



**HAL**  
open science

# Conductivité, diffusivité, émissivité thermiques de composites poly (EtherKetoneKetone) - charges carbonées : fibres continues et particules

Mike Coulson

► **To cite this version:**

Mike Coulson. Conductivité, diffusivité, émissivité thermiques de composites poly (EtherKetoneKetone) - charges carbonées : fibres continues et particules. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30215 . tel-02316044

**HAL Id: tel-02316044**

**<https://theses.hal.science/tel-02316044>**

Submitted on 15 Oct 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.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Mike Coulson**

le lundi 3 décembre 2018

**Titre :**

Conductivité, diffusivité, émissivité thermiques de composites  
Poly (EtherKetoneKetone) / Charges Carbonées :  
Fibres continues et particules.

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

**Unité de recherche :**

Physique des polymères, CIRIMAT

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Dr. Eric Dantras

Pr. Colette Lacabanne

**Jury :**

Pr. Christophe Derail, Université de Pau et des pays de l'Adour (Rapporteur)

Dr. HDR Laurent Delbreilh, Université de Rouen Normandie (Rapporteur)

Pr. Eliane Espuche, Université de Lyon (Examineur)

Pr. Florence Pettinari, Université de Toulouse (Examineur)

Dr. Christophe Paris, Airbus Operations SaS (Invité)

Dr. Eric Dantras, Université de Toulouse (Examineur)

Pr. Colette Lacabanne, Université de Toulouse (Examineur)



# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 - Etat de l'art .....</b>	<b>3</b>
I. Contexte de l'étude .....	3
II. Propriétés thermiques.....	6
II.1. Conductivité thermique.....	6
II.1.1. Définitions .....	6
II.1.2. Conductivité thermique dans les polymères.....	8
II.1.3. Conductivité thermique dans les polymères chargés .....	10
II.1.3.1. Nature de la charge .....	11
II.1.3.2. Facteur de forme et taux de charge.....	12
II.2. Diffusivité thermique.....	14
II.2.1. Définition .....	14
II.2.2. Diffusivité thermique dans les polymères.....	15
II.2.3. Diffusivité thermique dans polymères chargés et les composites.....	16
II.3. Emissivité thermique .....	17
II. 3.1. Définition .....	17
II.3.2. Emissivité dans les composites à base polymère .....	18
II.4. Stabilité thermique et thermo-oxydation .....	19
<b>Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes .....</b>	<b>23</b>
I. Matériaux .....	23
I.1. Matrice Poly(Ether Ketone Ketone) .....	23
I.2. Carbone Vitreux.....	24
I.3. Fibre de carbone.....	25
I.4. Elaboration des composites .....	26
I.4.1. Composites PEKK / carbone vitreux .....	26
I.4.2. Composites PEKK/Fibres carbone .....	27
II. Méthodes .....	28
II.1. Méthode des plaques chaudes gardées : conductivité thermique .....	28
II.2. Méthode Laser Flash : diffusivité thermique .....	30
II.3. Méthode direct par émission du rayonnement : émissivité optique.....	32

II.4. Analyse Mécanique Dynamique .....	34
II.4.1. Mécanique du solide .....	34
II.4.2. Rhéologie .....	35
II.5. Analyse Thermogravimétrique : cinétiques de thermo-oxydation .....	40
II.6. Analyse Calorimétrique Diatherme Passive : structure physique .....	40
II.6.1. Dispositif expérimental .....	40
II.6.2. Protocole expérimental .....	41
II.6.3. Vieillissement physique .....	42
II.6.4. Modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan .....	43
II.7. Microscopie Optique à lumière polarisée en transmission .....	45
II.7.1 Dispositif expérimental .....	45
II.7.2. Protocole expérimental .....	46
II.7.3. Cinétique de cristallisation : Théorie d'Avrami .....	46
<b>Chapitre 3 : Comportement physico chimique du PEKK .....</b>	<b>49</b>
I. Stabilité thermique .....	49
I.1. Stabilité dynamique .....	49
I.2. Stabilité isotherme : Cinétique de dégradation .....	51
II. Comportement rhéologique .....	54
II.1. Stabilité sur le palier de mise en œuvre .....	54
II.2. Comportement des paramètres rhéologiques .....	56
II.2.1. Courbe maîtresse du module .....	56
II.2.2. Comportement de la viscosité .....	58
II.2.3. Représentation Cole-Cole .....	60
III. Structure et vieillissement physique .....	62
III.1. Structure physique .....	62
III.2. Vieillissement physique .....	65
IV. Cristallisation isotherme du PEKK .....	69
IV.1. Superstructure cristalline .....	69
IV.2. Vieillissement chimique .....	70
IV.3. Etude cinétique de la cristallisation .....	71
V. Comportement mécanique .....	75
V.1. Influence du Ratio T/l .....	75
V.2. Influence de la viscosité .....	77

VI. Discussion et conclusion .....	78
<b>Chapitre 4 : Comportement thermique des composites carbonés .....</b>	<b>81</b>
I. Emissivité.....	81
II. Conductivité thermique.....	83
II.1. Influence du taux de charge .....	83
II.2. Taux de porosité .....	84
II.3. Influence de l’histoire thermomécanique.....	86
II.4. Influence du nombre de plis.....	87
II.5. Modélisation analogique isotherme .....	89
II.6. Evolution avec la température .....	91
II.6.1. Influence du taux de charge .....	91
II.6.2. Influence de l’histoire thermomécanique .....	95
III. Diffusivité thermique.....	96
III.1. Influence du taux de charge .....	96
III.2. Modélisation analogique isotherme .....	98
III.3. Evolution avec la température .....	99
III.3.1 Influence du taux de charges .....	99
III.3.2. Influence de l’histoire thermomécanique .....	102
IV. Discussion et conclusion .....	103
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>107</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>111</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>117</b>



# Introduction

L'utilisation de matériaux de structure, tels que les composites à matrice polymère chargés en fibre de carbone continue, est d'un grand intérêt pour la construction d'aéronefs. Avec la perspective de la réglementation REACH, l'utilisation des thermodurcissables va se restreindre au profit des thermoplastiques. Cependant la conception de matériaux de structure ne peut se faire au dépend des performances. Les matrices, thermoplastiques, thermostables hautes performances de la famille des PolyArylEtherKetones (PAEKs), qui présentent d'excellentes propriétés mécaniques avec une stabilité thermique élevée sont bien adaptés à ce type d'application.

Les méthodes d'élaboration de composite polymère / fibre de carbone sont multiples : drapage, film stacking, utilisation de poudre thermoplastique... La conception de matériaux répondant aux exigences aéronautiques est complexe ; de plus, les cadences réalisées avec les matrices thermodurcissables sont difficiles à égaler. Un procédé innovant, le placement de fibre automatisé avec chauffage laser, pourrait permettre de rendre compétitive l'élaboration de composites thermoplastiques.

La famille des PAEKs est déjà présente sur ce type de technologie avec le PolyEtherEtherKetone (PEEK) qui est de loin le thermoplastique le plus utilisé comme matériau de structure dans l'aéronautique. Le PolyEtherKetoneKetone (PEKK), qui fait également partie de la famille des PAEKs, présente des caractéristiques similaires au PEEK, avec quelques avantages. Le PEKK est une matrice élaborée à partir de deux entités présentant la même composition chimique, mais avec des configurations stériques différentes. L'emploi de différents ratios pour ces deux précurseurs (ratio téraphtalique / isophthalique) conduira à des configurations différentes du polymère. Ainsi, plusieurs propriétés physiques peuvent être modifiées (principalement la température de fusion et la cristallinité). Les PEKKs utilisés dans cette étude présentent des températures de fusion inférieures à celle du PEEK, ce qui est un avantage en termes de coût énergétique.

La mise en œuvre par placement de fibre automatisé est possible par la pré-imprégnation de mèches de fibre de carbone par poudrage puis fusion du PEKK. Un chauffage laser vient ensuite « coller » les mèches entre elles au moment de la dépose. Ce procédé automatisé permettrait l'élaboration de pièces avec des formes complexes (plusieurs courbures) sans utiliser de moule, et à terme une élaboration plus rapide et continue. Cependant, cette mise en œuvre est différente selon les matrices polymères utilisées ; en effet la puissance du laser



ainsi que la vitesse de dépose doivent être adaptées en fonction d'abord de la stabilité thermique du matériau utilisé. C'est pourquoi une analyse du comportement en température de la matrice PEKK a été réalisée. La stabilité à l'état liquide ainsi que les cinétiques de dégradation ont été étudiées.

La mise en œuvre du composite est conditionnée par les propriétés thermiques du composite. De ce fait, la connaissance de la conductivité thermique, de la diffusivité thermique ainsi que de l'émissivité est indispensable pour la définition des conditions de mise en œuvre des composites.

Les propriétés thermiques d'échantillons PEKK / particules de carbone mis en œuvre au CIRIMAT seront étudiées et décrites par des modèles analogiques afin de comprendre les différents aspects du comportement thermique des composites PEKK / charges carbonées.

Ce travail a été effectué dans le cadre du programme NICE (New Impregnation Composite Evaluation).

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre est un état de l'art de la conduction thermique dans les matrices polymères et leurs composites. Les comportements des trois paramètres thermiques : la conductivité thermique, la diffusivité thermique et l'émissivité thermique, sont décrits selon le taux et la morphologie des charges, en fonction de la température.

Le deuxième chapitre présente en première partie la matrice PEKK et les charges carbonées - particules et fibre continue - puis les procédés d'élaboration des composites. Dans la deuxième partie, les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la matrice polymère et les composites, sont exposées.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de la matrice PEKK, de l'état solide avec le comportement mécanique et l'étude des transitions de phases par calorimétrie, et de l'état liquide avec le comportement rhéologique, jusqu'à la dégradation en étudiant les cinétiques de thermo-oxydation.

Le quatrième chapitre est consacré aux comportements thermiques de la matrice PEKK et des composites, avec l'étude de la conductivité thermique, la diffusivité thermique et l'émissivité. Pour la conductivité et la diffusivité thermique, une attention particulière a été accordée à l'influence du taux de charge et de la température.

# Chapitre 1 - Etat de l'art

## I. Contexte de l'étude

Depuis les années 80, la part des matériaux composites n'a cessé de progresser dans le secteur aéronautique (de 4 à 5% sur A310 en 1980 à plus de 50% sur A350 aujourd'hui) spécifiquement en raison de leurs propriétés mécaniques associées à une faible masse volumique. Les composites (classiquement renfort fibre longue de carbone et matrice polymère thermodurcissable) sont onéreux et doivent répondre à de nouvelles spécifications afin de continuer à s'imposer. L'emploi de matrices thermodurcissables telles que les poly(epoxys), actuellement majoritaire va évoluer avec le durcissement du cadre réglementaire sur l'utilisation des substances chimiques (REACH, recyclabilité...). De nouvelles matrices polymères thermoplastiques hautes performances avec des technologies de mise en œuvre originales, pourraient prendre le relais.

L'introduction croissante des matériaux composites à matrice thermoplastique doit être accompagnée par une amélioration continue des technologies de dépose automatique des semi-produits imprégnés pour permettre le passage à des cadences plus élevées. En effet l'industrie aéronautique européenne vise pour les années à venir une croissance de production importante et une montée en puissance de l'utilisation des matériaux composites thermoplastiques pour atteindre 160 tonnes en 2021 et 680 tonnes en 2026<sup>1</sup>.

La technologie envisagée pour la réalisation de futures pièces pour l'aéronautique et le spatial (respectivement fuselage et éléments de lanceur) en composites thermoplastiques est la technologie de placement de fibre automatisé avec chauffage par laser (Figure 1). Il est possible d'utiliser cette technologie de dépose de bandes (ou mèches) de différentes largeurs afin d'atteindre de plus petits rayons de courbure (0,5m – 1m rencontrés par exemple sur la pointe avant de fuselage).

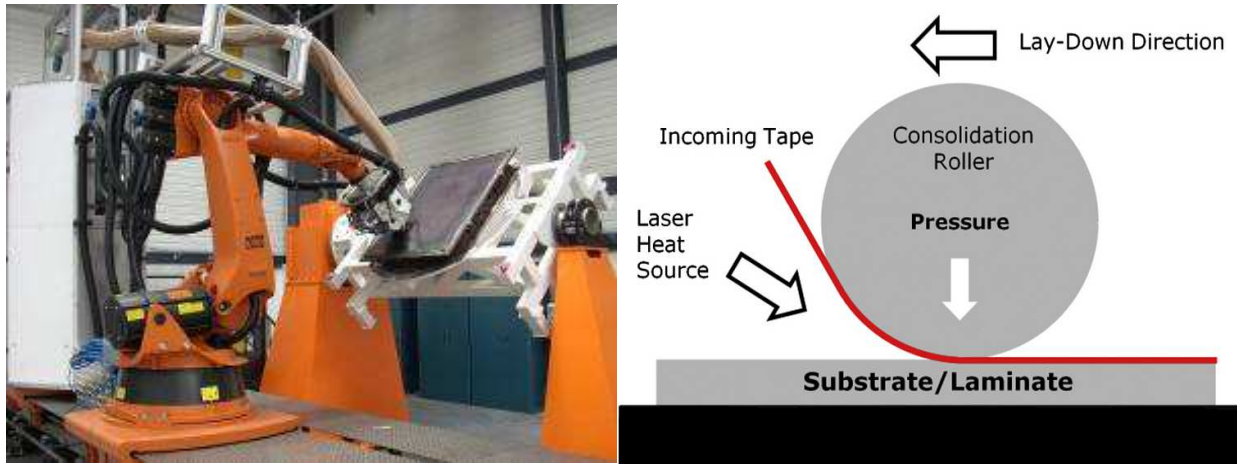


Figure 1 – à gauche robot de placement de fibre Flash-TP sur le site du Technocampus à Nantes – à droite représentation de la tête de dépose laser<sup>2</sup>.

L'utilisation des composites thermoplastiques reste limitée malgré leurs propriétés intrinsèques attractives pour ce type de mise en œuvre.

En effet, un certain nombre de verrous ont été mis en évidence :

- Elaboration d'un grade de polymère thermoplastique haute performance avec les propriétés mécaniques et physicochimiques susceptibles de répondre à un cahier des charges aéronautiques,
- Imprégnation des mèches par poudrage,
- Mise en œuvre des composites par le procédé de placement de fibre automatisé.

Ce type de technologie est déjà utilisé en aéronautique sur les matrices PAEKs, notamment avec le PEEK. Cependant pour des raisons de coûts énergétiques, son utilisation reste limitée. L'introduction d'une matrice de la même famille, avec une température de fusion plus basse est intéressante; c'est en partie pour cela que le PEKK a été choisi. Le PEKK présente en effet une température de fusion plus basse que celle du PEEK, tout en conservant une température de transition vitreuse équivalente. Le PEKK a également pour avantage une adaptabilité de ses propriétés physiques selon le ratio d'entité téréphtalique sur isophtalique (précuseurs).

Le programme NICE (**N**ew **I**mpregnation **C**omposite **E**valuation) dans lequel s'inscrit ce travail de thèse se propose de développer un pré-imprégné sous forme de bande imprégnée de PEKK (Poly Ether Ketone Ketone) qui sera déposé par un robot de placement de fibre. Lors de cette dépose, des problématiques matériaux complexes (structure physique stabilisée sur une large gamme de température, rhéologie adaptée) mais aussi la compréhension des phénomènes de transport de chaleur seront déterminants.

Depuis deux décennies, la mise en œuvre par placement de fibre automatisé est utilisée dans les secteurs aéronautique, spatial, maritime et automobile. L'intérêt de cette méthode de mise en œuvre est la capacité à réaliser des pièces de différentes taille et morphologie avec le même procédé, et dans le meilleur des cas, sans utiliser d'autoclave ce qui limite les coûts de production.

Au cours de la dépose laser, la matrice thermoplastique subit des changements d'état tels que la fusion et la cristallisation ; elle est également susceptible de se dégrader de manière concomitante ce qui peut modifier ses propriétés. Cette mise en œuvre provoque des consolidations mais aussi la formation de vide dans les composites. La qualité des composites dépend de ces paramètres, directement liés à l'histoire thermique. Cependant, l'obtention par ce procédé, de pièces avec des propriétés mécaniques compétitives, est pour l'instant difficile.

L'obtention d'un matériau optimisé dépendra des paramètres tels que la puissance du laser, la vitesse de dépose, la largeur de la mèche, la matrice utilisée, la qualité d'imprégnation de cette dernière. Cette étude est focalisée sur la connaissance des conditions de mise en œuvre et des propriétés de la matière polymère.

La mise en œuvre de composites thermoplastiques par placement de fibre se présente comme un assemblage de fibres pré-imprégnées mèche par mèche par une consolidation laser des nouvelles mèches sur les mèches précédemment consolidées. Pour ce faire, un laser provoque la fusion du polymère à l'intersection de la mèche et de la pièce composite. La pression appliquée permet l'adhérence de la mèche sur la pièce (fig 2).

La viscosité des polymères thermoplastiques<sup>2</sup>, et des matrices PAEKs<sup>2,3</sup> en particulier, rend difficile la mobilité des macromolécules déjà contraintes par la présence des fibres. Plusieurs études ont été menées sur la mise en œuvre de mèches imprégnées par des thermoplastiques. Rechtenwald et al<sup>4</sup> ont adapté un système de dépose laser sur polyamide à un composite à matrice PEEK, travaillant à des températures plus élevées. Schmidt et al<sup>5</sup> ont noté une variation de la porosité interne de 0 à 15% selon les conditions de préchauffage et de puissance du laser. Tan et al<sup>6</sup> ont travaillé avec un lit de poudre de PEEK / hydroxyapatite. L'objectif était de trouver un optimum dans la configuration des paramètres : puissance laser, vitesse et température du lit de poudre pour obtenir la meilleure qualité de pièce finale. Beard et al<sup>7</sup> se sont inspirés d'un système de dépose laser sur du polyamide pour monter une machine sur mesure pour des composites base PEK (Poly Ether Ketone) : les composites ainsi élaborés ont montré une faible porosité et une bonne imprégnation entre les plis.

Des études sur la vitesse de refroidissement et sur le taux de cristallinité ont été réalisées pour ce type de dépose. Blundell et Willmouth<sup>8</sup> ont travaillé avec le PEEK. Ils ont montré que la vitesse de refroidissement des mèches était identique sur toute l'épaisseur. Pour des épaisseurs faibles (50 - 500  $\mu\text{m}$ ), un même taux de cristallinité est à prévoir. Maffezzoli et al<sup>9</sup> et plus tard Xiao et al<sup>10</sup> ont proposé des modèles de transfert de chaleur pour du soudage résistif sur des composites thermoplastiques. Bien que le PEK, le PEEK et le PEKK fassent partie de la même famille des PolyArylEtherKetones, la plupart des études concernent le PEEK. Ce dernier a une température de fusion plus basse que le PEK et donc une température de mise en œuvre plus basse.

L'utilisation du PEKK pour ce type de dépose est originale. Le PEKK est un polymère dont la température de fusion et le taux de cristallinité peuvent être adaptés aux spécificités. Le PEKK utilisé pour cette étude a une température de fusion plus basse que le PEEK.

## II. Propriétés thermiques

La connaissance des propriétés thermiques est indispensable pour la conception de matériaux composites base polymère renforcés par fibres de carbone (CFRP).

### II.1. Conductivité thermique

#### II.1.1. Définitions

La conductivité thermique  $\lambda$  est une grandeur physique intrinsèque au matériau. Elle représente sa capacité à transférer un flux de chaleur par unité de temps et de surface sous un gradient de température. Elle est définie par la loi de Fourier (équation. 1):

$$\varphi = -\lambda \text{ grad } T \quad (1)$$

où  $\phi$  est la densité de flux exprimée en  $W.m^{-2}$  et  $T$  la température en Kelvin.  $\lambda$  est exprimée en  $W.m^{-1}.K^{-1}$ . Le signe négatif signifie que le flux de chaleur progresse de la zone chaude vers la zone froide<sup>11</sup>.

Pour les conducteurs électriques, tels que les métaux, la conductivité thermique est principalement régie par le déplacement des électrons. Pour les diélectriques, la conductivité thermique est due principalement au déplacement des phonons. La conductivité thermique des matériaux solides a été décrite par Debye<sup>12</sup> et plus tard<sup>13,14</sup> par l'équation cinétique suivante:

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v v l \quad (2)$$

où  $C_v$  est la capacité calorifique des (pseudo-)particules chargées du transfert thermique (phonons par exemple) à volume constant,  $v$  leur vitesse et  $l$  leur libre parcours moyen. Le libre parcours moyen est directement lié à l'agitation thermique qui influe sur le nombre de collision entre particules, il est défini comme la distance moyenne entre deux collisions. Les collisions entre phonons engendrent un flux de phonon moins important allant dans le sens opposé au flux de chaleur ce qui a pour conséquence l'augmentation de la résistance thermique.

L'équation 2 est valable pour les matériaux conducteurs où les électrons transportent l'énergie thermique et dans les diélectriques où les phonons assurent le transport thermique.

Pour les métaux, la vitesse des particules est la vitesse des électrons sur le niveau de Fermi et pour les diélectriques la vitesse des phonons est la vitesse du son associée à une conductivité thermique plus faible pour ses derniers<sup>13,15</sup>.

La conductivité thermique présente également des caractéristiques différentes entre les diélectriques amorphes et cristallins<sup>16-19</sup>.

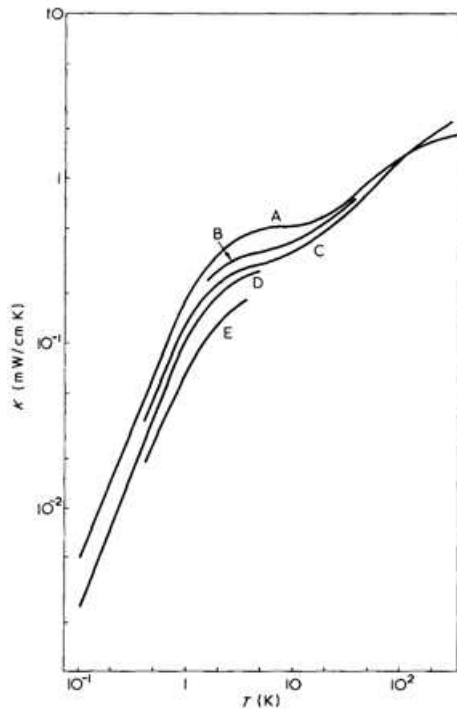
Si nous reprenons l'équation de Debye la vitesse associée au phonon est constante. Ainsi les deux paramètres pouvant varier avec la température sont la capacité calorifique et le libre parcours moyen. Ces deux paramètres varient différemment dans un cristal et dans un verre<sup>20</sup>. En conséquence, à haute température ( $T > 60K$ ), la conductivité thermique diminue avec  $T$  dans les diélectriques cristallins alors qu'elle augmente avec  $T$  dans les diélectriques amorphes.

## II.1.2. Conductivité thermique dans les polymères

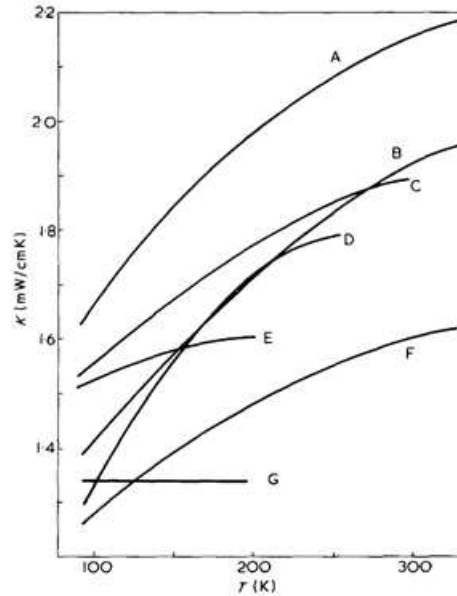
Depuis les années 60, de nombreux travaux ont été réalisés sur le comportement en température de la conductivité thermique des polymères, ainsi que l'effet de plusieurs paramètres sur celui-ci. La dépendance en température de  $\lambda$  est due à deux facteurs principaux: la cristallinité et l'orientation.

L'orientation a un effet plus ou moins important sur  $\lambda$  en fonction de T. Les liaisons covalentes le long de la macromolécule sont bien plus fortes que les liaisons inter-chaînes de type Van der Waals : Pour un polymère orienté, la conductivité thermique devrait donc être plus forte dans le sens longitudinal que dans le sens transversal. Cette hypothèse se vérifie sur les polymères semi-cristallins, mais dans une moindre mesure sur les polymères amorphes compte tenu de leur faible taux d'orientation <sup>21</sup>. Les méthodes de mises en œuvre laboratoire et industrielle utilisées pour cette étude ont très peu d'effet sur l'orientation des chaînes, ce qui a pour conséquence un effet négligeable sur la conductivité thermique des polymères étudiés.

La cristallinité joue un rôle important dans le comportement de  $\lambda$  en fonction de T. La figure 2 montre la conductivité thermique de polymères amorphes entre 0 et 100K. La conductivité thermique des polymères amorphes évolue toujours de la même façon :  $\lambda$  est proportionnelle à  $T^2$  à très basses températures (0-5K), puis passe par un plateau entre 5 et 15 K et augmente à nouveau avec la température selon une loi logarithmique.



a) Conductivité thermique de polymères amorphes en dessous de 100K. A : Polyméthacrylate de méthyle, B : Polytéréphtalate d'éthylène, C : Polycarbonate, D : Polystyrène, E : Polyvinyl acétate.



b) Conductivité thermique de polymères amorphes au dessus de 100K. A : Polytéréphtalate d'éthylène, B : Polyméthyle méthacrylate, C : Polybutyle méthacrylate atactique, D : Polypropylène atactique, E : Caoutchouc naturel, F : Polychlorure de vinyle, G : Polyisobutyène.

Figure 2 - Evolution de la conductivité thermique de polymères amorphes en fonction de la température : a) en dessous de 100 K et b) au-dessus de 100 K<sup>21</sup>.

La variation logarithmique se poursuit à plus haute température (Figure 2,  $T > 100K$ ), une augmentation de la conductivité thermique en fonction de la température au-dessus de 100K est observée dans la plupart des polymères amorphes.

Le comportement de  $\lambda$  étant différent dans les phases cristalline et amorphe, une grande variation de conductivité thermique est mesurée avec l'augmentation de la cristallinité<sup>21</sup>. La figure 3.a représente l'évolution de  $\lambda$  entre 0 et 100K pour le PET à différents taux de cristallinité. La conductivité thermique montre une dépendance allant de  $T^1$  à  $T^3$  en dessous de 20K, et aucun plateau n'est observé. Cette évolution peut être rencontrée sur d'autres polymères. Pour les polymères à forte cristallinité ( $\chi_c > 70\%$ ), la conductivité augmente d'abord avec la température, puis atteint un maximum à environ 100K et ensuite décroît (A et B figure 3.b). Tandis que pour les polymères à faible cristallinité  $\lambda$  croît de façon monotone depuis les basses températures jusqu'à  $T_g$  (E figure 3.b  $T > 100K$ ).



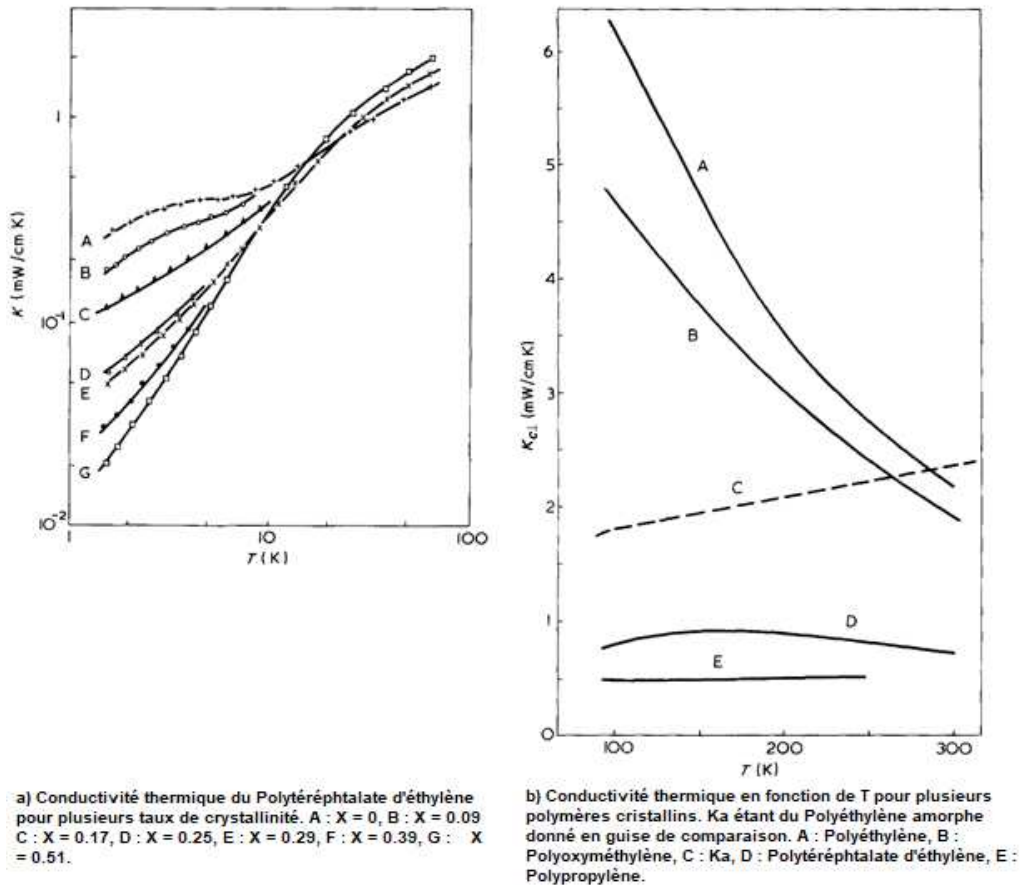


Figure 3 - Evolution de la conductivité thermique de polymère semi-cristallin en fonction de la température<sup>21</sup>.

Dans le cas des PAEKs, la cristallinité varie entre 1 et 35%<sup>22</sup>: le modèle des polymères faiblement cristallins avec une conductivité thermique qui augmente de façon monotone avec la température est le mieux adapté.

### II.1.3. Conductivité thermique dans les polymères chargés

L'introduction de charges va modifier des propriétés telles que la conductivité thermique. Le composite constitué du polymère et de la charge présentera une conductivité thermique intermédiaire qui sera influencée par la nature de la charge, sa morphologie et la quantité de charge.

	Matériau	Conductivité thermique (W / mK) à 25°C
carbone	Graphène	4000 - 5000
	Carbone amorphe	30 - 150
	Nanotube de carbone	2000 - 6000
	Diamant	2000
métal	Cuivre	483
	Argent	450
	Or	345
inorganique	Fibre de verre	0,04
organique	Polyuréthane	0,02
	Polystyrène	0,033
	PEEK	0,02

Tableau 1. Conductivité thermique de charge et matrice couramment utilisées pour réaliser des composites<sup>20,23-26</sup>

Les trois types de charge utilisés dans l'élaboration de composite polymère sont les charges inorganiques, métalliques et carbonées. Quelques valeurs de conductivité thermique sont reportées dans le tableau 1 afin de fixer des ordres de grandeurs pour le lecteur.

### II.1.3.1. Nature de la charge

La nature de la charge, autrement dit sa composition chimique, est le premier facteur qui influence la conduction thermique. L'utilisation de charge inorganique non métallique telle que les verres ou les oxydes dans les composites est classique. Durant ces dernières années, plusieurs études se sont intéressées à l'amélioration des propriétés tribologique, mécanique et thermique de matrices PAEK par l'incorporation de particules inorganiques nanométriques<sup>27</sup>. D'autres études ont été réalisées sur des composites PEEK et charges inorganiques avec une structure cristalline proche de celle des fullerènes montrant une

amélioration des propriétés thermiques à faible taux de charge<sup>28-30</sup>. Un comportement similaire a été observé pour des particules d'oxydes métalliques  $Al_2O_3$ <sup>31,32</sup>.

Les charges métalliques sont dotées d'une grande conductivité électrique et thermique. Les conductivités thermiques de l'argent, du cuivre et de l'or sont proches<sup>33,34</sup>. Rivière et al<sup>35</sup> ont observé une croissance de la conductivité thermique de composites PEEK / particules d'argent avec le taux de charge. Bien que les particules métalliques présentent d'excellentes propriétés électrique, thermique et mécanique leur utilisation dans les composites hautes performances reste limitée à cause de leur forte masse volumique.

Les charges carbonées sont les plus courantes dans le domaine des composites de par leurs propriétés mécaniques, leur conductivité électrique élevée, leur faible densité et également leurs propriétés thermiques. Il existe différents types de particules de carbone avec différentes structures chimiques et facteur de forme ce qui entraîne une grande variabilité des comportements thermiques.

### **II.1.3.2. Facteur de forme et taux de charge**

La morphologie d'une charge est définie par sa taille et son facteur de forme. Le facteur de forme correspond au rapport de la longueur sur la largeur de la particule  $L/l$ , plus ce rapport est grand plus le facteur de forme est élevé.

Les modèles théoriques prévoient, pour un taux volumique équivalent et une chimie similaire, une conductivité thermique plus élevée pour un facteur de forme plus grand. Ce comportement est vérifié pour les charges métalliques, inorganiques et pour les charges constituées de carbone qui vont nous intéresser lors de notre étude.

Le carbone vitreux, est un noir de carbone très pur de morphologie sphérique (facteur de forme proche de 1). La conductivité thermique intrinsèque des particules de carbone vitreux peut atteindre  $35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Dans le cas des composites base polymère, des conductivités thermiques d'environ  $0.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour des taux de charge compris entre 30 à 40% volumique ont été mesurées<sup>36,37</sup>.

Les nanotubes de carbones (NTC) principalement utilisés pour l'amélioration de la conductivité électrique améliorent également la conductivité thermique. Une gamme de conductivité thermique comprise entre  $2 \times 10^3$  et  $5 \times 10^3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est observée pour les NTC<sup>34</sup>. La littérature s'accorde sur une augmentation de la conductivité thermique après ajout de NTC avec un facteur de forme d'environ 500 dans du PEEK<sup>38-40</sup>. Diez-Pascual et al<sup>38</sup> ont montré

une augmentation quasi-linéaire de la conductivité thermique de composites PEEK/NTC avec l'augmentation du taux de charge. Une étude similaire sur des nanocomposites PEEK / NTC multi-parois a montré une conductivité thermique qui augmente avec le taux de charge<sup>40</sup>. Une conductivité thermique de  $0.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  a été mesurée lors de ces études pour des composites PEEK chargés à 1% volumique en NTC.

Les feuillets de graphène, qui sont constitués d'une monocouche d'atome de carbone en deux dimensions, sont utilisés pour leur haute conductivité électrique. Sa structure graphitique lui confère une conductivité thermique élevée d'environ  $5 \times 10^3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ <sup>41</sup>. L'augmentation de la conductivité thermique est observée avec l'ajout de graphène (facteur de forme d'environ 600) dans une matrice polymère<sup>11,12</sup>. De plus, des conductivités de  $0.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour un taux de charge de 1% volumique ont été observées lors de ces études.

Pour les charges carbonées, l'influence du facteur de forme est marquée. En effet pour obtenir une conductivité thermique donnée pour un composite, en utilisant des charges sphériques il faudra une quantité de charge plus importante qu'en utilisant des charges à haut facteur de forme<sup>41,42</sup>.

L'orientation des charges est un paramètre à prendre en compte également. En effet si les charges ont un facteur de forme élevé, la dispersion de ces particules au sein d'une matrice polymère peut engendrer une orientation préférentielle. L'orientation des particules a pour conséquence un comportement anisotrope de la conductivité thermique. Plusieurs études ont montré que la conductivité thermique augmentait dans le cas de composite avec des charges orientées dans le sens du flux thermique<sup>43,44</sup>.

Les fibres de carbone sont les charges carbonées les plus utilisées dans l'industrie aéronautique, grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques, leur bonne conductivité électrique et leur compatibilité avec les matrices polymères. Les composites polymères renforcés en fibre de carbone (CFRP) sont anisotropes. La conductivité thermique le long de la fibre et dans le sens transverse est très différente (estimée à  $2000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  le long de la fibre et de  $10$  à  $110 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  dans le sens transverse<sup>45</sup>).

## II.2. Diffusivité thermique

### II.2.1. Définition

La diffusivité thermique est définie comme la vitesse à laquelle un matériau répond à un changement de température<sup>46</sup>. La diffusivité thermique notée D est définie par l'équation 3:

$$D = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (3)$$

Avec  $\lambda$  la conductivité thermique,  $C_p$  la capacité calorifique à pression constante et  $\rho$  la masse volumique. D est exprimé en  $m^2/s$ . Pour un matériau avec une diffusivité thermique élevée, la propagation de la chaleur est plus rapide.

La diffusivité thermique est classiquement mesurée par une méthode transitoire, qui est souvent la méthode dite "laser-flash"<sup>47-51</sup>. Une impulsion laser est envoyée sur une face du matériau, un équilibre thermique va alors s'établir dans l'échantillon provoquant un flux thermique vers la surface non exposée.

La diffusivité thermique est évaluée à partir de l'évolution température - temps en utilisant un schéma différentiel unidirectionnel (c'est-à-dire en limitant le calcul de donnée à une seule direction  $x$ ), ce qui permet d'évaluer les pertes radiatives de surfaces<sup>52</sup>. Le calcul de la diffusivité à partir de cette méthode devient :

$$\left(\frac{dT}{dt}\right) = D \left(\frac{d^2T}{dx^2}\right) \quad (4)$$

Où  $t$  est le temps,  $D$  la diffusivité thermique,  $x$  la distance comprise entre 0 et  $L$  (épaisseur) et  $T$  la température.

La différence de température  $\Delta T$  correspond à la température au temps  $T(t)$  de la face opposée à l'impulsion laser moins la température initiale  $T_0$  de cette face. La forme caractéristique des courbes représentant  $\Delta T$  après une impulsion laser est reportée sur la figure 5.

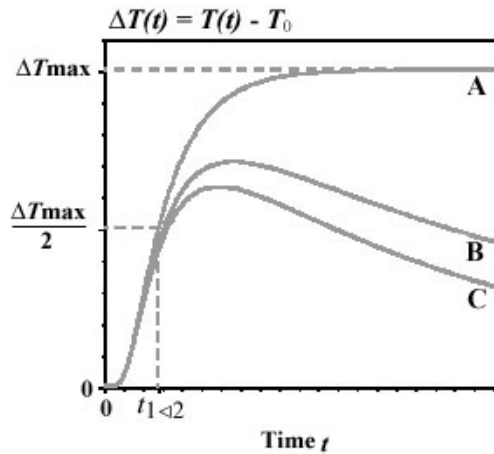


Figure 5 - Profil de température pour la méthode laser flash avec plusieurs valeurs de perte de chaleur<sup>53</sup>

Dans un système adiabatique, on se retrouve dans le cas idéal de la courbe A où la température augmente jusqu'à un maximum et reste constante. Cependant dans la plupart des systèmes, des pertes de chaleur sont courantes<sup>54</sup>, ce qui implique une baisse de la température jusqu'à  $T_0$  après avoir atteint  $T_{\max}$ .

## II.2.2. Diffusivité thermique dans les polymères

De manière similaire à la conductivité thermique, le paramètre principal influençant le comportement de la diffusivité thermique dans les polymères est la cristallinité<sup>55</sup>. Le libre parcours moyen des phonons est le vecteur directeur de la diffusivité thermique. Il évolue différemment dans les phases cristallines et amorphes des polymères semi-cristallins.

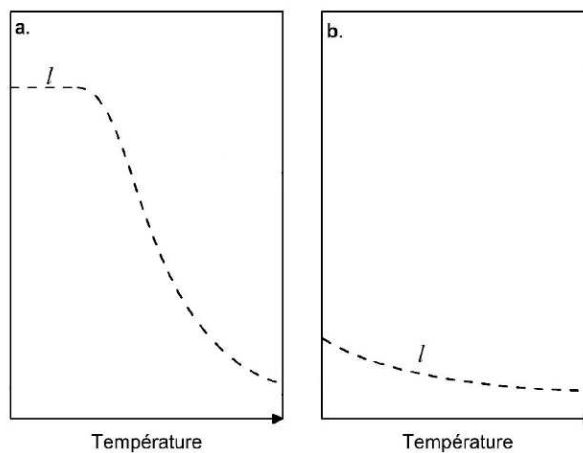


Figure 6 - a. Evolution du libre parcours moyen des phonons dans un cristal; b. Evolution du libre parcours moyen des phonons dans un amorphe.<sup>20</sup>

Le libre parcours moyen des phonons dans un cristal (Fig 6-a) est constant à basse température puis diminue rapidement lorsque la température augmente ; ce comportement est dû à l'augmentation du nombre de collision entre particules. Dans un matériau amorphe (Fig 6-b) le libre parcours moyen est déjà faible et diminue lentement avec la température. Ce comportement a été observé dans des polymères amorphes<sup>56</sup>. Dans les polymères semi-cristallins, la diffusivité thermique est aussi une fonction décroissante de la température comme le montrent les travaux de Morikawa et al<sup>57</sup> sur du PET semi-cristallin et ceux de Agari et al<sup>58</sup> sur des copolymères semi-cristallins. La diffusivité thermique des polymères à 25°C est comprise entre 0.05 et 0.3 mm<sup>2</sup>/s<sup>52,55-58</sup>.

Peu d'études ont été réalisées sur la diffusivité thermique des matrices PAEK, des études sur le PEEK ont montré la diminution de la diffusivité thermique avec l'augmentation de la température et une diffusivité thermique d'environ 0.2 mm<sup>2</sup>/s à 25°C<sup>20,59</sup>.

### II.2.3. Diffusivité thermique dans polymères chargés et les composites

De manière similaire à la conductivité thermique, l'introduction de charges dans une matrice polymère modifie la diffusivité thermique. Les charges métallique, céramique, et carbone qui possèdent une diffusivité thermique bien plus élevée que celle des polymères ont pour effet d'augmenter la diffusivité thermique des composites.

