

Investigation of PEKK crystal morphology and modelling of the crystallization kinetic of PEKK composites

Saber Chelaghma, Olivier de Almeida, Jean-Noël Périé, Philippe Marguerès, Bénédicte Reine, Alain Vinet, Jean-Charles Passieux

▶ **To cite this version:**

Saber Chelaghma, Olivier de Almeida, Jean-Noël Périé, Philippe Marguerès, Bénédicte Reine, et al.. Investigation of PEKK crystal morphology and modelling of the crystallization kinetic of PEKK composites. JNC 20 - Journées Nationales sur les Composites, Jun 2017, Champs-sur-Marne, France. p.859-868. hal-01686602

HAL Id: hal-01686602
https://imt-mines-albi.hal.science/hal-01686602

Submitted on 4 Mar 2019

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.

JNC 20 – Ecole des Ponts ParisTech – 28-30 juin 2017

Etude de la morphologie cristalline et modélisation de la cinétique du PEKK (Poly-Ether-Cétone-Cétone)

Investigation of crystal morphology and modelling of PEKK (Poly-Ether-Ketone-Ketone) crystallization kinetic

Saber Chelaghma[1, 2], Olivier De Almeida[2], Jean-Noel Périé[2], Philippe Marguerès[2], Bénédicte Reine[1], Alain Vinet[3], Jean-Charles Passieux[2]

1 : Institut de Recherche Technologique Saint-Exupéry
118, route de Narbonne - CS 44248, F- 31432 Toulouse Cedex 4
e-mail : saber.chelaghma@irt-saintexupery.com

2 : Institut Clément Ader
Université de Toulouse, UPS/INSA/ISAE/Mines Albi, ICA UMR CNRS 5312,
3 rue Caroline Aigle, 31400 Toulouse, France

3 : Airbus Group Innovations
18 rue Marius Terce, BP 13050, 31300 Toulouse

Pour les polymères thermoplastiques renforcés de fibres de carbone, le taux de cristallinité et la morphologie induite lors de la cristallisation ont un impact certain sur leurs propriétés physiques et mécaniques. Ces deux paramètres sont non seulement dépendants des conditions de mise œuvre mais aussi des constituants du composite. Afin d'améliorer le contrôle et l'optimisation des cycles de fabrication de ces matériaux, il est nécessaire de construire une modélisation avancée de la cristallisation. Dans la littérature, de nombreux modèles ont été proposés afin de décrire la cinétique de cristallisation des polymères semi-cristallins [1-3]. Ces modèles s'avèrent peu adaptés pour décrire la cristallisation dans le cas d'un polymère de la famille des PAEK. En effet, comme pour le PEEK, le PEKK se distingue par une cristallisation particulière qui fait intervenir deux mécanismes. Une cristallisation primaire qui correspond aux étapes de germination-croissance décrites dans la théorie de Lauritzen et Hoffmann [4], suivi d'une cristallisation secondaire correspondant à une cristallisation interlamellaire ou à un perfectionnement des cristaux déjà présents. Des modèles ont été spécifiquement développés pour décrire les phénomènes de cristallisation particuliers du PEEK [5, 6].

Cette étude vise dans un premier temps à développer un modèle de cinétique adapté au PEKK, en se basant sur les étapes de germination-croissance pour le mécanisme 1 et sur une identification des paramètres à travers une loi d'Avrami (mécanisme 2). Nous pourrons ainsi mettre en évidence l'influence de différents paramètres, tels que la température du palier isotherme, la vitesse de refroidissement. Le développement de ce modèle s'appuie sur une étude expérimentale divisée en trois étapes. Tout d'abord des mesures calorimétriques à l'aide d'une DSC 8000 de Perkin Elmer permettant de quantifier les échanges thermiques lors de la cristallisation. Différents paliers isothermes entre 250 et 300°C ont été réalisés ainsi que six vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 100°C/min. L'évolution du taux de cristallinité relative est tracée en fonction du temps de cristallisation sur la *Fig. 1-a.* Le temps de cristallisation dépend de la température du palier isotherme. En effet, plus la température du palier est haute, plus le temps de cristallisation sera long. Le PEKK cristallise au bout de 35 min à 315°C alors que le PEEK cristallise en moins de 6 min pour les paliers isothermes les plus hauts [6]. Le temps de cristallisation du PEKK chute à 2 min pour une cristallisation à 270°C. De plus, contrairement au PEEK qui cristallise toujours à au moins 20% [6] malgré des vitesses de refroidissement élevées (150°C/min), le PEKK est quasi amorphe lorsqu'il est refroidit au-delà de 50°C/min.

