% calcul des integrales des pics

for i=1:size(A0,1)
for j=1:size(A0,2)

I0(i,j)=integral(@(x) pearsonvii(A0(i,j),M0(i,j),w0(i,j),x0(i,j),x),xx0(1),xx0(end)));

end
end

% calcul de l'integrale totale

for i = 1:size(A0,1)
for j=1:length(xx0)
e(i,j)=ftot0(i,1,j);
end
end

% plot (xx0,e(1,:))

for i=1:size(A0,1)

    Itot(i)=trapz(xx0,e(i,:));

end

% calcul de l'orientation Attention seulement si on est polarises en
% parallele
%%% I(1616)/I(1727) (ici je mets leur sous bandes respectives)

for i = 1:size(A0,1)

    OrientRaman(i)= (I0(i,20)+I0(i,21))/(I0(i,22)+I0(i,23)+I0(i,24));

end

% calcul de l'endommagement volumique (Dans le cas non polarise)
%%% Je cherche le max des Aires sous le spectres pour epscr

[Mouad,Rania]=max(Itot);

for i = 1:size(A0,1)

```

```

    Endom(i)= 1-(ltot(i)/Mouad);
end
% calcul du pas de shifts / Gruneisen
for i = 1:size(A0,1)
    for j = 1:size(A0,2)
        pas(i,j)= (x0(1,j)-x0(i,j))/x0(1,j);
    end
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

Références:

- [1] Köpnick H, Polyester, in: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2012: pp. 623–649.
<https://dokumen.tips/documents/ullmanns-encyclopedia-of-industrial-chemistry-polyesters.html?page=2>.
- [2] J.-M. Besnoin, K.Y. Choi, Identification and Characterization of Reaction Byproducts in the Polymerization of Polyethylene Terephthalate, *Journal of Macromolecular Science, Part C* 29 (1989) 55–81. <https://doi.org/10.1080/07366578908055164>.
- [3] A. Michaels, W. Vieth, J.A. Barrie, Diffusion of Gases in Polyethylene Terephthalate, *Journal of Applied Physics* (1963). <https://www.semanticscholar.org/paper/Diffusion-of-Gases-in-Polyethylene-Terephthalate-Michaels-Vieth/c6685d264f1eaaa3330578ad2d937606320099bf> (accessed November 12, 2023).
- [4] K. Ravindranath, R. Mashelkar, Polyethylene terephthalate—I. Chemistry, thermodynamics and transport properties, *Chemical Engineering Science* (1986). <https://www.semanticscholar.org/paper/Polyethylene-terephthalate%E2%80%94I.-Chemistry%2C-and-Ravindranath-Mashelkar/b5e8f733a32c9eab8e6daeeb184e777e1513d248> (accessed November 12, 2023).
- [5] J. Štokr, B. Schneider, D. Doskočilová, J. Lövy, P. Sedláček, Conformational structure of poly(ethylene terephthalate). Infra-red, Raman and n.m.r. spectra, *Polymer (Guilford)* 23 (1982) 714–721. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(82\)90057-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(82)90057-X).
- [6] J. Štokr, P. Sedláček, D. Doskočilová, B. Schneider, J. Lövy, Structure and molecular spectra of ethyl benzoate and diethyl terephthalate, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 46 (1981) 1658–1674. <https://doi.org/10.1135/cccc19811658>.
- [7] P. Sedláček, J. Štokr, B. Schneider, Structure and vibrational spectra of methyl benzoate and dimethyl terephthalate, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 46 (1981) 1646–1657.
- [8] S.-B. Lin, J.L. Koenig, Spectroscopic characterization of the rotational conformations in the disordered phase of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 20 (1982) 2277–2295.
<https://doi.org/10.1002/pol.1982.180201209>.
- [9] J.-M. Huang, P.P. Chu, F.-C. Chang, Conformational changes and molecular motion of poly(ethylene terephthalate) annealed above glass transition temperature, *Polymer* 41 (2000) 1741–1748. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00329-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00329-8).
- [10] J.C. Rodríguez-Cabello, J. Reguera, M. Alonso, T.M. Parker, D.T. McPherson, D.W. Urry, Endothermic and exothermic components of an inverse temperature transition for hydrophobic association by TMDSC, *Chemical Physics Letters* 388 (2004) 127–131.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.03.013>.
- [11] L. Quintanilla, J.C. Rodríguez-Cabello, T. Jawhari, J.M. Pastor, Structural analysis of injection-moulded semicrystalline polymers by Fourier transform infra-red spectroscopy with photoacoustic detection and differential scanning calorimetry: 1. Poly(ethylene terephthalate), *Polymer* 34 (1993) 3787–3795. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90502-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90502-2).
- [12] V. Viti, P.L. Indovina, F. Podo, L. Radics, G. Némethy, Conformational studies of ethylene glycol and its two methyl ether derivatives, *Molecular Physics* 27 (1974) 541–559. <https://doi.org/10.1080/00268977400100481>.
- [13] L.M. Loew, E. Sacher, Use of molecular orbital theory potential energy surfaces in determining polymer conformations. I. Poly(ethylene terephthalate), *Journal of*

- Macromolecular Science, Part B 15 (1978) 619–634.
<https://doi.org/10.1080/00222347808212277>.
- [14] I.M. Ward, Determination of molecular orientation by spectroscopic techniques, in: H.H. Kaush, H.G. Zachman (Eds.), *Characterization of Polymers in the Solid State I: Part A: NMR and Other Spectroscopic Methods Part B: Mechanical Methods*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1985: pp. 81–115. https://doi.org/10.1007/3-540-13779-3_18.
- [15] L. Liangbin, H. Rui, L. Ai, N. Fude, H. Shiming, W. Chunmei, Z. Yuemao, W. Dong, High pressure crystallized poly(ethylene terephthalate): high crystallinity and large extended-chain crystals, *Polymer* 41 (2000) 6943–6947. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00024-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00024-0).
- [16] R.D.P. Daubeny, C.W. Bunn, C.J. Brown, The Crystal Structure of Polyethylene Terephthalate, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 226 (1954) 531–542. <https://doi.org/10.1098/rspa.1954.0273>.
- [17] Y. Tomashpol'skii, G.S. Markova, An electron diffraction study of the crystalline structure of polyethylene terephthalate by means of the Fourier synthesis, *Polymer Science USSR* 6 (1964) 316–324. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(64\)90311-9](https://doi.org/10.1016/0032-3950(64)90311-9).
- [18] S. Fakirov, E.W. Fischer, G.F. Schmidt, Unit cell dimensions of poly(ethylene terephthalate), *Die Makromolekulare Chemie* 176 (1975) 2459–2465. <https://doi.org/10.1002/macp.1975.021760821>.
- [19] Y. Fu, W.R. Busing, Y. Jin, K.A. Affholter, B. Wunderlich, Structure analysis of the noncrystalline material in poly(ethylene terephthalate) fibers, *Macromolecular Chemistry and Physics* 195 (1994) 803–822. <https://doi.org/10.1002/macp.1994.021950236>.
- [20] E. Kong, Structure of crystalline polymers edited by I. H. Hall, *Journal of Applied Crystallography - J APPL CRYST* 18 (1985) 53–54. <https://doi.org/10.1107/S0021889885009797>.
- [21] C.R. Martinez, B.L. Iverson, Rethinking the term “pi-stacking,” *Chem. Sci.* 3 (2012) 2191–2201. <https://doi.org/10.1039/C2SC20045G>.
- [22] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 1980.
- [23] A.K. Rajagopal, K.L. Ngai, S. Teitler, Theoretical aspects of coupling model schemes of slow relaxation in complex correlated systems, *Journal of Non-Crystalline Solids* 131–133 (1991) 282–288. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(91\)90317-Y](https://doi.org/10.1016/0022-3093(91)90317-Y).
- [24] D. Turnbull, M.H. Cohen, Free-volume model of the amorphous phase: Glass transition, *The Journal of Chemical Physics* 34 (1961) 120–125. <https://doi.org/10.1063/1.1731549>.
- [25] K.H. Illers, H. Breuer, Molecular motions in polyethylene terephthalate, *Journal of Colloid Science* 18 (1963) 1–31. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(63\)90100-4](https://doi.org/10.1016/0095-8522(63)90100-4).
- [26] A.F. Sousa, C. Vilela, A.C. Fonseca, M. Matos, C.S.R. Freire, G.-J.M. Gruter, J.F.J. Coelho, A.J.D. Silvestre, Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency, *Polym. Chem.* 6 (2015) 5961–5983. <https://doi.org/10.1039/C5PY00686D>.
- [27] R.-J. van Putten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. de Vries, Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources, *Chem. Rev.* 113 (2013) 1499–1597. <https://doi.org/10.1021/cr300182k>.
- [28] K. Loos, R. Zhang, I. Pereira, B. Agostinho, H. Hu, D. Maniar, N. Sbirrazzuoli, A.J.D. Silvestre, N. Guigo, A.F. Sousa, A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life, *Frontiers in Chemistry* 8 (2020). <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.00585> (accessed November 12, 2023).
- [29] Home, Avantium (n.d.). <https://www.avantium.com/> (accessed January 30, 2023).

