



HAL
open science

Etude et modélisation de la cinétique de cristallisation du PEEK lors de refroidissements isothermes et anisothermes

Emeline Bessard, Olivier de Almeida, Gérard Bernhart

► **To cite this version:**

Emeline Bessard, Olivier de Almeida, Gérard Bernhart. Etude et modélisation de la cinétique de cristallisation du PEEK lors de refroidissements isothermes et anisothermes. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.105. hal-00598154

HAL Id: hal-00598154

<https://hal.science/hal-00598154>

Submitted on 4 Jun 2011

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.

Etude et modélisation de la cinétique de cristallisation du PEEK lors de refroidissements isothermes et anisothermes

Investigation and modeling of PEEK crystallization kinetic during isothermal and anisothermal cooling

Emeline Bessard, Olivier De Almeida et Gérard Bernhart

Université de Toulouse, Mines Albi, ICA (Institut Clément Ader), Campus Jarlard, F-81013 Albi cedex 09, France
e-mail : emeline.bessard@mines-albi.fr, olivier.dealmeida@mines-albi.fr, gerard.bernhart@mines-albi.fr

Résumé

Le procédé de thermo-compression rapide, basé sur l'utilisation d'outillages chauffés par induction, apparaît comme un procédé de mise en forme intéressant pour la réalisation de pièces structurales de taille intermédiaire et de complexité élevée. Toutefois l'accélération de la vitesse de refroidissement peut engendrer une réduction importante du taux de cristallinité des matrices semi-cristallines, ne permettant plus de satisfaire les exigences minimales de 35%wt requises par l'industrie aéronautique pour une matrice PEEK. L'introduction de pallier de températures intermédiaires de durée courte lors du refroidissement permet de pallier à ce phénomène. Toutefois la garantie d'un taux de cristallinité local lors de chemin de refroidissement complexe nécessite la détermination d'un modèle anisotherme général. A partir de l'analyse fine d'essais de DSC en isotherme et anisotherme, un modèle basé sur une généralisation en anisotherme d'un modèle de type Avrami à deux mécanismes est proposé. Le premier correspond à la cristallisation primaire avec un coefficient d'Avrami de 2.1, tandis que le second correspondant à la cristallisation interlamellaire a un coefficient de 1,7. Ce double mécanisme se traduit macroscopiquement par l'apparition d'un double pic de fusion lors des essais DSC.

Abstract

The fast thermo-compression process, featuring induction-heated-mould, seems to be an interesting process in order to product structural parts of intermediate size and complex shape. Nevertheless cooling velocity acceleration can lead to an important reduction of cristallinity, disabling aeronautical requirements. The introduction of isotherms during cooling cycle enables to improve cristallinity. In order to be able to know the local cristallinity through the sample thickness, the development of an anisothermal cristallinity model is request. Thanks to accurate anisotherm and isotherm DSC analysis, a model based on general Avrami's law with two mechanisms is proposed. The first is a primary crystallization with Avrami's coefficient of 2.1, the second is interlaminar crystallization with Avrami's coefficient of 1.7. This double mechanism is responsible of the double endotherm peak observed by DSC.

Mots Clés : PEEK, cristallisation, cinétique

Keywords : PEEK, crystallization, kinetic

1. Introduction

Le développement des composites à matrices thermoplastiques PEEK est actuellement fortement limité par la longueur des cycles de mise en forme. En effet ceux-ci, principalement basés sur des procédés soit autoclave, soit presse à plateaux chauffants résistifs ou plus encore sous bache à vide en étuve, sont régis par les cinétiques de chauffe propres à ces installations et conduisent à des temps de cycles supérieurs à 2 heures. Afin de prospecter de nouvelles voies d'élaboration, l'ICA (Institut Clément Ader) s'est dotée d'une installation pilote de mise en œuvre par thermo-compression basée sur la technologie de chauffage d'outillages par induction (technologie Cage System® de la société RocTool). Cet équipement permet d'atteindre des transitoires thermiques élevées : ainsi des vitesses de chauffage de 75°C/min entre 300 et 400°C et des vitesses de

refroidissement de l'ordre de $-250^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 400°C et 250°C ont été mesurées [1, 2] permettant d'envisager des cycles rapides d'une durée voisine de 5min. Cette flexibilité thermique permet ainsi de nouvelles perspectives d'optimisation du procédé de thermo-compression, telles que l'ajustement des températures de mise en forme, la diminution des pressions de consolidation, la consolidation sans produits d'environnement.