	Matériau	Diffusivité thermique (mm <sup>2</sup> /s) à 25°C
carbone	Graphène	80-200
	Carbone amorphe	4-10
	Nanotube de carbone	1000 - 3000
	Fibre de carbone	500 - 1000
métal	Cuivre	127
	Argent	165
	Or	111
inorganique	Fibre de verre	0,04
organique	Polyuréthane	0,12
	Polystyrène	0,07
	PEEK	0.192

Tableau 2. Diffusivité thermique de charges et matrices utilisées dans les composites<sup>60-63</sup>.

Rivière et al<sup>20</sup> ont étudié le comportement de composites PEEK chargés avec des particules d'argent : l'augmentation de la diffusivité thermique avec l'introduction des charges est d'autant plus marquée que les charges ont un haut facteur de forme.

Plusieurs études sur les CFRP ont montré que l'augmentation de la diffusivité thermique est fonction de la concentration en fibre de carbone<sup>45,59,64</sup>. Une étude de Fujishiro<sup>45</sup> a montré que la diffusivité thermique est plus élevée dans le sens parallèle aux fibres que dans le sens transverse. De manière générale on observe dans les composites polymères une décroissance de la diffusivité thermique avec la température<sup>20,45,59-62,64</sup>.

## II.3. Emissivité thermique

### II. 3.1. Définition

La mesure de l'émissivité permet d'évaluer la répartition de surface des flux thermiques à une température donnée<sup>65</sup>. Elle dépend de la capacité des matériaux à émettre un rayonnement infra-rouge dans la bande de longueurs d'onde choisies. L'émissivité d'un corps est le rapport entre la quantité d'énergie qu'il rayonne et celle rayonnée par un corps noir à la même température. L'émissivité  $\varepsilon$  est donc définie par l'équation 5 :

$$\varepsilon = \frac{L(T)}{B(T)} \quad (5)$$

Avec  $B(T)$  le rayonnement par unité de surface d'un corps noir de laboratoire régulé à la température  $T$  et  $L(T)$  la luminance rayonnée par unité de surface du matériau étudié à la même température  $T$ <sup>65</sup>.

Lorsque qu'un matériau est chauffé, le transfert de chaleur vers un milieu plus froid se fait par conduction (conductivité et diffusivité thermique), par convection (fluides) ou par radiation. L'émissivité représente la perte de chaleur par radiation d'un corps<sup>66</sup>. Le « corps noir » sert de référence.

Le corps noir est défini par Max Planck<sup>67</sup> comme pouvant absorber n'importe quelle longueur d'onde de radiation thermique à sa surface, ne reflétant pas la lumière, apparaissant noir, et émettant des radiations thermiques s'il est chauffé. Ses caractéristiques sont simulées par un matériau hautement absorbant ou une cavité.



La loi de Stefan - Boltzmann<sup>68</sup> (équation 6) décrit le rayonnement par unité de surface, du corps noir,  $B(T)$  à la température  $T$  :

$$B(T) = \sigma T^4 \quad (6)$$

Avec  $\sigma = 5.6703 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$  la constante de Stefan-Boltzmann et  $T$  la température en Kelvin.

Pour un matériau, le rayonnement  $L(T)$  est gouverné par son émissivité  $\varepsilon$  et est explicité par l'expression 7 :

$$L(T) = \varepsilon \sigma T^4 \quad (7)$$

Où l'émissivité  $\varepsilon$  est un nombre compris entre 0 et 1.

L'émissivité intervient classiquement en thermographie infrarouge par exemple pour l'imagerie de surface. Des radiomètres multi-bandes ont été utilisés par la NASA pour faire de la cartographie thermique de surfaces terrestres<sup>69,70</sup>. Plus récemment l'émissivité est apparue dans le domaine de la caractérisation des matériaux. Saitzek et al<sup>71</sup> ont étudié l'émissivité d'oxydes à transition thermochromique pour évaluer leur dégradation thermique entre 50 et 100°C. Des travaux sur des revêtements métalliques se sont intéressés à l'émissivité à haute température (entre 700 et 1700°C), pour optimiser l'évacuation de chaleur d'instruments<sup>72</sup> ou pour améliorer l'efficacité de panneau thermophotovoltaïque<sup>73</sup>, destinés aux stations spatiales.

Pour nos travaux l'émissivité a été mesurée en comparant le rayonnement d'un corps noir et la luminance rayonnée par le matériau à l'aide d'un détecteur infrarouge HgCdTe. La précision de ce type de mesure est de l'ordre de 5%<sup>74</sup>. La mesure est d'autant plus précise que l'émissivité du matériau est proche de celle du corps noir<sup>75</sup>.

### **II.3.2. Emissivité dans les composites à base polymère**

Dans les matériaux composites base polymère, l'émissivité varie en fonction des propriétés physico-chimiques de la matrice et de la charge, des hétérogénéités de volume et de surface des composites<sup>66</sup>. Fujiruka et al<sup>76</sup> ont reporté des émissivités variant entre 0.1 et 0.25 pour le poly(éthylène) et entre 0.1 et 0.7 pour le poly(chlorure de vinyle) avec différente épaisseur.

L'émissivité des polymères varie également avec l'épaisseur ; pour un polymère massif l'émissivité est comprise entre 0.5 et 0.8<sup>76-78</sup>.

Plus récemment, des mesures d'émissivité par la même méthode expérimentale ont été réalisées sur des matériaux type CFRP ; Maierhofer et al<sup>79</sup> ont étudié l'émissivité de polymères renforcés en fibre de verre et de carbone pour des applications énergétiques, une émissivité comprise entre 0.83 et 0.94 a été déterminée pour les CFRP. D'autres travaux sur les CFRP ont montré une émissivité similaire comprise entre 0.8 et 0.95<sup>79,80</sup>.

## II.4. Stabilité thermique et thermo-oxydation

L'étude de la stabilité thermique des polymères à hautes températures est un point crucial pour la mise en œuvre de composites hautes performances par dépose laser. La dégradation du polymère impacte directement les propriétés physiques du composite ; des changements morphologiques et structuraux peuvent en résulter. Plusieurs études ont reporté des variations de température de fusion et de température de cristallisation froide après dégradation du PEEK<sup>81-83</sup>.

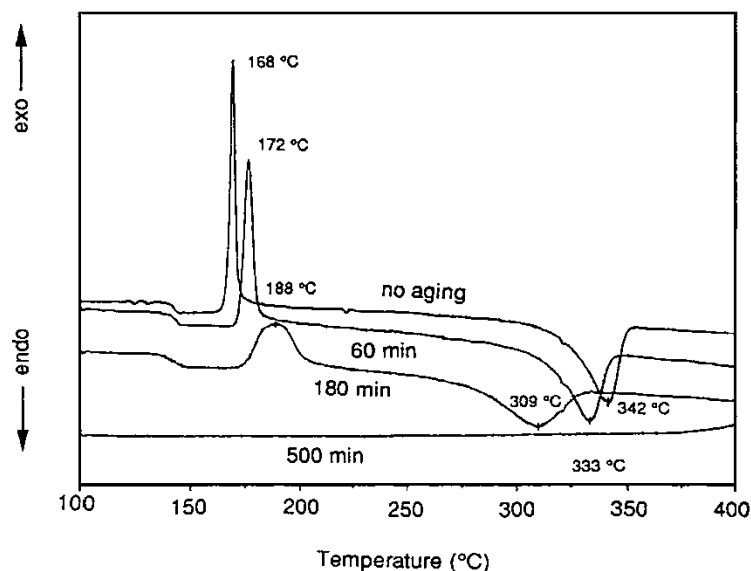


Figure 7 - Effet de la dégradation thermique sur la cristallisation du PEEK, par analyse calorimétrique diatherme pour un chauffage de 5°C/min (échantillon vieilli à 450°C sous azote<sup>84</sup>).

La figure 7 montre l'évolution des pics de fusion et de cristallisation froide du PEEK après vieillissement thermique. Le vieillissement influe sur la cristallinité, avec un décalage et une

baisse d'intensité des pics de fusion et de cristallisation froide dès 60 min. L'évolution est encore plus fortement marquée à 180 min de vieillissement.

Pour étudier la thermo-oxydation, les paramètres cinétiques de la décomposition thermique sont déterminés par Analyse thermogravimétrique (ATG). Le taux de conversion ou de masse résiduelle est alors étudié pour plusieurs isothermes en fonction du temps<sup>83,84</sup>.

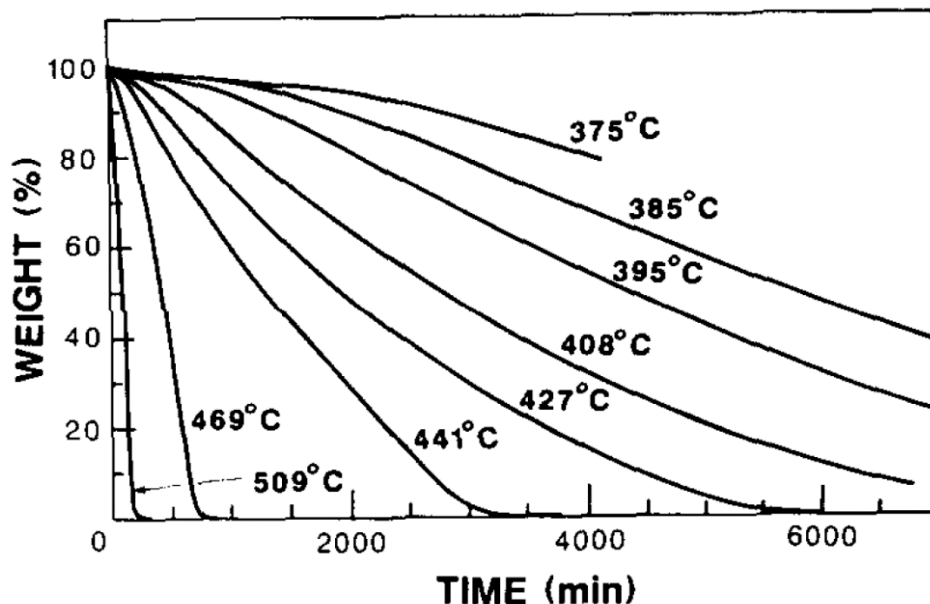


Figure 8 - Perte de masse isotherme du PEEK dégradé sous air<sup>84</sup>.

La figure 8 présente la perte de masse du PEEK pour plusieurs isothermes : c'est à partir de ces courbes d'ATG que sont déterminés les paramètres cinétiques de dégradation. Le taux de conversion est défini comme le rapport entre la perte de masse à l'instant t et la perte de masse totale (équation 8)<sup>84</sup>:

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0 - M_f} \quad (8)$$

Avec M, M<sub>0</sub> et M<sub>f</sub> respectivement la masse initiale et finale de l'échantillon, à l'instant t. La vitesse de conversion qui est la dérivée du taux de conversion en fonction du temps, dépend de la température (équation 9) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (9)$$

Où t est le temps, k(T) est une constante dépendant de la température et f(α) est une fonction dépendant de la conversion.

(10)

En intégrant on obtient l'équation 10.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)t$$

Avec  $g(\alpha)$  la forme intégrée de  $f(\alpha)$ .

Plusieurs études ont utilisé une équation d'Arrhenius pour déterminer l'énergie d'activation de conversion d'un polymère<sup>84,85</sup>. La dépendance en température de  $k(T)$  peut donc s'écrire :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (11)$$

Où  $A$  est une constante,  $E_a$ , l'énergie d'activation de la conversion et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Les équations 10 et 11 sont combinées pour déterminer l'énergie d'activation de conversion isotherme :

$$\ln t = \ln \frac{g(\alpha)}{A} + \frac{E}{RT} \quad (12)$$

A partir de l'équation 12, l'énergie d'activation peut être obtenue avec la pente de  $\ln t$  en fonction de  $1/T$  à taux de conversion constant.

Ces trente dernières années, la littérature s'est beaucoup intéressée à la thermo-oxydation des matrices PAEK, du fait de l'intérêt croissant pour les composites hautes performances. Nam et al<sup>84</sup> ont reporté une énergie d'activation de 240 kJ pour le PEEK sous flux d'azote. D'autres études sur le PEEK sous flux d'azote ont obtenu des valeurs d'énergie d'activation de conversion comprises entre 223 et 239 kJ<sup>86-88</sup>. Une autre étude également réalisée sur le PEEK sous air a montré une énergie d'activation de 250 kJ<sup>89</sup>. La valeur de  $E_a$  pour les données à haute température sous oxygène est proche des valeurs obtenues sous azote, suggérant qu'à des températures plus élevées, la diffusion de l'oxygène est lente par rapport au processus de dégradation, de sorte que la valeur de  $E_a$  est la même que celle obtenue dans un environnement non oxydant<sup>89</sup>.

La thermo-oxydation du PEKK n'est pas répertoriée dans la littérature, mais au vu de sa structure chimique très proche du PEEK, les énergies d'activation devraient être comparables.



# Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes

## I. Matériaux

### I.1. Matrice Poly(Ether Ketone Ketone)

Les poly (Aryl Ether Ketone)s (PAEK) constituent une famille de polymères semi-cristallins, haute performance avec d'excellentes propriétés thermiques et mécaniques ainsi qu'une bonne résistance chimique : ils sont classés comme des matériaux d'ingénierie avec des applications à haute valeur ajoutée<sup>90</sup>. Les propriétés physique et mécanique des PAEK sont souvent renforcées par des fibres de carbone ou de verre. Ces polymères et leurs composites ont de nombreuses applications potentielles dans les domaines de l'aéronautique et du spatial.

L'un des membres de cette famille est le Poly(Ether Ketone Ketone)s (PEKKs). Ils sont préparés via une réaction d'acylation de Friedel-Crafts avec l'éther de diphenyle et les dichlorures d'acide téréphtalique et isophtalique<sup>91</sup>.

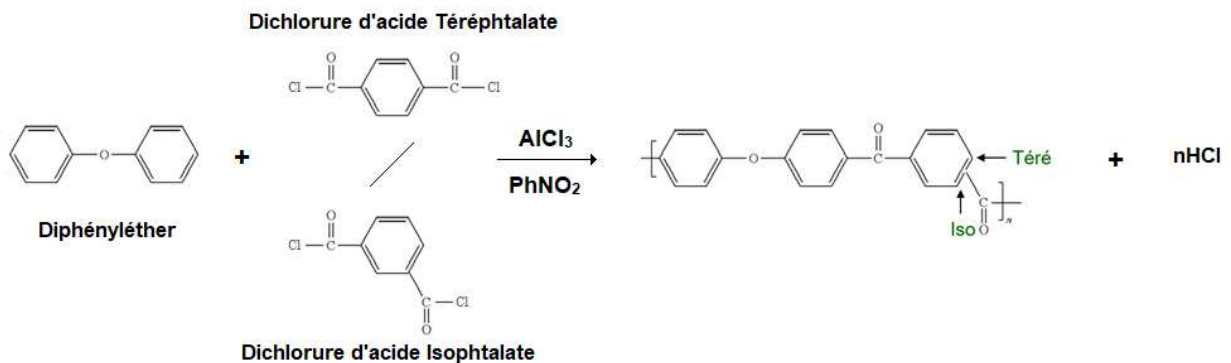


Figure 9 –Schéma réactionnel de la synthèse du Poly(ether ketone ketone)<sup>92</sup>

Selon les quantités d'acide téréphtalique et isophtalique utilisées, on fait varier la proportion de monomère téréphtalique et isophtalique du polymère ce qui influe sur les propriétés physiques du PEKK<sup>93,94</sup>. La température de fusion est notamment impactée par le ratio Téréphtalique / Isophtalique (ratio T / I)<sup>93</sup>, ce qui est intéressant pour la mise en œuvre.

Dans le cadre du programme NICE, plusieurs grades de PEKK ont été fournis par Arkema. Des études comparatives ont été réalisées sur les différents grades. Le cahier des charges du

programme a conduit à sélectionner un grade spécifique comme matrice des composites, le PEKK 70 / 30. De par sa température de fusion plus basse et sa cristallinité élevée, ce choix s'est avéré judicieux pour la mise en œuvre par dépose laser.

La viscosité du polymère est un paramètre important pour la mise en œuvre. Plusieurs grades de PEKK avec des viscosités différentes ont été proposés pour un même ratio T / I. Pour les ratios 60 / 40, 70 / 30 et 80 / 20, les grades 6002, 6003, 7002, 7003 et 8002 sont disponibles. Le dernier indice étant lié à la viscosité du grade : i.e. le XXX2 ayant une viscosité supérieure au grade XXX3.

Dans le cadre d'une optimisation de leur stabilité thermique, certains grades ont été améliorés. Le grade 7003 a été notamment analysé sur deux versions : le 7003 OLD et le 7003 NEW.

## I.2. Carbone Vitreux

Le carbone vitreux (glassy carbon) est un noir de carbone pur à plus de 99%. Une méthode générique de la synthèse des carbones vitreux est la pyrolyse d'un précurseur polymère : le poly(furfuryl alcool)<sup>95</sup>.

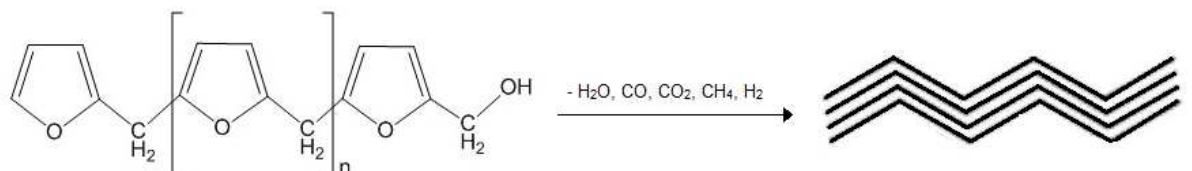


Figure 10 - Pyrolyse de l' alcool Polyfurfuryle

Une pyrolyse rapide des microparticules de l'alcool poly(furfuryle) permet d'obtenir des microparticules de carbone sphériques (fig.11).

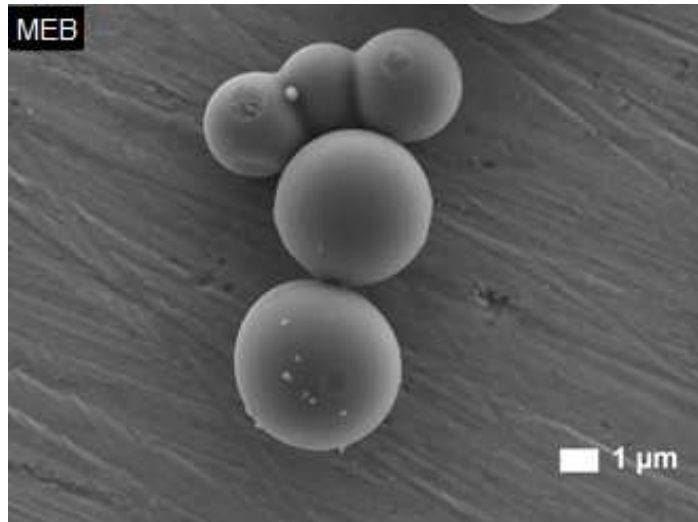


Figure 11 - Image MEB des particules sphériques de carbone vitreux.

Le carbone vitreux est non – graphitisant (il n'a pas tendance à se transformer en graphite au-dessus de 1000°C). Les carbones non - graphitisant sont globalement amorphes, bien que quelques petites régions graphitiques avec un ordre local puissent être observées. La structure non - graphitisante est thermodynamiquement métastable, mais elle reste cependant très stable thermiquement et résistante aux attaques chimiques. Cette stabilité est attribuée à la réticulation dans le polymère précurseur, qui est responsable de la structure amorphe et des défauts d'alignement de couches de graphène après la pyrolyse<sup>96</sup>.

Dans cette étude le carbone vitreux (provenant de Sigma Aldrich) est pur à 99,95% avec des particules sphériques mesurant en moyenne 12 µm de diamètre. Nous avons ainsi disposé d'échantillons modèles avec des charges de facteur de forme contrôlé et des taux volumiques variables.

### I.3. Fibre de carbone

Les fibres de carbone ont été développées à partir des années 1960 en utilisant le polyacrylonitrile (PAN) comme précurseur<sup>97</sup>. Pour élaborer les fibres de carbone, une pyrolyse du PAN est effectuée.



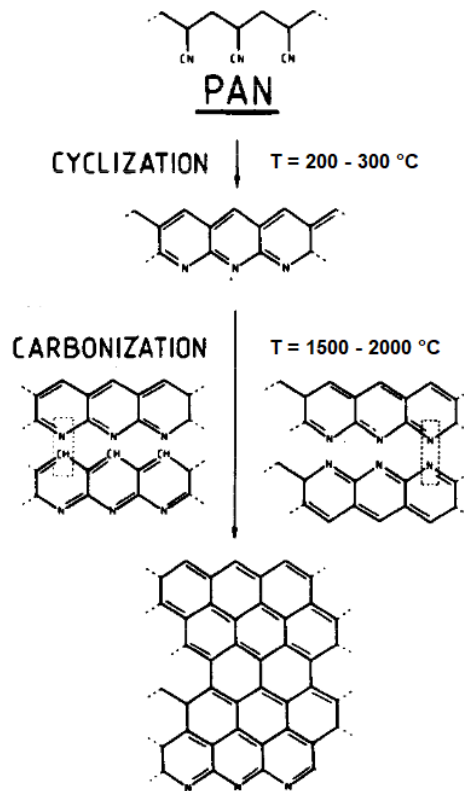


Figure 12 - Elaboration des fibres de carbone par pyrolyse du PAN<sup>98</sup>.

Crawford et al<sup>99</sup> ont mis en évidence la structure graphitique tridimensionnelle des fibres de carbone à base PAN. Johnson et al<sup>100</sup> ont montré que ces mêmes fibres contenaient des hétérogénéités, avec des zones graphitiques et non graphitiques. Des variations dans les structures fibreuses ont été décrites en termes d'homogénéité de la fibre<sup>99-101</sup>, avec certaines fibres contenant une structure noyau-gaine et d'autres apparemment homogènes, en plus des variations d'orientation des cristallites individuels<sup>102</sup>.

Les fibres de carbone utilisées (Toray T700 GC 31E) sont désensimées. Les fibres T700 GC sont des fibres à hautes propriétés mécaniques.

## I.4. Elaboration des composites

### I.4.1. Composites PEKK / carbone vitreux

Des composites PEKK / carbone Vitreux ont été réalisés. L'élaboration de composite à base PEKK n'étant pas réalisable par la voie solvant, elle se fait par dispersion, puis par voie fondue.

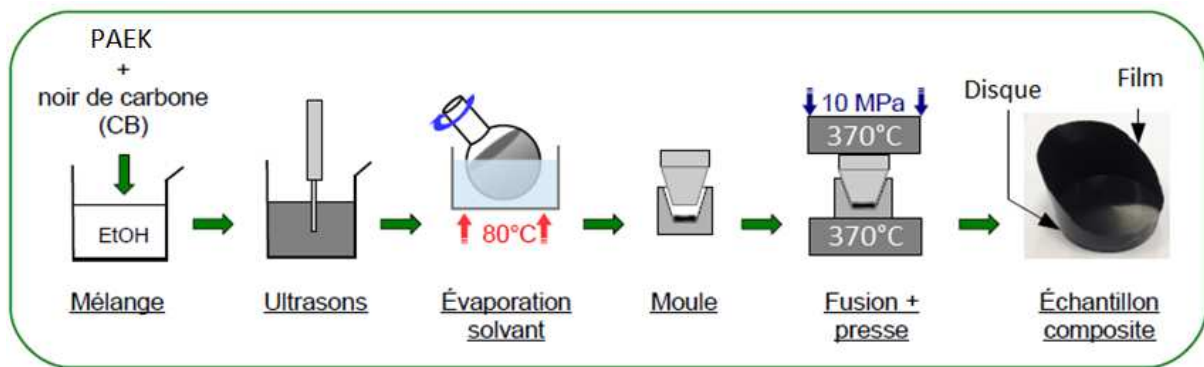


Figure 13 - Mise en œuvre des composite à base de carbone vitreux sphérique.

Comme indiqué sur la figure 13, le PEKK et le noir de carbone sont dispersés dans l'éthanol, puis on sèche la poudre que l'on va ensuite faire fondre à 370°C, dans différent moule de pressage, pour obtenir le composite final une fois refroidi.

Les phases de dispersion par mélange et agitation ultrasonique sont multiples pour homogénéiser au maximum la répartition du carbone dans la matrice et obtenir une bonne dispersion. Les composites réalisés au laboratoire (avec des taux volumiques compris entre 5 et 45%) seront utilisés comme matériaux modèles et comparés avec les composites fibreux. Les composites fibreux ayant un taux volumique à 60% de fibre, les taux de charges utilisés pour les composites laboratoires sont poussés au maximum (soit 45% volumique) pour être le plus proche possible du composite fibreux. L'évolution des propriétés thermiques sera étudiée en fonction du taux et de la morphologie de la charge utilisée.

#### I.4.2. Composites PEKK/Fibres carbone

Des composites PEKK / Fibres de carbone sont réalisés dans le cadre du programme NICE par les partenaires du programme.

Plusieurs étapes se succèdent afin d'élaborer ce composite :

- Synthèse du PEKK par Arkema, polymère fourni sous forme de flakes millimétriques
- Micronisation du PEKK par SDtech, obtention d'une poudre micronique (20 µm en moyenne)
- Imprégnation des fibres par le PEKK (Porcher industries)
- Dépose laser des mèches imprégnées par Airbus Nantes avec une tête laser Coriolis automatisée
- Consolidation en étuve ou en autoclave réalisée par Airbus Nantes

Le taux volumique de PEKK est de 40%, il est défini par la masse linéique de la fibre contrôlée avant et après imprégnation. Les composites sont réceptionnés sous forme de plaques multiplis (16 plis ou 32 plis) quasi-iso.

## **II. Méthodes**

### **II.1. Méthode des plaques chaudes gardées : conductivité thermique**

La mesure de la conductivité thermique se base sur la résolution de l'équation de Fourier (équation 1), linéaire dans le cas de l'étude de la réponse d'un matériau isotrope soumis à un flux unidirectionnel stationnaire.

Deux types de méthodes de détermination de la conductivité thermique existent ; i.e. les méthodes périodiques en régime établi dites DICO (cf annexe 1) et les méthodes stationnaires dites méthode des plaques chaudes gardées (« guarded hot plates »).

Cette dernière est utilisée lors de cette étude, car elle est adaptée aux matériaux très faiblement conducteurs  $\lambda < 0,3 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et aux échantillons de faible épaisseur dans une gamme de température allant de  $-20^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$ . De plus le montage utilisé permettra d'étudier des échantillons de taille représentative ; i.e. environ 50 mm, en s'affranchissant de défauts localisés d'inhomogénéité associés à la mise en œuvre. Dans la mesure où la précision de la mesure est limitée uniquement par l'incertitude sur la différence de température, la méthode des plaques chaudes gardées est une méthode précise avec une erreur comprise entre 3 et 8 %.

La méthode des plaques chaudes gardées repose sur la mesure d'un flux et d'une différence de température : un échantillon est pris en sandwich entre deux plaques d'aluminium de mêmes dimensions. On mesure le flux traversant l'échantillon grâce à des thermocouples qui mesurent la température de chaque côté de l'échantillon, et celle des plaques chauffantes haute et basse. Afin de s'assurer que le flux soit unidirectionnel, la plaque chauffante est gardée pour limiter la diffusion radiale de la chaleur. Le système est supposé adiabatique grâce à l'utilisation de puits de chaleurs (sources froides) qui isolent les faces externes des échantillons. La conductivité est alors simplement le coefficient de proportionnalité entre le flux traversant l'échantillon et le gradient de température.

La figure 14 illustre le banc expérimental des plaques chaudes gardées. L'échantillon d'épaisseur  $e$  est placé entre deux plaques métalliques, la plaque haute étant chaude et la plaque basse froide. Des thermocouples relèvent la température de surface des plaques  $T_u$  pour la plaque chaude et  $T_m$  pour la plaque froide. La température sur la face inférieure  $T_l$  du calorimètre est également relevée.

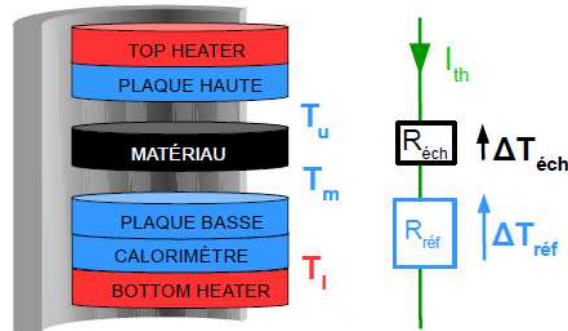


Figure 14 : Schéma illustrant la méthode des plaques chaudes gardées.

Le flux de chaleur unidirectionnel est créé au sein de l'échantillon, lorsque ce flux est stationnaire les températures sur les faces de l'échantillon et du calorimètre sont relevées. L'ensemble des composants sont thermostatés par la garde portée à la température de la mesure.

La résistance thermique de l'échantillon est déterminée, par calcul grâce à la relation **13** :

$$R_{éch} = F \frac{T_u - T_m}{T_u - T_l} - R_{cal} \quad (13)$$

$R_{éch}$  étant la résistance thermique de l'échantillon,  $R_{cal}$  la résistance thermique du calorimètre et  $F$  étant un facteur de calibrage de l'appareil. La conductivité thermique  $\lambda$  est ensuite déterminée par calcul (équation 14) :

$$\lambda = \frac{e}{R_{éch}} \quad (14)$$

L'appareil utilisé est l'analyseur DTC 300 de Thermal Analysis Instrument. Les échantillons sous forme de disques ont un diamètre d'environ 50 mm et une épaisseur d'environ 2 mm. Afin d'optimiser le transfert de chaleur à travers l'échantillon, celui-ci est recouvert d'une pâte thermique (silicone/alumine) qui améliore le contact avec les plaques. Les mesures se font en chauffe par palier de température. Un changement d'étalon doit être effectué à 100°C, on ne peut donc pas effectuer une mesure continue de l'ambiante aux hautes températures.

Les mesures ont été réalisées, sous air, en isotherme à 25°C, puis tous les 10°C de 140°C à 230°C. Les mesures hautes températures sont effectuées dans le but de se rapprocher le plus

possible des conditions de mise en œuvre des CFRP, cependant les limites de l'appareillage et de la pâte thermique utilisée nous imposent une température maximale de 230°C.

## II.2. Méthode Laser Flash : diffusivité thermique

La diffusivité thermique est une grandeur dynamique, sa détermination ne peut s'affranchir de la variable temps, ce qui rend la résolution du problème direct extrêmement laborieux. La mesure de la diffusivité thermique se fait donc par méthode inverse :

- Acquisition du thermogramme  $T(x,y,t)$  d'une face de l'échantillon, le plus souvent la face arrière (opposée à l'excitation)
- Établissement du modèle thermocinétique : équation de la chaleur et conditions aux limites
- Identification des paramètres, algorithmes de minimisation des écarts.

Deux types de méthodes de détermination de la diffusivité thermique existent ; i.e. les méthodes périodiques en régime établi (cf annexe 1) et les méthodes en régime transitoire dites méthode Flash. Cette dernière est la principale méthode de caractérisation de la diffusivité thermique. Elle consiste à soumettre l'échantillon à une courte impulsion de flux de chaleur et d'analyser le thermogramme en face arrière en le comparant à un thermogramme théorique issu du modèle thermocinétique du système.

Pour les mesures de diffusivité l'analyseur LFA 447 Netzsch (Laser Flash Analysis) de l'Institut Clément Ader (ICA) a été utilisé (fig. 15). Une platine chauffante disposée au niveau du porte-échantillon permet d'effectuer la mesure à la température souhaitée. Une impulsion laser est alors envoyée sur la face inférieure de l'échantillon et le détecteur infra-rouge situé au-dessus de la face opposée permet de retranscrire le signal de température de l'échantillon en fonction du temps.

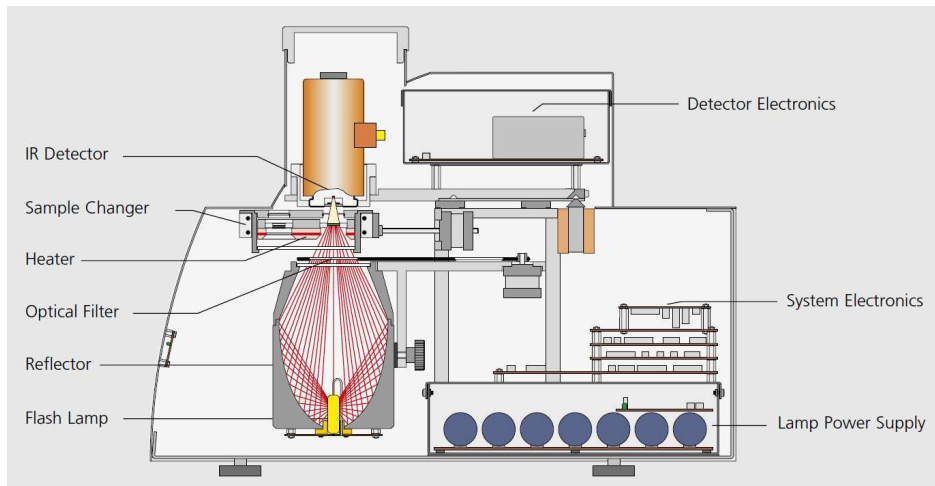


Figure 15 - Représentation schématique d'un analyseur laser flash<sup>103</sup>.

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et l'utilisation d'une impulsion permet de stimuler toutes les fréquences caractéristiques de l'échantillon. Cependant la mesure est sensible au bruit et caractérise l'échantillon de façon discrète.

La principale difficulté de la méthode d'analyse du thermogramme expérimental réside dans la résolution de l'équation de la chaleur dans les cas non idéaux :

- Impulsion réelle différente d'un Dirac : prise en compte de la durée de l'impulsion
- Prise en compte des pertes thermiques
- Non uniformité du flux incident
- Matériaux hétérogènes

Ce dernier point rend cette méthode plus difficile pour la mesure de diffusivité d'un composite. En effet, la mesure s'effectue en un ou plusieurs points de l'échantillon qui doivent être représentatifs des propriétés thermophysiques du matériau. Elle est donc adaptée à des matériaux homogènes dans une gamme de température allant de -190°C à 300°C. Les échantillons standards sont carrés avec 10 mm de côté et une épaisseur de 2 à 4 mm. Il faut également que les échantillons soient mats pour ne pas refléter une partie du laser. Dans le cas d'un échantillon réfléchissant, une graphitisation de la surface de quelques  $\mu\text{m}$  peut être effectuée. Les mesures de diffusivité thermique sous air ont été réalisées pour des températures allant de 50°C à 270°C par palier de 20°C.

### **II.3. Méthode direct par émission du rayonnement : émissivité optique**

Lorsqu'un corps est soumis à une excitation thermique, ce dernier tend vers un nouvel état d'équilibre. Le transfert d'énergie associé peut se manifester sous forme de conduction, de convection et de rayonnement. Dans les modèles de base des méthodes de caractérisation de la conductivité et de la diffusivité thermique on se place dans le cas où on peut négliger les pertes thermiques par rayonnement ou par convection. Cependant dans certains cas, on ne peut pas négliger le transfert par rayonnement : c'est le cas notamment lorsque la détermination de la température du composite lors du processus de mise en œuvre est optique.

Trois types de méthodes de détermination de l'émissivité thermique existent ; i.e. les méthodes indirectes par exemple l'ellipsométrie (par le biais de la détermination de l'indice de réfraction du matériau et de la réflectivité spéculaire), les méthodes calorimétriques (ces deux premières sont abordées en annexe 1) et les méthodes directes par émission du rayonnement.

Cette dernière méthode correspond directement à la définition de l'émissivité. L'émission du matériau est comparée à celle d'un corps noir porté à la même température. L'inconvénient de ces méthodes est qu'elles nécessitent l'utilisation d'un corps noir et que l'on doit parfaitement maîtriser l'environnement de l'échantillon et du corps noir et en particulier leur température puisque l'émissivité en dépend fortement. Les mesures ont été réalisées lors d'une collaboration avec la DGA TA Odeillo par Mathieu Gillet.

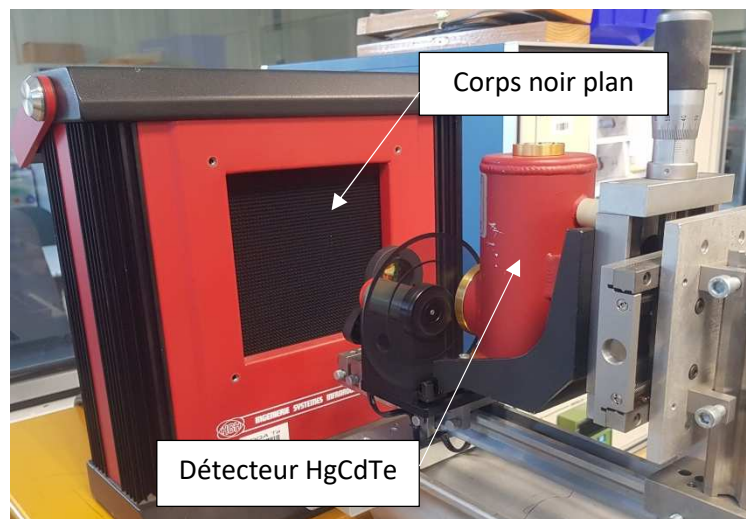
Un corps noir plan HGH PCN 300 est porté successivement à des températures de 100°C, 150°C, 200°C, 250°C et 300°C. La température de la cavité est contrôlée au moyen d'un pyromètre infrarouge Raytek étalonné. Pour chaque palier, un détecteur infrarouge HgCdTe mesure le rayonnement émis par la cavité du corps noir. Cette valeur est notée B(T).

Dans un second temps, le matériau étudié (plaque TenGate 100 × 100 mm, 32 plis quasi iso) est placé au foyer du four solaire principal de DGA / TA / MT / MTO. Un thermocouple de type K est collé à 15 mm du centre de la face arrière afin de mesurer la température de la surface. Le détecteur HgCdTe est disposé de façon à viser le centre de la face arrière avec une incidence normale. Un pyromètre est également installé afin de contrôler la température de la face avant.

Un flux thermique de basse puissance est alors appliqué à la face avant du matériau en contrôlant manuellement l'ouverture des volets du four solaire. La température de la face arrière est suivie en continu, et le signal mesuré par le détecteur infrarouge est enregistré à la fréquence de 10 Hz à 90° par rapport à la surface. Ce signal est noté  $L(T)$ .

#### a. **Mesure sur corps noir**

L'émission du corps noir est mesurée sur la plage de longueur d'onde 8 – 14  $\mu\text{m}$  grâce à un détecteur infrarouge HgCdTe visant la cavité du corps noir comme le montre la figure 16 ci-après :



*Figure 16 - Mesure de l'émission de rayonnement infrarouge du corps noir.*

#### b. **Mesure sur matériau**

Un échantillon est ensuite disposé au foyer du four solaire et le dispositif de mesure est placé de façon à mesurer le rayonnement de sa face arrière (figure 17).



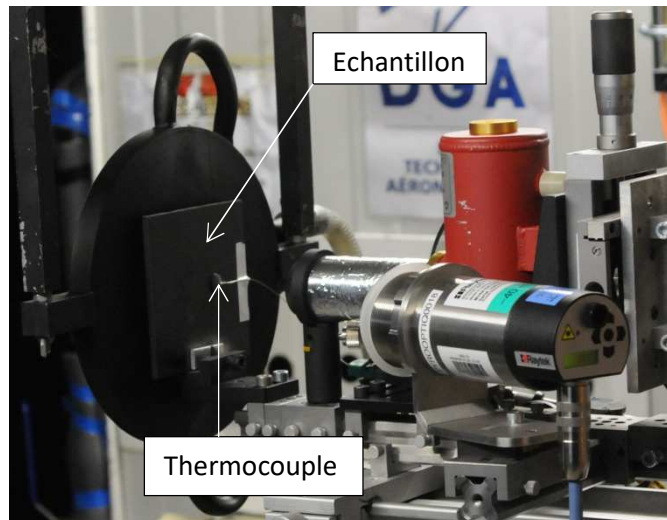


Figure 17 - Mesure de l'émission de rayonnement infrarouge de l'échantillon.

Dans cette configuration, un thermocouple de type K est collé en face arrière de façon à contrôler l'évolution de la température. Pour rappel, l'émissivité d'un corps est le rapport entre la quantité d'énergie qu'il rayonne  $L(T)$  et celle rayonnée par un corps noir à la même température  $B(T)$  (cf Chap 1 équation 5).

## II.4. Analyse Mécanique Dynamique

### II.4.1. Mécanique du solide

Le comportement mécanique du PEKK avec différents ratios  $T / I$  a été étudié à l'état solide en configuration torsion rectangulaire, par Analyse Mécanique Dynamique (DMA Ares G1, Rheometric Scientific Rheometer).

Les échantillons ont été élaborés à la presse à chaud à partir des poudres, chauffées à  $360^{\circ}\text{C}$  pendant 10 minutes sous une pression de 0.3 MPa. Les barreaux ainsi obtenus ont une longueur de 40 mm, une largeur de 1 cm et une épaisseur d'environ 1 mm. Les échantillons sont placés entre les mors du dispositif (figure 18).

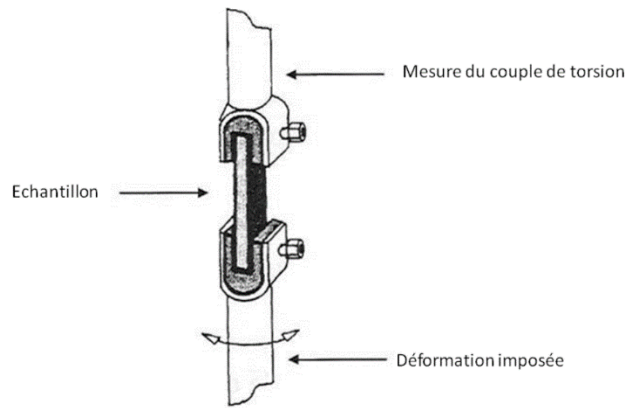


Figure 18 - Schéma de la configuration torsion rectangulaire du rhéomètre à déformation imposée ARES G1<sup>104</sup>.

Une déformation dynamique  $\gamma^*$  de pulsation  $\omega$  est appliquée sur l'échantillon par le mors inférieur (équation 15).

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (15)$$

La réponse mesurée au niveau du mors supérieur est la contrainte dynamique est se trouve déphasée par rapport à la déformation en raison de la viscoélasticité du matériau étudié (équation 16).