- [30] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited, *Green Chem.* 12 (2010) 539–554. <https://doi.org/10.1039/B922014C>.
- [31] A. Gandini, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, A.F. Sousa, M. Gomes, The furan counterpart of poly(ethylene terephthalate): An alternative material based on renewable resources, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 47 (2009) 295–298. <https://doi.org/10.1002/pola.23130>.
- [32] S.K. Burgess, J.E. Leisen, B.E. Kraftschik, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules* 47 (2014) 1383–1391. <https://doi.org/10.1021/ma5000199>.
- [33] R.J.I. Knoop, W. Vogelzang, J. van Haveren, D.S. van Es, High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); critical aspects in synthesis and mechanical property determination, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 51 (2013) 4191–4199. <https://doi.org/10.1002/pola.26833>.
- [34] S.K. Burgess, G.B. Wenz, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Penetrant transport in semicrystalline poly(ethylene furanoate), *Polymer* 98 (2016) 305–310. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.06.046>.
- [35] S.K. Burgess, J.E. Leisen, B.E. Kraftschik, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules* 47 (2014) 1383–1391. <https://doi.org/10.1021/ma5000199>.
- [36] S.K. Burgess, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Carbon Dioxide Sorption and Transport in Amorphous Poly(ethylene furanoate), *Macromolecules* 48 (2015) 2184–2193. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00333>.
- [37] C.F. Araujo, M.M. Nolasco, P.J.A. Ribeiro-Claro, S. Rudić, A.J.D. Silvestre, P.D. Vaz, A.F. Sousa, Inside PEF: Chain Conformation and Dynamics in Crystalline and Amorphous Domains, *Macromolecules* 51 (2018) 3515–3526. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00192>.
- [38] L.G. Kazaryan, F.M. Medvedeva, X-Ray study of the structure of the polyester of furan-2, 5-dicarboxylic acid, *Vysok. Soedin., Ser. B.* 10 (1986).
- [39] Y. Mao, R.M. Kriegel, D.G. Bucknall, The crystal structure of poly(ethylene furanoate), *Polymer* 102 (2016) 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.052>.
- [40] G. Stoclet, G. Gobius du Sart, B. Yenzi, S. de Vos, J.M. Lefebvre, Isothermal crystallization and structural characterization of poly(ethylene-2,5-furanoate), *Polymer* 72 (2015) 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.07.014>.
- [41] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, G. Monge, J.-M. Haudin, N. Sbirrazzuoli, N. Billon, Strain-induced crystallization of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate). Mechanical and crystallographic analysis, *Polymer* 187 (2020) 122126. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122126>.
- [42] V. Tsanaktsis, D.G. Papageorgiou, S. Exarhopoulos, D.N. Bikiaris, G.Z. Papageorgiou, Crystallization and Polymorphism of Poly(ethylene furanoate), *Crystal Growth & Design* 15 (2015) 5505–5512. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01136>.
- [43] A. Benatmane, Etude du vieillissement physique du Poly(Ethylene-Terephthalate), amorphe et semi cristallin, These de doctorat, Lyon, INSA, 1991. <https://www.theses.fr/1991ISAL0029> (accessed November 12, 2023).
- [44] A. Keller, G.R. Lester, L.B. Morgan, H.W. Melville, Crystallization phenomena in polymers - Preliminary investigation of the crystallization characteristics of polyethylene terephthalate, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A,*

- Mathematical and Physical Sciences 247 (1997) 1–12.
<https://doi.org/10.1098/rsta.1954.0009>.
- [45] D.P.R. Kint, S. Muñoz-Guerra, Modification of the thermal properties and crystallization behaviour of poly(ethylene terephthalate) by copolymerization, *Polymer International* 52 (2003) 321–336. <https://doi.org/10.1002/pi.1175>.
- [46] M. Avrami, Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III, *The Journal of Chemical Physics* 9 (1941) 177–184.
<https://doi.org/10.1063/1.1750872>.
- [47] H. Ghasemi, P.J. Carreau, M.R. Kamal, Isothermal and non-isothermal crystallization behavior of PET nanocomposites, *Polymer Engineering & Science* 52 (2012) 372–384.
<https://doi.org/10.1002/pen.22092>.
- [48] T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer* 12 (1971) 150–158.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(71\)90041-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(71)90041-3).
- [49] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, N. Sbirrazzuoli, N. Billon, Understanding of strain-induced crystallization developments scenarios for polyesters: Comparison of poly(ethylene furanoate), PEF, and poly(ethylene terephthalate), PET, *Polymer (Guilford)* 203 (2020) 122755-. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122755>.
- [50] G.Z. Papageorgiou, V. Tsanaktsis, D.N. Bikiaris, Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 7946–7958. <https://doi.org/10.1039/C4CP00518J>.
- [51] R.J.I. Knoop, W. Vogelzang, J. van Haveren, D.S. van Es, High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); critical aspects in synthesis and mechanical property determination, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 51 (2013) 4191–4199. <https://doi.org/10.1002/pola.26833>.
- [52] S.K. Burgess, J.E. Leisen, B.E. Kraftschik, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules* 47 (2014) 1383–1391.
<https://doi.org/10.1021/ma5000199>.
- [53] A. Aji, K.C. Cole, M.M. Dumoulin, J. Brisson, Amorphous orientation of poly(ethylene terephthalate) by X-ray diffraction in combination with Fourier transform infra-red spectroscopy, *Polymer* 36 (1995) 4023–4030. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)90981-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)90981-7).
- [54] P. Lapersonne, J.F. Tassin, L. Monnerie, Uniaxial planar deformation of PET films: 2. Characterization of the orientation from measurements of refractive indices, *Polymer* 35 (1994) 2192–2196. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90249-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90249-6).
- [55] P. Lapersonne, D.I. Bower, I.M. Ward, Molecular orientation and conformational changes due to uniaxial-planar deformation of poly(ethylene terephthalate) films, *Polymer* 33 (1992) 1277–1283. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90774-Q](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90774-Q).
- [56] E. Dargent, J. Grenet, X. Auvray, Thermal behaviour of drawn semicrystalline poly(ethylene terephthalate) films, *Journal of Thermal Analysis* 41 (1994) 1409–1415.
<https://doi.org/10.1007/BF02549936>.
- [57] C.J. Heffelfinger, P.G. Schmidt, Structure and properties of oriented poly(ethylene terephthalate) films, *Journal of Applied Polymer Science* 9 (1965) 2661–2680.
<https://doi.org/10.1002/app.1965.070090804>.
- [58] P. Lapersonne, J.-F. Tassin, L. Monnerie, J. Beautemps, Uniaxial-planar deformation of poly(ethylene terephthalate) films: 1. Characterization of the crystalline phase, *Polymer* 32 (1991) 3331–3339. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(91\)90536-R](https://doi.org/10.1016/0032-3861(91)90536-R).
- [59] D. Kawakami, B.S. Hsiao, S. Ran, C. Burger, B. Fu, I. Sics, B. Chu, T. Kikutani, Structural formation of amorphous poly(ethylene terephthalate) during uniaxial