Au-delà des critères classiques dans les composites que sont la qualité de l'imprégnation et la porosité, le critère de cristallinité minimale de 35% en masse est imposé en aéronautique car il est le garant de performances mécaniques adéquates. Or une vitesse de refroidissement élevée s'accompagne d'une diminution importante de taux de cristallinité [3] ; ainsi celui-ci chute de 35% lors de refroidissement à $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ à 28% pour une vitesse de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Des études récentes, si elles ont confirmé cette tendance, ont également indiqué qu'il était possible par interruption du refroidissement rapide et interposition d'un palier isotherme court, de revenir à un taux de cristallisation en accord avec les exigences, tout en réduisant de manière importante le temps de cycles [1,2].

Lors de la mise en forme d'un composite à fibre de carbone et à matrice PEEK par thermo-compression rapide, la thermique de refroidissement dans l'épaisseur du stratifié est complexe, pouvant entraîner ainsi une répartition non uniforme de la cristallinité. L'étude en cours vise ainsi à prédire la cristallinité locale lors d'un refroidissement anisotherme de composite C/PEEK, par identification et implantation de ce modèle dans le code de calcul Abaqus®.

La cristallinité du PEEK a fait l'objet de nombreuses études basées sur des approches cinétiques de type lois d'Avrami en isotherme [4, 5] ou de Nakamura en vitesse de refroidissement constantes [4, 6, 7]. Par ailleurs Velisaris et Seferis [8] ont proposé de distinguer deux mécanismes de nucléation et de croissance donnant lieu à deux populations de cristallites ayant des températures de fusion différentes. Ces mécanismes interviennent de manière plus ou moins importante selon les cycles thermiques appliqués. Toutefois aucun des modèles proposés ne répond actuellement au besoin d'un modèle de cristallisation anisotherme valable dans le cas général lors de chemin de refroidissement non uniformes et complexes.

Dans une première partie des essais de DSC à vitesse de refroidissement constante et à température constante ont permis de déterminer le taux de cristallinité global et de confirmer le double mécanisme de cristallisation du PEEK pur. Pour décrire ce comportement, un modèle de croissance du taux de cristallinité à deux mécanismes basés sur une généralisation de la loi d'Avrami en anisotherme est proposé. L'identification des paramètres du modèle effectuée sur la base d'essai isotherme montre un bon accord avec l'expérience.

2. Etude expérimentale de la cristallisation du PEEK

2.1. Matériau et dispositif expérimental

Le thermoplastique est un PEEK de type 151G sous forme de poudre fourni par la société Victrex. Les propriétés de la matrice PEEK sont données dans le tableau 1.

Propriétés	Valeurs
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	343
Température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$)	143
Densité de la phase amorphe	1.2626
Densité de la phase cristalline	1.4006

Tab. 1. Propriétés générales de la matrice PEEK

Ce matériau est analysé grâce à une DSC 800 de la marque Perkin Elmer. Le poids des échantillons analysés est compris entre 1 et 2 mg afin de minimiser les effets dus à l'inertie thermique de la

matière. La mesure de l'enthalpie de cristallisation du PEEK en fonction du temps et le calcul de l'aire partielle de matériau cristallisé sont effectués grâce au programme d'analyse de données Perkin Elmer Data Analyser.

L'analyse des cinétiques est réalisée selon la procédure suivante : Le thermoplastique est porté à la température de 400°C pendant 5 min afin d'éliminer toute trace éventuelle de la phase cristalline. Les exothermes de cristallisation sont ensuite enregistrés pour trois températures de 300°C, 305°C et 310°C pendant 15min.

L'analyse des cinétiques de cristallisation anisotherme est réalisé pour un ensemble de vitesse de refroidissement comprises entre 10°C/min et 100°C/min.

Le taux de cristallinité final est ensuite calculé grâce à l'endotherme de fusion, en effectuant le rapport de l'enthalpie de fusion obtenue par l'enthalpie de fusion théorique de la matrice, dans le cas où elle serait 100% cristalline (130 J/g). La vitesse d'analyse utilisée est de 10°C/min.