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i\omega t + \delta} \quad (16)$$

Ces deux paramètres caractérisent le module de cisaillement dynamique  $G^*(\omega)$  avec la relation 17.

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (17)$$

Avec la partie réel  $G'(\omega)$  en phase avec la déformation et la partie imaginaire  $G''(\omega)$  en déphasage avec la déformation.

## II.4.2. Rhéologie

Le comportement rhéologique de PEKK de différents ratios T / I a été étudié à l'état fondu en configuration plateaux parallèles, par Analyse Mécanique Dynamique (DMA Ares G1, Rheometric Scientific Rheometer).

Les échantillons ont été élaborés à la presse à chaud à partir des poudres chauffées à 360°C pendant 10 minutes sous une pression de 0.3 MPa. Les disques ainsi obtenus ont un diamètre de 20 mm et une épaisseur d'environ 1.5 mm. Les échantillons sont placés sur le plateau inférieur, l'augmentation de la température provoque la fusion de la pastille et nous venons appuyer sur la pastille fondue avec le plateau supérieur jusqu'à atteindre une configuration avec un léger « bourrelet » (Figure 19). Cette configuration a été gérée avec un espacement inter-plateau fixé en fonction du grade utilisé pour optimiser le rapport signal / bruit.

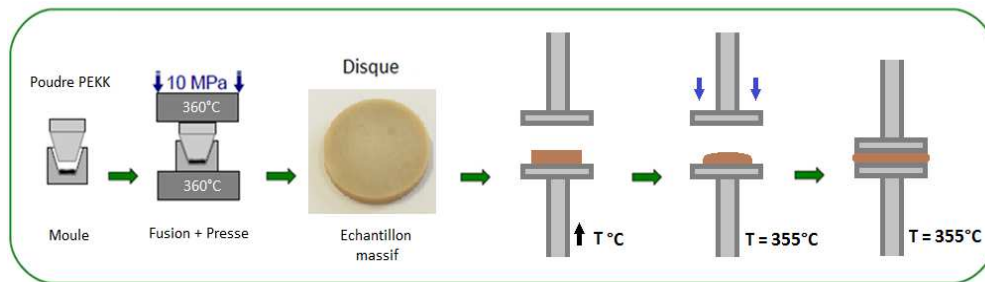


Figure 19 - Procédé expérimental de l'AMD en configuration plateaux parallèles.

Une déformation dynamique est appliquée sur l'échantillon et un module de cisaillement dynamique  $G^*(\omega)$  est mesuré. Il est caractérisé par une partie réel  $G'(\omega)$  en phase et une partie imaginaire  $G''(\omega)$  en quadrature de phase avec la déformation.

A basse fréquence, dans la zone d'écoulement le module  $G''(\omega)$  est supérieur au module  $G'(\omega)$ , ce comportement est classique dans le domaine des polymères linéaires<sup>105-108</sup> ; i.e. il est associé à l'écoulement. Si la fréquence de cisaillement augmente, on retrouve un comportement solide caoutchoutique avec  $G'(\omega)$  supérieur à  $G''(\omega)$ .

Le régime linéaire pour le PEKK a été déterminé en mesurant le module de cisaillement en fonction de la déformation (figure 20). Des déformations comprises entre 0.1 et 10 % à une pulsation de 1 rad.s<sup>-1</sup> ont été appliquées pour des analyses menées en isotherme à 355°C.

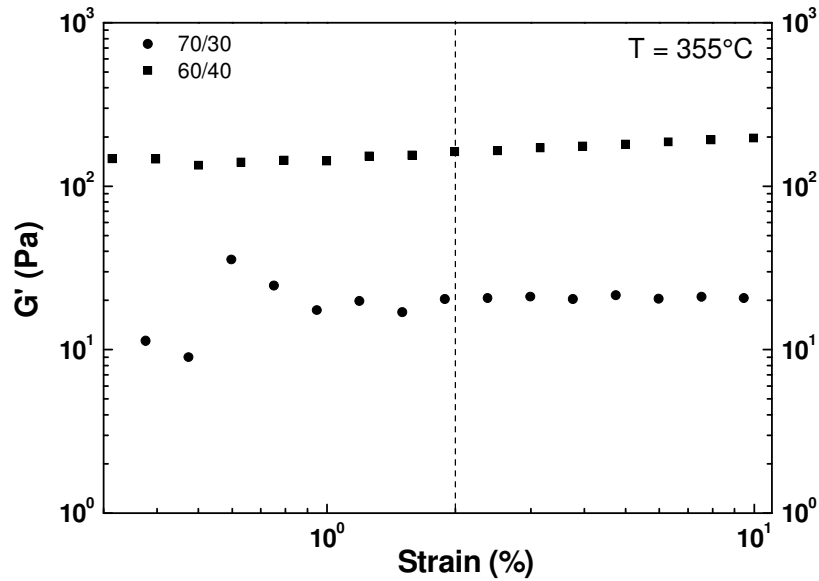


Figure 20 - Module de cisaillement en fonction de la déformation pour le PEKK 60 / 40 et le PEKK 70 / 30 à 355°C.

Pour les faibles déformations, le signal du PEKK 70 / 30 met en évidence des perturbations liées à la limite de sensibilité de l'appareil. Pour les mesures de viscosité dynamique, une déformation de 2%, dans le régime linéaire, a donc été choisie.

Le module de cisaillement et la viscosité ont été mesurés à un taux de cisaillement de 10 à 350 rad.s<sup>-1</sup>. Les mesures ont été effectuées pour des températures allant de 326°C à 345°C pour le PEKK 60 / 40 et de 355°C à 367°C pour le 70 / 30.

Les analyseurs mécaniques dynamiques sont limités en fréquence, pour étudier le comportement rhéologique sur une large gamme, il est nécessaire de construire une courbe maîtresse en appliquant le principe d'équivalence temps - température. L'équation 18 illustre le principe temps - température: le même comportement est observé pour une fréquence  $\omega_1$  et une température  $T_1$ , et à une fréquence  $\omega_2$  à une température  $T_2$ .

$$\omega_1 a_{T_1/T_{ref}} = \omega_2 a_{T_2/T_{ref}} \quad (18)$$

Avec  $T_{ref}$  une température de référence et  $a_{T/T_{ref}}$  les facteurs de translation selon  $\omega$ .

Le facteur de translation horizontale est défini comme une fonction dépendante de la température (équation 19):

$$a(T) = \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (19)$$

Le comportement à l'état fondu présente un intérêt pour la mise en œuvre industrielle, mais peu d'études sont dédiées aux polymères hautes performances de la famille des PAEK; J. Chen et al<sup>42</sup> ont étudiés l'évolution de la viscosité et du module de cisaillement pour des mélanges de PEEK. J. F. Lamethe<sup>105</sup> a reporté l'effet de la température sur la viscosité du PEEK pour des applications de collages structuraux, tandis que la viscosité de nanocomposites a été étudiée par M. Guehenec et al<sup>109</sup> sur du PEEK chargé avec des nanotubes de carbone. Au vu de la spécificité des PAEKs, il est pertinent d'utiliser comme référence le comportement bien connu des polymères techniques à l'état fondu.

Une littérature plus étendue concerne le comportement de l'écoulement de ces polymères. K. Yasuda et al<sup>107</sup> ont examiné les effets de la structure chimique et de la masse molaire sur la viscosité des polystyrènes linéaires branchés. E. A. Collins et al<sup>108</sup> ont montré l'influence de la masse molaire sur l'énergie d'activation thermique du poly(chlorure de vinyle).

Diverses configurations sur polymères fondus ont été explorées : des systèmes d'écoulement par canaux semi-hyperboliques par John R. Collier et al<sup>110</sup>, cône - plan<sup>107</sup> et plan - plan<sup>42,105,109,111</sup>. Pour nos travaux et dans la mesure où les PAEK sont une famille avec des valeurs de viscosité élevées, une configuration plateaux parallèles sera privilégiée.

La littérature reporte un grand nombre de courbes maitresses construites dans le cas des polymères techniques ; par exemple T.P. Yin et al<sup>112</sup> ont étudié le comportement rhéologique du Poly(Ethyl Butyl Methacrylate) avec plusieurs masses molaires. Le facteur de translation a pu être déterminé graphiquement en translatant les modules complexes le long de l'axe des fréquences (axe horizontale). Dans le but de décrire la dépendance en température de  $a_T$  I.E. Sawi et al<sup>113</sup> et J. D. Ferry ont utilisé l'équation phénoménologique de Williams – Landel - Ferry (encore appelée WLF : équation 20).

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (20)$$

Avec T la température,  $T_{ref}$  la température de référence et  $C_1$ ,  $C_2$  des constantes empiriques qui dépendent du polymère étudié.

L'équation d'Arrhenius a été largement utilisée pour les thermoplastiques techniques<sup>108,113,114</sup> et pour le PEEK<sup>42,105,109</sup>. Cette méthode sera donc utilisée pour décrire la fonction  $a_T$  du PEKK et les énergies d'activation seront déterminées.

Le comportement de la viscosité des polymères tend vers une valeur constante  $\eta_0$  pour un faible taux de cisaillement<sup>115</sup>. Plusieurs modèles ont été utilisés pour déterminer  $\eta_0$  : le modèle de Carreau - Yasuda a été utilisé pour décrire la viscosité dynamique des thermoplastiques techniques comme le polyéthylène basse densité<sup>116</sup>, le polyéthylène haute densité<sup>117</sup> ou les polymères chargés<sup>105,111,118</sup>.

Le modèle de Cross a déjà été utilisé pour décrire le comportement non-Newtonien de la viscosité du PEEK<sup>105,106</sup> et d'autres polymères linéaires<sup>107,108,110-114</sup>. Le modèle de Cross est décrit par l'équation 21:

$$\eta(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + (\tau_c \omega)^{-n}} \quad (21)$$

Où  $\eta_0$  se réfère à la valeur asymptotique à très faible taux de cisaillement,  $n$  l'exposant de la loi de puissance caractéristique de la déviation d'un comportement Newtonien et  $\tau_c$  un temps caractéristique de la discontinuité de la pente<sup>119</sup>.

Dans la mesure où le PEEK et le PEKK sont chimiquement très proches et afin de pouvoir comparer à des valeurs de la littérature, le modèle de Cross a été choisi. La dépendance de  $\eta_0$  avec la température nous permettra de déterminer également l'énergie d'activation  $E_a$ .

P. Cassagnau et al<sup>120</sup> ont utilisé la représentation de Cole - Cole pour ajuster la viscosité et en extraire  $E_a$ . Dans la représentation de Cole - Cole, la partie imaginaire de la viscosité  $\eta''(\omega)$  est représentée en fonction de la partie réelle  $\eta'(\omega)$  de la viscosité complexe  $\eta^*(\omega)$ . Les données sont ajustées avec une équation de demi - cercle (équation 22). La viscosité  $\eta_0$  est déterminée à l'intersection du cercle avec l'axe de viscosité réelle<sup>105,121</sup>.

$$\eta_0 = x_c + \sqrt{R^2 - y_c^2} \quad (22)$$

Où  $\eta_0$  se réfère à la viscosité limite à fréquence nulle,  $x_c$  et  $y_c$  sont les coordonnées graphiques du centre du cercle et  $R$  son rayon.

Il sera intéressant de confronter les valeurs d'énergie d'activation obtenues grâce au modèle de Cross, à la représentation de Cole-Cole et au comportement des facteurs de translation.  $E_a$  est une donnée importante pour la mise en œuvre des thermoplastiques, avec une énergie d'activation thermique élevée, le comportement du polymère évoluera plus rapidement vers un état liquide.

## **II.5. Analyse Thermogravimétrique : cinétiques de thermo-oxydation**

L'étude des processus d'oxydation du PEKK par la température est cruciale pour le procédé de dépose laser. Le laser impose des échauffements locaux intenses avec des températures locales dépassant la température de fusion de la matrice.

La cinétique d'oxydation du PEKK a été étudiée par Analyse ThermoGravimétrique (ATG), sur le TGA Q50 de Thermal Analysis Instruments. Une mesure d'ATG suit l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température (en dynamique) ou du temps (en isotherme). Les mesures d'Analyse Thermo Gravimétrique ont été réalisées en mode isotherme dans la gamme de température 475°C à 525°C. La durée de l'expérience est adaptée à la température de l'isotherme : de 60 min à 360 min selon le temps nécessaire pour atteindre une perte de masse de 100%. Pour éviter que la dégradation démarre avant d'atteindre l'isotherme choisie, une rampe rapide de montée de température de 200°C/min a été choisie correspondante à la vitesse de chauffe maximale de l'appareillage. Les mesures ont été réalisées sous air.

A partir des isothermes de dégradation, une énergie d'activation de dégradation ou d'oxydation est obtenue. Ce paramètre quantitatif donnera des indications sur les températures et les temps de mise en œuvre à respecter pour notre matrice polymère lors de la dépose laser.

L'exploitation de ces courbes se fait grâce à l'équation 10 :  $\ln(t) = \ln(C) + E/RT$ . On trace donc  $\ln(t)$  en fonction de  $1/T$  pour l'ensemble des températures et pour plusieurs niveaux de perte de masse choisie arbitrairement.

## **II.6. Analyse Calorimétrique Diatherme Passive : structure physique**

### **II.6.1. Dispositif expérimental**

L'Analyse Calorimétrique Diatherme (ACD) a été réalisée sur un calorimètre DSC 2920 de Thermal Analysis Instrument (figure 21). Les mesures sont effectuées simultanément sur l'échantillon et la référence qui correspondent respectivement à une capsule en aluminium contenant le matériau et une capsule vide.

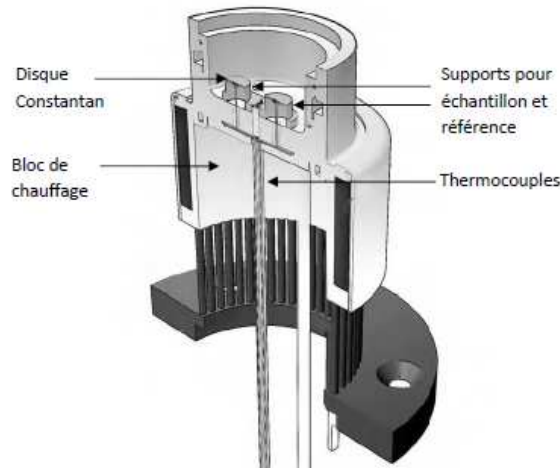


Figure 21 - Représentation schématique de la cellule d'Analyse Calorimétrique Diatherme<sup>122</sup>.

Lors d'une rampe en température, la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée par des thermocouples. Le flux de chaleur différentiel est alors déterminé par l'équation 23 :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad (23)$$

$\Delta T$  est la différence de température entre la référence et l'échantillon,  $R_D$  est la résistance thermique du disque de constantan et  $\frac{dQ}{dt}$  est le flux de chaleur. La mesure du flux de chaleur permet de mettre en évidence les différents processus physiques et chimiques, endothermiques (fusion), exothermiques (cristallisation, polymérisation) ou athermiques (transition vitreuse).

## II.6.2. Protocole expérimental

Il est nécessaire de connaître les différents évènements thermiques caractéristiques du PEKK, tels que la température de transition vitreuse, de cristallisation froide et la température de fusion.

Pour cela nous allons soumettre les échantillons à une histoire thermique connue :

- une première isotherme au-delà de la température de fusion est établie afin d'effacer l'histoire thermique que l'échantillon a suivie au préalable ;



- par la suite une rampe en température en refroidissement de  $-10\text{ °C/min}$  jusqu'à la température ambiante ( $T_{amb}$ ) est effectuée. Cela permet de connaître l'histoire thermique de notre échantillon avant l'acquisition ;
- enfin une chauffe de  $10\text{ °C/min}$  au-delà de la température de fusion est effectué. Lors de cette chauffe, les évènements thermiques de l'échantillon sont analysés.

Afin de fixer les températures maximales de ce protocole expérimental, nous nous sommes basés sur les températures de fusion relevées dans la bibliographie<sup>22</sup>.

Afin d'étudier une éventuelle relaxation enthalpique du PEKK, l'échantillon est soumis au protocole suivant :

- une isotherme à  $T = T_m + 20\text{ °C}$  pendant 3 minutes permettant d'effacer l'histoire thermique de l'échantillon,
- une rampe en température de  $-10\text{ °C/min}$  jusqu'à  $T = T_g + 50\text{ °C}$ ,

Puis un cycle en température autour de la transition vitreuse :

- Une isotherme à  $T = T_g + 50\text{ °C}$  pendant 3 minutes, permettant de s'assurer que l'échantillon est à l'équilibre à cette température,
- un refroidissement contrôlé de  $-X\text{ °C/min}$  jusqu'à  $T = T_g - 50\text{ °C}$ , nous obtenons l'échantillon à l'état vitreux,
- une attente isotherme à  $T = T_g - 50\text{ °C}$  pendant 1 minute, pour s'assurer de la stabilisation thermique de l'échantillon,
- une rampe en température de  $10\text{ °C/min}$  jusqu'à  $T = T_g + 50\text{ °C}$ .

La modification de la vitesse de refroidissement comprise entre  $0,5$  et  $3\text{ °C/min}$  va engendrer des vieillissements physiques différents.

### **II.6.3. Vieillessement physique**

La transition vitreuse est caractéristique d'un changement d'état pour le matériau<sup>104</sup>. Ce changement correspond à une pseudo - transition du second ordre au sens d'Ehrenfest, associé à un saut de capacité calorifique (fig . 22).

La température de transition vitreuse,  $T_g$ , est obtenue grâce à la méthode classique des tangentes au point d'inflexion de la sigmoïde.

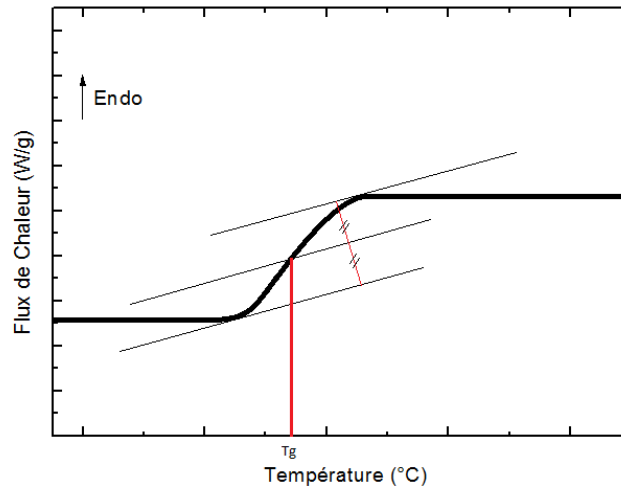


Figure 22 - Schéma illustrant la méthode des tangentes et la  $T_g$  au point d'inflexion ( $T_g$  midpoint).

Le vieillissement physique obtenu entre  $T_g$  et  $T_g - 50$  °C<sup>123</sup> est un phénomène associé à la mobilité macromoléculaire et à la capacité des chaînes à établir des interactions faibles dans la phase amorphe. En calorimétrie, il est caractérisé par un pic endothermique se superposant au saut de la capacité calorifique lors d'une montée en température<sup>[124,125]</sup>. Au passage de  $T_g$  les liaisons physiques disruptent pour passer de l'état vitreux à l'état liquide.

La modification du thermogramme associée au vieillissement physique empêche la détermination de  $T_g$  par la méthode précédente. Une approche différente devra être utilisée.

#### II.6.4. Modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan

##### a) Température fictive

Afin de définir l'état physique du verre, nous avons été amenés à utiliser le concept de température fictive. Introduite par le formalisme de Tool – Narayanaswamy - Moynihan TNM<sup>123-125</sup>, elle peut être calculée à partir des données calorimétriques (éq. 24):

$$\int_{T_{eq}}^{T^f} (C_{pl}(T') - C_{pg}(T'))dT' = \int_{T_{eq}}^T (C_p(T') - C_{pg}(T'))dT' \quad (24)$$

La première étape consiste à déterminer les valeurs de la capacité calorifique des états liquides  $C_{pl}$  et vitreux  $C_{pg}$ . Une régression linéaire sur le thermogramme permet de déterminer ces valeurs et de les extrapoler respectivement aux températures sous et sur-vitreuses. Ainsi sur le thermogramme expérimental enregistré par ACD, nous pouvons déterminer les valeurs  $C_p(T')$ ,  $C_{pl}(T')$  et  $C_{pg}(T')$  pour une température donnée.

Les valeurs  $C_{pl}(T') - C_{pg}(T')$  et  $C_p(T') - C_{pg}(T')$  sont alors déterminées graphiquement (figure 23) pour chaque vitesse de chauffe.

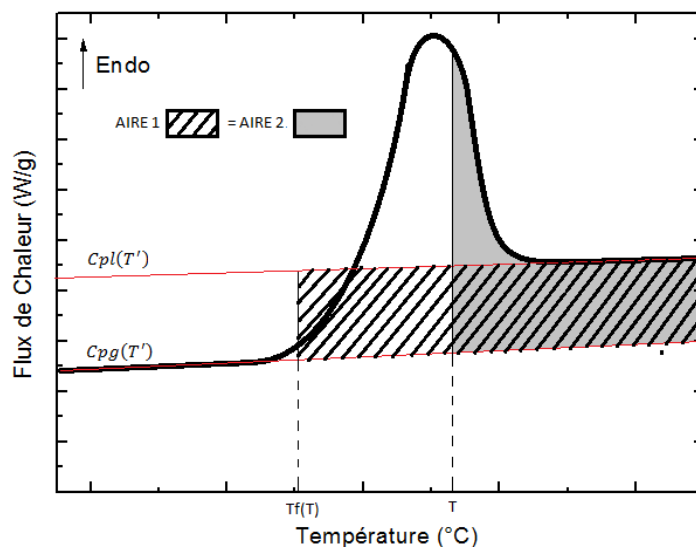


Figure 23 - Schéma illustrant la détermination de la température fictive.

Lorsque les deux intégrales sont égales, la valeur de la borne supérieure de l'intégrale de gauche dans l'équation 22 correspond à la température fictive,  $Tf$ , de la température  $T$ , borne supérieure sur le terme de droite. En répétant l'opération pour toutes les valeurs de  $T$  on en déduit l'évolution expérimentale de  $Tf$  en fonction de  $T$ .

#### b) Température fictive limite

Il est important de noter que les températures telles que  $C_p(T') = C_{pg}(T')$  laissent l'intégrale  $\int_{T_{eq}}^T (C_p(T') - C_{pg}(T')) dT'$  constante. Les valeurs de  $Tf$  correspondantes à ce domaine de température n'évoluent plus. Nous définissons alors une valeur asymptotique  $T'f$ , dans l'état vitreux, bien en dessous de la zone de transition (équation 25) :

$$\lim_{T \ll T_g} Tf(T) = T'f \quad (25)$$

$T'f$  représente la valeur limite de  $Tf$  obtenue quand le verre est refroidi à une vitesse fixée  $qr$ , de l'état liquide jusqu'à l'état vitreux. Pour chaque vitesse de refroidissement une valeur de  $T'f$  sera déterminée.

Selon Moynihan et al<sup>125</sup>, la température fictive limite,  $T'f$ , est associée à la vitesse de refroidissement par la relation 26 :

$$\frac{d \ln(|qr|)}{d\left(\frac{1}{T'f}\right)} = -\frac{\Delta h^*}{R} \quad (26)$$

L'énergie d'activation associée à la relaxation structurale,  $\Delta h^*$  peut ainsi être définie : i.e. la pente de la droite du logarithme de  $|qr|$  en fonction de l'inverse de la température est égale à  $-\frac{\Delta h^*}{R}$ .

## II.7. Microscopie Optique à lumière polarisée en transmission

### II.7.1 Dispositif expérimental

Le microscope utilisé pour réaliser cette étude est le Nikon Eclipse LV100ND, illustré Figure 24, équipé d'un polariseur amovible et d'une platine chauffante Linkam. L'appareillage permet des mesures précises à +/- 1 $\mu$ m.



Figure 24 – A gauche le microscope optique à lumière polarisée et à droite le support d'échantillon avec platine chauffante.

La microscopie optique rend compte des interactions d'un objet avec la lumière visible. La lumière venant de l'illuminateur traverse l'échantillon, placé sur une lame de verre déposée sur une platine chauffante. La configuration polariseur/analyseur permet l'observation d'objet biréfringent. En l'absence de phase cristalline, l'image est noire.

## II.7.2. Protocole expérimental

Pour étudier la cristallisation du PEKK, il est tout d'abord nécessaire d'effacer l'histoire thermique subie par le polymère en faisant une chauffe au-dessus de la température de fusion des cristallites. Pour cela nous travaillons à des températures supérieures à 360°C qui correspondent à la température du pic endothermique de fusion relevée en ACD.

En réalité, une température encore plus élevée est nécessaire (environ 400°C) pour éliminer toute trace de germes.

Lorsque le polymère, pendant plusieurs minutes, subit des températures de l'ordre de 400°C (ou légèrement supérieure) une potentielle oxydation du PEKK peut se produire. Elle provoque des scissions/recombinaisons du polymère qui gêneront la cristallisation. Si on veut étudier la cinétique de cristallisation de manière correcte il est nécessaire de rester le minimum de temps dans cet intervalle de température. C'est pourquoi le protocole établi est une chauffe à 30°C/min jusqu'à 400 °C suivie immédiatement d'un refroidissement à 30°C/min jusqu'aux températures choisies (290, 300 et 310°C).

Les échantillons de PEKK utilisés sont des films fins de PEKK 7003 NEW d'environ 10 µm d'épaisseur. Les températures d'études de cinétiques sont choisies au-dessus de la température de cristallisation (270°C) déterminée par ACD, pour avoir le temps de mesurer l'apparition et la croissance des sphérolites.

## II.7.3. Cinétique de cristallisation : Théorie d'Avrami

Les recherches d'Avrami<sup>126</sup> sur la cinétique globale de cristallisation isotherme sont couramment utilisées dans le domaine des polymères<sup>127,128</sup>. La cinétique de formation des cristaux est définie par l'équation 27:

$$\chi_c = 1 - \exp(-kt^n) \quad (27)$$

Où  $\chi_c$  est le taux de cristallinité relatif, ne prenant en compte que la phase amorphe à l'extérieur des sphérolites. L'exposant  $n$  est le paramètre de forme d'Avrami il prend en compte le type de nucléation et le nombre de directions dans lesquelles se fait la croissance cristalline. Et  $k$  est la constante de vitesse dépendante de la germination et de la croissance (en  $s^{-n}$ ).

Chaque taux de cristallinité relatif a été déterminé par traitement d'images mesurant l'aire occupée par les sphérolites à un instant  $t$ , rapportée à l'aire occupée par ceux-ci en fin de cristallisation.

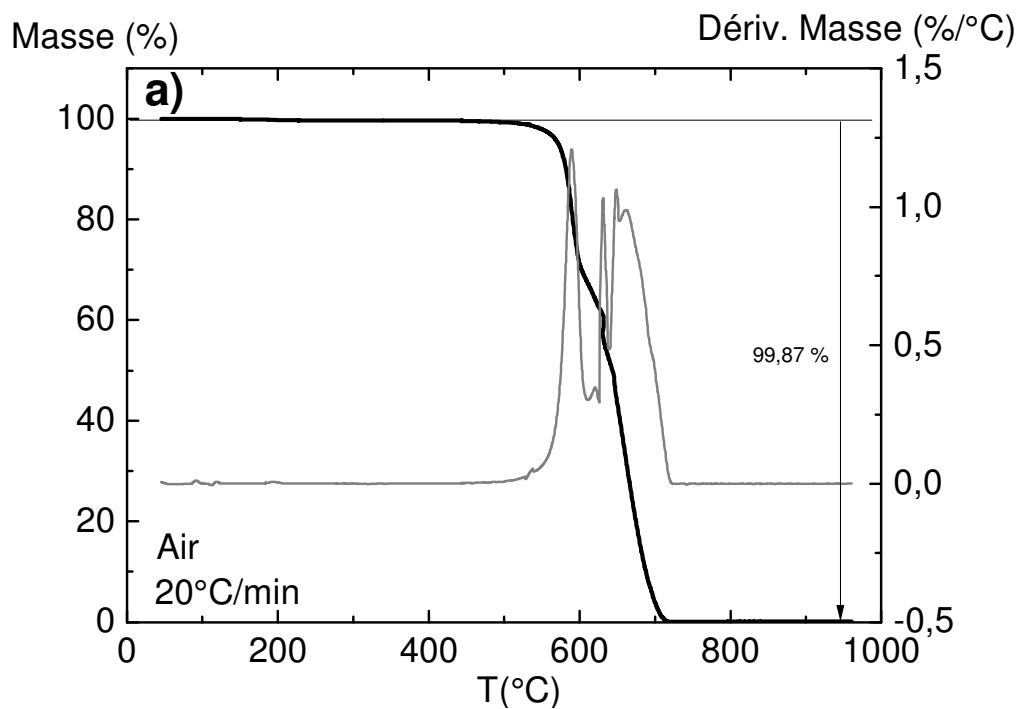


# Chapitre 3 : Comportement physico chimique du PEKK

## I. Stabilité thermique

### I.1. Stabilité dynamique

La stabilité thermique des grades PEKK 7003 OLD et NEW a été étudiée par analyse thermogravimétrique sous air. Les échantillons étudiés ont préalablement subi un refroidissement de 10°C/min : ils sont donc semi-cristallins. Comme l'a montrée l'étude en analyse calorimétrique diatherme présentée plus loin (cf II 1), ils ont le même taux de cristallinité. Les thermogrammes des deux PEKK et leurs dérivées, sont reportés sur la figure 25 ; la vitesse de chauffe est de 20°C/min.





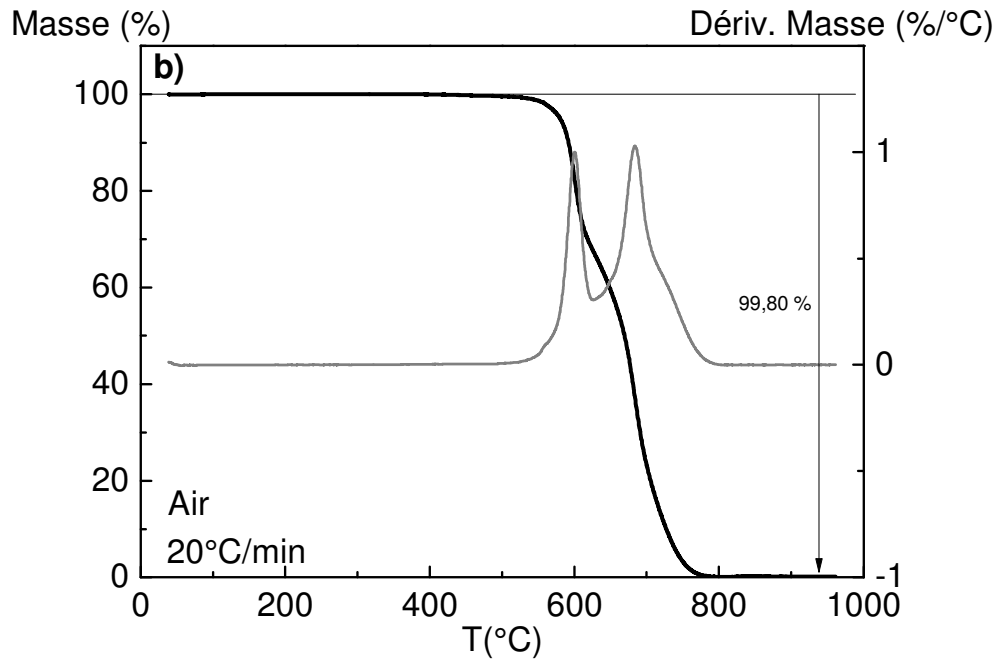


Figure 25 – Thermogrammes d'ATG du PEKK 7003 a) OLD et b) NEW.

Une perte de masse brutale est observée pour les deux grades de PEKK. Elle se fait en deux temps : une première étape entre 500 °C et 600 °C puis une seconde entre 600 et 750°C. Cette décomposition en deux étapes a déjà été mise en évidence dans le PEKK<sup>129</sup> et dans le PEEK<sup>130</sup>.

Pour le PEKK 7003 OLD la première étape débute à environ 490°C ; la seconde étape est complexe avec une première décomposition rapide à 630°C et une deuxième décomposition plus lente.

Les travaux sur le PEEK ont mis en évidence que la première étape de la décomposition du PEEK est due à des scissions de chaînes au niveau des liaisons cétone et éther, conduisant majoritairement à la formation d'entités phénoliques<sup>131</sup>. La deuxième étape correspond à l'oxydation des entités phénoliques produites lors de la première étape de décomposition<sup>132</sup>.

Le thermogramme du PEKK 7003 OLD montre une décomposition du PEKK à plus basse température que pour le 7003 NEW. De plus, la présence d'une dégradation supplémentaire révèle que des composés autres que le PEKK sont présents. Des résidus de synthèse pourraient accélérer la première décomposition et favoriser la réticulation du PEKK. Cette évolution pourrait expliquer les résultats obtenus en rhéologie sur le PEKK 7003 OLD et NEW.

## I.2. Stabilité isotherme : Cinétique de dégradation

Pendant la dépose laser du composite PEKK / fibre de carbone, les températures peuvent dépasser les 400°C et même atteindre localement des valeurs de plus de 550°C. C'est pourquoi l'étude de la cinétique de décomposition sous air est nécessaire pour fixer les paramètres de mise en œuvre.

Cette étude cinétique est réalisée en analyse thermogravimétrique isotherme sur le PEKK 7003 NEW : la masse résiduelle de matériau,  $m$  (%), est suivie en fonction du temps pour plusieurs températures. La Figure 26 représente les isothermes de perte de masse pour des températures comprises entre 400 et 550°C.

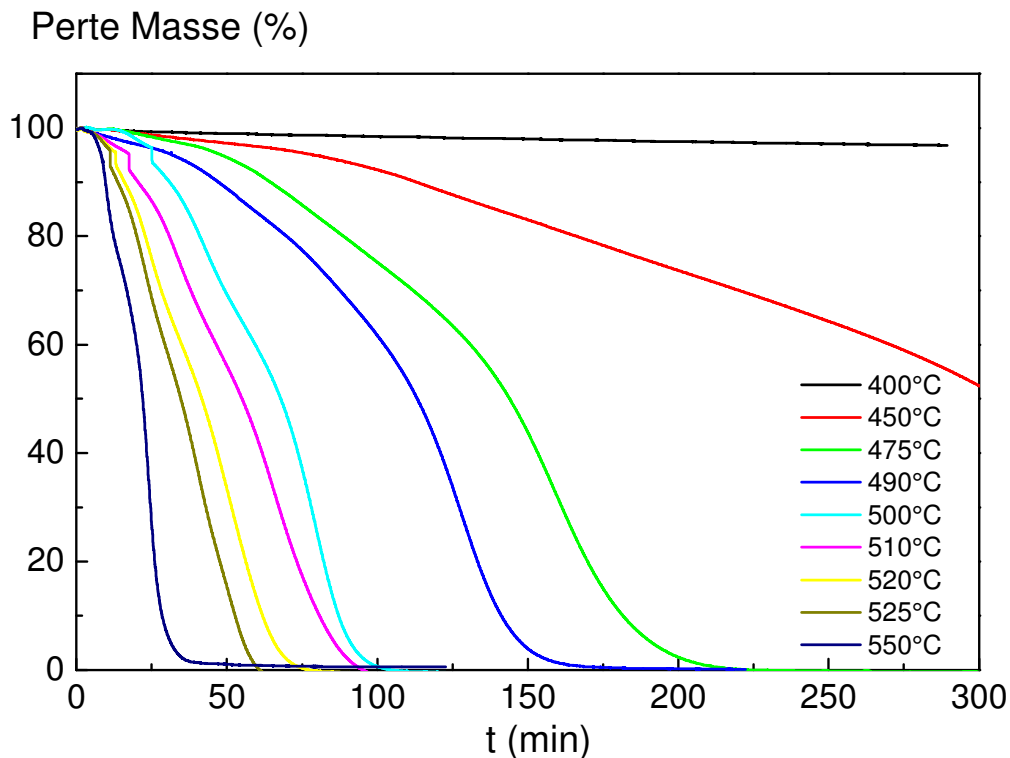


Figure 26 - Isothermes d' ATG représentant la masse résiduelle du PEKK 7003 NEW en fonction du temps pour des températures allant de 400 à 550°C.

Pour une température de 400°C on ne dégrade pratiquement pas le matériau : 2% de perte de masse en 5 h ; pour une température de 450°C la dégradation est bien visible : au bout de 6h, il ne reste que 30% de la masse initiale du PEKK. Pour étudier la cinétique il est plus pertinent d'utiliser les isothermes montrant une décomposition complète. Pour les isothermes

correspondant à des températures supérieures ou égales à 475°C, la dégradation est complète pour des temps allant de 210 à 20 min.

D'autres isothermes à plus hautes températures ont été réalisées, mais la faisabilité limite la température maximale d'isotherme à 550°C.

Pour caractériser le mécanisme de décomposition, les masses résiduelles, choisies de façon arbitraire entre 95 et 5%, ont été relevées en fonction du temps pour chaque température. Sur la figure 27 sont reportés, pour chaque isotherme, les temps associés aux masses résiduelles.

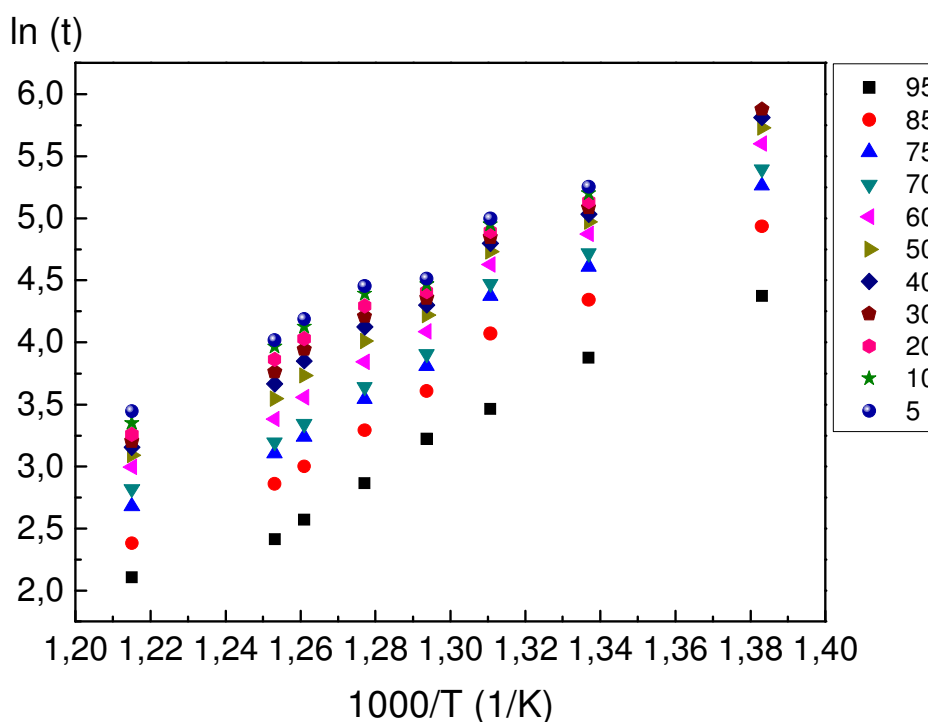


Figure 27 - Temps caractéristiques associés aux masses résiduelles du PEKK 7003 NEW pour des isothermes allant de 400 à 550°C.

Le comportement de  $\ln(t)$  en fonction de  $1/T$  montre une évolution linéaire qui peut directement être associée à une énergie d'activation thermique. L'énergie d'activation de décomposition  $E_d$  est déterminée grâce à l'équation 12 (Chap 1.II.4).

Seuls les pourcentages de masse résiduelle supérieurs à 30% correspondant au mécanisme de dégradation à plus basse température ont été reportés sur la figure 28.

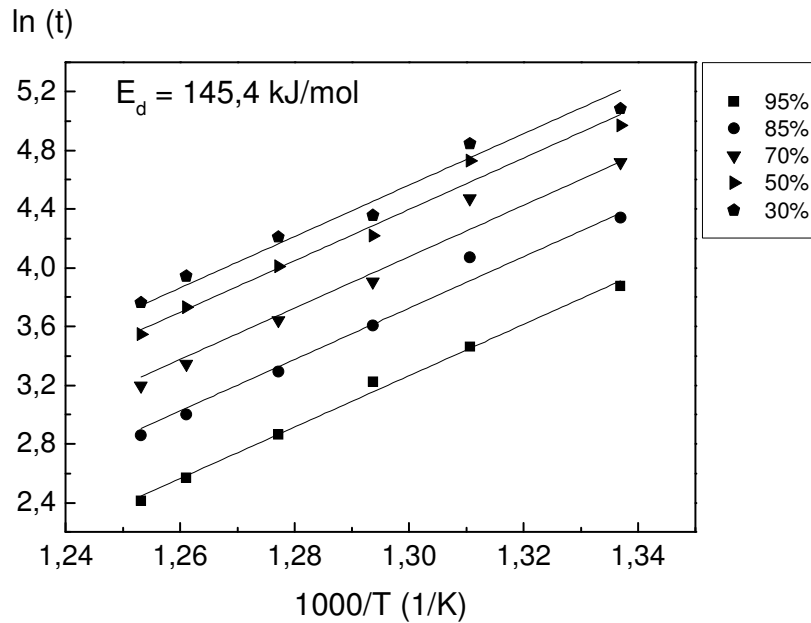


Figure 28 -  $\ln(t)$  en fonction de  $1/T$  pour cinq masses résiduelles, pour le PEKK 7003 NEW, avec des isothermes allant de 450 à 550°C.

L'énergie d'activation  $E_a$  associée à la décomposition du PEKK est déterminée grâce à la pente des droites de tendance sur la figure 28. Une énergie d'activation de décomposition de 145,4 kJ/mol est obtenue pour le PEKK 7003 NEW.