- deformation above glass temperature, *Polymer* 45 (2004) 905–918. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.027>.
- [60] E. Gorlier, J.M. Haudin, N. Billon, Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading, *Polymer* 42 (2001) 9541–9549. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00497-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00497-9).
- [61] D. Kawakami, B.S. Hsiao, S. Ran, C. Burger, B. Fu, I. Sics, B. Chu, T. Kikutani, Structural formation of amorphous poly(ethylene terephthalate) during uniaxial deformation above glass temperature, *Polymer* 45 (2004) 905–918. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.027>.
- [62] B. Clauss, D.R. Salem, A Chain-Intrinsic Fluorescence Study of Orientation-Strain Behavior in Uniaxially Drawn Poly(ethylene terephthalate) Film, *Macromolecules* 28 (1995) 8328–8333. <https://doi.org/10.1021/ma00128a049>.
- [63] S. Ran, Z. Wang, C. Burger, B. Chu, B.S. Hsiao, Mesophase as the Precursor for Strain-Induced Crystallization in Amorphous Poly(ethylene terephthalate) Film, *Macromolecules* 35 (2002) 10102–10107. <https://doi.org/10.1021/ma021252i>.
- [64] D.J. Blundell, D.H. MacKerron, W. Fuller, A. Mahendrasingam, C. Martin, R.J. Oldman, R.J. Rule, C. Riekkel, Characterization of strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) at fast draw rates using synchrotron radiation, *Polymer* 37 (1996) 3303–3311. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)88476-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)88476-X).
- [65] A. Mahendrasingam, C. Martin, W. Fuller, D.J. Blundell, R.J. Oldman, J.L. Harvie, D.H. MacKerron, C. Riekkel, P. Engström, Effect of draw ratio and temperature on the strain-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) at fast draw rates, *Polymer* 40 (1999) 5553–5565. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00770-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00770-8).
- [66] Y. Marco, L. Chevalier, G. Régnier, A. Poitou, Induced crystallization and orientation of poly(ethylene terephthalate) during uniaxial and biaxial elongation, *Macromolecular Symposia* 185 (2002) 15–34. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200208\)185:1<15::AID-MASY15>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200208)185:1<15::AID-MASY15>3.0.CO;2-J).
- [67] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, G. Monge, J.-M. Haudin, N. Sbirrazzuoli, N. Billon, Strain-induced crystallization of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate). Mechanical and crystallographic analysis, *Polymer* 187 (2020) 122126. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122126>.
- [68] Y. Mao, D.G. Bucknall, R.M. Kriegel, Synchrotron X-ray scattering study on amorphous poly(ethylene furanoate) under uniaxial deformation, *Polymer* 139 (2018) 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.01.062>.
- [69] G. Stoclet, J.M. Lefebvre, B. Yeniad, G. Gobius du Sart, S. de Vos, On the strain-induced structural evolution of Poly(ethylene-2,5-furanoate) upon uniaxial stretching: An in-situ SAXS-WAXS study, *Polymer* 134 (2018) 227–241. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.11.071>.
- [70] E. Forestier, Etude de la microstructure induite du PEF, un polymère biosourcé, lors d'étirages uniaxiaux et biaxiaux au-dessus de la transition α , These de doctorat, Université Paris sciences et lettres, 2021. <https://www.theses.fr/2021UPSLM046> (accessed November 12, 2023).
- [71] J. Wu, J.M. Schultz, Calculation of mesophase percentage of polymer fibers from 2D wide-angle X-ray scattering patterns, *Polymer* 43 (2002) 6695–6700. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00672-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00672-9).
- [72] D. Kawakami, C. Burger, S. Ran, C. Avila-Orta, I. Sics, B. Chu, S.-M. Chiao, B.S. Hsiao, T. Kikutani, New Insights into Lamellar Structure Development and SAXS/WAXD Sequence Appearance during Uniaxial Stretching of Amorphous Poly(ethylene terephthalate) above Glass Transition Temperature, *Macromolecules* 41 (2008) 2859–2867. <https://doi.org/10.1021/ma702554t>.

- [73] T. Asano, F.J. Baltá Calleja, A. Flores, M. Tanigaki, M.F. Mina, C. Sawatari, H. Itagaki, H. Takahashi, I. Hatta, Crystallization of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) as revealed by X-ray diffraction and microhardness, *Polymer* 40 (1999) 6475–6484. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00839-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00839-8).
- [74] G.E. Welsh, D.J. Blundell, A.H. Windle, A transient mesophase on drawing polymers based on polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene naphthoate (PEN), *Journal of Materials Science* 35 (2000) 5225–5240. <https://doi.org/10.1023/A:1004820824004>.
- [75] B. Kim, Y.D. Park, K. Min, J.H. Lee, S.S. Hwang, S.M. Hong, B.H. Kim, S.O. Kim, C.M. Koo, Electric actuation of nanostructured thermoplastic elastomer gels with ultralarge electrostriction coefficients, *Advanced Functional Materials* 21 (2011) 3242–3249. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100298>.
- [76] D. Kawakami, B.S. Hsiao, C. Burger, S. Ran, C. Avila-Orta, I. Sics, T. Kikutani, K.I. Jacob, B. Chu, Deformation-Induced Phase Transition and Superstructure Formation in Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecules* 38 (2005) 91–103. <https://doi.org/10.1021/ma049333x>.
- [77] D. Kawakami, C. Burger, S. Ran, C. Avila-Orta, I. Sics, B. Chu, S.-M. Chiao, B.S. Hsiao, T. Kikutani, New Insights into Lamellar Structure Development and SAXS/WAXD Sequence Appearance during Uniaxial Stretching of Amorphous Poly(ethylene terephthalate) above Glass Transition Temperature, *Macromolecules* 41 (2008) 2859–2867. <https://doi.org/10.1021/ma702554t>.
- [78] U. Göschel, Thermally stimulated structural changes in highly oriented glassy poly(ethylene terephthalate), *Polymer* 37 (1996) 4049–4059. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00249-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00249-2).
- [79] L. Parravicini, B. Leone, F. Auriemma, G. Guerra, V. Petraccone, G. Di Dino, R. Bianchi, R. Vosa, Crystallization of poly(ethylene terephthalate) (PET) from the oriented mesomorphic form, *Journal of Applied Polymer Science* 52 (1994) 875–885. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070520706>.
- [80] L.V. Todorov, C.I. Martins, J.C. Viana, Solid-state structural evolution of poly(ethylene terephthalate) during step uniaxial stretching from different initial morphologies: An in situ wide angle x-ray scattering study, *Journal of Applied Polymer Science* 124 (2012) 470–483. <https://doi.org/10.1002/app.34706>.
- [81] L.V. Todorov, C.I. Martins, J.C. Viana, In situ WAXS/SAXS structural evolution study during uniaxial stretching of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites in solid state: Poly(ethylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* 128 (2013) 2884–2895. <https://doi.org/10.1002/app.38368>.
- [82] K. Ben Hafsia, Identification of the micro-mechanisms of deformation in amorphous and semi-crystalline PET in situ during a mechanical test, (2016).
- [83] A. Mahendrasingam, D.J. Blundell, A.K. Wright, V. Urban, T. Narayanan, W. Fuller, Observations of structure development during crystallisation of oriented poly(ethylene terephthalate), *Polymer* 44 (2003) 5915–5925. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00542-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00542-1).
- [84] D. Kawakami, S. Ran, C. Burger, C. Avila-Orta, I. Sics, B. Chu, B.S. Hsiao, T. Kikutani, Superstructure Evolution in Poly(ethylene terephthalate) during Uniaxial Deformation above Glass Transition Temperature, *Macromolecules* 39 (2006) 2909–2920. <https://doi.org/10.1021/ma052589y>.
- [85] A.I. Abou-Kandil, A.H. Windle, The development of microstructure in oriented polyethylene terephthalate (PET) during annealing, *Polymer* 48 (2007) 5069. https://www.academia.edu/51866983/The_development_of_microstructure_in_oriented_polyethylene_terephthalate_PET_during_annealing (accessed November 12, 2023).