2.2. Essais anisothermes

La réalisation de cinétiques anisothermes permet de montrer que le PEEK cristallise facilement (figure 1). Le taux de cristallinité massique reste supérieur à 30%, même pour des vitesses de refroidissement élevées, supérieures à 40°C/min comme le montre le tableau 2.

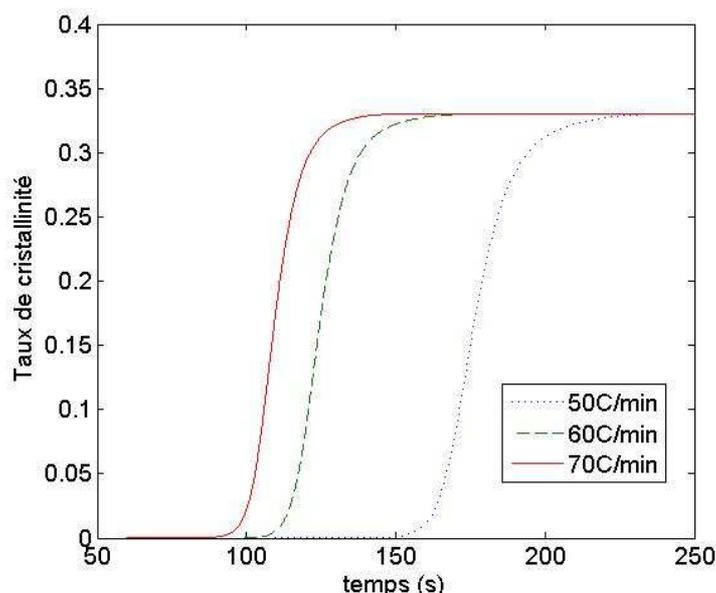


Fig. 1. Evolution de la cristallinité en fonction du temps pour des cinétiques de cristallisation anisotherme

Vitesse de refroidissement (°C/min)	Δh_{fusion} (J/g)	$X_{c\infty}$
10	48.74	0.37
20	50.27	0.38
30	46.01	0.35
50	42.16	0.32
60	42.89	0.33
70	41.58	0.32
80	42.63	0.33
100	42.18	0.32

Tab. 2. Taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement

Ces valeurs de cristallinité peuvent être augmentées avec l'ajout d'un palier isotherme au cours du refroidissement.

2.3. Essais isothermes

L'étude de l'enthalpie de cristallisation et le calcul de l'aire partielle cristallisée en fonction du temps montrent que la cristallisation isotherme du PEEK est un phénomène rapide. Pour chacun des isothermes étudiés la durée du phénomène de cristallisation est inférieure à six minutes (figure 2).

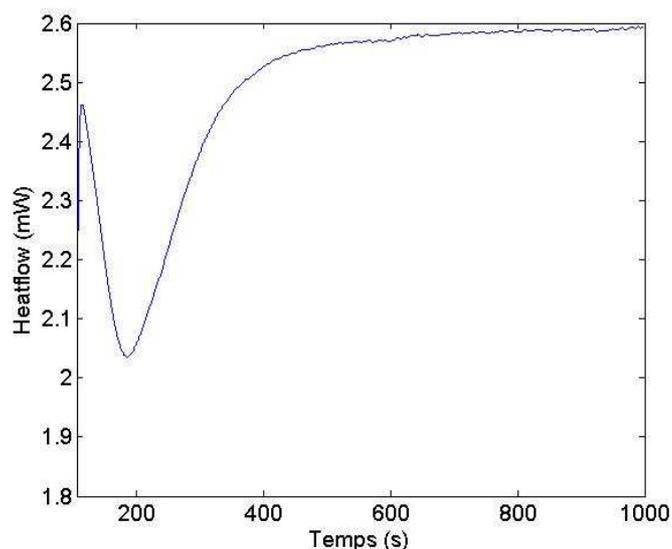


Fig. 2. Enthalpie de cristallisation du PEEK en fonction du temps pour un isotherme à 305°C

Le taux de cristallinité final est ensuite calculé grâce à l'endotherme de fusion (figure 3). Dans ce cas, la courbe présente toujours un double pic de fusion qui doit être pris en compte lors du calcul de l'enthalpie.