La thermo-oxydation des PAEK a suscité un fort intérêt du fait du développement des composites hautes performances. La thermo-oxydation du PEKK n'est pas répertoriée, mais au vu de sa structure chimique très proche de celle du PEEK, il est intéressant de rappeler ici les valeurs rapportées pour ce dernier. Nam et al<sup>84</sup> ont reporté une énergie d'activation de 240 kJ/mol pour le PEEK sous flux d'azote. D'autres études sur le PEEK sous flux d'azote ont obtenu des valeurs d'énergie d'activation de dégradation comprises entre 223 et 239 kJ/mol<sup>86-88</sup>. Une autre étude également réalisée sur le PEEK sous air a montré une énergie d'activation de 250 kJ/mol<sup>89</sup>. La valeur de  $E_a$  pour les données à haute température sous oxygène est proche des valeurs obtenues sous azote, suggérant qu'à des températures plus élevées, la diffusion de l'oxygène est lente par rapport au processus de dégradation, de sorte que la valeur de  $E_a$  est la même que celle obtenue dans un environnement non oxydant<sup>89</sup>.

Ces valeurs obtenues pour le PEKK sont supérieures à celles que nous avons mesurées dans PEKK. La présence des groupements cétone supplémentaires dans le PEKK par rapport au PEEK diminue la résistance à la décomposition du polymère. Les groupements cétone s'opposent à la délocalisation électronique le long de la chaîne.

## II. Comportement rhéologique

### II.1. Stabilité sur le palier de mise en œuvre

Une étude comparative entre le PEKK 7003 OLD et PEKK 7003 NEW a été réalisée en rhéologie à 355°C, sous air, soit 20 °C au-dessus de la température de fusion.

Les courbes de viscosité  $\eta$  en fonction du temps sont reportées sur la figure 29. Pour les deux grades on observe une viscosité à  $t = 0$ s d'environ 1 MPa.s. En maintenant la température à 355 °C, on observe une augmentation de la viscosité pour les deux grades, avec une variation intense de la viscosité au bout de 10 min environ pour le PEKK 7003 OLD. Cette évolution de la viscosité est d'autant plus marquée que la température de l'isotherme augmente. Quant au PEKK 7003 NEW la viscosité augmente légèrement en fonction du temps avec une viscosité à 2 MPa.s au bout de 80 min. Pour le même temps, la viscosité du PEKK 7003 OLD est de 10 MPa.s.

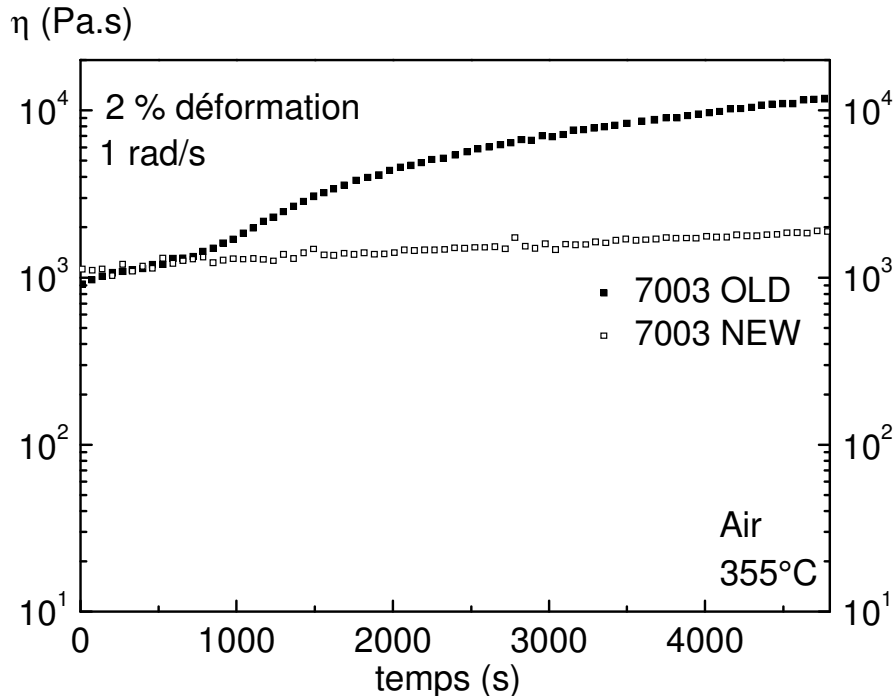


Figure 29 - Evolution de la viscosité en fonction du temps, à 1 rad/s et 355 °C pour le PEKK 7003 OLD et NEW.

Cette augmentation de la viscosité du PEKK à l'état liquide serait due à une réticulation du polymère par scission des chaînes et recombinaison<sup>105</sup>. Ces phénomènes seraient favorisés par la présence de résidus catalytiques fortement réduits dans le cas du PEKK 7003 NEW.

Les modules de cisaillement dynamique  $G'$  et  $G''$ , mesurés à 1 rad/s et sous 2% de déformation, ont également été suivis en fonction du temps (figure 30).

En début de mesure sur  $G'$ , dans le cas du PEKK 7003 OLD, le signal est perturbé ; on atteint les limites de sensibilité de l'appareillage. Toutefois on observe un module  $G'$  globalement inférieur à 100 Pa. Dans les deux cas le module  $G'$  est inférieur au module  $G''$ , ce qui correspond au comportement d'un liquide.

Aux temps courts,  $G''$  évolue de la même manière que la viscosité, et  $G'$  est inférieur à  $G''$  ce qui correspond à l'état liquide pour les deux grades. En 80 min, le module de cisaillement  $G'$  du PEKK 7003 OLD augmente d'environ 3 décades ; il devient alors supérieur au module  $G''$  ce qui correspond au comportement « solide » observé sur le plateau caoutchoutique<sup>42,105,110</sup>. Pour le PEKK 7003 NEW, les modules  $G'$  et  $G''$  sont stables dans le temps avec  $G'$  inférieur à  $G''$  : le comportement reste liquide.

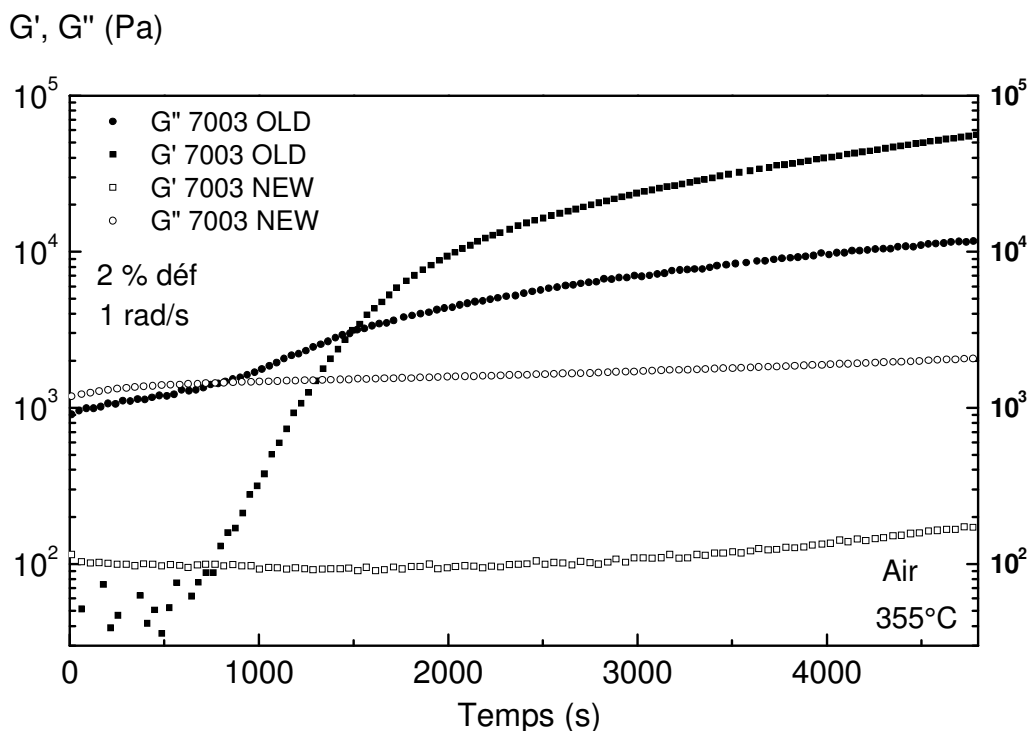


Figure 30 - Evolutions de  $G'$  et  $G''$  en fonction du temps à 1 rad/s et à 355 °C, pour le PEKK 7003 OLD et NEW.

L'évolution de  $G'$  et  $G''$  du PEKK 7003 OLD à 355 °C, va dans le sens d'une réticulation du polymère. En ce qui concerne le PEKK 7003 NEW la stabilité de ces deux paramètres montre l'absence de réticulation.

Ces études de viscosité et des modules de cisaillement, montrent que le comportement rhéologique du PEKK 7003 NEW est stable à 355 °C.

## II.2. Comportement des paramètres rhéologiques

### II.2.1. Courbe maîtresse du module

L'étude de l'évolution de  $G^*$  et  $\eta^*$  en fonction de la température a été réalisée sur le PEKK 7003 et le PEKK 6003, sous air. Pour alléger la présentation, les résultats obtenus sur le PEKK 6003 sont reportés dans l'Annexe 2.

La figure 31 présente l'évolution de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la pulsation  $\omega$  en rad/s pour le PEKK 7003 : la gamme de température balayée est 355 - 367 °C. Comme attendu les modules  $G'$  et  $G''$  augmentent avec la pulsation. De plus, sur toute la gamme de fréquence étudiée le module conservatif  $G'$  est inférieur au module dissipatif  $G''$ , c'est un comportement classique de type « liquide ».

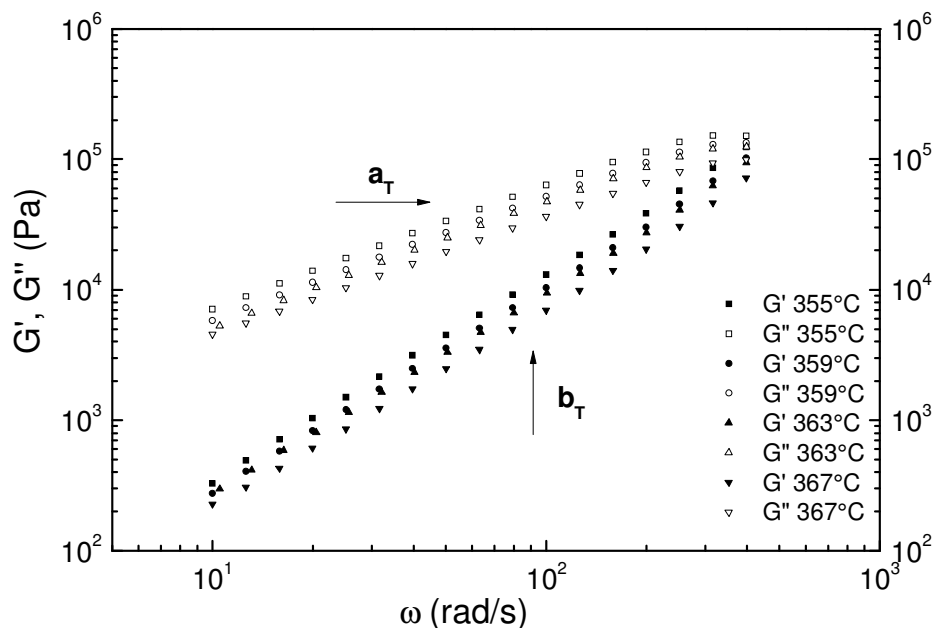


Figure 31 – Variation de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la pulsation pour le PEKK 7003.

Lorsque la température augmente on observe une diminution des modules  $G'$  et  $G''$ . En effet, à l'état liquide, les macromolécules sont liées uniquement par les liaisons physiques faibles, qui s'atténuent lorsque la température augmente, ce qui augmente la mobilité moléculaire.

Pour obtenir une loi de comportement de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la température, il faut construire les courbes maîtresse à partir des isothermes de la figure 31. Pour cela, on utilise le principe d'équivalence temps - température et on effectue un décalage graphique selon les deux axes afin d'obtenir une seule courbe pour une température de référence donnée : ici  $T_{ref} = 355\text{ °C}$ .

La courbe maîtresse pour PEKK 7003 est reportée Figure 32.

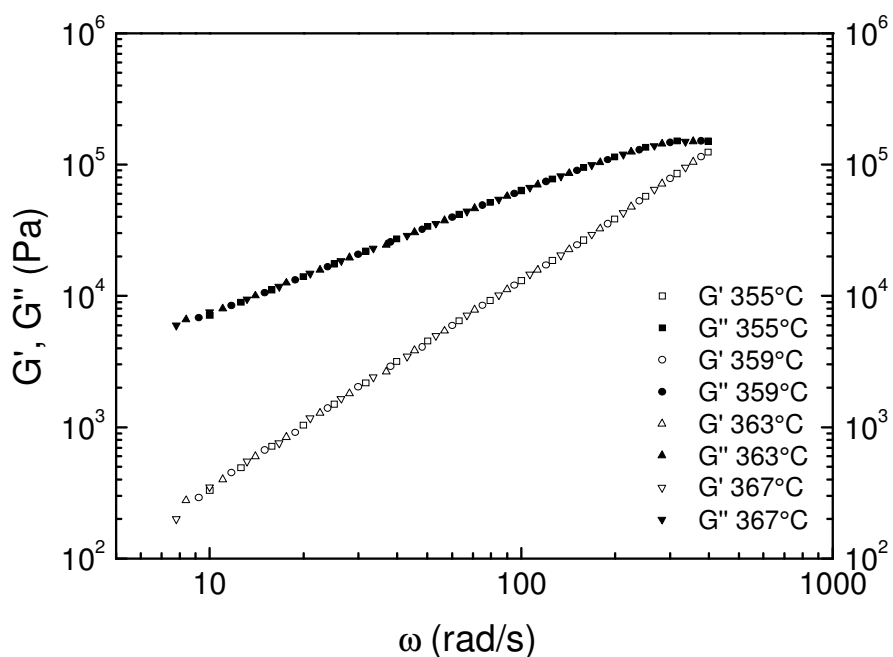


Figure 32 - Courbe maîtresse de  $G'$  et  $G''$  avec  $T_{ref} = 355\text{ °C}$  pour le PEKK 7003.

Le facteur de glissement horizontal  $a_T$  a été reporté en fonction de  $1/T - 1/T_{ref}$ , sur la Figure 35. L'évolution de  $a_T$  s'effectue avec une énergie d'activation  $E_a$  définie par la relation 17 (cf. Chap 2/ II.4.).



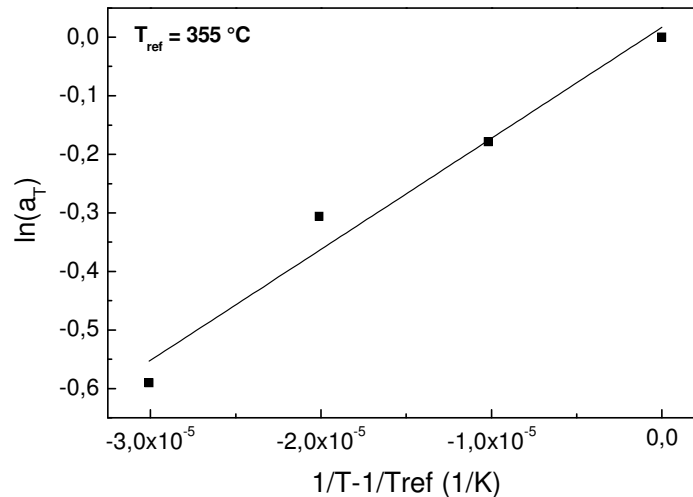


Figure 33 - Diagramme d'Arrhenius du facteur de déplacement  $a_T$  en fonction de  $1/T-1/T_{ref}$  pour le PEKK 7003.

Pour le PEKK 7003 l'énergie d'activation  $E_a = 156$  kJ/mol est obtenue.

Les thermogrammes de  $G'$  et  $G''$ , ainsi que la courbe maîtresse du PEKK 6003 sont reportés dans l'annexe 2. Une énergie d'activation de 136 kJ/mol est obtenue pour le PEKK 6003. La décroissance du rapport  $T / l$  s'accompagne d'une décroissance de l'énergie d'activation à l'état liquide.

Il est intéressant de noter que l'énergie d'activation du PEEK est d'environ 90 kJ/mol<sup>105,106</sup>. Cette valeur plus faible de l'énergie d'activation dans l'état liquide peut être expliquée par le pourcentage plus élevé de groupement ether accordant aux macromolécules une mobilité plus importante.

Pour les polymères contenant des groupements phényle, l'énergie d'activation reste dans le même ordre de grandeur : par exemple pour le polycarbonate  $E_a = 85$  kJ/mol. Pour les polymères avec des chaînes souples, comme le polyéthylène, le polybutadiène et les polyesters<sup>115,116</sup>, les valeurs de  $E_a$  sont beaucoup plus faibles (environ 25 KJ/mol).

## II.2.2. Comportement de la viscosité

Au-dessus de la fusion, la viscosité  $\eta'$  a été enregistrée en fonction de la pulsation entre 1 et 400 rad/s pour plusieurs isothermes : la figure 34 représente l'isotherme à 355°C.

Aux basses fréquences, la viscosité présente un plateau, puis lorsque la fréquence augmente aux alentours de  $10^2$  rad/s la viscosité décroît. Ce comportement rhéofluidifiant est classique pour les polymères thermoplastiques<sup>42,113</sup>. Une valeur de viscosité de 710 Pa.s est relevée aux basses fréquences : elle correspond à la viscosité apparente du polymère.

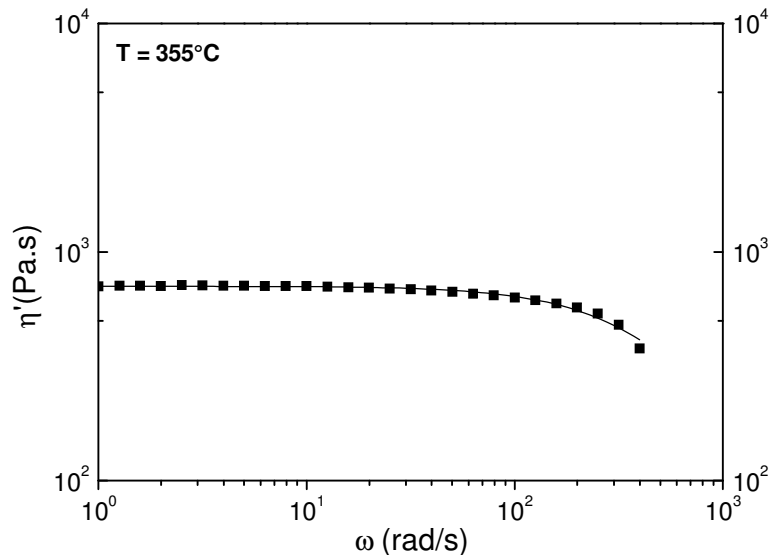


Figure 34 - Evolution isotherme de la viscosité en fonction de la fréquence pour le PEKK 7003.

Le modèle de Cross (cf. eq 19 Chap 2/ II.4) a été utilisé pour obtenir une description optimale des courbes expérimentales. Les paramètres de Cross obtenus sont : l'exposant qui définit la courbure  $n = 0.9$  et le temps caractéristique qui correspond au point d'inflexion  $\tau_c = 0.009s$

En considérant la viscosité constante pour les très basses fréquences, on obtient 710 Pa.s pour la viscosité à cisaillement nul  $\eta_0$  (appelée aussi viscosité limite). Cette valeur est vérifiée par le modèle de Cross.

La viscosité a été étudiée pour trois autres isothermes reportées en Annexe 2.

L'évolution du paramètre  $\eta_0$  en fonction de la température est décrite par une équation d'Arrhenius (équation 28) :

$$\eta_0 = A * e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (28)$$

Pour déterminer l'énergie d'activation de la viscosité, la viscosité limite a été reportée en fonction de l'inverse de la température (figure 35).

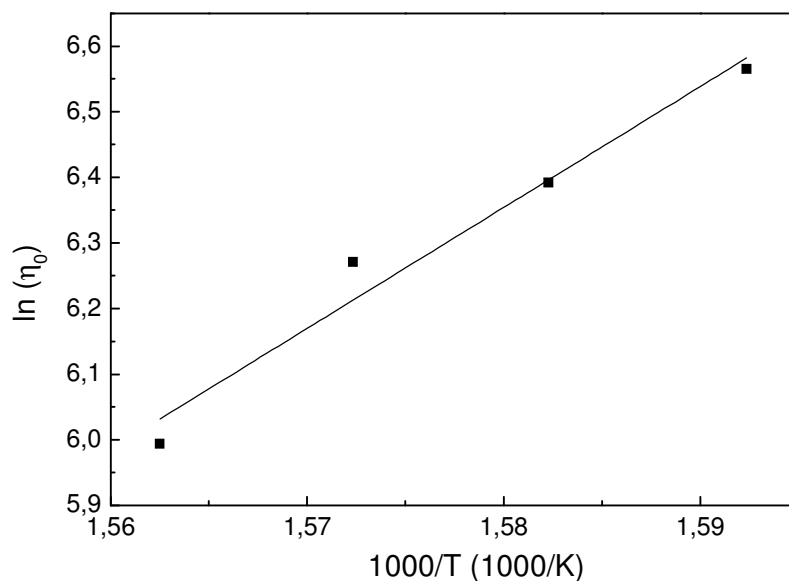


Figure 35 - Diagramme d'Arrhenius de la viscosité limite  $\eta_0$  obtenue par le modèle de Cross pour le PEKK 7003.

L'énergie d'activation déterminée à partir de la viscosité limite est de 153 kJ/mol pour le PEKK 7003. Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus à partir de la courbe maîtresse de  $G'$  et  $G''$  (155 kJ/mol). La même étude sur la viscosité limite, déterminée par le modèle de Cross, a été réalisée pour le PEKK 6003 : l'énergie d'activation obtenue de 131 kJ/mol est comparable à celle déduite de la courbe maîtresse 136kJ/mol.

En conclusion, le modèle de Cross permet de déterminer directement l'énergie d'activation et la viscosité limite qui, pour les basses fréquences, correspond à la viscosité apparente du polymère.

### II.2.3. Représentation Cole-Cole

Une représentation Cole Cole de la viscosité est reportée sur la figure 36, en traçant la partie imaginaire de la viscosité  $\eta''$  en fonction de la partie réelle  $\eta'$ . Pour un fluide rhéofluidifiant, cette représentation est un arc de cercle<sup>107,109,119</sup>. La partie basse viscosité de l'arc de cercle n'est pas atteinte à cause des limites de l'appareil en haute fréquence.

La méthode Cole - Cole est un autre moyen d'obtenir la viscosité limite  $\eta_0$ , elle correspond à l'intersection entre l'arc de cercle et l'axe de  $\eta'$ .

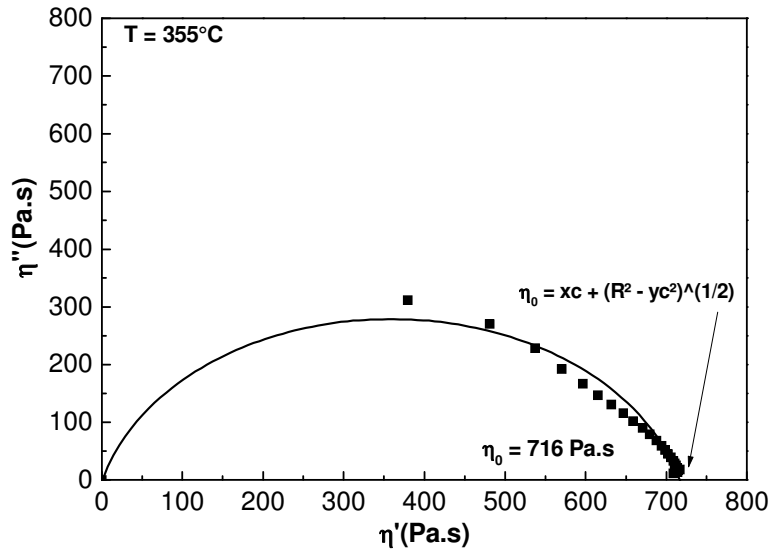


Figure 36 - Représentation Cole-Cole de la viscosité isotherme pour le PEKK 7003.

La viscosité limite obtenue grâce à la représentation Cole - Cole à  $355^\circ\text{C}$  est de 716 Pa.s pour le PEKK 7003. Cette valeur est en accord avec la valeur obtenue par le modèle de Cross. La représentation de Cole - Cole a été appliquée pour le PEKK 7003, à plusieurs isothermes reportées en Annexe 2.

Les viscosités limites obtenues permettent de définir un comportement en température. Pour vérifier l'hypothèse d'activation thermique définie par l'équation d'Arrhenius (éq. 24 cf I.2.2.2.), la viscosité limite est tracée en fonction de l'inverse de la température (figure 37).

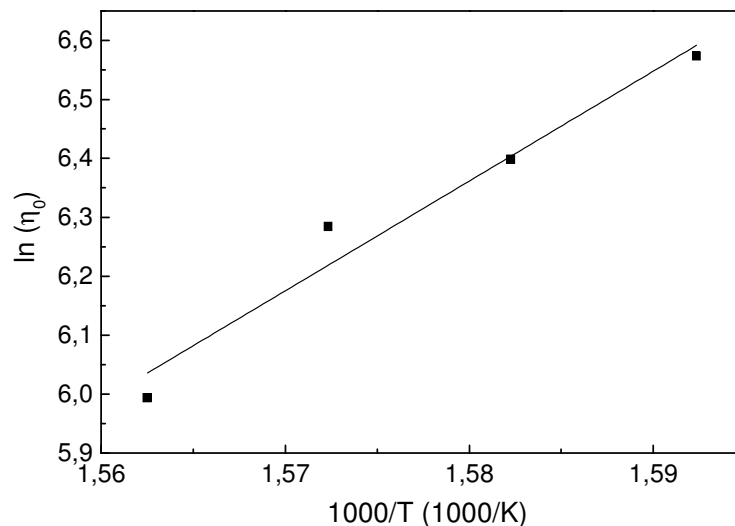


Figure 37 - Diagramme d'Arrhenius de la viscosité limite  $\eta_0$  déduite de la représentation Cole-Cole pour le PEKK 7003.

L'énergie d'activation obtenue à partir de la représentation Cole - Cole est de 155 kJ/mol pour le PEKK 7003. Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus par le modèle de Cross et la courbe maîtresse. La méthode Cole - Cole a été appliquée sur plusieurs isothermes du PEKK 6003 (Annexe 2) et une énergie d'activation de 134 kJ/mol a été déterminée. Même si la détermination de la viscosité limite par la représentation Cole - Cole est peu précise, on retrouve des valeurs d'énergie d'activation cohérentes.

En conclusion, avec les trois méthodes utilisées, on retrouve des énergies d'activation équivalentes soit  $131 \pm 5$  kJ/mol pour le PEKK 6003, et  $156 \pm 5$  kJ/mol pour le PEKK 7003.

### **III. Structure et vieillissement physique**

Pour cette étude plusieurs ratios  $T / I$  et plusieurs viscosités ont été étudiées afin de mieux comprendre les événements thermiques liés à la structure physique.

#### **III.1. Structure physique**

Le PEKK a été étudié par analyse calorimétrique diatherme en chauffe, à 10 °C/min. Cinq grades de PEKK, comprenant trois ratios  $T / I$  et deux viscosités différentes, ont été étudiés. Les échantillons ont subi préalablement une fusion pour effacer l'histoire thermique, suivie d'un refroidissement à 10°C/min. Les résultats d'ACD sont reportés sur la figure 38.



La température de fusion varie grandement entre les différents grades, elle augmente avec l'augmentation d'entités Téréphtaliques dans le PEKK allant de 300 °C pour les PEKK 60 / 40 à 356 pour les PEKK 80 / 20. La transition vitreuse n'évolue que de quelques degrés en diminuant légèrement lorsque que le ratio T / I diminue. La forte variation de la température de fusion est liée à l'ajout d'entités Isophtaliques, en effet le PEKK 100% Téréphtalique présente une température de fusion de 393°C<sup>133</sup>. La température de transition vitreuse du PEKK 100 % Téréphtalique est de 165°C, elle diminue peu avec l'ajout d'entités Isophtaliques. Les taux de cristallinité sont déterminés à partir de l'équation bien connue 29 :

$$\text{Taux de cristallinité} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{\infty}} \times 100 \quad (29)$$

Où  $\Delta H_m$  est l'enthalpie de fusion,  $\Delta H_{cc}$  est l'enthalpie de cristallisation froide et  $\Delta H_{\infty}$  est l'enthalpie théorique de fusion du polymère 100% cristallin. Selon Chang et al<sup>134</sup> l'enthalpie de fusion du PEKK considérée comme 100% cristallin est approximativement de 130 J/g.

Les taux de cristallinité varient de 3 % pour un ratio 60 / 40 à 28 % pour un ratio 80 / 20. Pour les grades 70 / 30 et 80 / 20, les polymères refroidis à 10°C/min sont semi-cristallins. Tandis que les grades 60 / 40 montrent une cristallisation froide est un taux de cristallinité très faible et difficilement mesurable, ces grades sont quasi-amorphes. Le ratio T / I a donc une influence sur la cinétique de cristallisation, avec une cristallisation plus rapide lorsque la quantité de d'entités Téréphtaliques augmente. Par exemple, il est nécessaire de tremper un PEKK 80 / 20 pour observer une cristallisation froide, contrairement au PEKK 60 / 40 qui en refroidissant à 5°C/min, montre une cristallisation froide.

Une étude comparative entre le PEKK 7003 OLD et NEW a été réalisée en ACD (figure 39). Les températures de fusion et de transition vitreuse sont équivalentes, le saut de capacité calorifique et l'enthalpie de fusion sont équivalents. Par conséquent le nouveau grade de PEKK 7003 NEW est le même que le OLD du point de vue de sa structure physique.

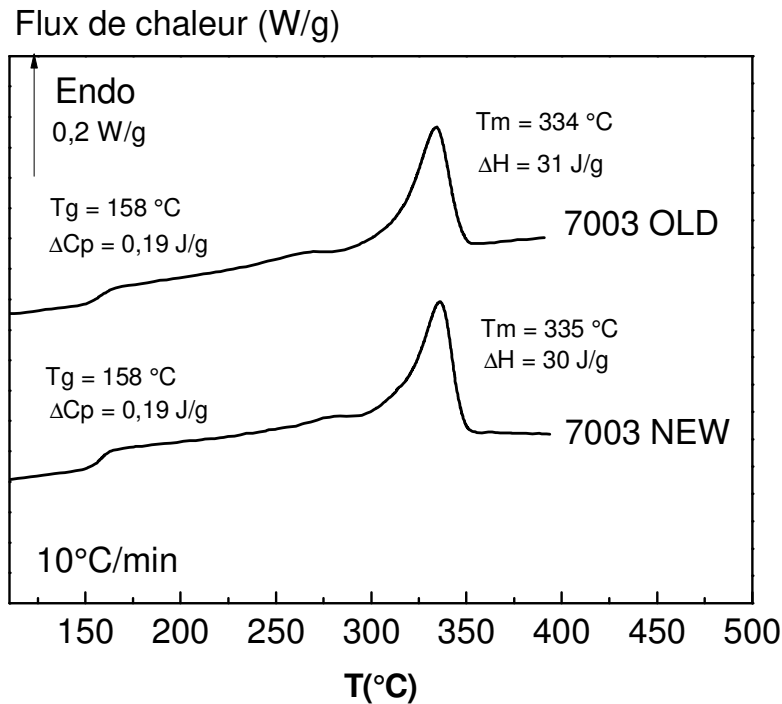


Figure 39 - Thermogrammes d'ACD du PEKK 7003 OLD et NEW.

La cinétique de cristallisation est également inchangée avec un même taux de cristallinité (24%) pour un refroidissement à 10°C/min.

### III.2. Vieillissement physique

Le vieillissement physique est un comportement lié à la mobilité de la phase amorphe du polymère par un processus de relaxation structurale. La phase amorphe se trouvant dans un état contraint par des liaisons physiques créées lors du refroidissement, va se libérer de ces contraintes au passage de la transition vitreuse. L'énergie provenant de la relaxation des contraintes provoque un pic endothermique qui se superpose au saut de capacité calorifique lié à la transition vitreuse.

L'étude du vieillissement physique se fait par ACD avec l'analyse du pic endothermique. Il est important d'étudier ce phénomène car il peut être associé à une décroissance de la résilience.

Pour observer le vieillissement physique, il faut une histoire thermique précise. Des cyclages thermiques avec différentes vitesses de refroidissement  $q_r$  ont été utilisés pour chaque échantillon selon le protocole du Chap. 2/ II.6.2. Les thermogrammes d'ACD du PEKK 7003



sont représentés sur la figure 40. Les résultats des études de vieillissement sur les autres grades de PEKK sont reportés en Annexe 3.

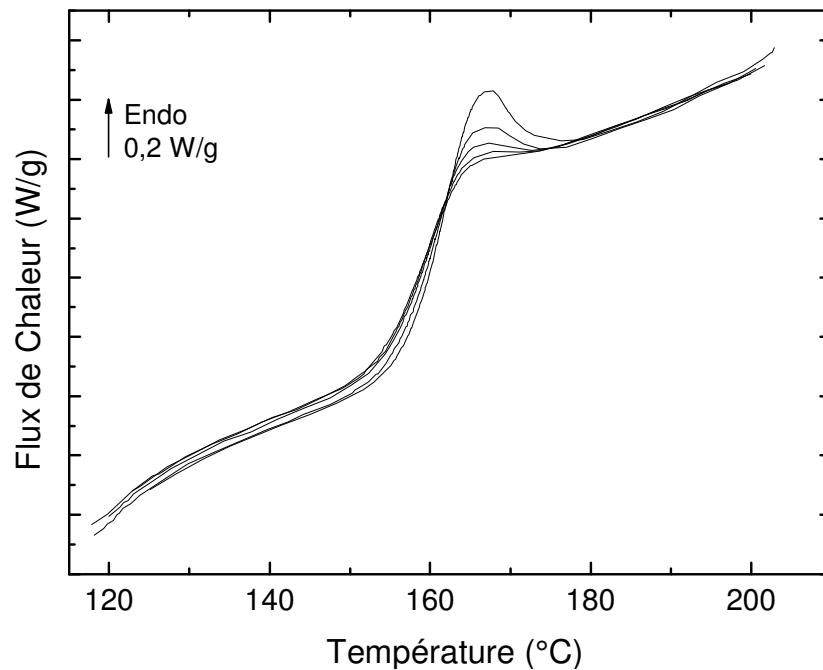


Figure 40 - Thermogrammes ACD du PEKK 7003 pour plusieurs vitesses de refroidissement ( $q_r = 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Pour tous les thermogrammes, avec des vitesses de refroidissement variant de  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$  à  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , la température de transition vitreuse reste quasiment inchangée (proche de  $158^\circ\text{C}$ ). Le pic endothermique varie d'intensité selon la vitesse de refroidissement : plus la vitesse de refroidissement est lente, plus l'intensité du pic augmente. Le pic est lié à la phase amorphe du PEKK par conséquent il est plus marqué pour le PEKK 60/40 qui a un plus fort pourcentage de phase amorphe (annexe 3).

Les propriétés de la phase amorphe ne peuvent pas être décrites par les variables thermodynamiques classiques : il est nécessaire d'inclure un paramètre supplémentaire qui peut caractériser l'état conformationnel du liquide au moment où il a été figé. La représentation la plus simple est d'utiliser la température fictive.

Les températures fictives  $T_f$  sont calculées pour chaque courbe par régression linéaire grâce à l'équation 22 (cf Chap 2 / II.6.4) et elles sont reportées sur la figure 41 pour le PEKK 7003 et en Annexe 3 pour les grades 6002, 6003, 7002 et 8002.

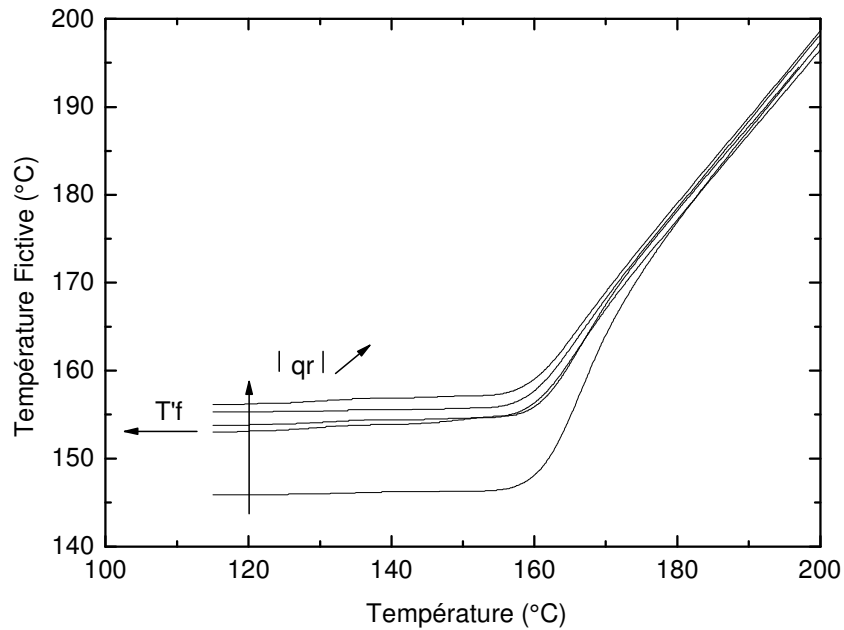


Figure 41 - Variation de la température fictive du PEKK 7003 en fonction de la température pour plusieurs refroidissements ( $qr = 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 \text{ } ^\circ\text{C/min}$ ).

Pour des températures supérieures à la transition vitreuse, la phase amorphe est à l'état d'équilibre liquide : sa température fictive suit la droite d'équilibre  $T_f = T$  quelle que soit la vitesse de refroidissement.

Au départ du cycle, le matériau est à l'état vitreux et caractérisé par la valeur limite  $T'f$  indépendante de la température  $T$ , selon l'équation 23. Nous avons reporté dans le Tableau 4 les valeurs de  $T'f$  pour les différentes vitesses de refroidissement du PEKK 7003.

$qr \text{ (}^\circ\text{C/min)}$	0.1	0.25	0.5	0.75	1
$T'f \text{ (}^\circ\text{C)}$	145,90	153,00	153,77	155,30	156,14

Tableau 4 - Températures fictives limites en fonction des vitesses de refroidissement pour le PEKK 7003.

L'abaissement de la vitesse de refroidissement provoque la décroissance de la température  $T'f$ , ce qui est caractéristique d'états structuraux plus stables. Des vitesses plus lentes provoquent également un retour à la droite d'équilibre ( $T_f = T$ ) à plus haute température.

L'énergie d'activation  $\Delta h^*$  associée à la relaxation structurale peut être évaluée, à partir de l'équation 24 : la variation du logarithme de la vitesse de refroidissement  $\ln(|qr|)$  est reportée en fonction de l'inverse de la température fictive limite  $1/T'f$  pour le PEKK 7003 sur la figure 42.

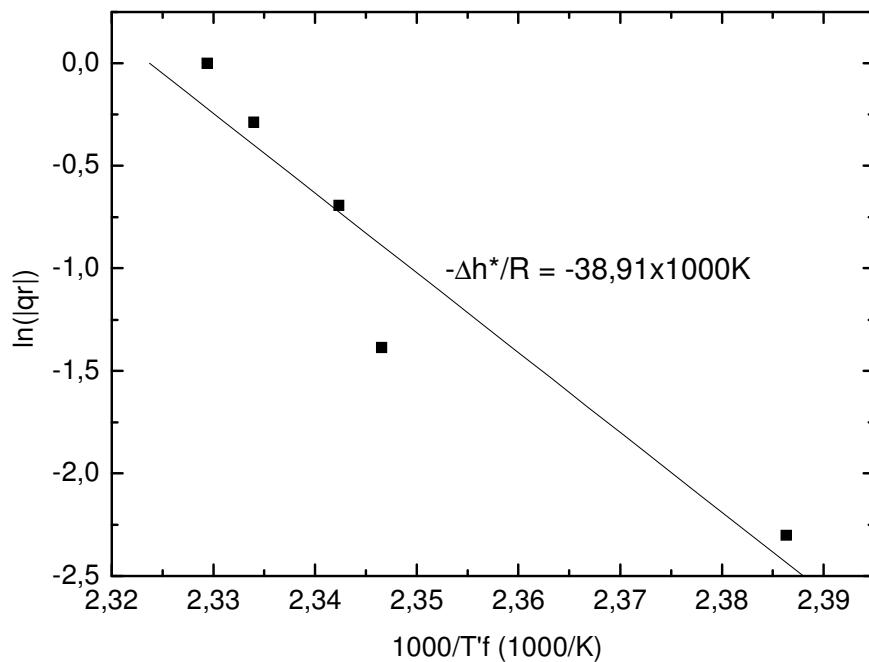


Figure 42 - Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de refroidissement en fonction de la température fictive pour le PEKK 7003.

Les diagrammes d'Arrhenius pour les PEKKs 6002, 6003, 7002, et 8002 sont reportés en Annexe 3. Les valeurs d'énergie d'activation pour les différents grades de PEKK sont rassemblées dans le tableau 5

PEKK	6002	6003	7002	7003	8002
$\Delta h^*$ (kJ/mol)	564,6	391,8	668,2	323,5	446,2

Tableau 5 - Energies d'activation associées à la relaxation structurale lors du passage de la Tg pour les différents grades de PEKK.

Nous ne pouvons conclure quant à l'influence du ratio T / I sur la mobilité des macromolécules au passage de la Tg. Pour une même viscosité, l'énergie d'activation semble diminuer entre le 6003 et le 7003 et entre le 6002 et le 8002, mais le PEKK 7002 montre une énergie d'activation plus élevée que ses deux analogues. Une étude sur d'autres grades serait nécessaire pour vérifier si le ratio T/I a une influence sur le vieillissement physique.

Par contre, la viscosité du polymère semble avoir une influence sur l'énergie d'activation associée à la relaxation structurale au passage de Tg et par conséquent sur la mobilité des

chaînes polymères dans la phase amorphe. La mobilité moléculaire décroît lorsque la viscosité du PEKK augmente.

## IV. Cristallisation isotherme du PEKK

Pour cette étude, seul le PEKK 7003 NEW a été étudié pour des raisons de stabilité thermique.

### IV.1. Superstructure cristalline

Les chaînes du PEKK étant rigides, elles ne peuvent s'organiser comme dans les polymères à chaînes souples décrits par le modèle à chaînes repliées de Keller. Néanmoins, elles forment des sphérolites comme le montre la microscopie optique en lumière polarisée : des croix de Malte sont observées (cf Figure 43).