- [86] R. Séguéla, Plasticity of semi-crystalline polymers: crystal slip versus melting-recrystallization, *E-Polymers* 7 (2007). <https://doi.org/10.1515/epoly.2007.7.1.382>.
- [87] S.G. Burnay, G.W. Groves, Deformation mechanisms in oriented high density polyethylene, *J Mater Sci* 13 (1978) 639–646. <https://doi.org/10.1007/BF00541814>.
- [88] L.G. Shadrake, F. Guiu, Dislocations in polyethylene crystals: line energies and deformation modes, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 34 (1976) 565–581. <https://doi.org/10.1080/14786437608223794>.
- [89] D.P. Pope, A. Keller, Deformation of oriented polyethylene, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 13 (1975) 533–566. <https://doi.org/10.1002/pol.1975.180130307>.
- [90] A. Bellare, R.E. Cohen, A.S. Argon, Development of texture in poly(ethylene terephthalate) by plane-strain compression, *Polymer* 34 (1993) 1393–1403. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90851-Z](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90851-Z).
- [91] B. Crist, C.J. Fisher, P.R. Howard, Mechanical properties of model polyethylenes: tensile elastic modulus and yield stress, *Macromolecules* 22 (1989) 1709–1718. <https://doi.org/10.1021/ma00194a035>.
- [92] M.A. Kennedy, A.J. Peacock, M.D. Failla, J.C. Lucas, L. Mandelkern, Tensile Properties of Crystalline Polymers: Random Copolymers of Ethylene, *Macromolecules* 28 (1995) 1407–1421. <https://doi.org/10.1021/ma00109a012>.
- [93] W.J. O’Kane, R.J. Young, The role of dislocations in the yield of polypropylene, *J Mater Sci Lett* 14 (1995) 433–435. <https://doi.org/10.1007/BF00274564>.
- [94] N.W. Brooks, M. Ghazali, R.A. Duckett, A.P. Unwin, I.M. Ward, Effects of morphology on the yield stress of polyethylene, *Polymer* 40 (1999) 821–825. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00324-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00324-3).
- [95] B. Xiong, O. Lame, J.-M. Chenal, Y. Men, R. Seguela, G. Vigier, Critical stress and thermal activation of crystal plasticity in polyethylene: Influence of crystal microstructure and chain topology, *Polymer* 118 (2017) 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.05.011>.
- [96] A. Peterlin, Drawing and annealing of fibrous material, *Journal of Applied Physics* 48 (1977) 4099–4108. <https://doi.org/10.1063/1.323436>.
- [97] J.M. Schultz, J. Petermann, Transmission electron microscope observations of fibrillar-to-lamellar transformations in melt-drawn polymers — I. Isotactic polypropylene, *Colloid & Polymer Sci* 262 (1984) 294–300. <https://doi.org/10.1007/BF01410467>.
- [98] C.B. Bucknall, *Manufacture of Toughened Plastics*, in: C.B. Bucknall (Ed.), *Toughened Plastics*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1977: pp. 66–106. https://doi.org/10.1007/978-94-017-5349-4_4.
- [99] Perez, *Physique et mécanique des polymères amorphes*, Tec & Doc, Paris, 1997.
- [100] Y. Tomita, M. Uchida, Characterization of micro- to macroscopic deformation behavior of amorphous polymer with heterogeneous distribution of microstructures, *International Journal of Mechanical Sciences* 45 (2003) 1703–1716. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2003.09.023>.
- [101] W. Whitney, Observations of Deformation Bands in Amorphous Polymers, *Journal of Applied Physics* 34 (2004) 3633–3634. <https://doi.org/10.1063/1.1729277>.
- [102] T.E. Brady, G.S.Y. Yeh, Yielding Behavior of Glassy Amorphous Polymers, *Journal of Applied Physics* 42 (2003) 4622–4630. <https://doi.org/10.1063/1.1659831>.
- [103] D.R. Salem, Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film: influence of strain rate, *Polymer* 33 (1992) 3182–3188. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90232-L](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90232-L).
- [104] J.A. Sauer, J. Marin, C.C. Hsiao, Creep and Damping Properties of Polystyrene, *Journal of Applied Physics* 20 (2004) 507–517. <https://doi.org/10.1063/1.1698418>.

- [105] A.L. Volynskii, N.F. Bakeev, Structural aspects of deformation of amorphous polymers, *Russ Chem Bull* 54 (2005) 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0212-9>.
- [106] E.J. Kramer, L.L. Berger, Fundamental processes of craze growth and fracture, in: H.-H. Kausch (Ed.), *Crazing in Polymers Vol. 2*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1990: pp. 1–68. <https://doi.org/10.1007/BFb0018018>.
- [107] A. Pawlak, A. Galeski, Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity, *Macromolecules* 38 (2005) 9688–9697. <https://doi.org/10.1021/ma050842o>.
- [108] P.A. Lovell, M.M. Sherratt, R.J. Young, Mechanical Properties and Deformation Micromechanics of Rubber-Toughened Acrylic Polymers, in: *Toughened Plastics II*, American Chemical Society, 1996: pp. 211–232. <https://doi.org/10.1021/ba-1996-0252.ch015>.
- [109] A. Keller, D.P. Pope, Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene, *J Mater Sci* 6 (1971) 453–478. <https://doi.org/10.1007/BF00550302>.
- [110] G.J. Salomons, Small-angle x-ray scattering study of crazing in bulk thermoplastic polymers, 1998. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1998PhDT.....378S> (accessed November 12, 2023).
- [111] G. Stoclet, J.M. Lefebvre, R. Séguéla, C. Vanmansart, In-situ SAXS study of the plastic deformation behavior of polylactide upon cold-drawing, *Polymer* 55 (2014) 1817–1828. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.010>.
- [112] S.S. Sternstein, F.A. Myers, Yielding of glassy polymers in the second quadrant of principal stress space, *Journal of Macromolecular Science, Part B* 8 (1973) 539–571. <https://doi.org/10.1080/00222347308201636>.
- [113] R.P. Kambour, C.L. Gruner, E.E. Romagosa, Solvent crazing of “dry” polystyrene and “dry” crazing of plasticized polystyrene, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 11 (1973) 1879–1890. <https://doi.org/10.1002/pol.1973.180111003>.
- [114] C. G’Sell, Instabilités de déformation pendant l’étirage des polymères solides, *Rev. Phys. Appl. (Paris)* 23 (1988) 1085–1101. <https://doi.org/10.1051/rphysap:019880023060108500>.
- [115] C. G’Sell, J.M. Hiver, A. Dahoun, Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking, *International Journal of Solids and Structures* 39 (2002) 3857–3872. [https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(02\)00184-1](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(02)00184-1).
- [116] A. Kinloch, *Fracture Behaviour of Polymers*, Springer Netherlands, 1983.
- [117] K. Friedrich, Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics, in: H.H. Kausch (Ed.), *Crazing in Polymers*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1983: pp. 225–274. <https://doi.org/10.1007/BFb0024059>.
- [118] S. Castagnet, J.-L. Gacougnolle, P. Dang, Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF), *Materials Science and Engineering: A* 276 (2000) 152. https://www.academia.edu/62206612/Correlation_between_macroscopical_viscoelastic_behaviour_and_micromechanisms_in_strained_%CE%B1_polyvinylidene_fluoride_PVDF_ (accessed November 12, 2023).
- [119] C. G’sell, J.J. Jonas, Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate, *J Mater Sci* 14 (1979) 583–591. <https://doi.org/10.1007/BF00772717>.
- [120] Ph. Colomban, J. Corset, Foreword to the special issue on Raman (micro)spectrometry and materials science, *Journal of Raman Spectroscopy* 30 (1999) 863–866. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199910\)30:10<863::AID-JRS492>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199910)30:10<863::AID-JRS492>3.0.CO;2-L).