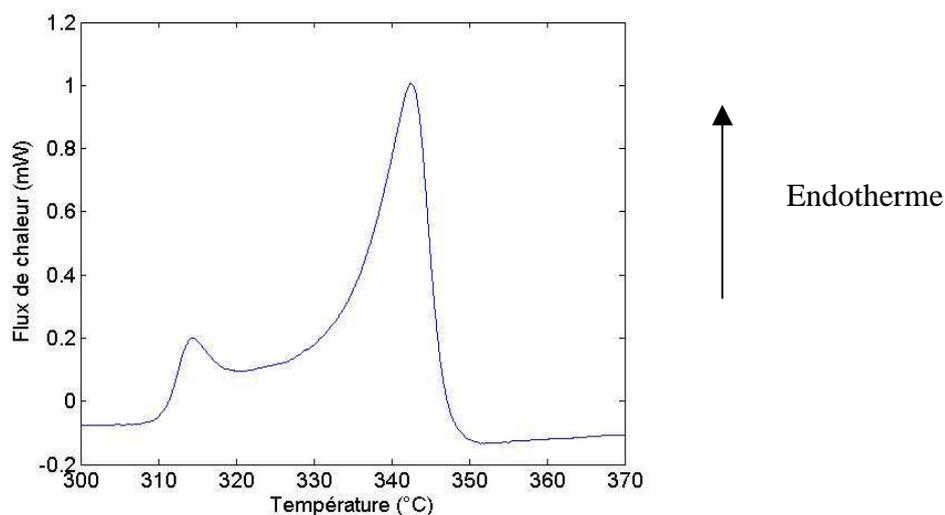


Fig. 3. Enthalpie de fusion du PEEK en fonction du temps pour un isotherme à 305°C

La réalisation de paliers isothermes conduit à des taux de cristallinité massique situés aux alentours de 39% avec un maximum de cristallinité pour un isotherme de 305°C (tableau 3).

Température isotherme (°C)	Δh_{fusion} (J/g)	$X_{\text{cv}\infty}$
300	49.62	0.38
305	51.25	0.39
310	47.5	0.37

Tab. 3. Taux de cristallinité en fonction de la température de fusion

3. Modélisation de la cristallisation

3.1. Lois cinétiques de cristallisation

Les cinétiques de cristallisations isothermes sont généralement étudiées en utilisant une loi d'Avrami, tandis que la cristallisation anisotherme peut être modélisée par une loi de Nakamura. La forme la plus répandue de la loi d'Avrami pour l'étude de la cristallisation isotherme des polymères semi-cristallins est la suivante :

$$\alpha(t) = \frac{X_{\text{cv}}(t)}{X_{\text{cv}\infty}} = 1 - \exp(-K * t^n) \quad (\text{Eq. 1})$$

dans laquelle $K(T)$ est la vitesse de cristallisation (s^{-n}), n l'exposant d'Avrami, t le temps (s), T la température (K), X_{vc} la fraction volumique cristalline et $X_{\text{cv}\infty}$ la fraction volumique cristalline pour un temps infini.

La principale distinction entre les deux modèles vient du fait que l'expression de Nakamura considère un coefficient K ne dépend pas de la température mais de la vitesse de refroidissement.

Ces expressions de la cinétique de cristallisation des polymères présentent l'inconvénient d'être mal adaptée à la modélisation de cycles de refroidissement complexes, notamment des alternances de paliers en température et de rampes de refroidissement.

3.2. Mécanismes de cristallisation du PEEK

Dans le cadre de l'étude de la cristallisation du PEEK, les modèles conventionnels d'Avrami et de Nakamura s'avèrent insuffisants pour prédire la cinétique particulière de ce polymère. Dans le cas d'une cristallisation du PEEK en conditions isotherme ou anisotherme à faible vitesse, le tracé de $\ln[-\ln(1-X_{\text{vc}}/X_{\text{vc}\infty})]$ en fonction de $\ln(t)$ n'est pas linéaire, contrairement à ce que propose la loi d'Avrami.

Velisaris et Seferis [8] ou encore Cebe et al. [9, 10] ont notamment observé deux portions linéaires distinctes dont les coefficients directeurs sont de l'ordre de 2,5 et 1,5. Ce constat leur a permis de postuler que la cristallisation du PEEK fait intervenir des mécanismes de cristallisation multiples.