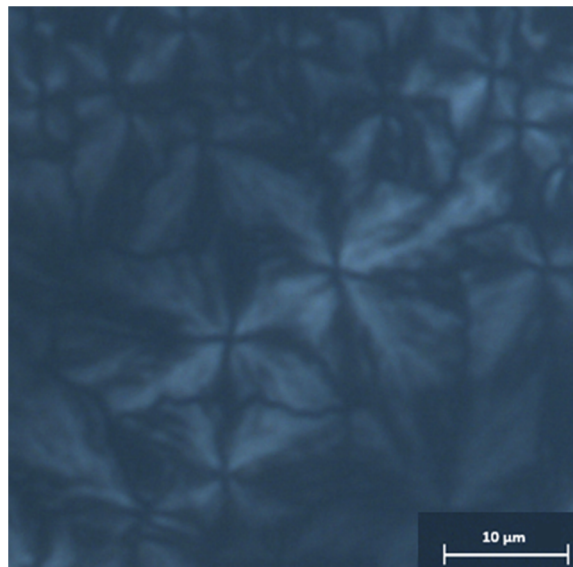


Figure 43 - Image de microscopie optique de sphérolites de PEKK 7003 NEW.

L'existence dans le PEKK, de germes orthorhombiques est susceptible de favoriser ces structures. Le diamètre des sphérolites est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  : la largeur des zones cristallisées est donc supérieure au micron. La taille d'un motif constitutif du PEKK étant de 17 Å, la chaîne en conformation étirée n'atteint pas la taille de la zone cristalline. Nous avons donc émis l'hypothèse que les secteurs cristallins correspondaient en fait à la présence de plusieurs cristallites comme indiqué sur le schéma 46.

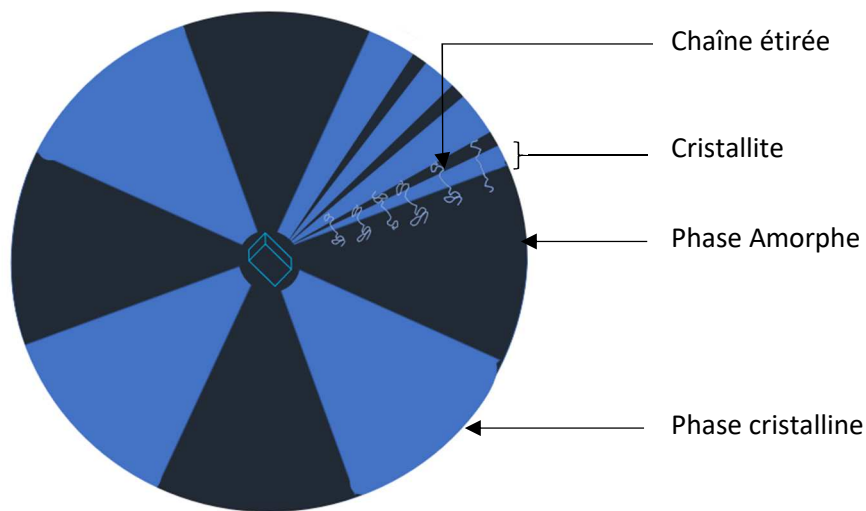


Figure 44 - Représentation schématique d'un sphérolite de PEKK.

## IV.2. Vieillessement chimique

Pour étudier la cinétique de croissance cristalline des échantillons, la reproductibilité des mesures est une condition essentielle. La première étape implique d'effacer l'histoire thermique du film de PEKK d'environ 10 microns d'épaisseur et d'éliminer tout germe de cristallisation. Compte tenu de la température de fusion du PEKK 7003 NEW à 350°C, le film a été chauffé à 400 °C pendant 1 minute. La Figure 45 montre l'évolution de la cinétique de croissance isotherme des sphérolites pour un échantillon donné dans les mêmes conditions expérimentales, au cours d'essais consécutifs. La température choisie (290°C) permet de limiter le nombre de sites de germination permettant ainsi d'observer des superstructures cristallines. Au cours des essais, la diminution de la cinétique de croissance et de la taille finale des sphérolites est évidente. L'hypothèse la plus probable est la dégradation du polymère à 400°C, sous air, en quelques minutes, lors des paliers successifs.

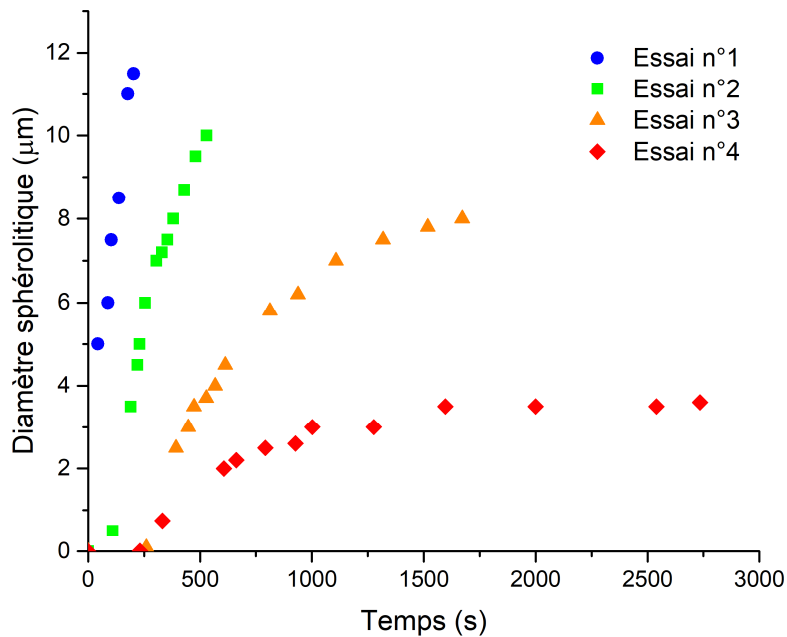


Figure 45 - Croissance à 290°C des sphérolites de PEKK 7003 NEW en fonction du temps sur un même échantillon

Une étude réalisée sur le PEEK par Nicodeau<sup>135</sup> a montré que, pour les polymères aromatiques de ce type, la réaction d'oxydation sous air conduit à une réticulation du polymère. Il en résulte une diminution des degrés de liberté des chaînes macromoléculaires qui ne peuvent plus s'organiser en superstructures cristallines.

L'hypothèse d'une réticulation dans le PEKK NEW lors des paliers à 400°C expliquerait le comportement que nous avons observé. En conclusion, chaque essai de cristallisation doit être effectué avec un échantillon, qui n'a pas été exposé à des températures supérieures à la fusion.

### IV.3. Etude cinétique de la cristallisation

L'étude cinétique de la cristallisation isotherme du PEKK 7003 NEW a été réalisée à trois températures de cristallisation ( $T_c$ ) : 290, 300 et 310°C. Le choix de ces températures a été effectué à partir des observations suivantes ;

- Au-delà de 310°C, la température se rapproche de la température de fusion (~350°C) ce qui conduit à des cristallisations trop lentes.

- A plus basse température, la cinétique de cristallisation est trop élevée pour pouvoir être étudiée correctement.

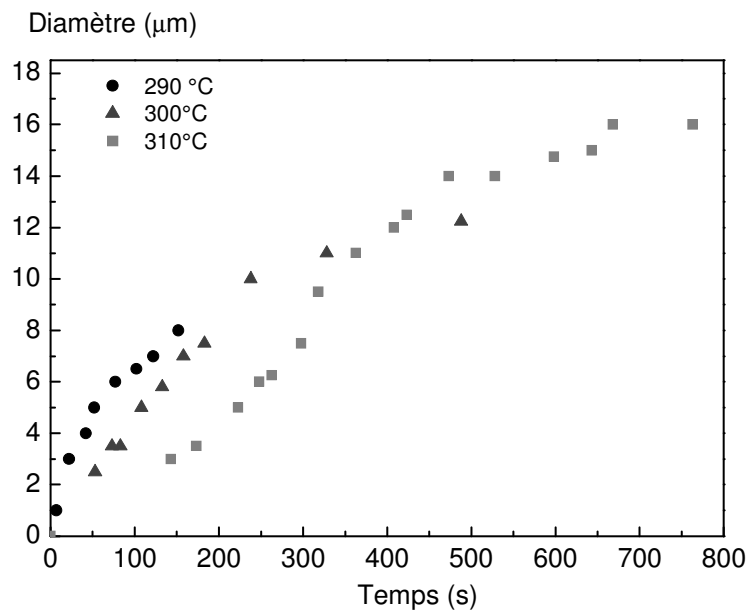
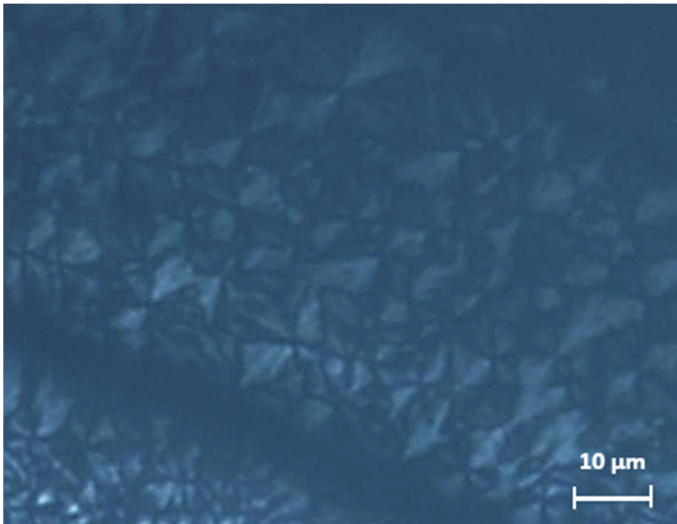


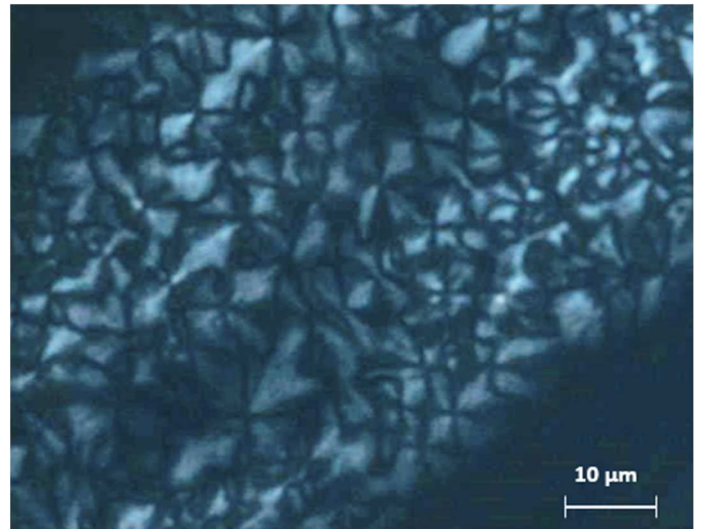
Figure 46 - Croissance des sphérolites de PEKK 7003 NEW en fonction du temps pour plusieurs isothermes.

La Figure 46 représente l'évolution de la croissance cristalline du polymère semi-cristallin en fonction du temps pour les trois  $T_c$  choisies. Dans un souci de reproductibilité, chaque expérience a été réalisée trois fois.

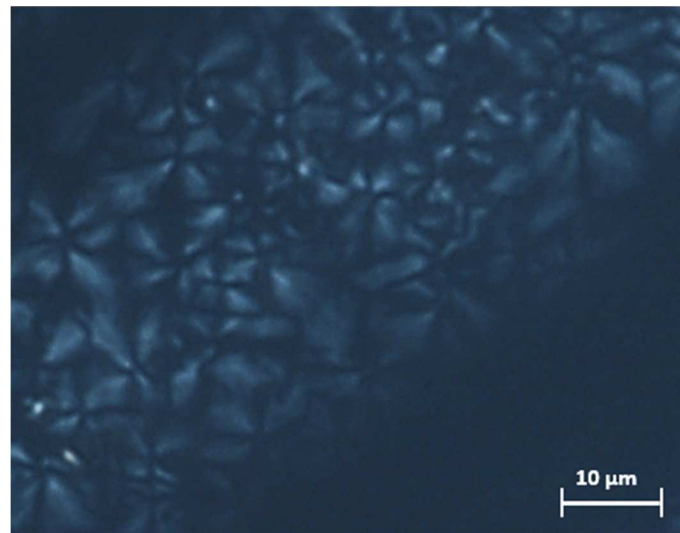
De façon logique, les cinétiques plus rapides correspondent aux  $T_c$  plus faibles. Parallèlement, le diamètre final des sphérolites augmente lorsque la température de cristallisation augmente. En effet, à 310°C, ce diamètre peut atteindre 17 µm. Il faut cependant souligner que, pour les trois isothermes, l'évaluation de ce paramètre est perturbée par la proximité et l'intersection des sphérolites (Figure 47).



a)



b)



c)

Figure 47- Images de microscopie optique de sphérolites de PEKK 7003 NEW en fin de croissance cristalline pour  $T_c =$  a) 290°C ; b) 300°C ; c) 310°C.

Les mécanismes de cristallisation isotherme obéissent à l'équation d'Avrami (cf chap 2) qui peut s'écrire sous la forme de l'équation 30:

$$\ln[-\ln(1 - \chi_c)] = n \ln(t) + \ln(k) \quad (30)$$

Avec  $n$ , le paramètre de forme et  $k$ , la constante de vitesse.

Lorsque  $\ln[-\ln(1 - \chi_c)]$  est reporté en fonction de  $\ln(t)$ , les « droites d'Avrami », sont obtenues (cf Figure 48) : les différentes droites correspondent aux températures de cristallisation choisies pour les échantillons de PEKK.



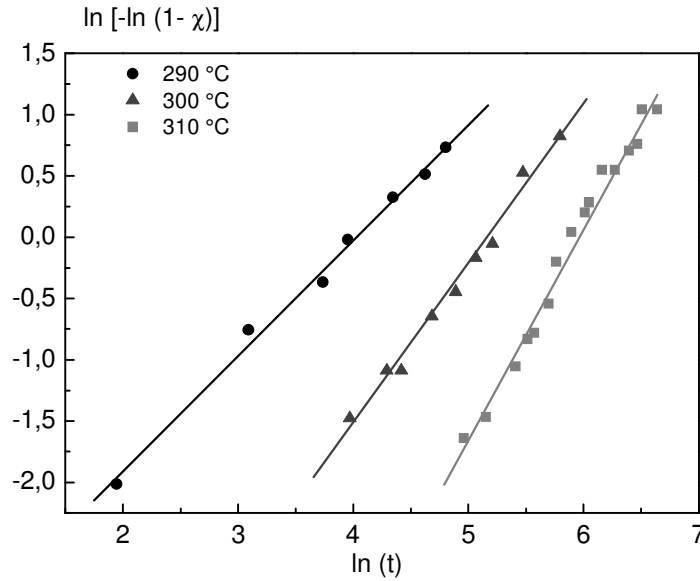


Figure 48 – Diagramme d'Avrami du PEKK NEW pour les trois isothermes.

A partir de ces droites, nous avons défini le temps de demi-cristallisation  $t_{1/2}$ , correspondant à la moitié de la cristallinité relative. Ce  $t_{1/2}$  est calculé (éq. 31) à partir de l'exposant d'Avrami  $n$  et de la constante de vitesse  $k$  :

$$t_{1/2} = \left( \frac{\ln 2}{k} \right)^{1/n} \quad (31)$$

Les valeurs expérimentales sont reportées dans le Tableau 6.

$T_c$ (°C)	$n$	$k$ (s <sup>-n</sup> )	$t_{1/2}$ (s)
290	0,94	$2,3 \times 10^{-1}$	3,23
300	1,3	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^2$
310	1,66	$6,01 \times 10^{-5}$	$2,80 \times 10^2$

Tableau 6 - Valeurs expérimentales des exposants et constantes d'Avrami et des temps de demi-cristallisation calculés pour chaque température de cristallisation de PEKK 7003 NEW.

Ces résultats montrent une évolution de la morphologie de croissance cristalline isotherme en fonction de la température de cristallisation. Le paramètre de forme d'Avrami  $n$  à 290°C est proche de 1 ; il augmente avec la température de cristallisation mais en restant inférieur à 2. En fait, le film déposé sur la lame de verre est très fin (10 microns) ce qui explique que la cristallisation ne puisse s'effectuer qu'au maximum à 2 dimensions. L'évolution du 1D (bâtonnets) vers le 2D (disques) avec l'augmentation de  $T_c$  est cohérente avec l'évolution de la taille finale des entités cristallines et sphérolitiques en croix de Malte, en fonction de la température (cf Figures 47 b et c)

## V. Comportement mécanique

### V.1. Influence du Ratio T/I

Les thermogrammes d'analyse mécanique dynamique sont reportés sur la figure 49, la Figure 49(a) correspondant à  $G'$ , et la Figure 49(b) à  $G''$ . Les échantillons qui ont été utilisés pour cette étude ont subi une trempe de la fusion à l'ambiante afin de limiter la cristallinité. La cristallinité déterminée par ACD est de  $2 \pm 1 \%$  pour le PEKK 60 / 40 et de  $8 \pm 1 \%$  pour le PEKK 70 / 30.

Sur la Figure 49(a), à  $-125 \text{ }^\circ\text{C}$ , la valeur de  $G'$  est  $1.5 \pm 0.2 \text{ GPa}$  pour le 60 / 40 et de  $1.4 \pm 0.2 \text{ GPa}$  pour le 70 / 30. A  $+125 \text{ }^\circ\text{C}$ , la valeur de  $G'$  est  $1.0 \pm 0.1 \text{ GPa}$  pour le 60 / 40 et  $0.9 \pm 0.1 \text{ GPa}$  pour le 70 / 30. Ainsi, sur le plateau vitreux,  $G'$  a un comportement linéaire avec un module d'environ  $1 \text{ GPa}$  pour les deux ratios T / I étudiés et on n'observe pas de différence significative entre les deux grades.

Après  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , la chute brutale de module observée correspond à la transition viscoélastique associée à la manifestation mécanique de la transition vitreuse : elle se traduit sur  $G''$  par la relaxation  $\alpha$ . Pour le PEKK 60 / 40 et 70 / 30 la chute de  $G'$  est respectivement de 2.5 et 2 décades, entre  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Une transition viscoélastique plus importante pour le PEKK 60/40 est observée, ce qui est cohérent avec un taux de cristallinité initial plus faible.

Après  $170^\circ\text{C}$ , un pic associé à la cristallisation froide est observé. Dans le cas du PEKK 60 / 40, l'extremum de la cristallisation froide se situe à  $210^\circ\text{C}$ . Le même phénomène est obtenu pour le PEKK 70 / 30 à  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A  $200^\circ\text{C}$ , le plateau caoutchoutique du PEKK 70 / 30 semi-cristallin est observé à  $50 \pm 5 \text{ MPa}$ . Pour le PEKK 60 / 40 semi-cristallin, on n'observe pas de plateau caoutchoutique.  $G'$  atteint un maximum de  $50 \pm 5 \text{ MPa}$  à  $225 \text{ }^\circ\text{C}$  puis diminue avec le début de la fusion.

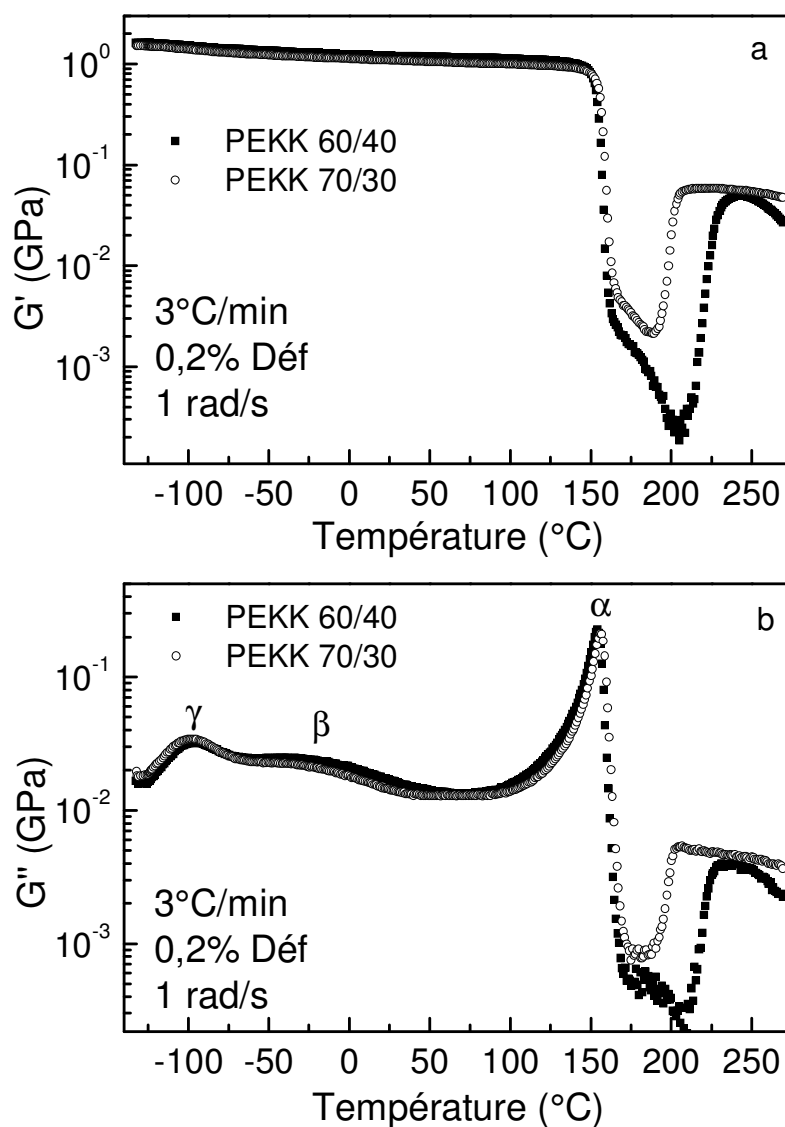


Figure 49 - (a) Module  $G'$  en fonction de la température, à 1 rad/s, pour le PEKK 60/40 et 70/30. (b) Module  $G''$  en fonction de la température, à 1 rad/s, pour le PEKK 60/40 et 70/30.

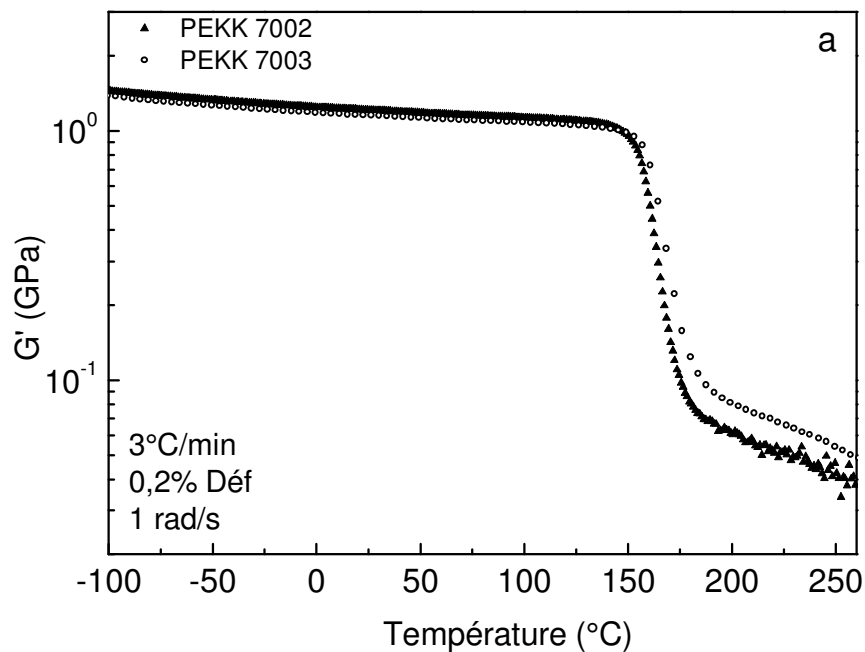
L'évolution de  $G''$  en fonction de la température est reportée sur la Figure 49(b). Un comportement équivalent est obtenu pour les deux grades entre -130 °C et 140 °C. Aux basses températures,  $G''$  montre l'existence de 2 modes de relaxations, à -96 °C et -33 °C, correspondant respectivement aux relaxations secondaires  $\gamma$  et  $\beta$ . La relaxation  $\gamma$  étant associée à l'interaction entre les groupements cétone et l'eau absorbée, la relaxation  $\beta$  correspondant à la mobilité des groupements phényl autour de leur axe.

A plus haute température, la relaxation  $\alpha$  est observée à 154 +/- 1 °C pour le PEKK 60 / 40 et à 157 +/- 1 °C pour le PEKK 70 / 30. A 190 °C pour le PEKK 70 / 30 et 215 °C pour le PEKK 60 / 40, une augmentation de  $G''$  due à la cristallisation froide est observée.

## V.2. Influence de la viscosité

Pour le ratio 70 / 30, une étude comparative a été réalisée entre deux grades de viscosité différente, le PEKK 7002 et 7003. Pour cette étude les échantillons sont refroidis à 10°C/min. La cristallinité déterminée par ACD est de 21 +/- 1 % pour le PEKK 7002 et de 27 +/- 1 % pour le PEKK 7003. Cette différence de cristallinité peut être liée à la viscosité, qui plus élevée pour le PEKK 7002 que pour le 7003.

Le module de cisaillement  $G'$  est reporté sur la figure 50(a) et le module  $G''$  sur la figure 50(b). Pour le PEKK 7002 et 7003, aucune différence n'est observée entre - 100 et 140 °C sur  $G'$ , avec un plateau vitreux d'environ 1 GPa pour les deux grades. La relaxation  $\alpha$  est observée à 157 °C pour les deux grades. La chute de module associée à la relaxation  $\alpha$  est supérieure pour le PEKK 7002, ceci est en accord avec une cristallinité moins importante.



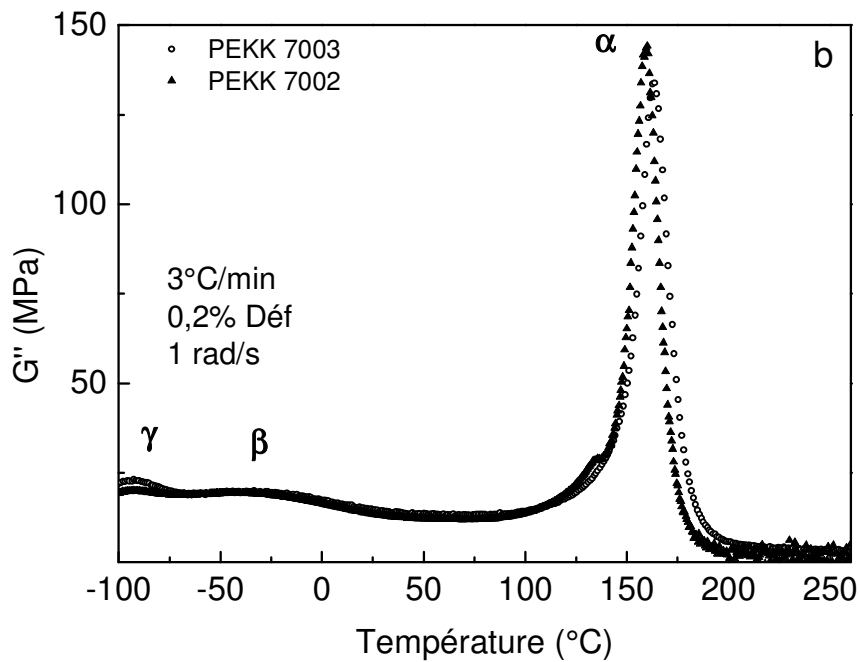


Figure 50 - (a) Module  $G'$  en fonction de la température, à 1 rad/s, pour le PEKK 7002 et 7003. (b) Module  $G''$  en fonction de la température, à 1 rad/s, pour le PEKK 7002 et 7003.

Pour  $G''$ , un comportement similaire est observé pour les deux grades : seules des différences d'amplitude des modes  $\gamma$  et  $\alpha$  sont à noter. La variation d'amplitude du mode  $\gamma$  est due à une reprise en eau plus importante de l'échantillon de PEKK 7002. Celle du mode  $\alpha$  est compatible avec la variation de la cristallinité.

## VI. Discussion et conclusion

Le but de cette étude était de définir les paramètres physico chimiques du PEKK en vue de l'amélioration du procédé de mise en œuvre de composites hautes performances PEKK / fibres de carbone. Ce type de polymère à chaînes rigides présente un mécanisme de cristallisation spécifique mis en évidence par l'observation en microscopie optique. La croissance en croix de Malte à partir de germes orthorhombiques implique des cristallites à chaîne étirée, empilés en structures poly-cristallines.

L'adaptation des paramètres de mise en œuvre est conditionnée par la stabilité thermique du PEKK, notamment l'étape de dépose laser pendant laquelle les températures locales dépassent largement la température de fusion du PEKK.

La modification de configuration T / I du poly(ether ketone ketone) permet d'adapter les propriétés de la matrice pour une utilisation souhaitée. L'étude par ACD montre que l'on peut modifier la température de fusion et la cinétique de cristallisation en faisant varier le ratio T / I. Ainsi, le ratio T / I a une influence sur les conditions de mise en œuvre et les propriétés mécaniques.

L'étude des relaxations mécaniques, à l'état solide, confirme que le ratio T / I a peu d'influence sur la mobilité moléculaire à l'état vitreux. La cristallinité, influencée par le ratio T / I, intervient sur les propriétés mécaniques post-transition viscoélastique avec la présence d'un plateau caoutchoutique stable pour les PEKK les plus cristallins et un écoulement pour le PEKK 60 / 40 presque amorphe. L'influence de la cristallinité sur le plateau caoutchoutique est confirmée par la comparaison entre le PEKK 7002 et le PEKK 7003, avec un plateau caoutchoutique plus haut pour le PEKK 7003 montrant une cristallinité plus importante.

Selon les grades de PEKK utilisés, les propriétés mécaniques à l'état liquide sont différentes. D'après l'étude de rhéologie réalisée sur deux grades de PEKK, la mobilité moléculaire, à l'état liquide varie avec le ratio T / I. En effet, l'énergie d'activation thermique, associée à la mobilité des macromolécules à l'état liquide, est plus intense pour le PEKK 7003 (156 kJ/mol) que pour le PEKK 6003 (136 kJ/mol). Les études complémentaires de la viscosité de ces deux PEKK confirme les données obtenues sur  $G'$  et  $G''$ . Une étude sur d'autres grades serait cependant nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

La potentialité de vieillissement chimique pendant le mise en œuvre est à prendre en compte. Les études menées en rhéologie ont révélé une réticulation du PEKK qui se produit pour des températures légèrement au-delà de la fusion. Cette réticulation se traduit par une augmentation de la viscosité au cours du temps, lorsque qu'on réalise une isotherme supérieure ou égale à 355°C. Tous les grades de PEKK étudiés présentent cette augmentation de la viscosité à haute température. Elle serait liée à des résidus d'agent de synthèse qui accélèrent le phénomène de scission recombinaison par réticulation. Le PEKK 7003 NEW, élaboré pour remédier à cette réticulation accélérée, présente une variation de viscosité au cours du temps beaucoup plus faible que les autres grades, ce qui facilite la mise en œuvre.

L'étude en microscopie optique réalisée en refroidissement confirme la présence d'une réticulation observée en rhéologie. En effet, lorsque le palier à 400°C est trop long, au cours des mesures successives sur un même échantillon, une diminution de la cinétique de cristallisation est observée. Ce ralentissement est dû à une mobilité moléculaire réduite par la réticulation à l'état liquide.

A plus haute température, l'étude des cinétiques de dégradation a mis en évidence une activation thermique de la dégradation de type Arrhenius. Une énergie d'activation de 145 kJ/mol a été déterminée par ATG pour le PEKK 7003. Cette énergie permet de faire des estimations du niveau de dégradation pour une température donnée, et donc d'adapter les paramètres de mise en œuvre pour pallier cet inconvénient.

Les études réalisées sur la matrice PEKK ont montré que l'évolution avec la température est un point majeur pour la mise en œuvre des composites. Le PEKK 7003 NEW qui présente des caractéristiques rhéologiques optimisées s'avère bien adapté à l'élaboration des composites.

# Chapitre 4 : Comportement thermique des composites carbonés

Dans cette partie les paramètres physiques associés aux transferts thermiques sont étudiés dans le PEKK, dans les composites PEKK / Noir de carbone et PEKK / Fibre de carbone. L'émissivité des composites PEKK / fibre de carbone a été étudiée. L'intérêt de cette étude est d'évaluer l'émissivité thermique au moment de la dépose laser, depuis l'émissivité d'une mèche de fibre imprégnée jusqu'à l'émissivité du composite. L'analyse du comportement thermique a été complétée par l'étude en fonction de la température, de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique des composites pour différents taux volumique de carbone.

## I. Emissivité

L'émissivité à une température donnée est une grandeur intrinsèque au matériau. Evaluer l'émissivité d'un matériau revient à mesurer l'intensité du rayonnement infrarouge rayonné par le matériau pour une température donnée et à la comparer à celle rayonnée par un corps noir à la même température. Les mesures d'émissivité ont été réalisées sur le composite PEKK / FC de référence à 150 et 200°C pour un angle de mesure de 90° (figure 51).

L'émissivité est un processus d'émission surfacique, par conséquent peu dépendante de l'épaisseur tant que l'on travaille à des épaisseurs supérieures à 100  $\mu\text{m}^{136}$  ; ainsi l'émissivité d'une mèche devrait être équivalente à celle du composite massif.



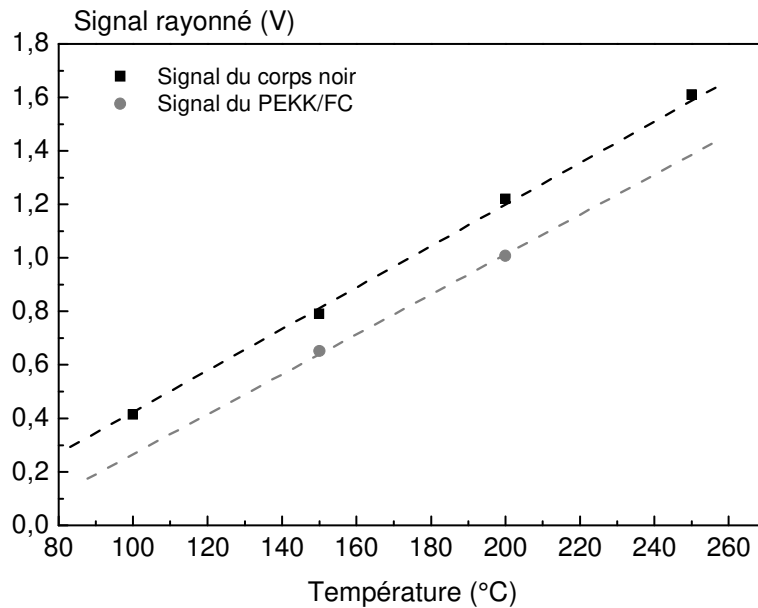


Figure 51 - Signal rayonné par le corps noir et par le PEKK / FC de référence en fonction de la température.

Le signal reporté sur la figure 51 augmente avec la température pour le PEKK / FC et le corps noir, en effet plus la température augmente plus la quantité d'infrarouge émise va augmenter et par conséquent l'intensité du signal rayonné augmente. L'augmentation du signal est directement proportionnelle à la température dans les deux cas. Elle est équivalente pour le corps noir et pour le matériau. Cela implique que l'émissivité est quasiment constante sur cette gamme de température. Les valeurs des intensités, ainsi que les émissivités calculées sont reportées dans le tableau 7.

T corps noir (°C)	T matériau (°C)	Signal corps noir (V)	Signal matériau (V)	Emissivité
150	150,05	0,791	0,651832	<b>0,824</b>
200	200,05	1,221	1,00817	<b>0,826</b>

Tableau 7 - Intensité du signal rayonné et émissivité du matériau composite.

Afin d'éviter les erreurs dues à une interpolation du signal enregistré sur le corps noir, l'émissivité n'est calculée que pour les deux températures auxquelles la mesure a été effectuée en commun, à savoir 150°C et 200°C. Conformément à l'équation 5, le signal mesuré pour le matériau est divisé par celui mesuré pour le corps noir à la même température.

L'émissivité obtenue pour le composite PEKK / FC de référence est de 0,824 à 150°C et de 0,826 à 200°C : elle ne varie pratiquement pas avec la température. La littérature reporte des valeurs d'émissivité, sur des composites poly(époxy) / fibres de carbone, comprises entre 0,75

et 0,9, pour des températures allant de 25°C à 300°C et des angles de mesure entre 10° et 90°<sup>79</sup>. Pour un angle de 90° et une température comprise entre 100°C et 190°C, L.D. Thérout et al<sup>80</sup> ont mesuré, sur des CFRP base thermoplastique, une émissivité comprise entre 0,8 et 0,85 i.e. très proche de nos valeurs expérimentales.

Ces essais ont permis de démontrer la faisabilité de la méthode proposée afin d'évaluer l'émissivité directionnelle d'un matériau en bande 3, à une température inférieure à 300°C. Cette méthode pourrait être affinée, notamment en améliorant la mesure de température en face arrière sur le matériau étudié : le thermocouple collé a en effet tendance à sous-estimer la température mesurée, ce qui a pour résultat de surestimer la valeur d'émissivité calculée.

A l'avenir, il serait intéressant d'évaluer l'émissivité des composites PEKK/FC élaborés par dépose laser, afin d'affiner les paramètres d'élaboration. Un suivi de santé matière pourrait également être effectué sur les futurs composites élaborés.

## **II. Conductivité thermique**

### **II.1. Influence du taux de charge**

L'évolution de la conductivité thermique  $\lambda$  des composites PEKK / NC, en fonction du taux volumique de carbone est reportée sur la figure 52.  $\lambda$  est déterminée par la méthode des plaques chaudes gardées pour une température de 25°C. Les mesures sont effectuées trois fois pour chaque échantillon ; les valeurs reportées sur le graphe 52 sont la moyenne des trois mesures.

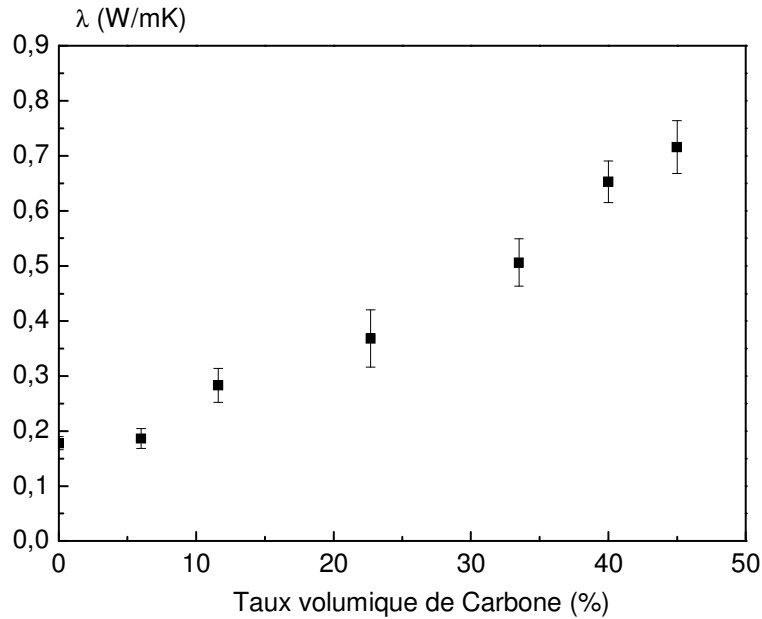


Figure 52 - Conductivité thermique de composites PEKK / NC en fonction du taux volumique de carbone.

La conductivité thermique du PEKK 7003 est de  $0,178 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Cette valeur est cohérente avec celles rapportées dans la littérature pour différents polymères : autour de  $0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à température ambiante <sup>21,59</sup>. Il faut souligner qu'elle est très proche de celle du PEEK ( $0,240 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )<sup>20</sup>.

L'introduction de carbone dans la matrice PEKK entraîne l'augmentation monotone de la conductivité thermique. Pour le composite PEKK / noir de carbone le plus chargé (45% volumique en carbone) on atteint une valeur de  $0,716 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . L'augmentation de la conductivité thermique des composites par introduction de noir de carbone est faible en comparaison des valeurs reportées dans la littérature, pour une poudre compactée de noir de carbone : entre 4 et  $6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  <sup>60</sup>.

## II.2. Taux de porosité

Avant d'aborder l'étude du comportement thermique de nos composites par les modèles analogiques, il est nécessaire d'évaluer la porosité des composites élaborés par dépôt laser. Dans cet objectif, nous avons déterminé la densité de nos composites, et l'avons comparée à la densité idéale d'un composite PEKK / fibre de carbone chargé à 60% volumique en fibre ( $d_{\text{idéale}} = 1,582$  avec  $d_{\text{PEKK}} = 1,3$  et  $d_{\text{Fibre}} = 1,77$ ). La densité est déterminée par pesée

hydrostatique : pour ce faire, l'échantillon est pesé à l'air puis immergé dans l'eau. Ainsi on obtient le volume d'eau déplacé par l'objet lorsqu'il est immergé. La densité est donnée par:

densité = masse de l'échantillon dans l'air / volume (qui est égal à la masse du volume d'eau déplacé))

Les données expérimentales de la pesée hydrostatique sont reportées dans le tableau 8.

	masse dans l'air (g)	masse dans l'eau (g)	Densité	Taux volumique d'air (%)
PEKK / FC non consolidé	5,716	4,981	1,15	27,3
PEKK / FC consolidé	5,677	3,66	1,551	2

*Tableau 8 - Densités mesurées par pesée hydrostatique et taux de porosité calculés à partir de la densité idéale de composites PEKK / FC.*

Les valeurs reportées dans le tableau 8 correspondent à la moyenne sur 3 échantillons. Le composite PEKK / FC avant consolidation montre une porosité de 27,3 % ± 1%. Le composite PEKK / FC consolidé montre une porosité de 2% ± 1%, ce qui est trop proche de la marge d'erreur pour une valeur exacte; néanmoins de la porosité demeure après consolidation.

Afin de vérifier les valeurs de porosité obtenues sur les composites PEKK / FC avant consolidation une étude d'imagerie 3D par tomographie X a été effectuée. La figure 53 présente une imagerie de tomographie X dans le plan transversale à l'épaisseur du composite PEKK / FC non consolidé.