- [121] G. Gouadec, P. Colomban, Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007) 1–56. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001>.
- [122] P. Colomban, Stress- and Nanostructure-Imaging of Ceramic Fibers and Abradable Thermal Barrier Coatings by Raman Microspectrometry-State of the Art and Perspectives, in: *24th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 2000: pp. 143–153. <https://doi.org/10.1002/9780470294628.ch16>.
- [123] X. Yang, S. Kang, Y. Yang, K. Aou, S.L. Hsu, Raman spectroscopic study of conformational changes in the amorphous phase of poly(lactic acid) during deformation, *Polymer* 45 (2004) 4241–4248. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.107>.
- [124] Ph. Colomban, A. Gruger, A. Novak, A. Régis, Infrared and Raman study of polyaniline Part I. Hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts, *Journal of Molecular Structure* 317 (1994) 261–271. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(93\)07898-7](https://doi.org/10.1016/0022-2860(93)07898-7).
- [125] R.J. Young, Analysis of composites using Raman and fluorescence microscopy — a review, *Journal of Microscopy* 185 (1997) 199–205. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.1997.d01-618.x>.
- [126] G. Gouadec, Analyse (micro)mécanique et (nano)structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman, These de doctorat, Rennes 1, 2001. <https://www.theses.fr/2001REN1S032> (accessed November 12, 2023).
- [127] M.D. Fontana, D. Chapron, T.H. Kauffmann, P. Bourson, Spectroscopie Raman des défauts dans les matériaux, in: 2017: p. 1. <https://centralesupelec.hal.science/hal-01517975> (accessed November 12, 2023).
- [128] I.M. Ward, M.A. Wilding, Infra-red and Raman spectra of poly(m-methylene terephthalate) polymers, *Polymer* 18 (1977) 327–335. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(77\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(77)90077-5).
- [129] B.J. Bulkin, M. Lewin, F.J. DeBlase, Conformational change, chain orientation, and crystallinity in poly(ethylene terephthalate) yarns: Raman spectroscopic study, *Macromolecules* 18 (1985) 2587–2594. <https://doi.org/10.1021/ma00154a039>.
- [130] G. Ellis, F. Román, C. Marco, M.A. Gómez, J.G. Fatou, FT Raman study of orientation and crystallization processes in poly(ethylene terephthalate), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 51 (1995) 2139–2145. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(95\)01494-2](https://doi.org/10.1016/0584-8539(95)01494-2).
- [131] A.H. Fawcett, [(Polymer Spectroscopy)], John Wiley and Sons Ltd, 1996.
- [132] S. Chaudemanche, Caractérisation in situ de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman et rayon X de différents polypropylènes déformés en traction uniaxiale, phdthesis, Université de Lorraine, 2013. <https://doi.org/10/document>.
- [133] W.-Y. Yeh, R.J. Young, Deformation processes in poly(ethylene terephthalate) fibers, *Journal of Macromolecular Science, Part B* 37 (1998) 83–118. <https://doi.org/10.1080/00222349808220457>.
- [134] M. Ponçot, Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques, These de doctorat, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2009. <https://www.theses.fr/2009INPL064N> (accessed November 12, 2023).
- [135] J. Martin, Study of the uniaxial deformation of isotactic polypropylene by Raman spectroscopy, These de doctorat, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2009.
- [136] R.J. Young, Raman spectroscopy and mechanical properties, in: S.J. Spels (Ed.), *Characterization of Solid Polymers: New Techniques and Developments*, Springer

- Netherlands, Dordrecht, 1994: pp. 224–275. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1262-8_6.
- [137] P. Colomban, Analysis of Strain and Stress in Ceramic, Polymer and Metal Matrix Composites by Raman Spectroscopy, *Advanced Engineering Materials* 4 (2002) 535–542. [https://doi.org/10.1002/1527-2648\(20020806\)4:8<535::AID-ADEM535>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1527-2648(20020806)4:8<535::AID-ADEM535>3.0.CO;2-E).
- [138] L. Song, W. Ma, Y. Ren, W. Zhou, S. Xie, P. Tan, L. Sun, Temperature dependence of Raman spectra in single-walled carbon nanotube rings, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 121905.
- [139] A.J. Melveger, Laser-Raman study of crystallinity changes in poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science. Part A-2, Polymer Physics* 10 (1972) 317–322. <https://doi.org/10.1002/pol.1972.160100211>.
- [140] McGraw, G, *Polym. Preprints*, in: 1970: p. 1122.
- [141] M. Richard-Lacroix, C. Pellerin, Orientation and Structure of Single Electrospun Nanofibers of Poly(ethylene terephthalate) by Confocal Raman Spectroscopy, *Macromolecules* 45 (2012) 1946–1953. <https://doi.org/10.1021/ma202749d>.
- [142] K.B. Hafsia, M. Ponçot, D. Chapron, I. Royaud, A. Dahoun, P. Bourson, A novel approach to study the isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate) by Raman spectroscopy, (2016).
- [143] F.J. Boerio, S.K. Bahl, G.E. McGraw, Vibrational analysis of polyethylene terephthalate and its deuterated derivatives, *J. Polym. Sci.; (United States)* 14 (1976) 1029–1046. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.180140607>.
- [144] P.H. Hermans, A. Weidinger, Estimation of crystallinity of some polymers from x-ray intensity measurements, *Journal of Polymer Science* 4 (1949) 709–723. <https://doi.org/10.1002/pol.1949.120040604>.
- [145] U. Gedde, *Polymer Physics*, Springer Science & Business Media, 1995.
- [146] D.I. Bower, Raman scattering from an assembly of partially oriented scatterers, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* 9 (1976) 3275. <https://doi.org/10.1088/0022-3700/9/18/018>.
- [147] K. Prokhorov, S. Gordeyev, G. Nikolaeva, P. Pashinin, R. Withnall, I. Dunkin, S. Shilton, Raman study of orientational order in polymers, *Macromolecular Symposia* 184 (2002) 123–136. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200208\)184:1<123::AID-MASY123>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200208)184:1<123::AID-MASY123>3.0.CO;2-4).
- [148] P.H. Hermans, A. Weidinger, The hydrates of cellulose, *Journal of Colloid Science* 1 (1946) 185–193. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(46\)90015-3](https://doi.org/10.1016/0095-8522(46)90015-3).
- [149] S. Chaudemanche, M. Ponçot, S. Andre, A. Dahoun, P. Bourson, Evolution of the Raman backscattered intensity used to analyze the micromechanisms of deformation of various polypropylene blends in situ during a uniaxial tensile test, (2014).
- [150] L.J. Fina, D.I. Bower, I.M. Ward, Raman spectroscopy of stressed samples of oriented poly(ethylene terephthalate), *Polymer* 29 (1988) 2146–2151. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90105-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90105-X).
- [151] Eduard Grüneisen, The state of solids, in: *Handbuch Der Physik*, 1926: p. 5.
- [152] T.M.G. Mohiuddin, A. Lombardo, R.R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D.M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, Uniaxial Strain in Graphene by Raman Spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen Parameters and Sample Orientation, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 205433. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205433>.
- [153] E. del Corro, A.O. de la Roza, M. Taravillo, V.G. Baonza, Raman modes and Grüneisen parameters of graphite under compressive biaxial stress, *Carbon* 50 (2012) 4600–4606. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.05.046>.