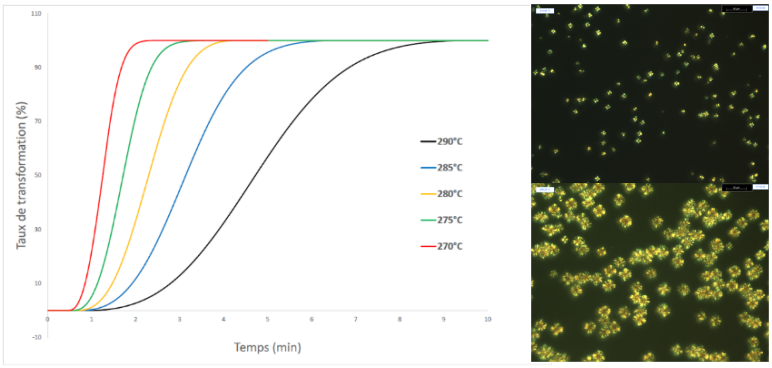


Fig. 1. a) Cinétique de cristallisation du PEKK pour des paliers isothermes b) Croissance sphérolitques observée sous microscope optique munie d'une platine Linkam

La deuxième étape est réalisée par analyse thermo-microscopique à l'aide d'une platine chauffante permettant l'observation directe des structures cristallines (sphérolites). La platine Linkam THMS 600 PS permet de caractériser la vitesse de croissance des sphérolites ainsi que le taux de germination (*Fig. 1-b*) en imposant différents cycles représentatifs des procédés de fabrication. Les données cinétiques relevées par l'observation de la croissance sphérolitiques et l'apparition de germes seront injectées dans le modèle cinétique. Les différences observées entre les données obtenues à l'aide de la platine (correspondants aux étapes de germination-croissance) et les données DSC pourront être attribuées à la cristallisation secondaire. Nous avons pu mettre en évidence avec le modèle développé l'évolution du taux de germination et de la vitesse de croissance des cristallites en fonction des températures de palier et des vitesses de refroidissement.

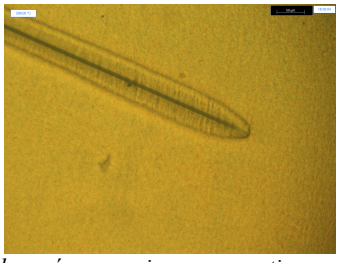


Fig. 2. Transcristallinité observée sous microscope optique munie d'une platine Linkam

Dans un second temps l'influence de fibres ou de charges conductrices sur la cinétique de cristallisation est analysée. En effet, la formation d'une phase transcristalline a été observée en présence de fibres de carbone (*Fig. 2*). Le changement de morphologie implique un changement de cinétique à travers une modification du taux de germination. L'ajout de fibres à tendance à accélérer la cristallisation du PEKK en jouant le rôle de surface de germination préférentielle. Au travers de cette démarche structurée, nous avons développé un modèle de cinétique pour prédire les temps de cristallisation en fonction des paramètres de mise en œuvre en prenant en compte la présence de fibres et charges conductrices. L'ensemble de ces résultats nous a permis d'améliorer notre compréhension des mécanismes de cristallisation particuliers du PEKK. L'étape suivante consiste à identifier les paramètres de la microstructure qui vont grandement influencer le comportement mécanique du matériau. L'objectif à terme est de pouvoir définir une fenêtre process afin d'obtenir les propriétés mécaniques optimales lors de la mise en forme des matériaux.

Remerciements
Ces résultats ont été obtenus dans le cadre du projet de recherche « COMPINNOVTP ». Nous tenons à remercier les membres industriels et académiques de l'IRT Saint Exupéry qui ont soutenu ce projet : AGI, Airbus Opération, Airbus Helicopters, Airbus Defence & Space, Thales Alenia Space, ICA, CIRIMAT, ISAE, IMRCP. Nous remercions également le Commissariat Général aux Investissements et l'Agence Nationale de la Recherche pour leur soutien financier dans le cadre du Programme d'Investissement d'Avenir (PIA).

Références
[1] M. AVRAMI, « Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III ». *J. of Chemical Physics*, Vol. 177, 1941.
[2] K. NAKAMURA, T. WATANABE, and K. KATAYAMA, « Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions ». *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 16, no. 5, pp. 1077–1091, 1972.
[3] T. OZAWA, « Kinetics of non-isothermal crystallization ». *Polymer*, Vol. 12, no. 3, pp. 150–158, 1971.
[4] J. D. HOFFMAN and J. I. LAURITZEN, « Crystallization of Bulk Polymers with Chain Folding : Theory of Growth of Lamellar Spherulites ». J. Res Nat Bur Stand, Vol. 65, no. August, pp. 297–336, 1961.
[5] C. N. VELISARIS and J. C. SEFERIS, « Crystallization kinetics of polyetheretherketone (PEEK) matrices ». *Polym. Eng. Sci*, Vol. 26, no. 22, pp. 1574–1581, 1986.
[6] E. BESSARD, O. De Almeida, G. BERNHART, J. of Thermal Analysis and Calorimetry (2014) 115: 1669.