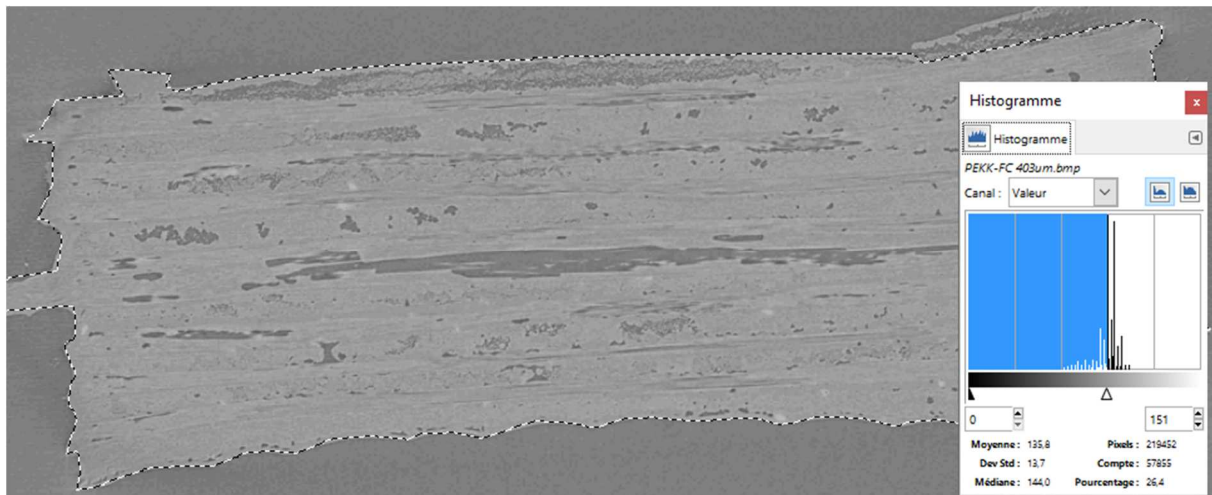


Figure 53 - Cliché de tomographie X sur composite PEKK/FC non consolidé, en coupe transverse.

La distinction entre les fibres et la matrice est difficile, il n'est donc pas possible d'évaluer la qualité d'imprégnation par cette méthode. Cependant, les cavités dans le composite apparaissent plus sombre : par l'étude des niveaux de gris, nous avons ainsi déterminé le taux de porosité.

L'échantillon utilisé est un carré de 10 mm de côté et de 2 mm d'épaisseur ; dix plans de coupe sont pris dans les trois directions de l'échantillon. Les analyses de niveaux de gris ont été effectuées sur les plans transverses à la fibre : en faisant la moyenne des taux de porosité on obtient une porosité globale de **25,7% ± 3%**. Ce taux de porosité est cohérent avec le résultat obtenu par la mesure de densité.

Ainsi pour l'échantillon PEKK / FC non consolidé, le taux volumique de carbone est ajusté en prenant en compte l'air, ce qui nous donne un composite avec **44% ± 0.5%** de carbone.

### II.3. Influence de l'histoire thermomécanique

Plusieurs échantillons PEKK / Fibre de carbone (avec un taux de 40% volumique en PEKK) ont été étudiés par la méthode des plaques chaudes gardées à 25°C. Tous les échantillons PEKK / Fibre de carbone ont été fournis par Airbus. Les résultats de conductivité concernant ces échantillons sont reportés dans le tableau 9.

	PEKK / FC Référence	PEKK / FC Non consolidé	PEKK / FC Etuve	PEKK / FC Autoclave	PEKK / FC Presse à chaud
$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,654	0,283	0,326	0,49	0,538

Tableau 9 – Conductivité thermique des composites PEKK / fibre de carbone à 25°C.

Un composite PEKK / Fibre de carbone, déjà qualifié chez Airbus, élaboré par un procédé de drapage et consolidé en autoclave, a servi de référence pour évaluer la qualité des composites élaborés par dépose laser. Pour ce composite « PEKK / FC référence » une valeur de 0,654 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> est mesurée, on considère cette valeur comme la valeur optimale de conductivité pouvant être obtenue avec ce type de composite PEKK / FC.

Les autres composites PEKK / Fibre de carbone sont élaborés par placement de fibres automatisé par dépose laser. Après la dépose laser, on obtient un composite PEKK / fibre de carbone avec une tenue mécanique, mais il reste des zones d'air à l'intérieur des composites ; c'est pourquoi une étape de consolidation supplémentaire est appliquée après dépose (étuve, autoclave ou presse à chaud). Ainsi dans le tableau 9 des mesures ont été effectuées sur un échantillon non-consolidé (juste après dépose laser), un échantillon consolidé étuve, un échantillon consolidé autoclave et un échantillon consolidé à chaud sous presse.

Les échantillons élaborés par dépose laser présentent une conductivité thermique inférieure à celle du composite de référence ce qui implique une meilleure consolidation du composite de référence. De plus la conductivité thermique des composites fibres augmente avec le niveau de consolidation avec une conductivité de 0,283 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le composite non consolidé et une valeur de 0,538 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le composite consolidé à chaud sous presse. Ce résultat implique que la connectivité interne du matériau joue un rôle majeur sur le transfert de chaleur.

## II.4. Influence du nombre de plis

Une étude de l'influence du nombre de plis sur la conductivité thermique des composites PEKK/Fibre de carbone a été réalisée. Cette étude se concentre sur les composites PEKK/FC élaborés par dépose laser. Des monocouches de PEKK et fibre de carbone élaborés par dépose laser nous ont été fournis par Airbus ; l'assemblage des couches a été effectué au CIRIMAT. La norme quasi-iso (-45°/0°/45°/90°//90°/45°/0°/-45°) a été utilisée. A partir du

composite à 8 plis, on augmente le nombre de plis en répétant la séquence de chaque côté pour obtenir les composites à 16 et 32 plis. Les données de conductivité thermique sont reportées dans le tableau 10.

Conductivité Thermique en fonction du nombre de plis	8 Plis	16 Plis	32 Plis
$\lambda$ (W/mK) Plis superposés en quasi iso sans consolidation	0,232	0,229	0,229
$\lambda$ (W/mK) Plis consolidés en quasi iso à 370°C pendant 45 min	0,440	0,443	0,442

Tableau 10 - Conductivité thermique des composites PEKK / FC en fonction du nombre de plis et de la consolidation.

Deux mesures ont été effectuées sur les composites PEKK / FC, une avec les plis simplement posés les uns sur les autres et l'autre après une consolidation à chaud des composites. Que l'on soit dans les configurations 8, 16 ou 32 plis, la conductivité thermique des composites non consolidés est de  $0,230 \pm 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Avec la consolidation, on augmente la connectivité, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité thermique :  $\lambda_{\text{consolidé}} = 0,441 \pm 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cependant, ce type d'élaboration, plis par plis, entraîne la formation de bulle d'air et explique que la conductivité thermique obtenue ne soit pas aussi élevée que pour les composites 16 ou 32 plis élaborés par collage laser de mèches individualisées. Pour les trois configurations utilisées (8, 16 et 32 plis) aucune différence de conductivité thermique n'est constatée. Par conséquent, la conductivité thermique du composite final ne dépend pas du nombre de plis de PEKK / Fibre de carbone ; elle dépend uniquement de la conductivité intrinsèque de chaque pli et du taux de porosité.

Par cette étude, nous avons également mis en évidence que la conductivité thermique entre les plis ne variait pas, ce qui implique une bonne reproductibilité du procédé d'élaboration.

## II.5. Modélisation analogique isotherme

Afin de mieux comprendre le comportement thermique des composites PEKK / Noir de carbone et PEKK / Fibre de carbone, les points expérimentaux ont été comparés à des modèles analogiques. Les trois modèles utilisés, ainsi que l'équation associée à  $\lambda$  (ou  $K$ ) pour chaque modèle sont reportés sur la figure 54.

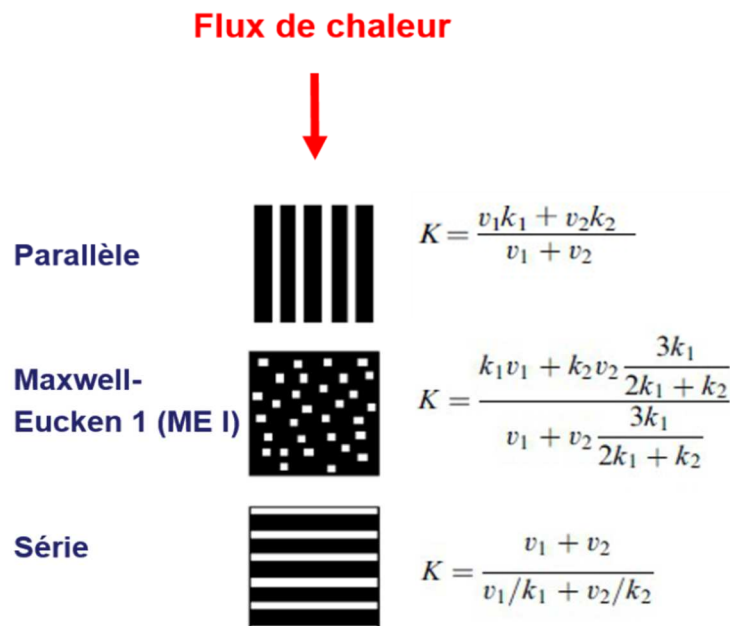


Figure 54 - Modèles analogiques associés à l'évolution de la conductivité thermique en fonction du taux volumique de charge<sup>137</sup>.

Les modèles analogiques prennent en compte l'orientation du flux de chaleur par rapport à la mesure effectuée, le pourcentage volumique des deux constituants ( $v_1$  et  $v_2$ ) et la conductivité thermique des constituants ( $k_1$  et  $k_2$ ). Les valeurs  $k_2$  et  $v_2$  étant associées au constituant le plus conducteur thermiquement, qui est ici la charge carbonée (noir de carbone ou fibre de carbone). Pour les trois modèles, la valeur de  $k_1$  est  $0,178 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (valeur mesurée pour le PEKK) et la valeur de  $k_2$  est  $4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le noir de carbone et  $21 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour les fibres de carbone (valeurs issues de la littérature<sup>23</sup>).

Ainsi, le modèle parallèle correspond à une succession de couches de polymère et de carbone empilées les unes sur les autres, dont la mesure est effectuée dans le plan des couches. Le modèle série est également une succession de couches polymère et carbone dont la mesure est faite dans la direction perpendiculaire aux couches. Enfin, le modèle Maxwell – Eucken correspond à une dispersion de particule sphérique (facteur de forme  $\xi = 1$ ) dans une matrice.



Ce dernier modèle ne prend pas en compte les contacts entre particules et par conséquent est plus adapté à un matériau peu chargé avec des charges bien dispersées.

Les différents modèles analogiques, ainsi que les points expérimentaux des composites PEKK / Noir de carbone et PEKK / Fibre de carbone sont reportés sur la figure 55.

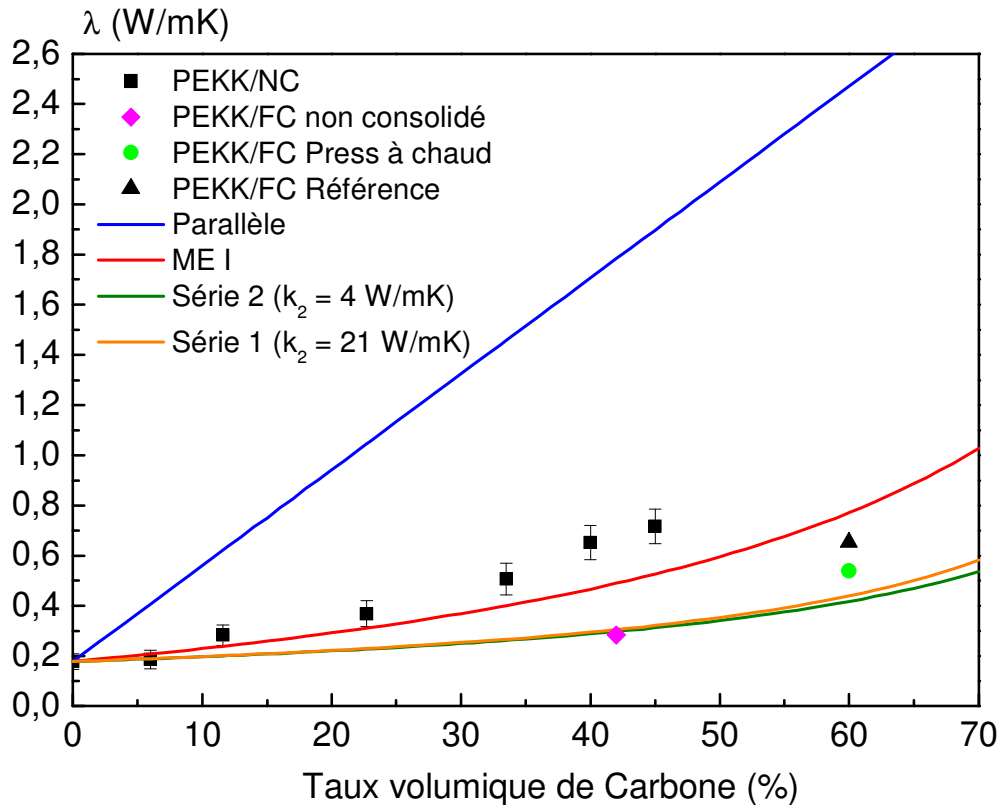


Figure 55 - Evaluation du comportement de la conductivité thermique  $\lambda$ , en fonction du taux de carbone. Les courbes continues correspondent aux différents modèles analogiques.

La courbe prévue par le modèle parallèle est largement au-dessus des points expérimentaux. Ce qui est normal au vu de la configuration de la mesure qui, dans ce cas, se fait dans le sens longitudinal des couches orientées. Ce cas peut être associé à des composites polymère / Fibre de carbone en prenant la mesure dans le sens longitudinal de la fibre. Dans notre cas, ce type de mesure n'est pas réalisable de par les composites utilisés (multiplis quasi-iso) et l'appareillage qui impose la morphologie d'échantillonnage.

La courbe prévue par le modèle série est en dessous des points expérimentaux correspondant aux composites PEKK / Noir de carbone. Les valeurs de conductivité des composites PEKK / Fibre de carbone pressés sont proches du modèle série, ce qui est cohérent avec la configuration de la mesure effectuée dans le sens transverse de couches successives de PEKK et de Fibres de carbone continues.

Deux modèles série ont été utilisés : le premier avec  $k_2 = 4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour comparer les valeurs avec les composites PEKK / Noir de carbone et le deuxième  $k_2 = 21 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour les composites PEKK / Fibre de carbone. La différence entre les deux modèles est très faible, ce qui implique que les valeurs de la conductivité thermique dépendent principalement de la phase thermiquement isolante.

Le composite élaboré par dépose laser (PEKK / FC non consolidé) montre un comportement proche du modèle série, avec une conductivité thermique de  $0,283 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour un taux de charge de 44%. L'échantillon PEKK / FC pressé à chaud a une conductivité thermique de  $0,538 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  tout en restant proche du modèle série

La conductivité thermique est plus élevée pour le composite de référence avec fibre,  $\lambda_{\text{Réf}} = 0,654 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , ce qui correspond à un comportement plus proche du modèle Maxwell - Eucken. Ce comportement ne peut s'expliquer uniquement par une meilleure consolidation qui augmente légèrement la conductivité. Dans ce cas, l'augmentation de la conductivité thermique a été associée à une meilleure répartition de la matrice entre les fibres ce qui correspond, d'un point de vue surfacique, à une dispersion de disque dans une matrice. Ainsi selon une coupe transverse aux fibres, on retrouve le même cas que pour une dispersion de particules sphériques, ce qui explique la proximité des points expérimentaux du modèle Maxwell - Eucken. Dans le cas des composites élaborés par dépose laser, la conductivité thermique plus faible pourrait s'expliquer par une moins bonne répartition de la matrice dans les fibres ce qui donnerait lieu à des couches différenciées de fibres et de polymère (comme dans le cas du modèle série).

Les points expérimentaux du PEKK / Noir de carbone sont bien décrits par le modèle Maxwell - Eucken ce qui implique une bonne dispersion des particules dans la matrice PEKK. Les valeurs de conductivité thermique plus hautes pour les taux volumique de carbone élevés (> 20%) s'expliquent par l'existence, entre particules de carbone, de contacts non pris en compte par le modèle.

## **II.6. Evolution avec la température**

### **II.6.1. Influence du taux de charge**

L'évolution de la conductivité thermique du PEKK en fonction de la température a d'abord été analysée. La figure 56 présente la conductivité thermique du PEKK dans la zone de la transition vitreuse.

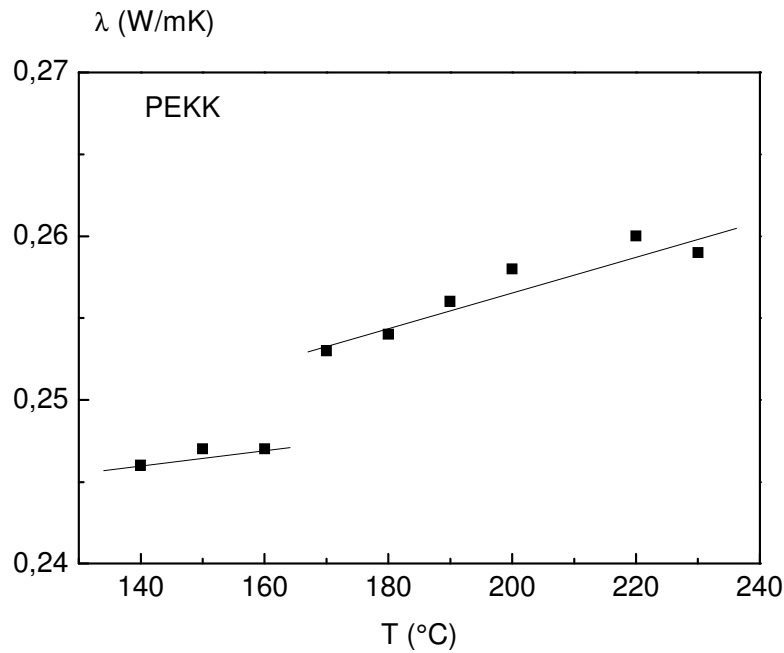


Figure 56 - Evolution de la conductivité thermique  $\lambda$  du PEKK au passage de  $T_g$

Entre 140 et 160°C une légère augmentation de la conductivité thermique est obtenue, à 160°C un saut de conductivité est observé et entre 160 et 230 °C la conductivité thermique croît à nouveau de façon monotone mais avec un changement de pente. Ce phénomène est certainement dû à la transition vitreuse qui est déterminée en calorimétrie à 159°C. En effet le saut de capacité calorifique au moment de la transition vitreuse peut facilement expliquer le saut de conductivité thermique. La variation de pente peut s'expliquer par un changement de mobilité moléculaire.

Peu d'études ont étudié le comportement de la conductivité thermique aux alentours de la température de transition vitreuse dans les polymères. Choy et al<sup>59</sup> ont observé un saut de la conductivité thermique au voisinage de  $T_g$  sur du PEEK, ainsi qu'une rupture de pente. Le même phénomène a été observé par Rivière<sup>20</sup> sur du PEEK avec l'obtention d'un plateau avant  $T_g$  suivi d'une discontinuité au passage de  $T_g$  et d'un accroissement de la conductivité au-dessus de  $T_g$ .

L'effet de l'introduction de particules de carbone sur le comportement de la conductivité thermique en température a été étudié sur les composites PEKK / Noir de carbone. Les mesures ont été réalisées sur des composites chargés entre 0 et 45 % volumique en carbone, pour des températures comprises entre 25 et 250°C (figure 57). Les mesures ont été reproduites trois fois et les valeurs reportées sur la figure 57 sont les moyennes de ces trois points.

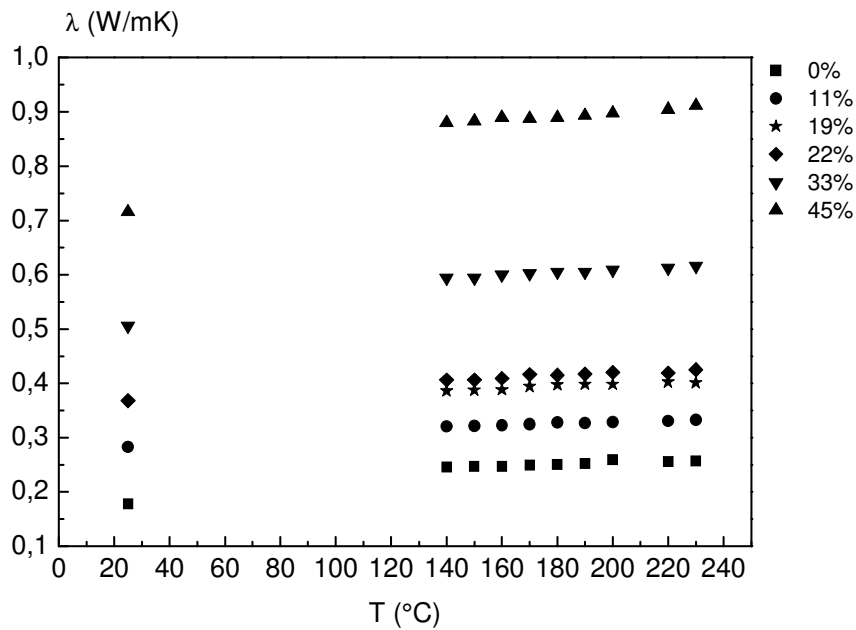


Figure 57 - Conductivité thermique  $\lambda$  de composite PEKK / NC en fonction du taux volumique de carbone et de la température

La conductivité thermique augmente légèrement avec la température pour l'ensemble des composites PEKK/NC. Ce type de comportement a déjà été observé par C. L. Choy et al sur le PEEK et des composites PEEK/fibre de carbone<sup>59</sup>. Sur des composites à matrice polymère et particules de carbone W. Lin et al<sup>138</sup> et M. T. Hung et al<sup>139</sup> ont observé des comportements linéaires de la conductivité thermique avec la température.

Une discontinuité est observée entre les mesures basses et hautes températures, ceci est dû au changement d'espaceur (qui joue un rôle dans l'évacuation de la chaleur afin de conserver un  $\Delta T$  constant) sur le dispositif expérimental à 100°C. Au vu de cette discontinuité les points à haute température ont été utilisés pour la suite de l'étude uniquement.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la conductivité thermique en fonction du taux de particule, pour ce faire une équation affine de type  $y = ax + b$  a été utilisée pour décrire nos points expérimentaux (figure 58).

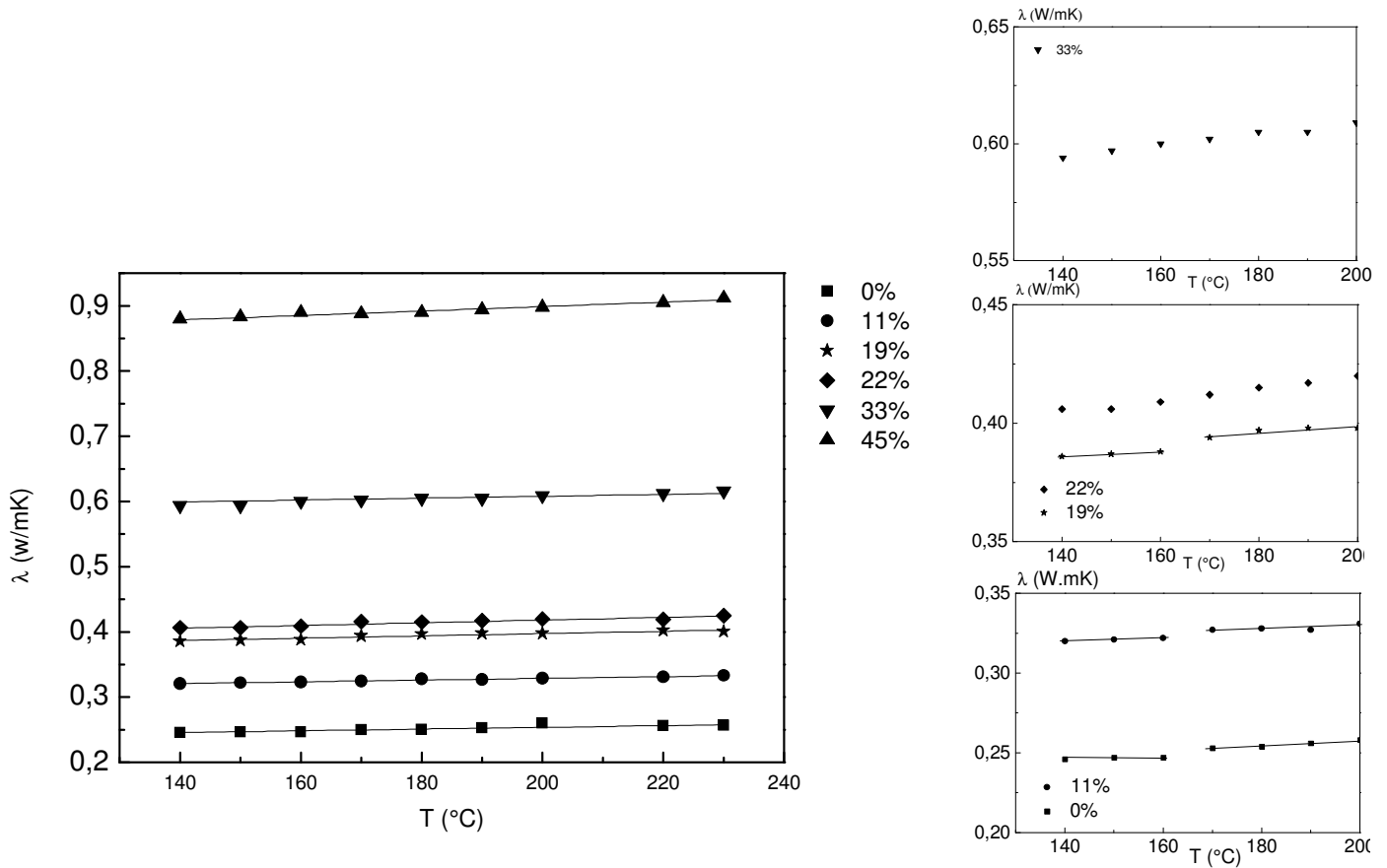


Figure 58 - Conductivité thermique  $\lambda$  de composite PEKK/NC en fonction du taux de carbone pour les hautes températures.

Les paramètres des équations décrivant le comportement de la conductivité thermique ont été reportés dans le tableau 11.

$y = ax + b$	$a (10^{-4})$	$b$
PEKK	1,68	0,227
PEKK / 11% NC	1,70	0,302
PEKK / 19% NC	1,74	0,362
PEKK / 22% NC	2,08	0,376
PEKK / 33% NC	2,29	0,563
PEKK / 45% NC	3,41	0,831

Tableau 11 - Paramètres des équations de droites décrivant le comportement de  $\lambda$  en fonction de  $T$ .

Le paramètre  $a$  représente la pente des droites, une augmentation de cette pente est observée lorsqu'on augmente la quantité de noir de carbone dans le composite. L'évolution de la conductivité thermique avec la température est directement liée au taux volumique de carbone.

Bien que l'on constate une légère augmentation, la pente semble être constante pour les trois premiers taux de charge et augmente rapidement avec l'ajout supplémentaire de charge. Par conséquent, l'accroissement de la pente pourrait être lié à l'émergence de contact entre particule sphérique qui facilite le transfert thermique même à haute température.

## II.6.2. Influence de l'histoire thermomécanique

Le comportement en température a été étudié sur les composites PEKK / FC, les mesures effectuées sur le PEKK / FC de référence et le PEKK / FC pressé à chaud sont reportées sur la figure 59.

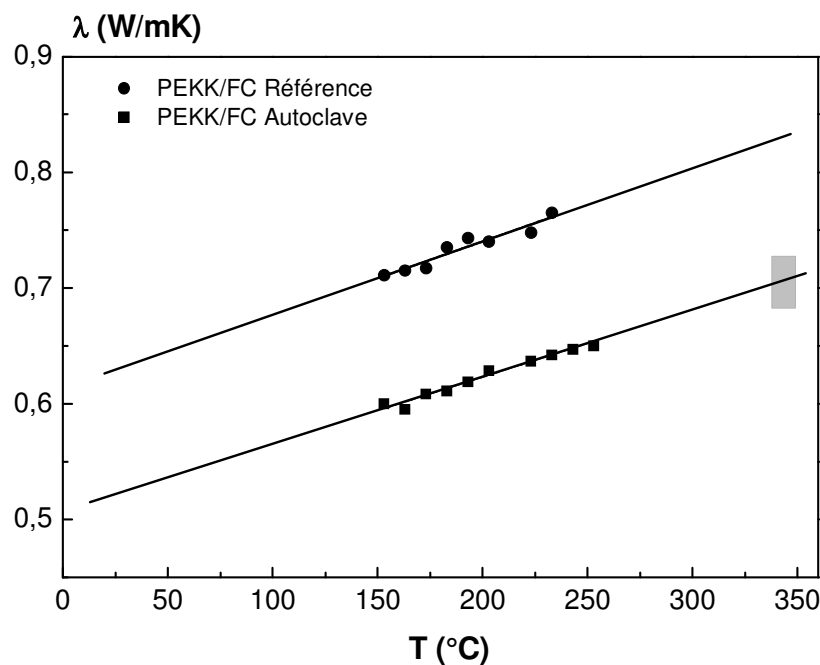


Figure 59 - Conductivité thermique  $\lambda$  des composites PEKK / FC de référence et PEKK / FC élaboré par dépose laser, en fonction de la température.

Comme pour les particules sphériques de carbone une augmentation monotone est observée sur les composites PEKK / Fibre de carbone dans la gamme de température étudiée. La différence de conductivité thermique entre les deux composites est due à de la porosité dans le composite PEKK / FC consolidé en autoclave et une meilleure répartition du polymère au sein des fibres dans le composite de référence. A partir de la tendance de la conductivité du PEKK / FC consolidé en autoclave, on extrapole une valeur de  $0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à  $350^\circ\text{C}$ , ce qui nous donne une valeur approximative de la conductivité thermique au moment de la dépose laser.

Les points expérimentaux du composite PEKK / FC consolidé en autoclave sont décrits par une droite qui a pour pente  $5.80 \times 10^{-4}$  et la droite qui décrit les points correspondant au PEKK / FC de référence a pour pente  $6.39 \times 10^{-4}$ . On constate que pour un même taux volumique de fibre, la pente augmente légèrement avec la variation de connectivité.

Bien que les valeurs de conductivité thermique obtenues pour les composites PEKK / FC soient inférieures à celles obtenues pour les composites PEKK / NC les plus chargés, les pentes obtenues sont supérieures. Cela confirme que l'évolution de la conductivité est liée à la quantité de carbone dans le composite, avec une pente qui augmente avec l'augmentation du taux volumique de carbone.

### III. Diffusivité thermique

#### III.1. Influence du taux de charge

L'évolution de la diffusivité thermique en fonction du taux volumique de carbone a été étudiée. D est déterminée par la méthode dite laser flash pour une température de 50°C. Les mesures sont effectuées deux fois pour chaque échantillon, ainsi les valeurs reportées sur le graphe 60 sont la moyenne des deux mesures.

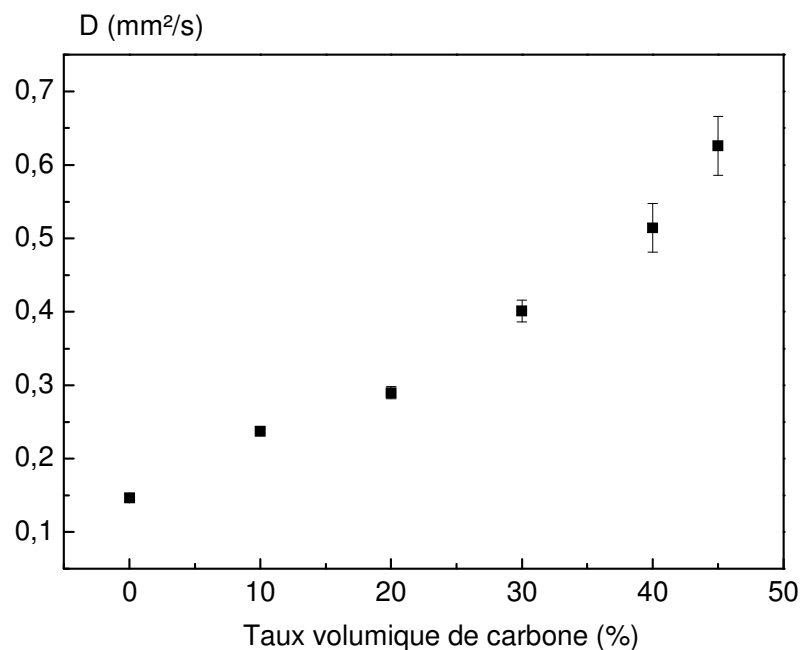


Figure 60 - Diffusivité thermique D de composite PEKK / NC en fonction du taux volumique de carbone.

Une diffusivité thermique de  $0,146 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  est obtenue sur le PEKK 7003 seul, cette valeur est en accord avec la littérature associée aux polymères<sup>45,52,58</sup> qui montrent des diffusivités thermiques à température ambiante entre  $0.15$  et  $0.2 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ , de plus on obtient une valeur proche de celle du PEEK ( $0.2 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ )<sup>59</sup>.

L'introduction de carbone dans la matrice PEKK va entraîner l'augmentation de la diffusivité thermique. Pour le composite PEKK / noir de carbone le plus chargé (45% volumique en carbone) on atteint une valeur de  $0,626 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ . L'augmentation de la diffusivité thermique par l'ajout de noir de carbone est assez faible considérant la diffusivité thermique d'une poudre compactée de noir de carbone qui est reportée dans la littérature<sup>60</sup> entre  $4$  et  $10 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ .

Plusieurs échantillons PEKK / Fibre de carbone (avec un taux de 40% volumique en PEKK) ont été étudiés par la méthode laser flash à  $50^\circ\text{C}$ . Les résultats de diffusivité concernant ces échantillons sont reportés dans le tableau 12.

	PEKK / FC Référence	PEKK / FC Autoclave	PEKK / FC Presse à chaud
D ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ )	0,603	0,495	0,517

Tableau 12 – Diffusivité thermique D des composites PEKK / fibre de carbone à  $50^\circ\text{C}$ .

Pour le composite « PEKK / FC référence » une valeur de  $0,603 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  est mesurée, on considère cette valeur comme la valeur optimale de diffusivité pouvant être obtenue avec ce type de composite PEKK. Des mesures ont, également, été effectuées sur un échantillon composite PEKK /FC consolidé en autoclave.

Les échantillons élaborés par dépose laser présentent une diffusivité thermique inférieur au composite de référence ce qui implique une meilleure consolidation du composite de référence. La diffusivité thermique, de la même manière que la conductivité thermique augmente avec le niveau de consolidation. Une diffusivité de  $0,495 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  est obtenue pour le composite consolidé en autoclave et une valeur de  $0,603 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  est obtenue pour le composite de référence. Cela implique que la connectivité interne du matériau joue un rôle majeur sur la vitesse de propagation des phonons.



### III.2. Modélisation analogique isotherme

Les modèles analogiques utilisés pour la conductivité thermique ont été adaptés à la diffusivité thermique en gardant le pourcentage volumique des deux constituants ( $v_1$  et  $v_2$ ) et en remplaçant la conductivité thermique des constituants par la diffusivité ( $D_1$  et  $D_2$ ). Les valeurs  $D_2$  et  $v_2$  étant associées au constituant le plus conducteur thermiquement, qui est ici la charge de carbone (noir de carbone ou fibre de carbone). Pour les trois modèles la valeur de  $D_1$  est  $0,146 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  (valeur mesurée sur le polymère seul) et la valeur de  $D_2$  est  $6 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ .

Les différents modèles analogiques, ainsi que les points expérimentaux de diffusivité thermique des composites PEKK / Noir de carbone et PEKK / Fibre de carbone sont reportés sur la figure 61.

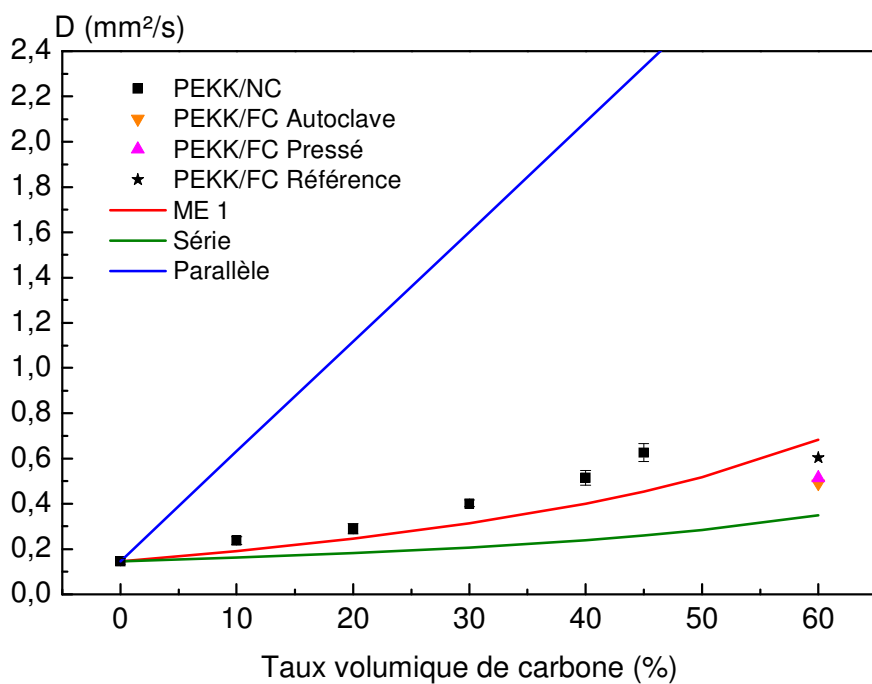


Figure 61 - Etude du comportement de la diffusivité thermique  $D$  en fonction du taux de carbone par des modèles analogiques.

Le modèle parallèle est largement au-dessus de nos points expérimentaux, comme pour la conductivité thermique, la mesure ne se fait pas dans le sens longitudinal par rapport à des couches de carbone orientées.

Le modèle série est en dessous des points expérimentaux correspondant aux composites PEKK / Noir de carbone. Les valeurs de diffusivité des composites PEKK / Fibre de carbone pressés sont proches du modèle série, ce qui est cohérent avec la configuration de la mesure effectuée dans le sens transverse de couches successives de PEKK et de Fibres de carbone continues.

Le composite élaboré par dépose laser montre un comportement proche du modèle série, avec l'échantillon PEKK / FC consolidé en autoclave montrant une diffusivité thermique de  $0,495 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  et l'échantillon PEKK / FC pressé à chaud montrant une diffusivité thermique de  $0,517 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ .

La diffusivité thermique plus élevée pour le composite de référence avec fibre,  $\lambda_{\text{Réf}} = 0,603 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ , correspond à un comportement plus proche de modèle Maxwell - Eucken. Ce comportement s'explique par une meilleure consolidation et également par une meilleure répartition de la matrice entre les fibres. On retrouve le cas de la dispersion de particule sphérique dans une matrice ce qui explique la proximité avec le modèle Maxwell - Eucken. Dans le cas des composites élaborés par dépose laser la diffusivité thermique plus faible s'explique par une moins bonne répartition de la matrice dans les fibres ce qui donne lieu à des couches différenciées de fibre et de polymère (comme dans le cas du modèle série).

Les points expérimentaux du PEKK / Noir de carbone sont bien décrits par le modèle Maxwell - Eucken ce qui confirme que la dispersion des particules au sein de la matrice PEKK est bonne.

### **III.3. Evolution avec la température**

#### **III.3.1 Influence du taux de charges**

L'influence de la température sur la diffusivité thermique du PEKK a d'abord été analysée; la figure 62 présente l'évolution de la diffusivité thermique du PEKK au voisinage de la transition vitreuse.

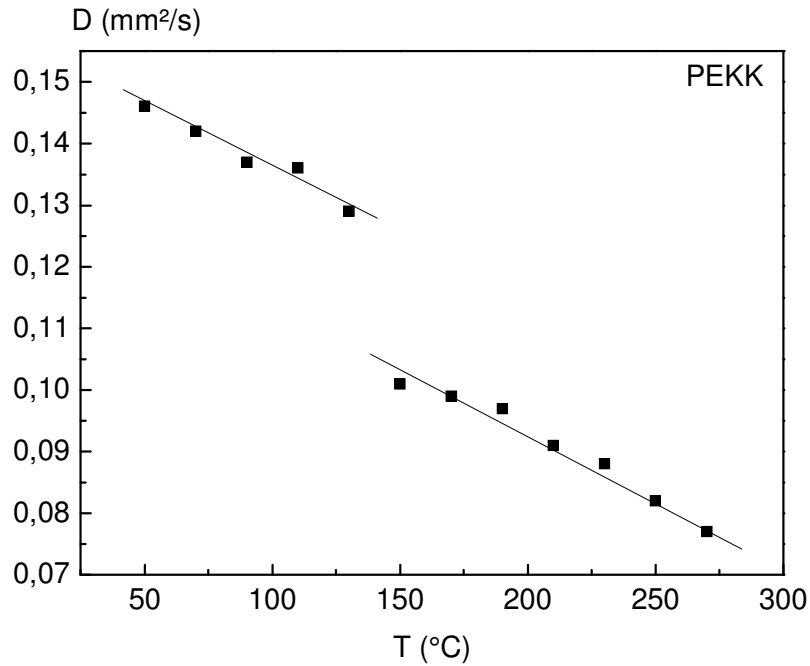


Figure 62 - Comportement de la diffusivité thermique D de PEKK dans la zone de Tg.

Entre 50 et 125°C, une diminution monotone de la diffusivité thermique est obtenue; à 140°C une chute de diffusivité est observée et entre 150 et 270 °C la diffusivité thermique décroît à nouveau de façon monotone. La pente varie peu avant et après la chute de diffusivité qui se produit juste avant la transition vitreuse déterminée par le saut de capacité calorifique observé en ACD. Comme dans le cas de la conductivité thermique, ce phénomène a été associé au changement d'état de la phase amorphe.