- [154] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [155] R.J. Angel, M. Murri, B. Mihailova, M. Alvaro, Stress, strain and Raman shifts, *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials* 234 (2019) 129–140. <https://doi.org/10.1515/zkri-2018-2112>.
- [156] T.H.K. Barron, J.F. Collins, T.W. Smith, G.K. White, Thermal expansion, Grüneisen functions and static lattice properties of quartz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15 (1982) 4311. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/20/016>.
- [157] R.J. Briggs, A.K. Ramdas, Piezospectroscopy of the Raman spectrum of α -quartz, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 3815–3826. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.3815>.
- [158] R.J. Wang, W.H. Wang, F.Y. Li, L.M. Wang, Y. Zhang, P. Wen, J.F. Wang, The Grüneisen parameter for bulk amorphous materials, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 603. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/3/324>.
- [159] C.P. Romao, Anisotropic thermal expansion in flexible materials, *Phys. Rev. B* 96 (2017) 134113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.134113>.
- [160] B.D. Sanditov, S.Sh. Sangadiev, D.S. Sanditov, Grüneisen parameter and fluctuation volume of amorphous polymers and glass, *Glass Phys Chem* 39 (2013) 382–389. <https://doi.org/10.1134/S1087659613040172>.
- [161] S.W. Key, Grüneisen Tensor for Anisotropic Materials, *Journal of Applied Physics* 38 (1967) 2923–2928. <https://doi.org/10.1063/1.1710025>.
- [162] J. Fabian, P.B. Allen, Thermal Expansion and Grüneisen Parameters of Amorphous Silicon: A Realistic Model Calculation, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1885–1888. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1885>.
- [163] R.O. Gould, Dynamical properties of solids edited by G. K. Horton and A. A. Maradudin, *Acta Cryst A* 43 (1987) 160–160. <https://doi.org/10.1107/S0108767387099653>.
- [164] F.H. Stillinger, T.A. Weber, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 5262–5271. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.5262>.
- [165] F. Wooten, K. Winer, D. Weaire, Computer Generation of Structural Models of Amorphous Si and Ge, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1392–1395. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.1392>.
- [166] J.M. Ziman, *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*, OUP Oxford, 1960.
- [167] J.H. Cantrell, Generalized Grüneisen tensor from solid nonlinearity parameters, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 4191–4195. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.4191>.
- [168] J. Tegenfeldt, Dynamical properties of solids. Vol. 4. Disordered solids, optical properties edited by G. W. Horton and A. A. Maradudin, *Acta Cryst A* 38 (1982) 752–752. <https://doi.org/10.1107/S0567739482001569>.
- [169] V. Hauk, *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods: Evaluation - Application - Assessment*, Elsevier, 1997.
- [170] W.H. Bragg, The Reflection of X-Rays by Crystals, *Nature* 91 (1913) 477–477. <https://doi.org/10.1038/091477b0>.
- [171] G. Geandier, L. Vautrot, B. Denand, S. Denis, In Situ Stress Tensor Determination during Phase Transformation of a Metal Matrix Composite by High-Energy X-ray Diffraction, *Materials* 11 (2018) 1415. <https://doi.org/10.3390/ma11081415>.

- [172] M. Lamari, S.Y.P. Allain, G. Geandier, J.-C. Hell, A. Perlade, K. Zhu, In Situ Determination of Phase Stress States in an Unstable Medium Manganese Duplex Steel Studied by High-Energy X-ray Diffraction, *Metals* 10 (2020) 1335. <https://doi.org/10.3390/met10101335>.
- [173] Jean-Philippe Tinnes, Marc Ponçot, Etude in situ par WAXS de la déformation d'un polypropylène isotactique avec ou sans charges minérales : analyse des phases cristallines et du transfert de contrainte mécanique, in: Nancy, France, 2019.
- [174] C. G'Sell, J.M. Hiver, A. Dahoun, A. Souahi, Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point, *J Mater Sci* 27 (1992) 5031–5039. <https://doi.org/10.1007/BF01105270>.
- [175] G'sell, C, Hiver, J. M, Dispositif de caractérisation optique du comportement mécanique local d'une structure pouvant présenter des déformations finies non homogènes, 010542100, n.d.
- [176] G'sell Christian and Hiver Jean Marie, Dispositif de caractérisation optique du comportement mécanique local d'une structure pouvant présenter des déformations finies non homogènes., FR patent n°010542100, n.d.
- [177] Charlyrobot équipements CNC pour l'enseignement et la formation, (n.d.). <https://www.mecanumeric.fr/5-4/la-societe/charlyrobot-une-marque-de-mecanumeric/> (accessed November 13, 2023).
- [178] S.I. Naqui, I.M. Robinson, Tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites, *Journal of Materials Science* 28 (1993) 1421–1429. <https://doi.org/10.1007/BF00363333>.
- [179] F. Addiego, A. Dahoun, C. G'Sell, J.-M. Hiver, Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene, *Polymer* 47 (2006) 4387–4399. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.093>.
- [180] Home, Kammrath & Weiss GmbH (n.d.). <https://www.kammrath-weiss.com/en/home/> (accessed November 13, 2023).
- [181] Digital image correlation: motion and deformation analysis, (n.d.). <https://www.gom.com/en/topics/digital-image-correlation> (accessed November 13, 2023).
- [182] A. Mehta, U. Gaur, B. Wunderlich, Equilibrium melting parameters of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition* 16 (1978) 289–296. <https://doi.org/10.1002/pol.1978.180160209>.
- [183] M. Reading, D.J. Hourston, *Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterisation*, 1st ed. 2006., Springer Netherlands, Dordrecht, 2006. <https://doi.org/10.1007/1-4020-3750-3>.
- [184] L.C. Thomas, T. Instruments, L. Drive, N. Castle, Modulated DSC® Paper #6 Measurement of Initial Crystallinity in Semi-crystalline Polymers, (n.d.) 9.
- [185] L.C. Thomas, T. Instruments, L. Drive, N. Castle, Modulated DSC® Paper #2 Modulated DSC® Basics; Calculation and Calibration of MDSC® Signals, (n.d.) 9.
- [186] L.C. Thomas, T. Instruments, L. Drive, N. Castle, Modulated DSC® Paper #3 Modulated DSC® Basics; Optimization of MDSC® Experimental Conditions, (n.d.) 10.
- [187] Linkam Scientific, Linkam Scientific (n.d.). <https://www.linkam.co.uk> (accessed November 13, 2023).
- [188] Endress+Hauser Optical Analysis, compétences de production, (n.d.). <https://www.fr.endress.com/fr/groupe-endress-hauser/competences-centres-production/endress-hauser-optical-analysis/kaiser-optical-systems-inc-competences> (accessed November 13, 2023).