Selon eux, le premier mécanisme de cristallisation correspondrait au modèle de cristallisation par germination et croissance radiale et serait associé à la température de fusion la plus élevée (343°C). Ce mécanisme serait majoritaire et rapide, et présent quelques soit les cinétiques de cristallisations, isothermes ou anisothermes.

Le second mécanisme de cristallisation serait quant à lui un mécanisme de cristallisation interlamellaire minoritaire [9, 11] (figure 4), à l'origine d'entités cristallines de petites tailles, dont la température de fusion sera inférieure à celle des cristaux formés par le premier mécanisme (second pic de fusion à plus basse température).

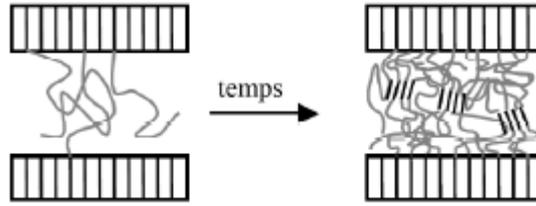


Fig. 4. Schématisation simplifiée du phénomène de cristallisation interlamellaire [11]

3.3. Proposition de modélisation : le modèle unifié

Afin de prédire la cinétique de cristallisation en conditions isothermes et anisothermes, il est possible d'utiliser une forme d'Avrami généralisée :

$$\alpha(t) = \frac{X_{cv}(t)}{X_{cv\infty}} = 1 - \exp\left(- (K * t)^n\right) \quad (\text{Eq. 2})$$

A partir de cette équation il est possible d'exprimer la variation du taux de cristallinité en fonction du temps sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \dot{\alpha} = \left(\exp\left(- (K * t)^n\right) \right) * n * K^n * t^{n-1} \quad (\text{Eq. 3})$$

En réutilisant l'équation 3, il est possible de trouver une expression différentielle indépendante du temps et utilisable en isotherme et en anisotherme :

$$\dot{\alpha} = (1 - \alpha) * n * K * \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right)^{\frac{m-1}{m}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Cette forme est proche de celle proposée par Patel et Sprueil [12] reprise par Le Goff [13].

De manière à prendre en compte la dualité des mécanismes de cristallisation du PEEK, la cristallisation peut être représentée comme une combinaison linéaire de deux expressions d'Avrami généralisées.

$$\alpha(t) = w_1 * \alpha_1(t) + w_2 * \alpha_2(t)$$

$$\text{tel que} \quad w_1 + w_2 = 1$$

$$\text{avec} \quad \alpha(t) = \sum_i w_i * \left(1 - \exp\left(- (K_i * t)^{n_i}\right) \right) \quad i=1,2 \quad (\text{Eq. 5})$$

où α_1 est la cristallinité associée au premier mécanisme de cristallisation et α_2 au second. K_i est la vitesse de cristallisation du mécanisme i (s^{-1}), n_i l'exposant d'Avrami pour le mécanisme i , t le temps (s), w_i l'indice de poids du mécanisme i .

Cette expression présente la cristallisation comme une somme de deux mécanismes dont l'importance de l'un par rapport à l'autre est quantifiée par les indices de poids w_1 et $w_2=1-w_1$.

Les essais de DSC pour différentes isothermes et l'écriture de l'équation 4 permettent, via une optimisation numérique faite par Matlab avec la fonction lsqcurvefit, de déterminer les cinq paramètres w_1 , n_1 , n_2 , K_1 , K_2 .

3.4. Identification isotherme

Le modèle de cristallisation parallèle est comparé à la courbe expérimentale obtenue par DSC. Le modèle et la méthode de résolution permettent une optimisation sur l'ensemble des variables. Les paramètres n_1 et n_2 ont néanmoins été bornés entre en 1.1 et 3.5. La correspondance entre le modèle et l'expérience est donnée figure 5 pour un isotherme à 305°C. On constate une bonne correspondance entre le modèle et l'expérience sur toute la durée de la cristallisation.