L'effet de l'introduction de particules de carbone dans la matrice PEKK sur le comportement de la diffusivité thermique en température a été étudié sur les composites PEKK / Noir de carbone. Les mesures ont été réalisées sur des composites chargés entre 0 et 45 % volumique en carbone, pour des températures comprises entre 50 et 270°C. Les mesures ont été reproduites deux fois et les valeurs reportées sur les figures 62 et 63 sont les moyennes de ces deux essais.

La Figure 63 rassemble les résultats de diffusivité pour l'ensemble des composites.

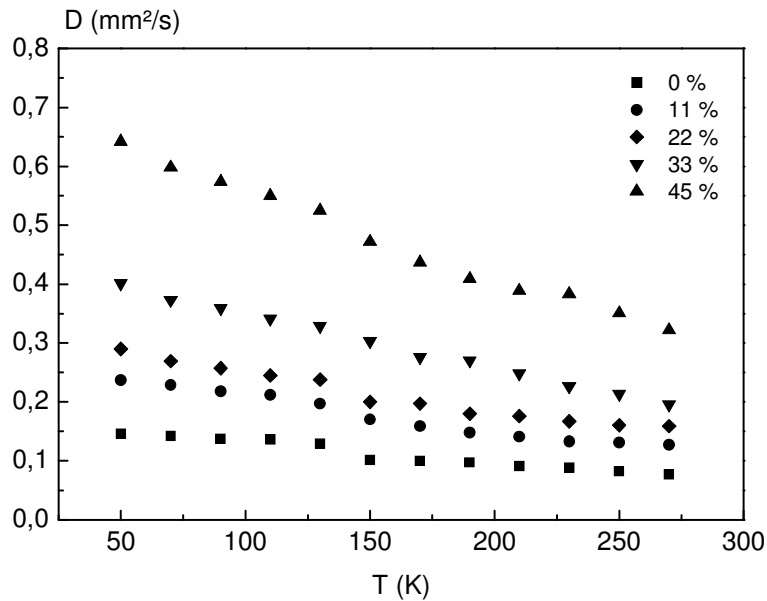


Figure 63 - Diffusivité thermique  $D$  de composites PEKK / NC en fonction de la température.

Une variation de pente de la diffusivité est observée pour les composites les moins chargés. Elle a sans doute pour origine la discontinuité enregistrée pour le PEKK. Cette variation est trop faible pour être prise en compte analytiquement.

Une diminution quasi-linéaire de la diffusivité thermique avec la température a déjà été observée pour des composites PEEK / particule de carbone<sup>35,59</sup>. L'augmentation de température induit une plus grande agitation thermique qui provoque un plus grand nombre de collision entre phonons. La diminution concomitante du libre parcours moyen se traduit par une décroissance de  $D$ .

La pente augmente progressivement avec le taux de carbone utilisé ; pour étudier cette évolution une équation linéaire de type  $y = ax + b$  a été utilisée. Les paramètres analytiques décrivant le comportement de la diffusivité thermique ont été reportés dans le tableau 13.

$y = ax + b$	$a (10^{-4})$	$b$
PEKK	-3.44	0.165
PEKK / 11% NC	-5.59	0.265
PEKK / 22% NC	-6.25	0.311
PEKK / 33% NC	-9.28	0.443
PEKK / 45% NC	-14.5	0.702

Tableau 13 - Paramètres analytiques des droites décrivant le comportement de la diffusivité thermique  $D$  en fonction de  $T$ .

Une augmentation de la valeur absolue de la pente est observée lorsqu'on augmente la quantité de noir de carbone dans le composite, ce qui implique une diminution de  $D$  plus forte avec  $T$ . L'augmentation de la quantité de particules provoque une augmentation du nombre d'interfaces qui limite le libre parcours moyen des phonons : une diminution plus rapide de la diffusivité thermique s'explique ainsi facilement.

### III.3.2. Influence de l'histoire thermomécanique

La diffusivité thermique d'une préforme PEKK / FC consolidée en autoclave a été étudiée en fonction de la température pour 3 échantillons. La Figure 64 reporte les moyennes obtenues sur 3 échantillons.

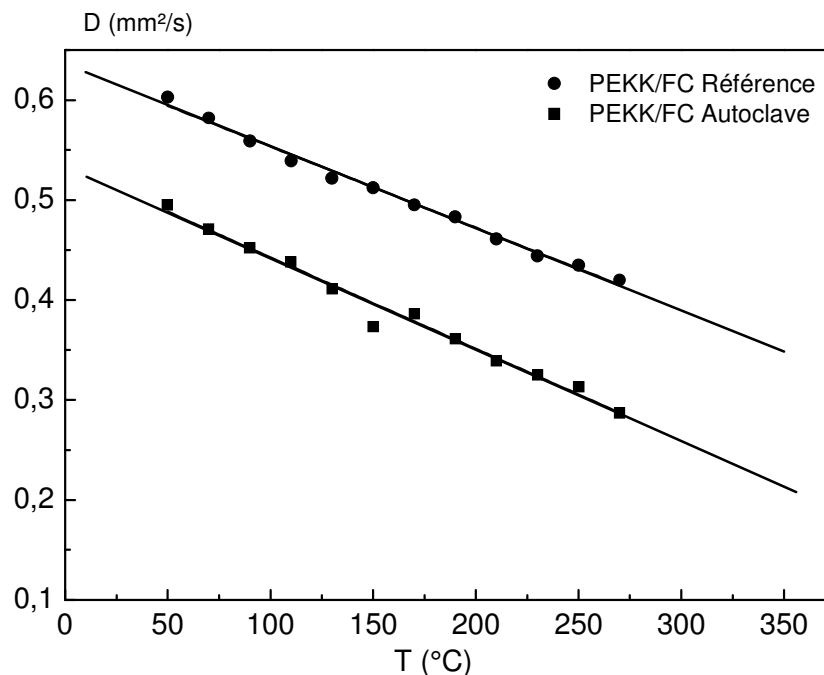


Figure 64 - Diffusivité thermique  $D$  de composites PEKK/FC en fonction de la température.

Les valeurs de diffusivité obtenues pour PEKK / FC (entre 0,5 et 0,6 mm<sup>2</sup>/s à 50 °C) sont très proches de celles reportées pour des composites poly(époxy) / fibres de carbone continues (0,45 – 0,55 mm<sup>2</sup>/s à 50 °C)<sup>140-142</sup>. Il est également intéressant de noter que les valeurs de diffusivité pour PEKK / FC sont légèrement inférieures aux valeurs obtenues avec des composites PEEK / fibres de carbone courtes (0,7 – 1 mm<sup>2</sup>/s à 50 °C)<sup>59</sup>. Cette différence a été attribuée à l'orientation aléatoire des fibres courtes.

Une extrapolation linéaire des données expérimentales du PEKK / FC consolidé en autoclave a permis de déterminer une valeur approximative de la diffusivité thermique en condition de dépose à 350°C:  $D = 0,22 \text{ mm}^2/\text{s}$ .

Comme pour les particules sphériques de carbone une diminution monotone est observée sur les composites PEKK / Fibre de carbone dans la gamme de température étudiée. Les points expérimentaux du composite PEKK / FC consolidé en autoclave sont décrits par une droite qui a pour pente  $-9,15 \times 10^{-4}$  et la droite qui décrit les points correspondant au PEKK / FC de référence a pour pente  $-8,15 \times 10^{-4}$ .

Les valeurs de diffusivité thermique, ainsi que les valeurs de pentes, obtenues pour les composites PEKK / FC sont inférieures à celles obtenues pour les composites PEKK / NC les plus chargés. Les valeurs de diffusivité inférieures sont liées à la configuration transverse des fibres par rapport à la mesure. Quant aux valeurs de pente elles pourraient être liées aux résistances interfaciales moins importantes avec les fibres au vu d'une surface spécifique moins grande que pour les particules sphériques.

La chute de diffusivité thermique dans le composite PEKK/FC consolidé en autoclave par rapport au composite de référence est liée à une plus grande porosité et à une moins bonne répartition du polymère dans les fibres.

## **IV. Discussion et conclusion**

L'étude des propriétés thermiques du PEKK a révélé un changement de comportement de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique au passage de la transition vitreuse. En effet, une augmentation de la conductivité et une diminution de la diffusivité sont observées au voisinage de la transition vitreuse, Rappelons que conductivité thermique et diffusivité thermique sont liées par la relation 3 (chapitre 1. II.2.1.). En considérant que la masse volumique  $\rho$  est pratiquement constante dans la zone de la transition vitreuse, la variation de chaque paramètre thermique est dépendante des deux autres.

Les trois paramètres thermiques du PEKK, sont reportés en fonction de la température, sur la figure 65, dans la zone de la transition vitreuse.

Unités arbitraires

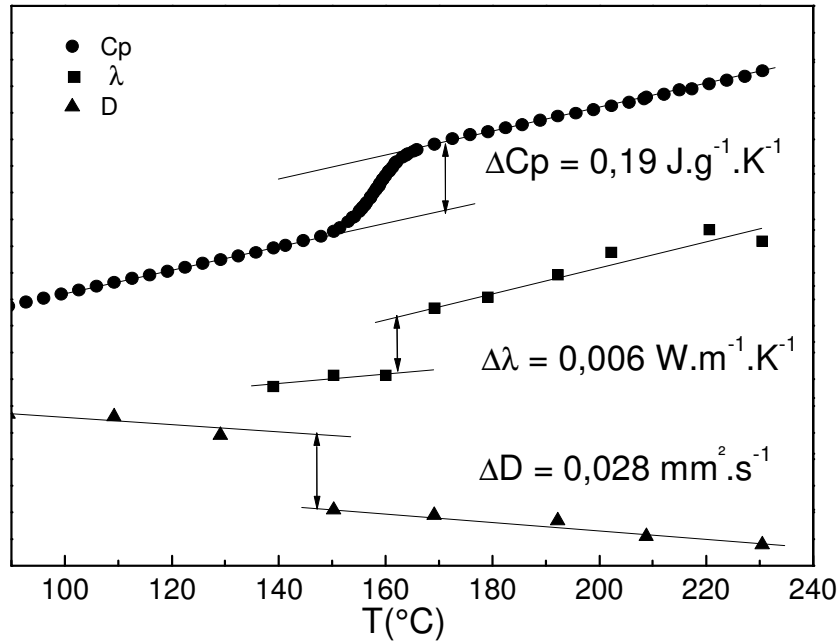


Figure 65 - Evolution en fonction de la température, des paramètres thermiques caractéristiques du PEKK au passage de la transition vitreuse.

La capacité calorifique et la conductivité thermique augmentent au passage de Tg. La variation de la diffusivité est en sens inverse.

En reprenant la relation 3, les variations des différents paramètres thermiques sont liées par l'équation 32 :

$$\Delta D = \frac{\Delta \lambda}{\rho \Delta C_p} \quad (32)$$

Au passage de la transition vitreuse ; la variation de  $C_p$  est de  $0,19 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et la variation de la conductivité thermique de  $0,006 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . En utilisant ces deux valeurs numériques dans l'équation 32 et en prenant  $\rho = 1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ , on prévoit une variation de diffusivité de  $0,024 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$  qui est en bon accord avec la valeur expérimentale obtenue  $0,028 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ . Ainsi, les valeurs expérimentales des variations de  $\lambda$ ,  $D$  et  $C_p$  sont cohérentes avec la relation théorique 3 qui les relie. L'observation d'un tel comportement est originale.

L'introduction de charges carbonées dans la matrice PEKK provoque une atténuation des sauts de conductivité et diffusivité thermique d'autant plus importante que l'on augmente le taux de carbone dans le composite. Ce phénomène s'explique par la diminution du taux volumique de PEKK dont la phase amorphe est responsable de ces variations.

L'influence de la porosité sur la conductivité et la diffusivité thermique est fortement marquée sur les composites PEKK / Fibre de carbone. La diminution de la porosité provoque une

augmentation des deux paramètres thermiques : cette évolution est due à une augmentation de la connectivité interne du composite.

Cependant l'augmentation de  $\lambda$  et  $D$  ne peut s'expliquer uniquement par la porosité. En effet, le composite PEKK / FC de référence se rapproche du modèle théorique de Maxwell - Eucken, ce qui implique dans une coupe transverse 2D une dispersion homogène de disques dans le PEKK. De plus, le composite PEKK / FC consolidé en autoclave montre une conductivité et une diffusivité plus basse qui sont proches du modèle série, impliquant soit un enrobage des fibres par le PEKK, soit une imprégnation du PEKK non homogène avec des multicouches de PEKK et de fibre. Ainsi, les paramètres  $\lambda$  et  $D$  sont dépendants de la dispersion des fibres dans le composite.





## Conclusion générale

La réalisation de composites structuraux hautes performances à renfort fibres de carbone continues implique la sélection de matrices polymères dont les propriétés mécaniques permettent de disposer d'un large plateau vitreux avec une température de transition viscoélastique élevée. Avec sa transition vitreuse à 160°C, le PEKK est un candidat intéressant. La matrice polymère doit également permettre une mise en œuvre des composites par procédé industriel ce qui requiert une bonne stabilité thermique et une viscosité adéquate. L'avantage spécifique du PEKK est la variabilité de ses configurations téréphtalique / isophtalique (T / I) qui introduit l'adaptabilité de ses caractéristiques physico-chimiques aux conditions de mise en œuvre.

Le but de cette étude était l'optimisation du procédé de mise en œuvre de composites hautes performances PEKK / fibres carbone continues. La première étape a été consacrée à la sélection des configurations du PEKK permettant d'assurer sa stabilité thermique tout en conservant une viscosité compatible avec la mise en œuvre. La deuxième étape a été dédiée à l'analyse des mécanismes de transfert thermique déterminants lors de la consolidation. Une attention particulière a été accordée aux corrélations entre émissivité, diffusivité et conductivité thermique.

Le **comportement physico chimique de la matrice PEKK** a d'abord été analysé par Analyse calorimétrique Diatherme. L'évolution de la température de fusion et de la cristallinité avec le ratio T / I a été mise en évidence. La température de fusion diminue avec l'augmentation d'entités isophtaliques : on s'éloigne de plus en plus de la température de fusion du PEKK 100% Téréphtalique (393°C). Pour le PEKK 60 / 40 on obtient une température de fusion de 300°C ;  $T_m$  est de 335°C pour le PEKK 70 / 30 et de 356°C pour le PEKK 80 / 20. Par contre, la température de transition vitreuse ne varie que de quelques degrés avec l'évolution de la configuration.

Le PEKK étant un polymère semi-cristallin, en refroidissant à la vitesse adéquate on observe des cristallites. Pour une même vitesse de refroidissement, les études d'ACD montrent un taux de cristallinité caractéristique du ratio T / I. On obtient un taux de cristallinité de 27% pour le PEKK 60 / 40 et de 34% pour le PEKK 80 / 20<sup>104</sup>. La cinétique de cristallisation varie fortement entre les grades : avec un refroidissement de 10°C/min, le PEKK 6003 est amorphe, alors que les PEKK 70 / 30 et 80 / 20 ont une cristallinité quasi-maximale.

Ces différentes études sur les caractéristiques du PEKK en fonction du ratio T / I ont permis de sélectionner le PEKK 7003 pour l'élaboration des composites. Ce grade de ratio 70 / 30 présente une température de fusion intermédiaire avec une cinétique de cristallisation rapide qui va permettre l'obtention de bonnes propriétés mécaniques. L'abaissement de la viscosité en passant du PEKK 7002 au PEKK 7003 va influencer sur la cinétique de cristallisation et donc sur les propriétés mécaniques, mais également sur l'écoulement des macromolécules à l'état liquide et donc sur la qualité d'imprégnation des composites.

Le maintien des propriétés est un point crucial pour le développement du procédé de dépose ; en effet, plusieurs paliers de chauffe et de refroidissement se succèdent pendant la mise en œuvre du composite. C'est pourquoi, la stabilité thermique du PEKK a été étudiée à l'état liquide en rhéologie et sa décomposition par oxydation en analyse thermogravimétrique.

L'étude du **comportement rhéologique** des PEKK 7003 et 6003 a montré une évolution de la viscosité en fonction de la température. L'augmentation de la viscosité constatée sur l'ensemble des grades étudiés en rhéologie est liée à la réticulation des chaînes macromoléculaires. La vitesse de réticulation augmente rapidement avec la température. Une étude comparative des PEKK 7003 OLD et PEKK 7003 NEW a permis de mettre en évidence l'influence des résidus de synthèse sur la réticulation. En effet, le PEKK 7003 NEW a été purifié pour limiter au maximum ces résidus, ce qui a induit une diminution importante de la cinétique de réticulation par rapport au PEKK 7003 OLD. En parallèle, une énergie de cinétique de dégradation de 145 kJ/mol a été déterminée par ATG pour le PEKK 7003 NEW. Les études sur la stabilité chimique des PEKKs ont permis de définir les températures et les temps d'expositions limites lors de la mise en œuvre.

Le grade PEKK 7003 NEW présente les caractéristiques les plus intéressantes, notamment une faible viscosité (pour les PEKKs) de 710 Pa.s à 355°C qui diminue avec la température. Il est important de souligner qu'une viscosité plus faible augmente la capacité du polymère à migrer entre les fibres ce qui permet une meilleure imprégnation et favorise la consolidation. La dépendance en température des modules  $G'$  et  $G''$  du PEKK 7003 est définie par une équation d'Arrhenius qui a pour énergie d'activation 156 kJ.mol<sup>-1</sup>. Les valeurs d'énergie d'activation pour le PEKK 6003 (136 kJ.mol<sup>-1</sup>) et pour le PEKK 7003 sont plus élevées que celle rapportées dans la littérature sur le PEEK. Cette limitation de la mobilité du PEKK est sûrement due à la plus faible proportion de fonction éther que dans le PEEK.

Les propriétés rhéologiques dynamiques après la transition viscoélastique sont également reliées au ratio T / I par le biais de la cristallinité. Les cristallites agissent comme des nœuds de réticulation physiques qui empêchent l'écoulement du polymère après la transition. C'est ce qui est constaté en analyse mécanique dynamique sur les grades 70 / 30 et 80 / 20. Cette

interprétation est confirmée par le fait que le PEKK 60 / 40 qui est quasiment amorphe montre un écoulement après la transition viscoélastique. Un plateau viscoélastique plus haut a été observé pour le PEKK 7003 par rapport au PEKK 7002 : ce résultat s'explique par un taux de cristallinité légèrement plus élevé pour le PEKK 7003. L'analyse rhéologique a confirmé le statut du PEKK 7003 NEW comme étant le grade pertinent pour l'élaboration des composites.

Le procédé de placement automatique de fibre par consolidation laser implique des températures qui varient selon la puissance du laser et la vitesse de dépose, vitesse qui dépend également de la position sur la pièce. Ainsi, des lois de puissance sont appliquées afin d'homogénéiser les températures de dépose. L'adaptation de ces lois se fait en fonction des paramètres thermiques du matériau à mettre en œuvre. C'est pourquoi l'étude des paramètres thermiques des composites est un point majeur de cette thèse.

L'analyse du **comportement thermique** a été réalisée en plusieurs étapes : tout d'abord la matrice PEKK 7003, puis les composites « laboratoires » PEKK / particule de carbone sphérique et enfin l'étude des composites PEKK / fibre de carbone continues.

Les transferts de chaleur lorsqu'on applique une différence de température instantanée ou constante sont définis par la diffusivité thermique  $D$  et la conductivité thermique  $\lambda$ . Dans le cas du PEKK et des polymères plus généralement, ces deux paramètres varient en sens inverse de la température. Ainsi, la conductivité thermique du PEKK augmente avec la température tandis que la diffusivité thermique  $D$  diminue. La relation reliant ces deux paramètres implique également la capacité calorifique et la masse volumique. L'étude des paramètres thermiques du PEKK 7003 a montré une variation de  $\lambda$ ,  $D$  et  $C_p$  au passage de la transition vitreuse. Les valeurs de conductivité ( $0,006 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et de diffusivité ( $0,028 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) sont cohérentes avec le saut de capacité calorifique  $\Delta C_p$  obtenu en ACD ( $0,19 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). L'observation d'une discontinuité des paramètres thermiques au passage de la  $T_g$  est originale. Il est important de souligner que ces variations sont cohérentes avec l'équation de Fourier.

L'étude des paramètres thermiques sur les composites PEKK / Noir de carbone implique une augmentation de la conductivité et diffusivité thermique avec l'introduction de particules de carbone. Cette évolution s'effectue de façon monotone avec le taux volumique de carbone dans le composite. Le comportement de ces paramètres est bien décrit par le modèle analogique de Maxwell - Eucken qui implique une dispersion homogène des particules de carbone dans la matrice. L'écart des points expérimentaux avec le modèle pour les forts taux de carbone a été attribué aux contacts entre particules qui ne sont pas pris en compte par le modèle.

Les études réalisées en température sur les composites PEKK / Noir de carbone ont montré un comportement similaire à la matrice PEKK, soit une augmentation de la conductivité thermique et une diminution de la diffusivité thermique avec la température. De plus, sur ces deux paramètres on observe une variation au passage de  $T_g$  comme pour la matrice seule. Cette variation diminue avec le taux volumique de carbone. Cette évolution s'explique par une diminution de la mobilité des macromolécules due aux particules de carbone.

Les paramètres thermiques des composites PEKK / Fibre de carbone élaborés dans le cadre du programme NICE ont été étudiés en fonction de la température. La conductivité de ces composites augmente de façon monotone avec la température et la diffusivité diminue. Le taux massique de fibres de carbone étant fixe dans les composites, les fortes variations de conductivité ont été associées à la porosité. La présence de porosité a été évaluée à 25% par microtomographie X avant consolidation sur le lot de composites étudiés. Cette porosité diminue la connectivité interne du composite ce qui a pour conséquence un abaissement de la conductivité thermique. L'étude comparative entre le composite PEKK / Fibre de carbone de référence et celui élaboré par dépose laser a montré une conductivité plus haute pour le composite de référence. Le comportement du composite PEKK / FC de référence se rapproche du modèle analogique de Maxwell - Eucken qui implique, dans une coupe transverse 2D, une dispersion homogène de disques dans le PEKK. L'application de modèles analogiques aux points expérimentaux montre que la conductivité thermique  $\lambda$  et la diffusivité  $D$  sont dépendants de la dispersion des fibres dans le composite.

## Perspectives

A l'avenir, la variabilité du PEKK avec en particulier ses différentes configurations devrait permettre d'optimiser les paramètres de mise en œuvre des composites PEKK / Fibres de carbone continues. Une étude complémentaire de rhéologie avec des grades de PEKK de différents ratios  $T / I$ , serait pertinente. Il serait également intéressant d'étudier l'influence de l'introduction de particules de carbone ou de fibres sur le comportement rhéologique du PEKK.

Pour compléter les études thermiques des composites PEKK / particules de carbone, il serait judicieux de préciser les relations entre conductivité thermique et diffusivité thermique avec la capacité calorifique dynamique déduite d'analyse calorimétrique dynamique.

Enfin, le couplage d'études de conductivité thermique dynamique avec la simulation permettrait de mieux appréhender le comportement thermique lors de changements de température brutaux, comme dans le cas de la dépose laser.

# Bibliographie

1. GIFAS *Synthèse de Presse*; **2018**.
2. Comer, A. J.; Ray, D.; Obande, W. O.; Jones, D.; Lyons, J.; Rosca, I.; O'Higgins, R. M.; McCarthy, M. A. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, *69*, 10.
3. Ghita, O. R.; James, E.; Trimble, R.; Evans, K. E. *J. Mater. Process. Technol.* **2014**, *214*, 969.
4. Rechtenwald, T.; Esser, G.; Schmidt, M.; Pohle, D. *Adv. Res. Virtual Rapid Prototyp.* **2005**, *1*, 343.
5. Schmidt, M.; Pohle, D.; Rechtenwald, T. *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* **2007**, *56*, 205.
6. Tan, K. H.; Chua, C. K.; Leong, K. F.; Cheah, C. M.; Cheang, P.; Abu Bakar, M. S.; Cha, S. W. *Biomaterials* **2003**, *24*, 3115.
7. Beard, M. A.; Ghita, O. R.; Bradbury, J.; Flint, S.; Evans, K. E. *Adv. Res. Virtual Rapid Prototyp.* **2011**, *8*, 953.
8. Blundell, D. J.; Willmouth, F. M. *Sampe Quartely* **1986**, *17*, 50.
9. Maffezzoli, A. M.; Kenny, J. M.; Nicolais, L. *Sampe J.* **1989**, *25*, 35.
10. Xiao, X. R.; Hoa, S. V.; Street, K. N. *J. Compos. Mater.* **1992**, *26*, 1031.
11. Kreith, F.; Black, W. Z. *Eng. Transf. Fluid Flow* **1980**, *1*, 2.
12. Debye, P. *Teubner* **1914**, *6*, 19.
13. Ziman, J. M. *Science (80- )*. **1961**, *133*, 187.
14. Goodson, K. E.; Filk, M. I.; Su, L. T.; Antoniadis, D. A. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1994**, *116*, 317.
15. Berman, R.; Foster, E. L. *R. Soc.* **1956**, *10*, 344.
16. Oligschleger, C.; Schön, J. C. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 4125.
17. Lee, Y.; Biswas, R.; Soukoulis, C.; Wang, C.; Chan, C.; Ho, K. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 6573.
18. Freeman, J. J.; Anderson, A. C. *Phys. Prop. Polym. Handb.* **2007**, *34*, 155.
19. Cahill, D. G.; Pohl, R. O. *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 4067.
20. Rivière, L. Analyse des mécanismes de conduction thermique dans les composites structuraux PEEK:particules submicroniques d'argent, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, **2015**.
21. Choy, C. L. *Polymer.* **1977**, *18*, 984.
22. Quiroga Cortés, L.; Caussé, N.; Dantras, E.; Lonjon, A.; Lacabanne, C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *43396*, 1.
23. Pierson, H. O. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties*; New Jersey, **1993**.
24. Wypych, G. *No Title*; Toronto, **2000**.

25. Kelly, B. T. *Physics of graphite*; Applied Science Publishers: Barking, **1981**.
26. Young, H. D. *University Physics*; Addison Wesley: Boston, **1987**.
27. Chen, J.; Li, S.-L.; Xu, Q.; Tanaka, K. *Chem. Commun. (Camb)*. **2002**, 1722.
28. Naffakh, M.; Díez-Pascual, A. M.; Marco, C.; Gomez, M.; Jimenez, I. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11444.
29. Hou, X.; Shan, C. X.; Choy, K. L. *Surf. Coatings Technol.* **2008**, *202*, 2287.
30. Naffakh, M.; Díez-Pascual, A. M.; Gómez-Fatou, M. A. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 129.
31. Kuo, M. C.; Tsai, C. M.; Huang, J. C.; Chen, M. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *90*, 185.
32. Wang, L.; Weng, L.; Song, S.; Zhang, Z.; Tian, S.; Ma, R. *Mater. Sci. Eng. A* **2011**, *528*, 3689.
33. Wolff, S. *Carbon black science and technology, 2nd ed.*; Dekker, M., Ed.; Marcel Dekker: New York, **1993**.
34. Han, Z.; Fina, A. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 914.
35. Rivière, L.; Caussé, N.; Lonjon, A.; Dantras, É.; Lacabanne, C. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *127*, 98.
36. Baker, D. F.; Bragg, R. H. *J. Non. Cryst. Solids* **1983**, *58*, 57.
37. Suarez-Martinez, I. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 4.
38. Díez-Pascual, A. M.; Martínez, G.; Martínez, M. T.; Gómez, M. A. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8247.
39. Shenogin, S.; Bodapati, A.; Xue, L.; Ozisik, R.; Keblinski, P. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 2229.
40. Yan, X. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *99*, 793.
41. Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902.
42. Chen, J.; Liu, X.; Yang, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 4040.
43. Ghose, S.; Watson, K. A.; Working, D. C.; Connell, J. W.; Smith, J. G.; Sun, Y. P. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 1843.
44. Kim, K.; Kim, J. *Int. J. Therm. Sci.* **2016**, *100*, 29.
45. Fujishiro, H.; Ikebe, M.; Kashima, T.; Tamanaka, A. *J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 5633.
46. Taylor, R.E.; Clark, L. M. *High Temp. High Press.* **1974**, *6*, 65.
47. Parker, W. J.; Jenkins, R. J.; Butler, C. P.; Abbott, G. L. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 1679.
48. Taylor, R. E.; Groot, H. *High Temp. - High Press.* **1980**, *12*, 147.
49. Touloukian, Y. S.; Powell, R. W.; Ho, C. Y.; Nicolaou, M. *Thermophys. Prop. matte* **1973**, *10*, 123.
50. Clark, L. M.; Taylor, R. E. *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 714.

51. Baba, T.; Ono, A. *Meas. Sci. Technol.* **2001**, *12*, 2046.
52. Weidenfeller, B.; Höfer, M.; Schilling, F. R. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2004**, *35*, 423.
53. Miculescu, M.; Cosmeleata, G.; Brânzei, M.; Miculescu, F. *Chem. ans Mater. Sci.* **2008**, *70*, 71.
54. Minges, M. *Int. J. Heat mass tranfer* **1977**, *20*, 1161.
55. Velisaris, C. N.; Seferis, J. C. *Polym. Eng. Sci.* **1988**, *28*, 583.
56. Morikawa, J.; Tan, J.; Hashimoto, T. *Polymer.* **1995**, *36*, 4439.
57. Morikawa, J.; Hashimoto, T. *Polymer.* **1997**, *38*, 5397.
58. Agari, Y.; Ueda, A.; Omura, Y.; Nagai, S. *Polymer.* **1997**, *38*, 801.
59. Choy, C. L.; Kwok, K. W.; Leung, W. P.; Lau, F. P. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1994**, *32*, 1389.
60. Casalegno, V.; Vavassori, P.; Valle, M.; Ferraris, M.; Salvo, M.; Pintsuk, G. *J. Nucl. Mater.* **2010**, *407*, 83.
61. Hofer, P.; Kaschnitz, E. *High Temp. Press.* **2011**, *40*, 311.
62. Blumm, J.; Lindemann, A. *High Temp. - High Press.* **2003**, *35–36*, 627.
63. Yokoyama, J.; Murabayashi, M.; Takahashi, Y.; Mukaibo, T. *Tanso* **1971**, *65*, 44.
64. Wróbel, G.; Rdzawski, Z.; Muzia, G.; Pawlak, S. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **2009**, *37*, 518.
65. Becker, F.; Zhao-Liang, L. *Remote Sens. Rev.* **1995**, *12*, 225.
66. Gay, F. P. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn* **1973**, *11*, 2227.
67. Planck, M. *Physics (College. Park. Md).* **1901**, *4*, 553.
68. Boltzmann, L. *Ann. Phys. (N. Y).* **1884**, *258*, 89.
69. Van De Griend, A. A.; Owe, M. *Int. J. Remote Sens.* **1993**, *14*, 1119.
70. Gillespie, A.; Rokugawa, S.; Matsunaga, T.; Steven Cothorn, J.; Hook, S.; Kahle, A. B. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* **1998**, *36*, 1113.
71. Saitzek, S.; Guinneton, F.; Sauques, L.; Aguir, K.; Gavarri, J. R. *Opt. Mater. (Amst).* **2007**, *30*, 407.
72. Brodu, E.; Balat-Pichelin, M.; Sans, J. L.; Freeman, M. D.; Kasper, J. C. *Mater. Des.* **2015**, *83*, 85.
73. Stelmakh, V.; Chan, W. R.; Ghebrehbrhan, M.; Senkevich, J.; Joannopoulos, J. D.; Soljacic, M.; Celanovic, I. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2016**, *15*, 303.
74. Barreira, E.; Bauer, E.; Mustelier, N.; V.P., F. *13th Int. Work. Adv. Infrared Technol. Appl.* **2015**, 242.
75. Ohbuchi, Y.; Nagatomo, N.; Sakamoto, H. *Meas. Sci. Technol.* **2016**, *27*, 91.
76. Fujikura, Y.; Suzuki, T.; Matsumoto, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 23.



77. Welty, J. R.; Wicks, C. E.; Rorrer, G.; Wilson, R. E. *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*; **2009**; Vol. 23.
78. Cao, B.; Sweeney, P.; Campbell, A. J. *Plast. Film Sheeting* **1990**, 6, 153.
79. Maierhofer, C.; Krankenhagen, R.; Röllig, M.; Riemer, S.; Gower, M.; Baker, G.; Lodeiro, M.; Knazovická, L.; Blahut, A.; Monte, C.; Adibekyan, A.; Gutschwager, B. **2016**, 1.
80. Theroux, L.; Dumoulin, J.; Merliot, E. *Adv. Infrared Thermogr. Appl.* **2015**, 24.
81. Lee, Y.; Porter, R. S. *Polym. Eng. Sci.* **1986**, 26, 633.
82. Chan, C.M.; Venkatraman, S. J. *Appl. Polym. Sci.* **1986**, 32, 53.
83. Day, M.; Suprunchuk, T.; Cooner, J.D.; Wiles, D. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 36, 1097.
84. Nam, J. -D; Seferis, J. C. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1992**, 30, 455.
85. Reich, L. J. *Polym. Sci. B* **1964**, 2, 621.
86. Vasconcelos, G. da C.; Mazur, R. L.; Ribeiro, B.; Botelho, E. C.; Costa, M. L. *Mater. Res.* **2014**, 17, 227.
87. Day, M.; Cooney, J. D.; Wiles, D. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, 38, 323.
88. Day, M.; Cooney, J. D.; Wiles, D. M. *Polym. Eng. Sci.* **1989**, 29, 19.
89. Day, M.; Cooney, J. D.; Wiles, D. M. *Thermochim. Acta* **1989**, 147, 189.
90. Berretta, S.; Evans, K. E.; Ghita, O. *Eur. Polym. J.* **2015**, 68, 243.
91. Gan, D.; Lu, S.; Song, C.; Wang, Z. *Macromol. Mater. Eng.* **2001**, 286, 296.
92. Pilato, L. A.; Michno, M. J. *Advanced Composite Materials*; Springer-Verlag, **1994**.
93. Gardner, K. C. H.; Hsiao, B. S.; Matheson, R. R.; Wood, B. A. *Polymer.* **1992**, 33, 2483.
94. Hsiao, B. S.; Gardner, K. H.; Cheng, S. Z. D. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1994**, 32, 2585.
95. Levendis, Y. A.; Flagan, R. C. **1989**, 27, 265.
96. Lentz, C. M.; Haque, M. A.; Foley, H. C.; Samuel, B. A. *J. Nanomater.* **2011**, 2011.
97. Delhaes, P.; Olry, P. *L'Act. Chim.* **2006**, 295, 42.
98. Fitzer, E. *Carbon N. Y.* **1989**, 27, 621.
99. Crawford, D.; Johnson, D. J. *J. Microsc.* **1971**, 21, 51.
100. Johnson, D. J.; Crawford, D.; Jones, B. F. *J. Mater. Sci.* **1973**, 8, 286.
101. Wicks, B. J.; Coyle, R. A. *J. Mater. Sci.* **1976**, 11, 376.
102. Donnet, J. B.; Bansel, R. C. *Carbon N. Y.* **1984**, 5, 360.
103. NETZSCH *Thermal diffusivity - Method, Technique, Applications*; **2016**.
104. Quiroga Cortes, L. E. Composites thermoplastiques conducteurs à finalité aéronautique PEKK/fibres de carbone/fils submicroniques d'argent : de l'élaboration aux comportements

- électrique et mécanique, **2016**.
105. Lamethe, J. Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques a la mise en oeuvre par soudure, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2005**.
  106. Guehenec, M. Etude de nanocomposites réalisés par extrusion bi-vis : cas d' un polymère thermostable et d' une charge nanométrique, Université de Pau et des Pays de l'Adour - UFR Sciences et Techniques, **2012**.
  107. Yasuda, K.; Armstrong, R. C.; Cohen, R. E. *Rheol. Acta* **1981**, *20*, 163.
  108. Collins, E. A. . M. A. P. *Polym. Eng. Sci.* **1970**, *10*, 57.
  109. Guehenec, M.; Tishkova, V.; Dagreou, S.; Leonardi, F.; Derail, C.; Puech, P.; Pons, F.; Gauthier, B.; Cadaux, P. H.; Bacsa, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 2527.
  110. Collier, J. R.; Petrovan, S.; Patil, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 1387.
  111. Ferry, J. D. *Wiley sons* **1981**, *13*, 41.
  112. Yin, T. P.; Ferry, J. D. *J. Colloid Sci.* **1961**, *16*, 166.
  113. El Sawi, I.; Olivier, P. A.; Demont, P.; Bougherara, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 358.
  114. Osaki, K.; Kim, B.S.; Kurata, M. *Bull. Inst. Chem. Res.* **1978**, *56*, 56.
  115. van Krevelen, D. W.; Hoftyzer, P. J. *Die Angew. Makromol. Chemie* **1976**, *52*, 101.
  116. Fang, Y.; Carreau, P. J.; Lafleur, P. G. *Polym. Eng. Sci.* **2005**, *45*, 1254.
  117. Stadler, F. J.; Piel, C.; Kaschta, J.; Rulhoff, S.; Kaminsky, W.; Münstedt, H. *Rheol. Acta* **2006**, *45*, 755.
  118. Lertwimolnun, W.; Vergnes, B. *Polymer.* **2005**, *46*, 3462.
  119. Cross, M. M. *J. Colloid Sci.* **1965**, *20*, 417.
  120. Cassagnau, P.; Montfort, J. P.; Marin, G.; Monge, P. *Rheol. Acta* **1993**, *32*, 156.
  121. Ardakani, F.; Jahani, Y.; Morshedian, J. *J. vinyl Addit. Technol.* **2014**, *21*, 94.
  122. Lonjon, A. Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques, **2010**.
  123. Narayanaswamy, O. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1971**, *54*, 491.
  124. Tool, A. Q. *J. Am. Ceram. Soc.* **1946**, *29*, 240.
  125. MOYNIHAN, C. T.; EASTEAL, A. J.; De BOLT, M. A.; TUCKER, J. *J. Am. Ceram. Soc.* **1976**, *59*, 12.
  126. Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103.
  127. Tardif, X.; Pignon, B.; Boyard, N.; Schmelzer, J. W. P.; Sobotka, V.; Delaunay, D.; Schick, C. *Polym. Test.* **2014**, *36*, 10.
  128. Choupin, T.; Fayolle, B.; Régnier, G.; Paris, C.; Cinquin, J.; Brulé, B. *Polym. (United Kingdom)* **2017**, *111*, 73.

129. Mazur, R. L.; Botelho, E. C.; Costa, M. L.; Rezende, M. C. *Polim. Cienc. e Tecnol.* **2008**, *18*, 237.
130. Van Durmen, P. Étude de l'influence de la dispersion de nanotubes de carbone sur les propriétés électriques de composites à matrice PEEK, **2014**.
131. Hay, J.; Kemmish, D. *Polymer*. **1987**, 2047.
132. Zhang, H. Fire-safe polymers and polymer composites, **2003**.
133. Kemmish, D. *Technology and Applications of Polyaryletherketones*; Smithers, Ed.; **2010**; Vol. 2.
134. Chang, I.; Hsiao, B. S. *36th Int. SAMPE Symp.* **1991**, *115*, 1587.
135. Nicodeau, C. Modélisation du soudage en continu de composites à matrice thermoplastique, Paris, ENSAM, **2005**.
136. Marla, V. T.; Shambaugh, R. L.; Papavassiliou, D. V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 336.
137. Wang, J.; Carson, J. K.; North, M. F.; Cleland, D. J. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2008**, *51*, 2389.
138. Lin, W.; Moon, K. S.; Wong, C. P. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2421.
139. Hung, M. T.; Choi, O.; Ju, Y. S.; Hahn, H. T. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 2004.
140. Joven, R.; Das, R.; Ahmed, A.; Roozbehjavan, P.; Minaie, B. *SAMPE Int. Symp. Proc.* **2012**, 14.
141. da Silva, M. R. R. L.; d'Almeida, J. R. M.; Calado, V. *Polym. Test.* **2009**, *28*, 543.
142. Kalogiannakis, G.; Van Hemelrijck, D.; Van Assche, G. J. *Compos. Mater.* **2004**, *38*, 163.
143. Gervaise, C.; Nouals, C.; Jacques, J. *Int. J. Therm. Sci.* **2000**, *39*, 422.

# **ANNEXES**

**Annexe 1 : Méthodes de mesure des paramètres de conduction**

**Annexe 2 : Etude rhéologique du PEKK 6003**

**Annexe 3 : Etude du vieillissement physique**

## Annexe 1 : Méthodes de mesure des paramètres de conduction

### Diffusivité Thermique

Méthodes en régime transitoire : Méthode Flash

La méthode Flash est la principale méthode de caractérisation de la diffusivité thermique. Elle consiste à soumettre l'échantillon à une courte impulsion de flux de chaleur et d'analyser le thermogramme en face arrière en le comparant à un thermogramme théorique issu du modèle thermocinétique du système.

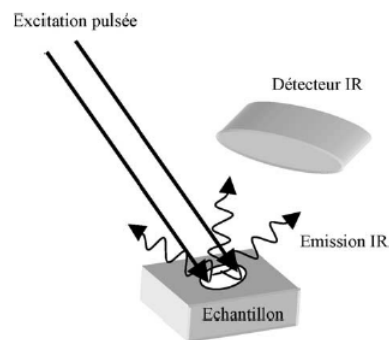


Schéma de principe de la méthode Flash.

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et l'utilisation d'un flash permet de stimuler toutes les fréquences caractéristiques de l'échantillon. Cependant la mesure est sensible au bruit et caractérise l'échantillon de façon discrète.

Cette méthode est largement utilisée pour la détermination de la diffusivité thermique des composites à matrice polymères.

### Méthodes périodiques en régime établi

Principe de la méthode d'Angström : « Si une des extrémités du spécimen est chauffée périodiquement, la température en tout point subit une variation également périodique avec toutefois un affaiblissement et un déphasage par rapport au signal externe. La valeur de la diffusivité s'obtient alors à partir des mesures de déphasage et d'amortissement. » La détermination de la diffusivité thermique par une méthode périodique se base sur le principe d'Angström. Cette méthode initialement appliquée à un échantillon semi-infini peut être utilisée avec des échantillons de faible épaisseur moyennant des ajustements du modèle thermocinétique et une plus grande maîtrise de l'environnement afin de quantifier et minimiser l'influence des transferts convectifs et radiatifs.