- [189] LabRAM HR Evolution, (n.d.).
<https://www.horiba.com/fra/scientific/products/detail/action/show/Product/labram-hr-evolution-1083/> (accessed November 13, 2023).
- [190] S. Chaudemanche, M. Ponçot, S. André, A. Dahoun, P. Bourson, Evolution of the Raman backscattered intensity used to analyze the micromechanisms of deformation of various polypropylene blends in situ during a uniaxial tensile test, *Journal of Raman Spectroscopy* 45 (2014) 369–376. <https://doi.org/10.1002/jrs.4463>.
- [191] A P Hammersley, "FIT2D: An Introduction and Overview", 1997.
- [192] G. Ashiotis, A. Deschildre, Z. Nawaz, J.P. Wright, D. Karkoulis, F.E. Picca, J. Kieffer, The fast azimuthal integration Python library: pyFAI, *J Appl Cryst* 48 (2015) 510–519. <https://doi.org/10.1107/S1600576715004306>.
- [193] An Adaptive Savitsky-Golay Filter for Smoothing Finite Element Computation - Université de Lorraine, (n.d.). https://ulyse.univ-lorraine.fr/discovery/fulldisplay/cdi_arxiv_primary_1911_00790/33UDL_INST:UDL (accessed June 9, 2022).
- [194] LI XUELIANG, CHEN ZHENCHENG, XIA JINHONG, ZHU JIANMING, Method for removing baseline drift from pulse wave signal, (2013). molugaram (accessed June 9, 2022).
- [195] F. Qian, Y. Wu, P. Hao, A fully automated algorithm of baseline correction based on wavelet feature points and segment interpolation, *Optics Laser Technology* 96 (2017) 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.05.021>.
- [196] O.S. Fleming, K.L.A. Chan, S.G. Kazarian, FT-IR imaging and Raman microscopic study of poly(ethylene terephthalate) film processed with supercritical CO₂, *Vibrational Spectroscopy* 35 (2004) 3–7. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2003.10.003>.
- [197] J. Martin, Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale, These de doctorat, Metz, 2009.
<https://www.theses.fr/2009METZ021S> (accessed November 12, 2023).
- [198] C. Menager, N. Guigo, L. Martino, N. Sbirrazzuoli, H. Visser, S.A.E. Boyer, N. Billon, G. Monge, C. Combeaud, Strain induced crystallization in biobased Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF); conditions for appearance and microstructure analysis, *Polymer* 158 (2018) 364–371.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.054>.
- [199] T.R. Manley, D.A. Williams, Structure of terephthalate polymers I—Infra-red spectra and molecular structure of poly(ethylene terephthalate), *Polymer* 10 (1969) 339–384.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(69\)90047-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(69)90047-0).
- [200] F. Alvarado Chacon, M.T. Brouwer, E.U. Thoden van Velzen, Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part I: Optical and mechanical properties, *Packaging Technology and Science* 33 (2020) 347–357.
<https://doi.org/10.1002/pts.2490>.
- [201] J.-F. Pilichowski, T. Liptaj, M. Morel, E. Terriac, M. Baba, Cross-linking of polybutadiene: correlation between solid-state ¹H NMR spectroscopy, thermoporosimetry, densimetry and crystallinity measurements, *Polymer International* 52 (2003) 1913–1918. <https://doi.org/10.1002/pi.1384>.
- [202] M. Donnay, Étude des mécanismes de déformation de membranes polymères poreuses pour applications biomédicales, These de doctorat, Université de Lorraine, 2017.
<http://www.theses.fr/2017LORR0228> (accessed May 1, 2022).
- [203] J.S. Kim, M. Lewin, B.J. Bulkin, Conformational reorganization viewed by the raman spectrum of aromatic polyesters, *Journal of Polymer Science. Part B, Polymer Physics* 24 (1986) 1783–1789. <https://doi.org/10.1002/polb.1986.090240813>.

- [204] K.B. Hafsia, M. Ponçot, D. Chapron, I. Royaud, A. Dahoun, P. Bourson, A novel approach to study the isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate) by Raman spectroscopy, *J Polym Res* 23 (2016) 93. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-0984-7>.
- [205] J. Štokr, B. Schneider, D. Doskočilová, J. Lövy, P. Sedláček, Conformational structure of poly(ethylene terephthalate). Infra-red, Raman and n.m.r. spectra, *Polymer* 23 (1982) 714–721. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(82\)90057-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(82)90057-X).
- [206] P. Gill, T.T. Moghadam, B. Ranjbar, Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience, *Journal of Biomolecular Techniques* 21 (2010) 167–193.
- [207] Y.P. Khanna, W.P. Kuhn, Measurement of crystalline index in nylons by DSC: Complexities and recommendations, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 35 (1997) 2219–2231. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199710\)35:14<2219::AID-POLB3>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199710)35:14<2219::AID-POLB3>3.0.CO;2-R).
- [208] Yu.Ya. Tomashpol'skii, G.S. Markova, An electron diffraction study of the crystalline structure of polyethylene terephthalate by means of the Fourier synthesis, *Polymer Science U.S.S.R.* 6 (1964) 316–324. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(64\)90311-9](https://doi.org/10.1016/0032-3950(64)90311-9).
- [209] N. Everall, P. Tayler, J.M. Chalmers, D. MacKerron, R. Ferwerda, J.H. van der Maas, Study of density and orientation in poly(ethylene terephthalate) using Fourier transform Raman spectroscopy and multivariate data analysis, *Polymer (Guilford)* 35 (1994) 3184–3192. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90120-1).
- [210] F. Adar, H. Noether, Raman microprobe spectra of spin-oriented and drawn filaments of poly(ethylene terephthalate), *Polymer (Guilford)* 26 (1985) 1935–1943. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90171-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90171-5).
- [211] C.C.C. Lesko, J.F. Rabolt, R.M. Ikeda, B. Chase, A. Kennedy, Experimental determination of the fiber orientation parameters and the Raman tensor of the 1614 cm^{-1} band of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Molecular Structure* 521 (2000) 127–136. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(99\)00430-5](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00430-5).
- [212] F. Fontaine, J. Ledent, G. Groeninckx, H. Reynaers, Morphology and melting behaviour of semi-crystalline poly(ethylene terephthalate): 3. Quantification of crystal perfection and crystallinity, *Polymer* 23 (1982) 185–191. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(82\)90298-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(82)90298-1).
- [213] Y.P. Koh, S.L. Simon, Enthalpy Recovery of Polystyrene: Does a Long-Term Aging Plateau Exist?, *Macromolecules* 46 (2013) 5815–5821. <https://doi.org/10.1021/ma4011236>.
- [214] S. Thiyagarajan, W. Vogelzang, R.J.I. Knoop, A.E. Frissen, J. van Haveren, D.S. van Es, Biobased furandicarboxylic acids (FDCA)s: effects of isomeric substitution on polyester synthesis and properties, *Green Chem.* 16 (2014) 1957–1966. <https://doi.org/10.1039/C3GC42184H>.
- [215] N.E. Jackson, B.M. Savoie, K.L. Kohlstedt, M. Olvera de la Cruz, G.C. Schatz, L.X. Chen, M.A. Ratner, Controlling Conformations of Conjugated Polymers and Small Molecules: The Role of Nonbonding Interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10475–10483. <https://doi.org/10.1021/ja403667s>.
- [216] M. Donnay, M. Ponçot, J.-P. Tinnes, T. Schenk, O. Ferry, I. Royaud, In situ study of the tensile deformation micro-mechanisms of semi-crystalline poly(ethylene terephthalate) films using synchrotron radiation X-ray scattering, *Polymer (Guilford)* 117 (2017) 268–281. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.043>.
- [217] M. Ponçot, J. Martin, S. Chaudemanche, O. Ferry, T. Schenk, J.P. Tinnes, D. Chapron, I. Royaud, A. Dahoun, P. Bourson, Complementarities of high energy WAXS and Raman spectroscopy measurements to study the crystalline phase orientation in