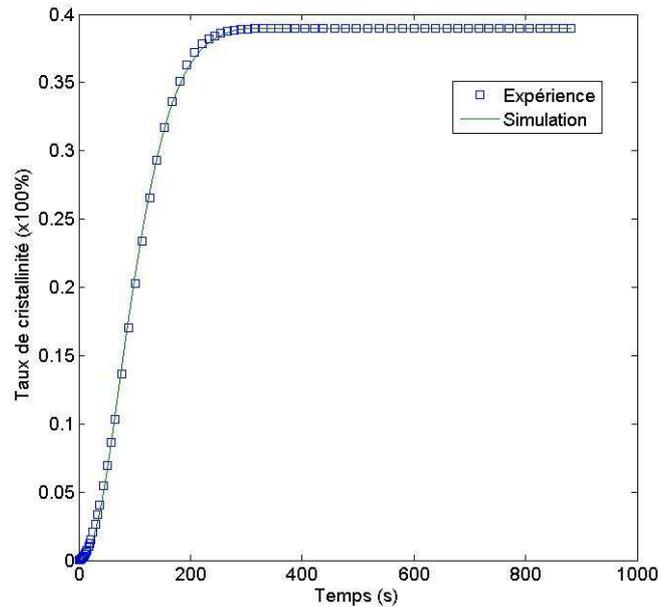


Fig. 5. Taux de cristallinité en fonction du temps – Comparaison expérience et simulation

La courbe présentée figure 6 permet de comparer l'apport des mécanismes 1 et 2 lors du processus de cristallisation. On remarque que le mécanisme 1 est plus rapide que le mécanisme 2. Il apparaît également comme le mécanisme majoritaire et son indice de poids est de 0.65, ce qui concorde avec l'interprétation physique proposée par Cebe et al. Par ailleurs, la somme de ces 2 mécanismes permet effectivement de retrouver la cinétique de cristallisation globale.

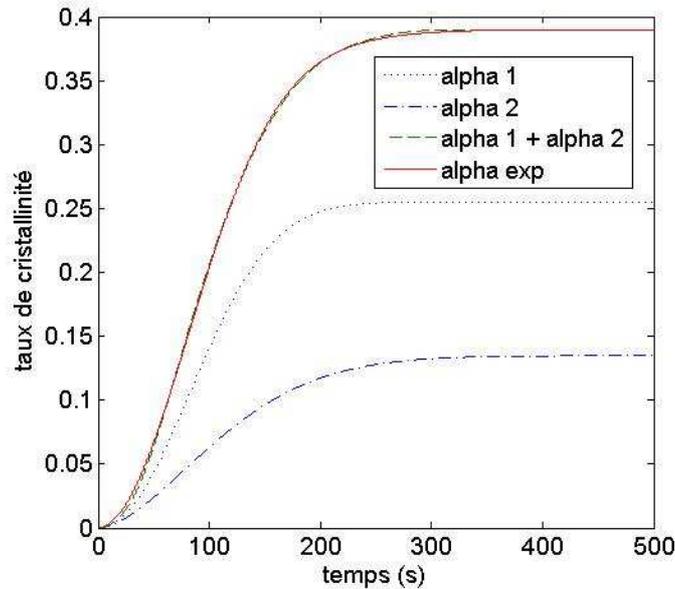


Fig. 6. Evolution des mécanismes 1 et 2 au cours du temps pour une cristallisation isotherme à 305°C

La modélisation du problème inclue un grand nombre de paramètres à optimiser et la sensibilité des valeurs initiales sur les paramètres du modèle de cristallisation a donc été vérifiée. Des changements sur les paramètres initiaux n_1 , n_2 , w_1 , K_1 et K_2 n'impactent pas les valeurs trouvées et conforte la robustesse du modèle. De plus pour les isothermes étudiés, les valeurs de n_1 et n_2 sont identiques, ces deux paramètres ne dépendent pas de la température de cristallisation ce qui est conforme à la théorie d'Avrami. Les valeurs des paramètres sont reportées pour deux niveau de température dans le tableau 3.