- polypropylene blends during tensile test, *Polymer* (Guilford) 80 (2015) 27–37.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.10.040>.
- [218] S. Chaudemanche, M. Ponçot, J. Martin, J. Hiver, P. Bourson, A. Dahoun, Study, by Raman Spectroscopy, of the microstructure evolution of isotactic polypropylene during tensile test and relaxation: Measuring the chains orientation, (2011).
- [219] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, N. Sbirrazzuoli, N. Billon, Understanding of strain-induced crystallization developments scenarios for polyesters: Comparison of poly(ethylene furanoate), PEF, and poly(ethylene terephthalate), PET, *Polymer* 203 (2020) 122755. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122755>.
- [220] T. Dimitriadis, D.N. Bikiaris, G.Z. Papageorgiou, G. Floudas, Molecular Dynamics of Poly(ethylene-2,5-furanoate) (PEF) as a Function of the Degree of Crystallinity by Dielectric Spectroscopy and Calorimetry, *Macromolecular Chemistry and Physics* 217 (2016) 2056–2062. <https://doi.org/10.1002/macp.201600278>.
- [221] E. Forestier, N. Guigo, C. Combeaud, N. Billon, N. Sbirrazzuoli, Conformational Change Analysis of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) and Poly(ethylene terephthalate) under Uniaxial Stretching, *Macromolecules* 53 (2020) 8693–8703. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00691>.
- [222] K.B. Hafsia, M. Ponçot, D. Chapron, I. Royaud, A. Dahoun, P. Bourson, A novel approach to study the isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate) by Raman spectroscopy, *Journal of Polymer Research* 23 (2016) 1-. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-0984-7>.
- [223] M. Bouita, J.-P. Tinnes, P. Bourson, M. Malfois, M. Ponçot, A new Raman spectroscopy-based method for monitoring the crystallinity ratio of polyethylene terephthalate, *Journal of Raman Spectroscopy* n/a (n.d.). <https://doi.org/10.1002/jrs.6473>.
- [224] M. Bouita, J.-P. Tinnes, M. Ponçot, Monitoring the thermal behavior of polyethylene 2,5-furandicarboxylate using Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* 54 (2023) 683–690. <https://doi.org/10.1002/jrs.6529>.
- [225] A. Letoffé, Élaboration et caractérisation d'une matrice polypropylène chimiquement modifiée et chargée GNP/graphène fonctionnalisés, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2020. <https://www.theses.fr/2020LORR0076> (accessed November 12, 2023).
- [226] D. Kawakami, S. Ran, C. Burger, B. Fu, I. Sics, B. Chu, B.S. Hsiao, Mechanism of Structural Formation by Uniaxial Deformation in Amorphous Poly(ethylene terephthalate) above the Glass Temperature, *Macromolecules* 36 (2003) 9275–9280. <https://doi.org/10.1021/ma034791b>.
- [227] M. Donnay, Study of the deformation mechanisms of porous polymer membranes for biomedical applications, (2017).
- [228] G. Le Bourvellec, J. Beautemps, Stretching of PET films under constant load. II. Structural analysis, *Journal of Applied Polymer Science* 39 (1990) 329–339. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070390210>.
- [229] J. Štokr, P. Sedláček, D. Doskočilová, B. Schneider, J. Lövy, Structure and molecular spectra of ethyl benzoate and diethyl terephthalate, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 46 (1981) 1658–1674.
- [230] V.N. Belomestnykh, E.P. Tesleva, Interrelation between anharmonicity and lateral strain in quasi-isotropic polycrystalline solids, *Tech. Phys.* 49 (2004) 1098–1100. <https://doi.org/10.1134/1.1787679>.
- [231] V. Hauk, NON-DESTRUCTIVE METHODS OF MEASUREMENT OF RESIDUAL STRESSES, in: *Residual Stresses*, Elsevier, 1987: pp. 251–302. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034062-3.50022-7>.

Résumé :

L'un des objectifs principaux de la thèse a été d'établir des corrélations étroites entre le comportement mécanique réel des échantillons à l'échelle macroscopique locale et les champs de contrainte et de déformation développés à l'échelle de la microstructure dans le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) et du poly(2,5- furandicarboxylate d'éthylène) (PEF).

Grâce à l'ensemble des données WAXS et Raman obtenues de manière in situ à un essai de traction uniaxiale, les micromécanismes de déformation ont été identifiés et mesurés en temps réel avec la déformation et la contrainte locales et la contribution de chacune des phases du polymère (amorphe, cristalline) a été décollée en considérant le rôle des molécules de lien et finalement mise en relation avec le comportement macroscopique. Ensuite, deux protocoles identifiés et trouvés dans la littérature seront appliqués. Le premier se base sur des clichés 2D WAXS et permet d'évaluer la déformation dans la phase cristalline. La deuxième relève de la théorie de Grüneisen et utilise les spectres Raman. En partant des mesures de décalage en position de bandes de diffusion particulière, elle donne accès au tenseur des déformations dans les phases amorphe et cristalline du polymère.

Par ailleurs, l'étude du comportement thermique des deux polymères a été réalisée en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) tout en effectuant simultanément des acquisitions Raman. L'analyse de certaines zones spectrales a permis de déterminer précisément le taux de cristallinité. Ces résultats ont ensuite été comparés à ceux obtenus par DSC et par WAXS. En outre, ces analyses ont rendu possible le suivi des changements conformationnels des polymères au cours des cycles thermiques, en particulier ceux associés aux transitions microstructurales, comme la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion. Les critères Raman de cristallinité obtenus ont par la suite été appliqués aux essais de traction. En mettant en corrélation leur évolution avec le taux d'orientation, il a été possible de détecter et de quantifier les mésophases. Ces dernières constituent un état intermédiaire essentiel entre les états amorphe et cristallin des polymères lors du processus de cristallisation induite sous contrainte, et leur présence influe de manière directe le comportement mécanique du polymère.

Abstract:

One of the main objectives of the thesis was to establish close correlations between the actual mechanical behavior of samples at the local macroscopic scale and the stress and strain fields developed at the microstructure scale in polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene 2,5-furandicarboxylate (PEF). Through the comprehensive WAXS and Raman data obtained *in situ* during a uniaxial tensile test, the micromechanisms of deformation were identified and measured in real-time with local strain and stress, and the contribution of each phase of the polymer (amorphous, crystalline) was decoupled considering the role of tie molecules and finally correlated with the macroscopic behavior. Then, two protocols identified and found in the literature will be applied. The first is based on 2D WAXS patterns and leads to the strain state in the crystalline phase. The second is based on Grüneisen's theory and uses Raman spectra. Starting from the measurements of the shift in position of particular scattering bands, it provides access to the strain tensor in both the amorphous and crystalline phases of the polymer.

Furthermore, the study of the thermal behavior of both polymers was carried out using differential scanning calorimetry (DSC) while simultaneously performing Raman acquisitions. The analysis of certain spectral zones made it possible to precisely determine the crystallinity ratio. These results were then compared to those obtained by DSC and WAXS. In addition, these analyses made it possible to monitor the conformational changes of the polymers during thermal cycles, particularly those associated with microstructural transitions, such as the glass transition, crystallization, and melting. The Raman crystallinity criteria obtained were subsequently applied during tensile tests. By correlating their evolution with the macromolecular orientation, it was possible to detect and quantify the mesophases. These latter constitute an essential intermediate state between the amorphous and crystalline states of polymers during the process of strain-induced crystallization, and their presence directly influences the mechanical behavior of the polymer.