Température isotherme (°C)	305	310
$K_1(T)$	9.10^{-3}	$4.3.10^{-3}$
$K_2(T)$	$7.5.10^{-3}$	$3.2.10^{-3}$
n1	2.1	2.1
n2	1.7	1.7
w1	0.65	0.68

Tab. 3. Evolution des paramètres en fonction de la température de cristallisation

Les paramètres sensibles à la température de cristallisation sont K_1 et K_2 . Ils diminuent avec l'abaissement de la température de cristallisation, ce qui est en accord avec l'expérience : les température d'isotherme élevées ralentissent la cristallisation. Par ailleurs, dans les deux cas le mécanisme 1 est prépondérant. D'autres essais en DSC sont actuellement en cours afin de déterminer l'influence de la température sur les paramètres K_1 et K_2 .

4. Conclusion et Discussion

La présente étude a montré que la cristallisation du PEEK est un phénomène rapide qui se produit dans les premières minutes d'un cycle isotherme. L'étude des cinétiques de cristallisation du PEEK se basant sur le modèle de Velisaris et Seferis à deux mécanismes s'avère être une approche adaptée à la prise en compte d'un double pic de fusion :

Le mécanisme 1 est majoritaire, son coefficient d'Avrami n_1 est 2.1. Le mécanisme 2, minoritaire, est plus lent et présente un coefficient d'Avrami n_2 de 1.7. Ces paramètres sont indépendants de la température.

Dans une étape ultérieure la validation du modèle devra être réalisée lors de cycles anisothermes par comparaison entre la prévision du modèle et les résultats de DSC présentés partie 2.

L'écriture de cinétiques de cristallisation sous cette forme générale permettra par la suite de prendre en compte la présence de fibres, et l'écriture sous sa forme différentielle permettra de modéliser l'évolution de la cristallinité du PEEK pour des cycles complexes. Les paramètres de la loi de cristallisation ainsi déterminés serviront de données d'entrées pour la simulation de plaque PEEK/Carbone lors du refroidissement.

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet INMAT2, labellisé par le pôle Aerospace Valley. Nous adressons nos remerciements à l'entreprise Victrex qui nous a fourni la poudre de PEEK.

Références

1. Bessard E., De.Almeida O. and Bernhart G., *Analyse du comportement du PEEK dans le procédé de fabrication de composites structuraux par thermo-compression*, in *Matériaux 2010*. 2010: Nantes, France.
2. Bessard E., De Almeida O. and Bernhart G., *Melt state behaviour of PEEK and processing window interpretation for fast compression moulding process*, in *AMPT 2010, Int. Conf. on Advances in Materials and Processing Technologies*. 2010: Paris, France.
3. Gao S.-L. and Kim J.-K., *Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion*. Composites: Part A: applied science and manufacturing, 2000. **31**: p. 517 - 530.
4. Long A.C., *Kinetics of polymer crystallisation*. Prog. Polym. Sci., 1995. **20**: p. 651-705.
5. Mehmet-Alkan, A.A. and Hay J.N., *The crystallinity of PEEK composites*. Polymer, 1993. **34**(16): p. 3529 - 3531.
6. Boutaous M. and Brahmia N., *Etude paramétrique de la cinétique de cristallisation de polymères semi-cristallins lors du refroidissement*. Comptes Rendus Mécaniques, 2010. **338**: p. 78-84.
7. Seo Y. and Kim S., *Nonisothermal Crystallization Behavior of Poly(aryl ether ether ketone)*. Polymer Engineering and Science, 2001. **41**(6): p. 940 - 945.
8. Velisaris C. and Seferis J.C., *Crystallization Kinetics of Polyetheretherketone (PEEK) Matrices*. Polymer Engineering and Science, 1986. **26**: p. 1574-1581.
9. Cebe P. and Hong S.-D., *Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone)*. Polymer, 1986. **27**: p. 1183 - 1192.
10. Cebe P., *Application of the parallel Avrami Model to crystallization of Poly(Etheretherketone)*. Polymer Engineering and Science, 1988. **28**: p. 1192-1197.
11. Boyard N., Sobokta V. and Delaunay D., *Cinétique de cristallisation des polymères semi-cristallins*. 2010.

12. Patel R.M. and Spreuill J.E., *Crystallization kinetics during polymer processing analysis of available approaches for process modelling* Polymer Engineering and Science, 1972. **31**: p.730-738.
13. Le Goff R., Poutot G., Delaunay D., Study and modelling of heat transfer during the solidification of semi-cristalline polymers. Heat and mass transfer, 2005. **48**: p. 5417-5430.