La source de chaleur est généralement un laser, et l'évolution de la température en face arrière est détectée par une caméra infra-rouge.

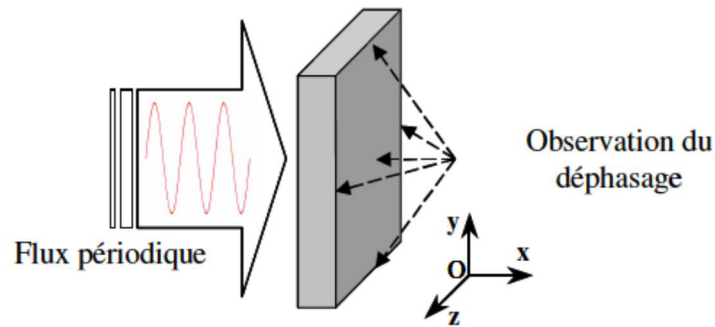


Schéma de principe de la méthode photothermique en face arrière<sup>143</sup>.

Les méthodes périodiques impliquent un temps de mesure plus long et il est nécessaire de connaître le temps ou la fréquence caractéristique du matériau donc de s'assurer que les paramètres de modulations restent constants au cours de la mesure. L'analyse du thermogramme expérimental (calcul du déphasage et de l'amortissement) se fait également par identification des paramètres par rapport au thermogramme théorique.

Tout comme la méthode Flash, les méthodes photothermiques périodiques présentent le grand avantage d'être applicables aux matériaux conducteurs comme isolants, sur une large gamme de température (limitation par le matériau) et pour des géométries d'échantillons variées.

## Conductivité Thermique

Méthodes stationnaires : Méthode des plaques chaudes gardées

La méthode des plaques chaudes gardées (Guarded Hot Plates) repose sur la mesure d'un flux et d'une différence de température. Cette méthode est présentée en détail dans le chapitre I.

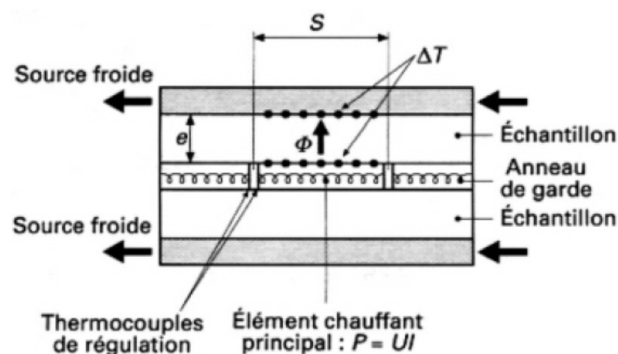


Schéma de principes de la méthode des plaques chaudes gardées.

Cette méthode est adaptée aux matériaux très faiblement conducteurs  $\lambda < 0,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$  et aux échantillons de faible épaisseur dans une gamme de température allant de  $-20^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$ . La précision de la mesure est limitée par la mesure de la différence de température.

Cette méthode est utilisée pour la mesure de la conductivité thermique des composites à matrice polymère.

#### Méthodes périodiques en régime établi : Montage DICO

Cette méthode en régime périodique repose à la fois sur le principe d'Angstrom énoncé précédemment et sur la loi de Fourier. Il se rapproche ainsi du montage des plaques chaudes gardées, mais doté d'une source thermique périodique. Cette méthode a été établie par Matteï et Kwor (2000) du CERTES:

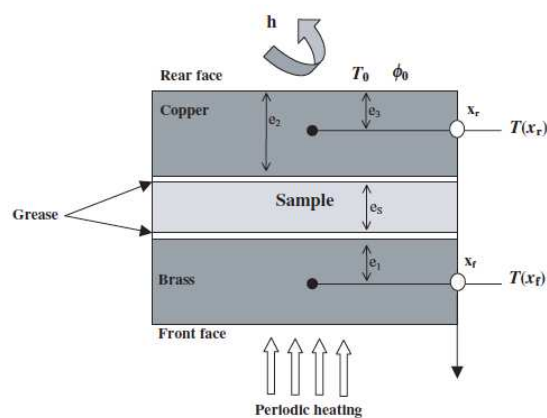


Schéma de principe de la méthode périodique pour la détermination simultanée de la conductivité et de la diffusivité thermique.

Un des avantages de cette méthode est qu'elle permet la détermination simultanée de la conductivité et de la diffusivité thermique. En effet, la détermination de la diffusivité thermique grâce à la méthode Flash ou la méthode périodique implique que l'on suppose de la valeur de la conductivité thermique du matériau afin d'alimenter les premières itérations de l'algorithme de résolution inverse. Or, la valeur de la conductivité thermique n'est souvent pas connue a priori dans le cas de matériaux composites innovants, ou lorsqu'on souhaite caractériser les propriétés thermophysiques en fonction d'autres paramètres (cristallinité, procédé de mise en forme, taux de charge dans un composite).

Cette méthode permet également de déterminer la conductivité (et la diffusivité) thermique en fonction de la température, en superposant à la source périodique une source stationnaire capable d'imposer une rampe de température à l'échantillon comme le proposent Laurent Ibos et du CERTES et son équipe pour le PVDF, le HDPE et le PA-6 ou pour des composites EVA/billes de verre argentées et HDPE/particules de polyamide argentées

## Émissivité Thermique

Lorsqu'un corps est soumis à une excitation thermique, ce dernier tend vers un nouvel état d'équilibre. Le transfert d'énergie associé peut se manifester sous forme de conduction, de convection et de rayonnement. Dans les modèles de base des méthodes de caractérisation de la conductivité et de la diffusivité thermique on se place dans le cas où on peut négliger les pertes thermiques par rayonnement ou par convection (ou les supposer connues). Cependant dans certains cas, on ne peut pas négliger le transfert par rayonnement : c'est le cas pour les matériaux semi-transparents. La capacité d'un matériau à rayonner de l'énergie est caractérisée par l'émissivité thermique. En effet, un flux d'énergie incident peut être réfléchi, transmis ou absorbé puis réémis. L'émissivité thermique est donc la propension d'un matériau à plutôt réémettre l'énergie qu'il reçoit. Elle est définie comme le rapport entre la luminance du corps étudié (Intensité du flux émis) et la luminance du corps noir (matériau qui absorbe la totalité du flux incident).

$$\varepsilon(T, \theta, \lambda) = \frac{L(T, \theta, \lambda)}{L(T, \theta, \lambda)_{\text{corps noir}}}$$

Avec T, température (K),  $\theta$  angle solide d'incidence (sr) et  $\lambda$  longueur d'onde du rayon incident (m).

### Méthodes directes à partir de l'émission du rayonnement

Ces méthodes correspondent directement à la définition de l'émissivité. L'émission du matériau est comparée à celle d'un corps noir porté à la même température. L'inconvénient de ces méthodes est qu'elles nécessitent l'utilisation d'un corps noir et que l'on doit parfaitement maîtriser l'environnement de l'échantillon et du corps noir et en particulier leur température puisque l'émissivité en dépend fortement.

Afin de s'affranchir de l'utilisation d'un corps noir, il est courant d'utiliser une source de lumière polarisée. Avec trois mesures de luminance ( $L(0^\circ)$ ;  $L_{\parallel}(45^\circ)$  et  $L_{\perp}(45^\circ)$ ) l'émissivité est obtenue par une relation linéaire avec les luminances polarisées  $L_{\parallel}(\theta)$  et  $L_{\perp}(\theta)$ .

La mesure simultanée de la température dans l'infrarouge et de l'émissivité dans l'ultraviolet permet d'améliorer significativement la précision. La température est en effet moins sensible aux variations d'émissivité dans l'IR que l'émissivité aux variations de température, et inversement, l'émissivité est moins sensible aux variations de température dans l'UV que la température aux variations d'émissivité.

$$\frac{\Delta T}{T} \approx \frac{\lambda T}{c_2} \cdot \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}$$

Où  $c_2$  est la seconde constante de rayonnement, égale à  $1,4388 \cdot 10^{-2}$  K.m

Les méthodes directes de mesures de l'émissivité ne sont suffisamment précises que pour des mesures à haute température car dans ces conditions on peut négliger la portion de



rayonnement réfléchi par le matériau et l'enceinte de mesure, ce qui n'est plus applicable à une température proche de l'ambiante.

### Méthodes indirectes

Fresnel a montré que l'émissivité était fonction de l'indice réel caractéristique de la réfraction, de l'indice d'extinction et de l'angle d'incidence du rayonnement. Plusieurs méthodes, dont la méthode d'Ellipsométrie, déterminent l'émissivité par le biais de la détermination de l'indice de réfraction du matériau et de la réflectivité spéculaire. Ces méthodes sont sensibles à la rugosité de l'échantillon.

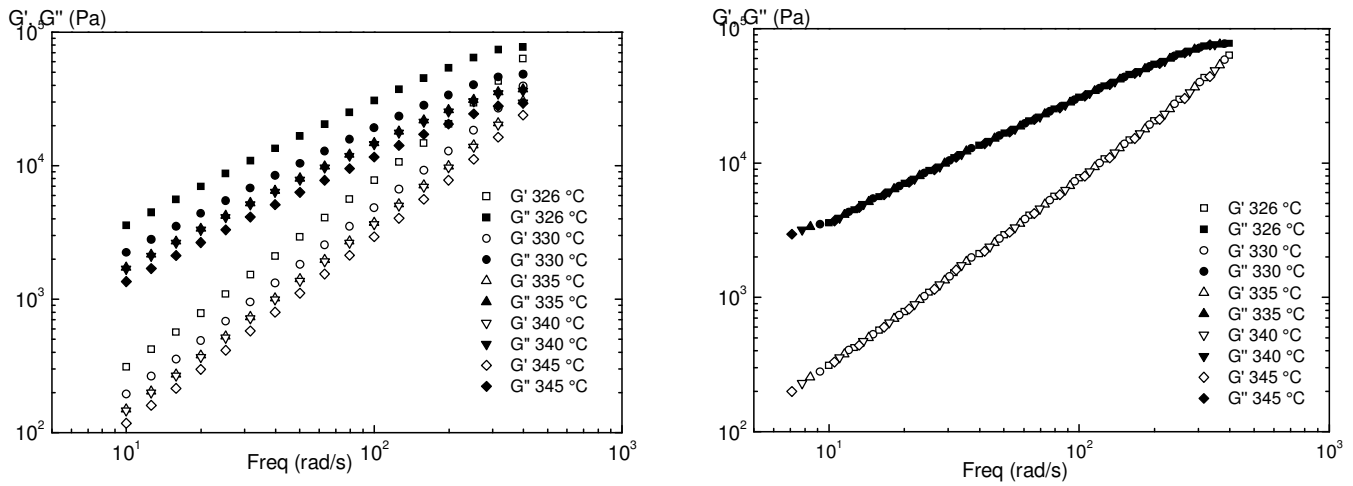
Il est possible également de déterminer l'émissivité grâce à la mesure de la réflectivité. Avec une source continue, la réflexion est alors spéculaire (hémisphérique) et l'appareillage requiert des capteurs très sensibles et un traitement des données lourd. En utilisant une source modulée le entre le rayonnement émis contenu dans la partie modulée du signal et le rayonnement réfléchi contenu dans la partie continue peuvent être différenciés.

### Méthodes calorimétriques

La mesure du flux de chaleur échangé entre deux surfaces permet également de déterminer l'émissivité. La puissance nécessaire pour porter l'échantillon à une température donnée est fonction de l'émissivité, de la surface et de la température. Des méthodes calorimétriques en régime instationnaire ou périodiques existent également. Les méthodes calorimétrique présentent l'avantage de ne pas nécessiter de corps de référence mais ne permettent d'obtenir que l'émissivité hémisphérique totale (pour toutes les longueurs d'ondes, dans toutes les directions).

## Annexe 2 : Etude rhéologique du PEKK 6003

### Courbe maîtresse et facteur de glissement



Construction de la courbe maîtresse, à partir de  $G'$  et  $G''$ , pour le PEKK 6003

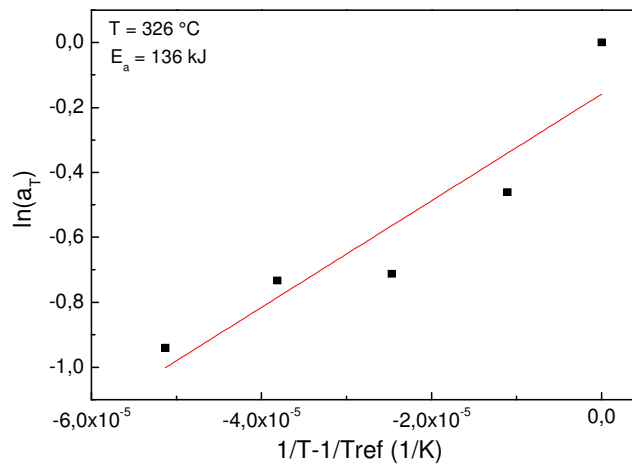
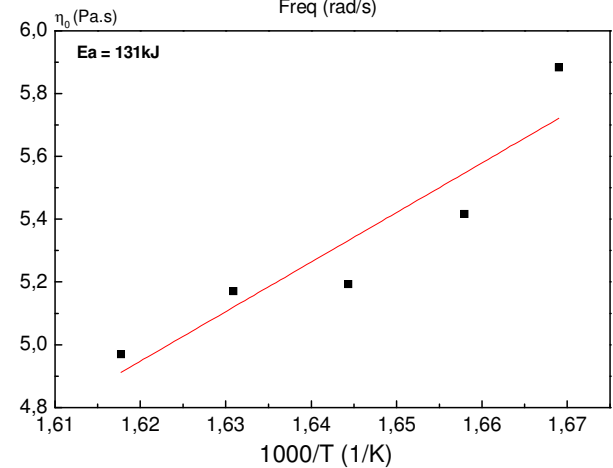
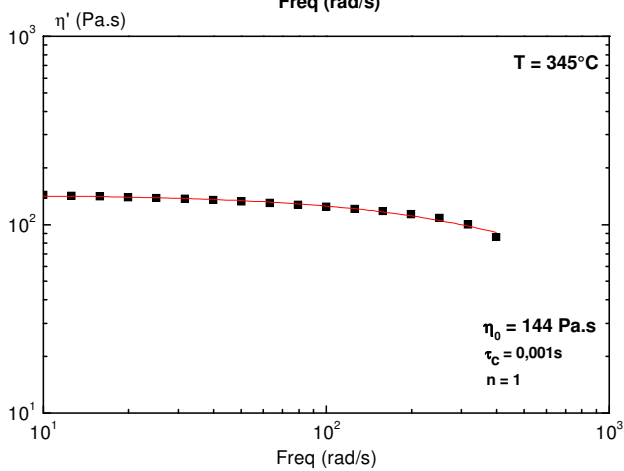
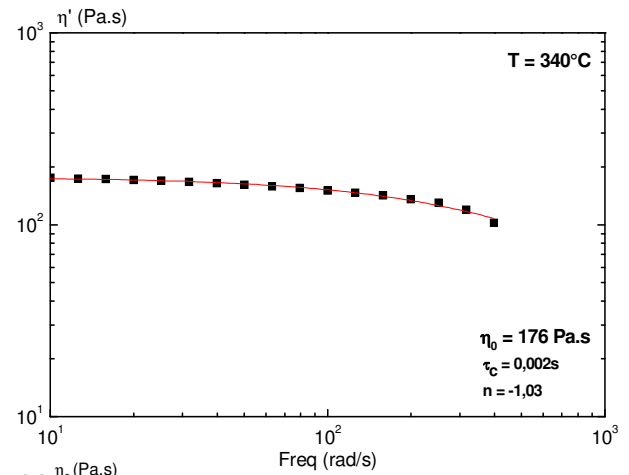
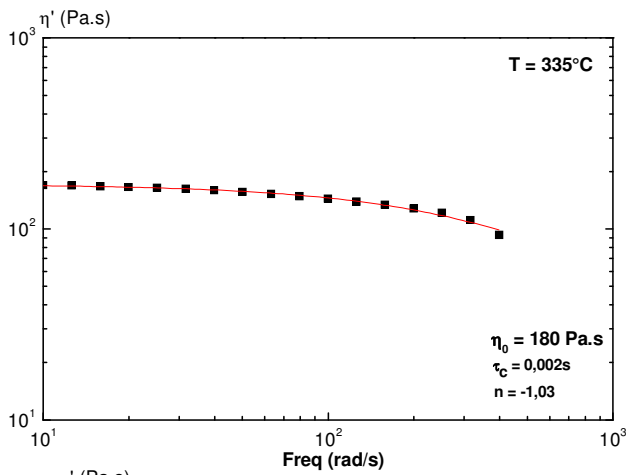
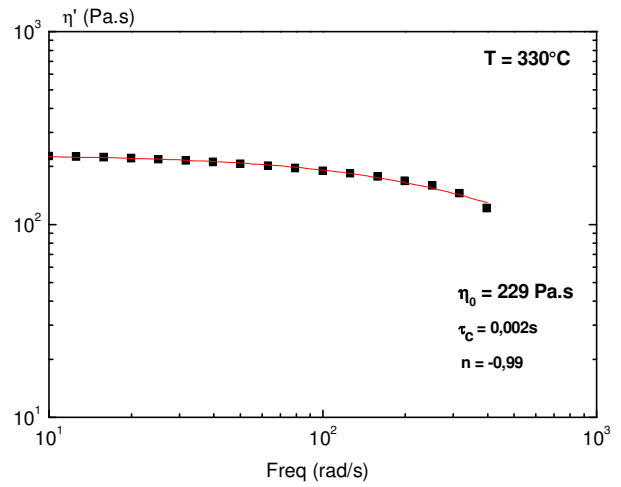
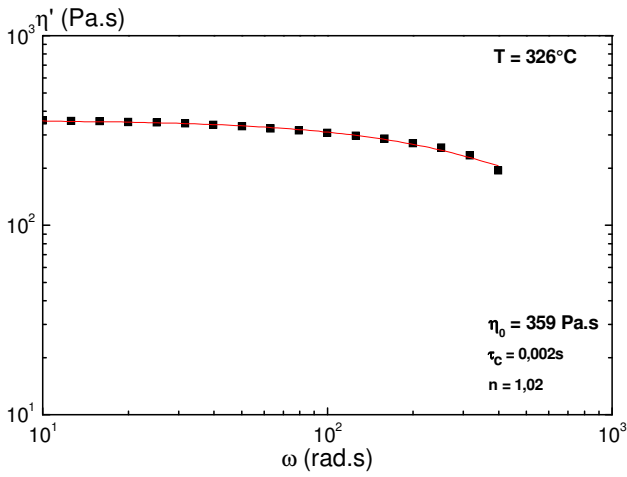


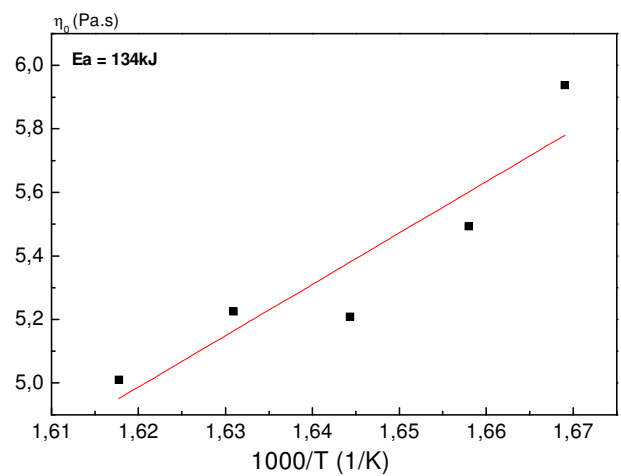
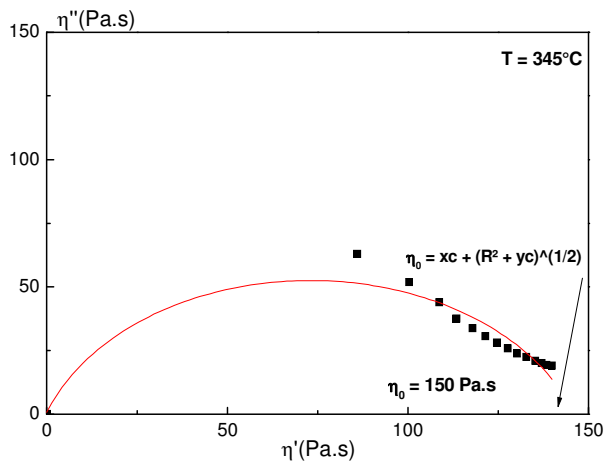
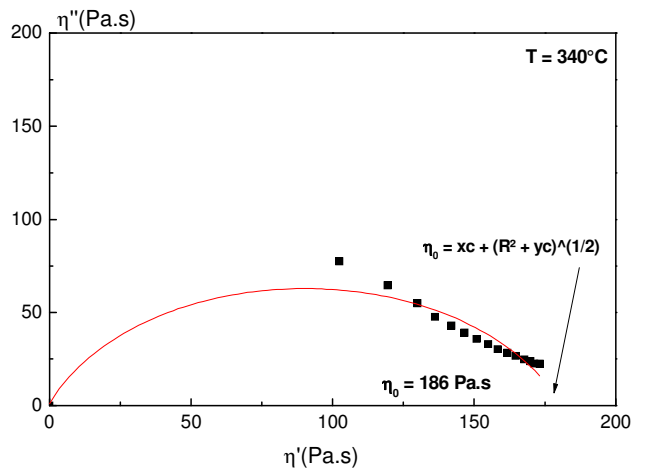
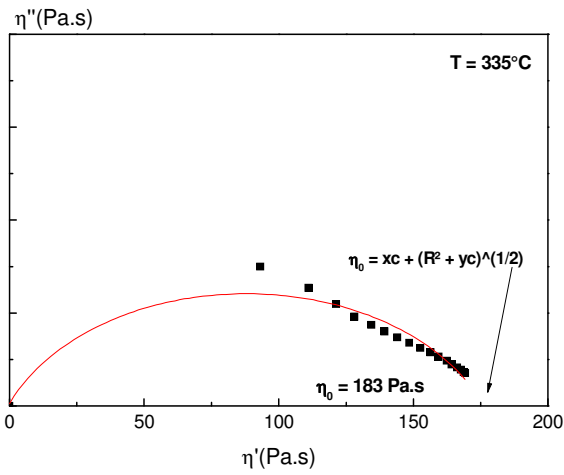
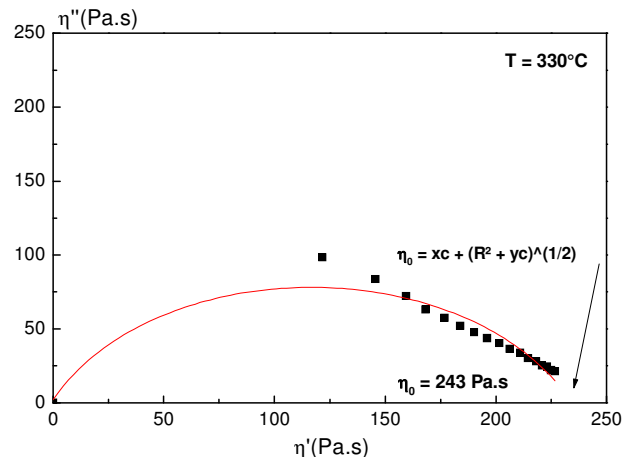
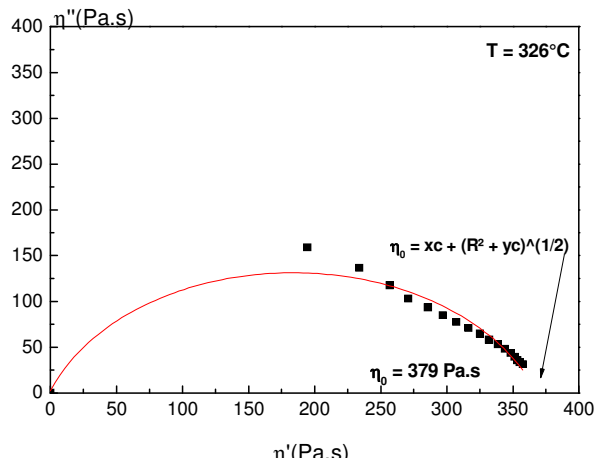
Diagramme d'Arrhenius du facteur de déplacement  $a_T$  en fonction de  $1/T - 1/T_{ref}$  pour le PEKK 6003.

## Viscosité limite : Modèle de Cross



Evolution de la viscosité en fonction de la fréquence pour des températures comprises entre 326 et 345 °C pour le PEKK 6003 et détermination de l'énergie d'activation par le modèle de Cross.

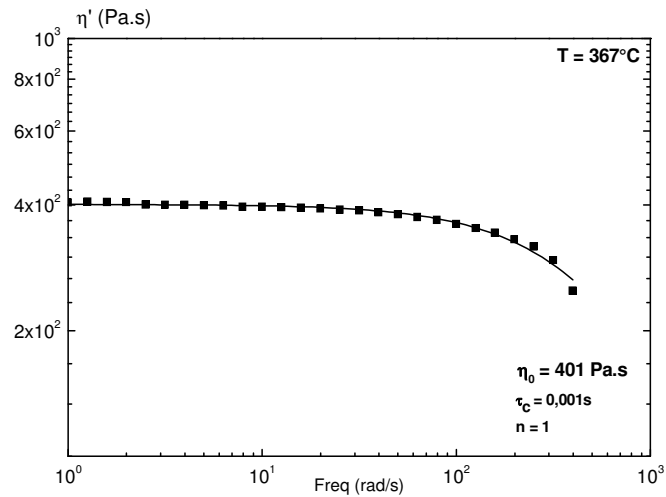
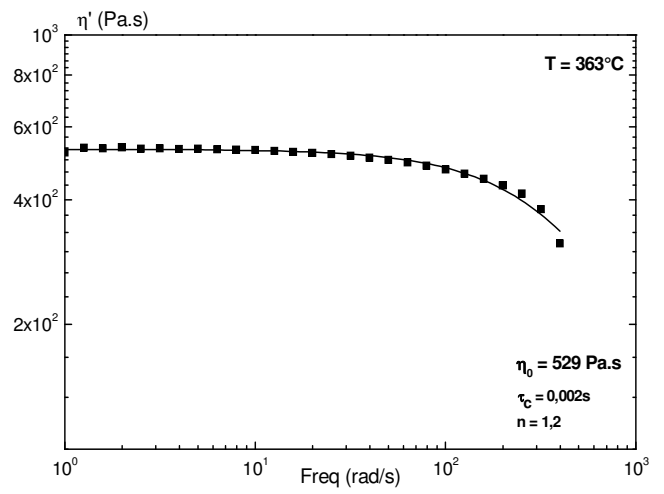
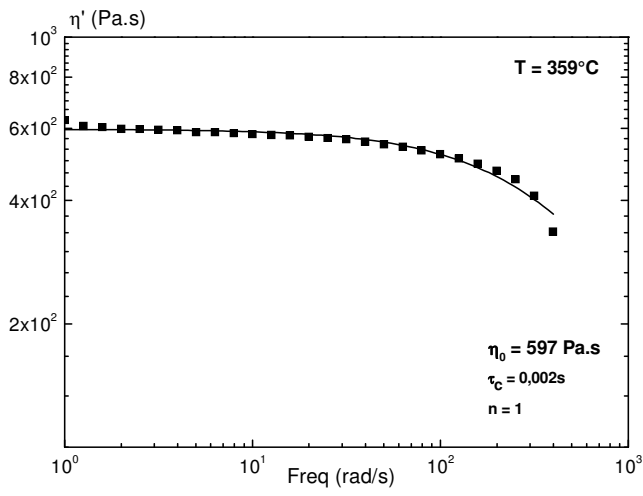
## Viscosité limite : Méthode Cole - Cole



Représentation Cole Cole de la viscosité pour des températures comprises entre 326 et 345 °C pour le PEKK 6003 et détermination de l'énergie d'activation.

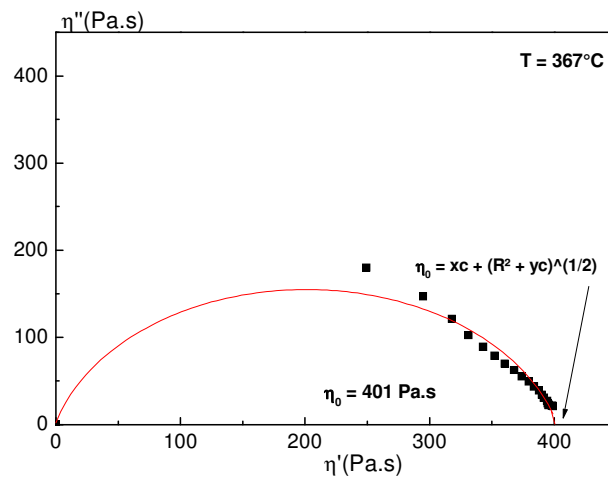
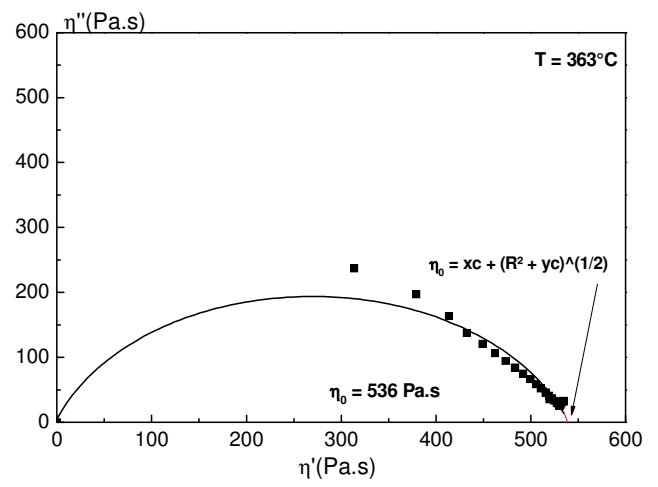
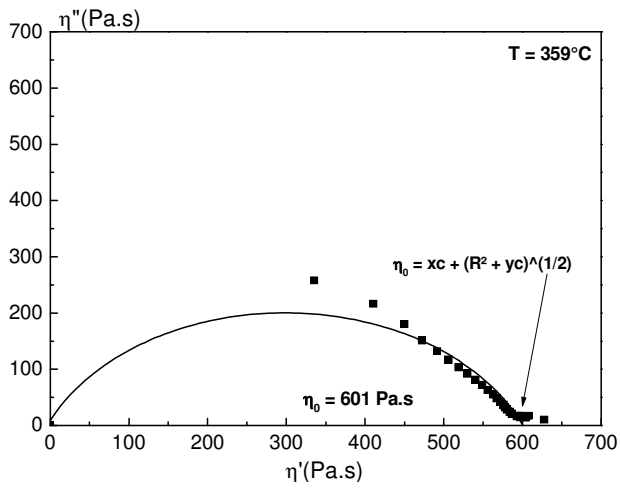
# Etude rhéologique du PEKK 7003

## Viscosité limite : Modèle de Cross



Evolution de la viscosité en fonction de la fréquence pour des températures comprises entre 355 et 367 °C pour le PEKK 7003.

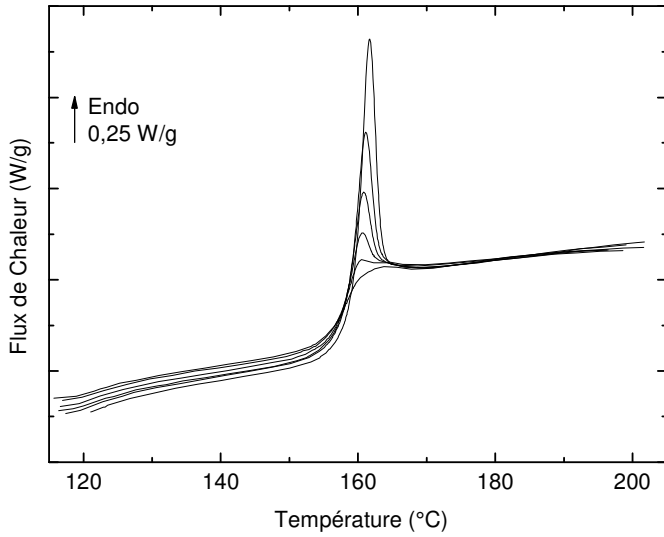
## Viscosité limite : Méthode Cole – Cole



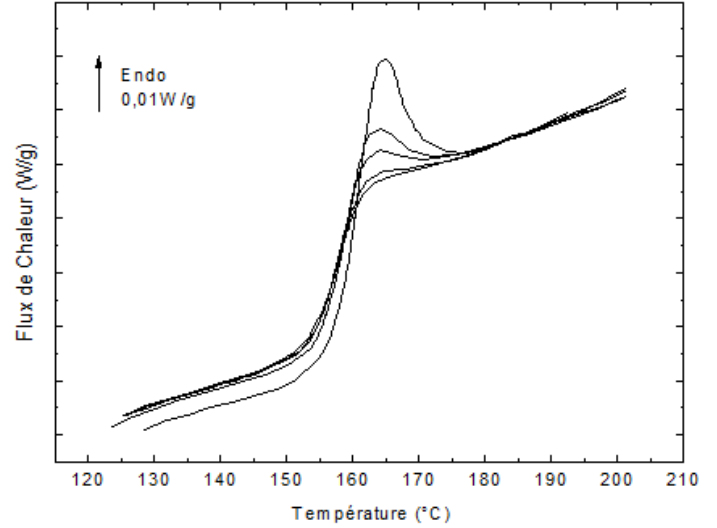
Représentation Cole Cole de la viscosité pour des températures comprises entre 326 et 345 °C pour le PEKK 7003.

## Annexe 3 : Etude du vieillissement physique

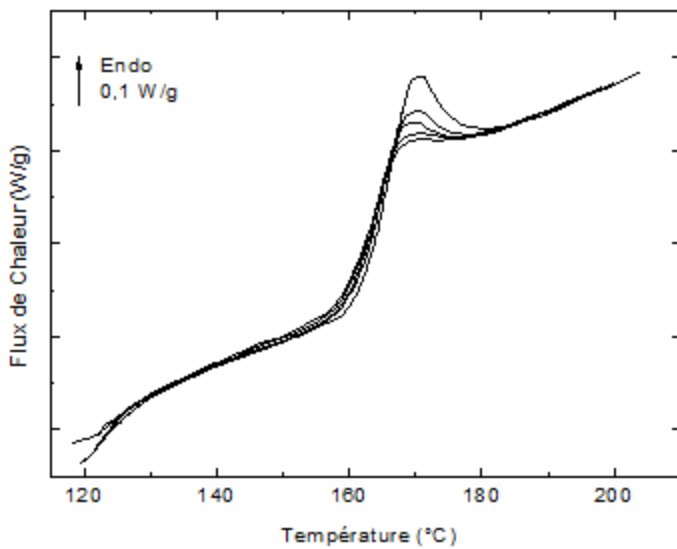
### Analyse Calorimétrique Diatherme



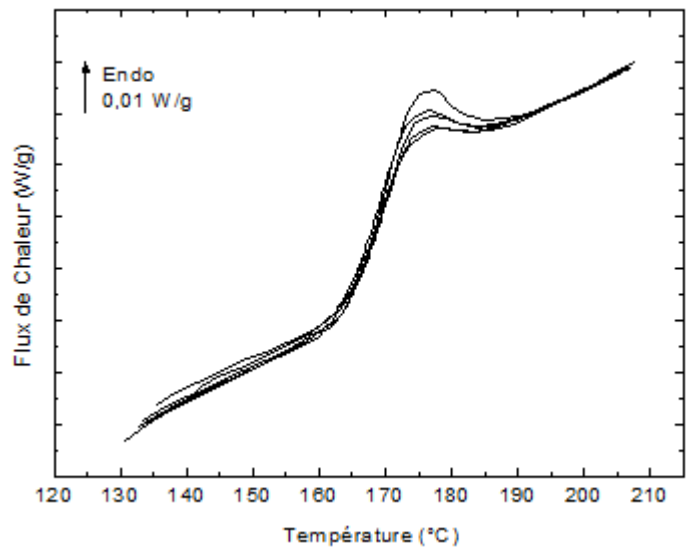
Thermogramme du PEKK 6002, ayant subi les refroidissements  $qr = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3$  °C/min.



Thermogramme du PEKK 6003, ayant subi les refroidissements  $qr = 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3$  °C/min.

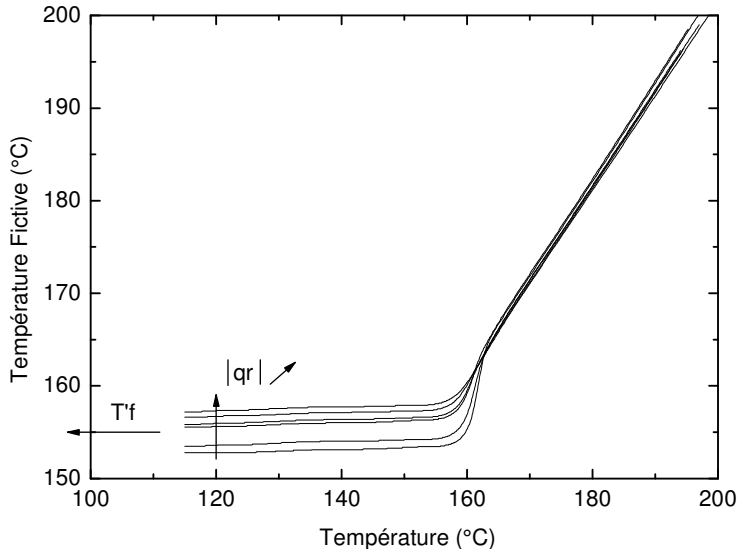


Thermogramme du PEKK 7002, ayant subi les refroidissements  $qr = 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$  °C/min.

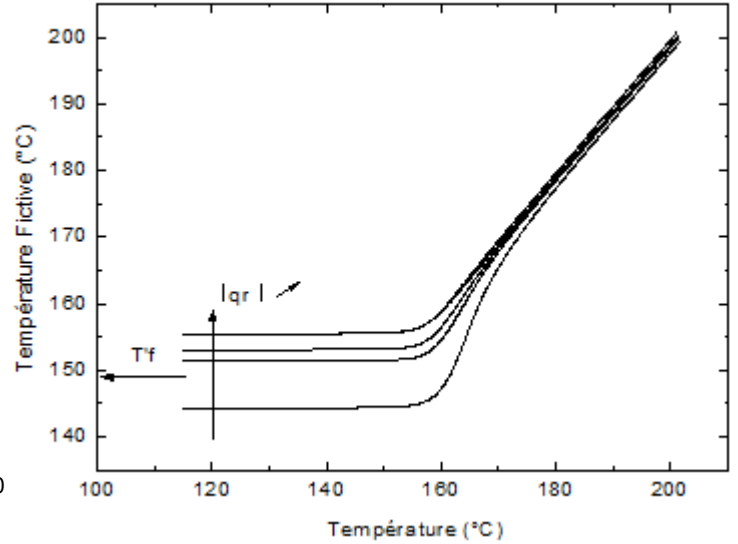


Thermogramme du PEKK 8002, ayant subi les refroidissements  $qr = 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25$  °C/min.

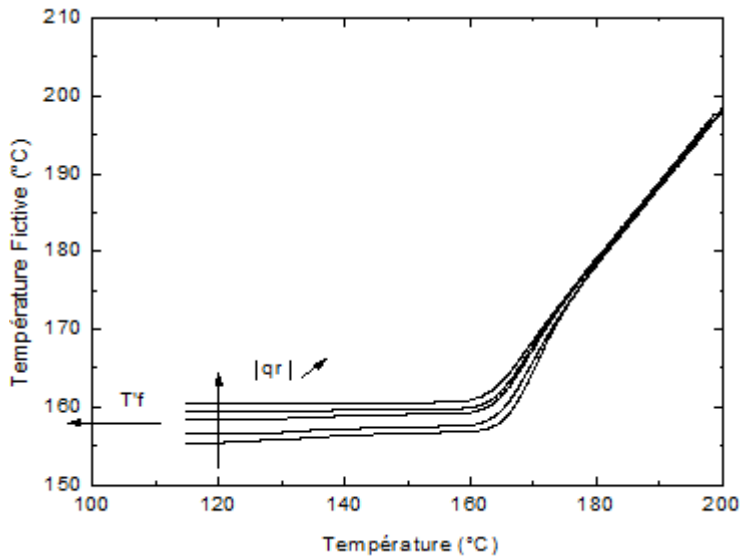
## Températures fictives



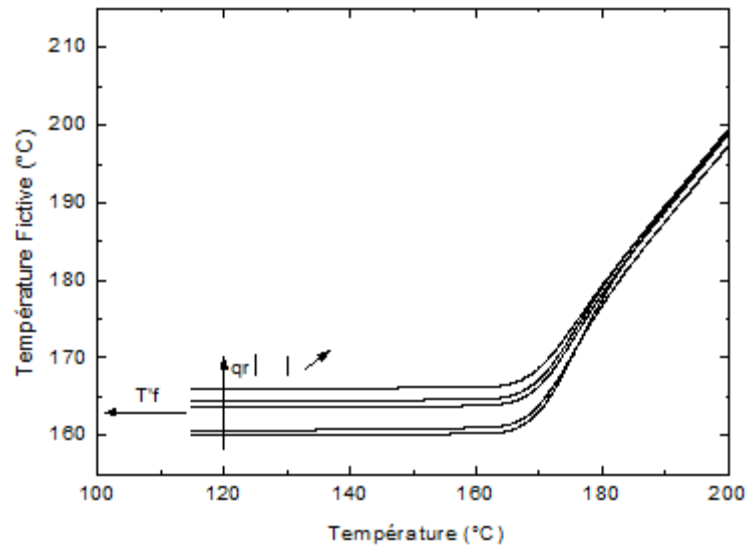
Variation de la température fictive du PEKK 6002 en fonction de la température pour plusieurs refroidissements ( $qr = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 \text{ °C/min}$ ).



Variation de la température fictive du PEKK 6003 en fonction de la température pour plusieurs refroidissements ( $qr = 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 \text{ °C/min}$ ).



Variation de la température fictive du PEKK 7002 en fonction de la température pour plusieurs refroidissements ( $qr = 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 \text{ °C/min}$ ).



Variation de la température fictive du PEKK 8002 en fonction de la température pour plusieurs refroidissements ( $qr = 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25 \text{ °C/min}$ ).



## Energie d'activation de la relaxation structurale due au vieillissement

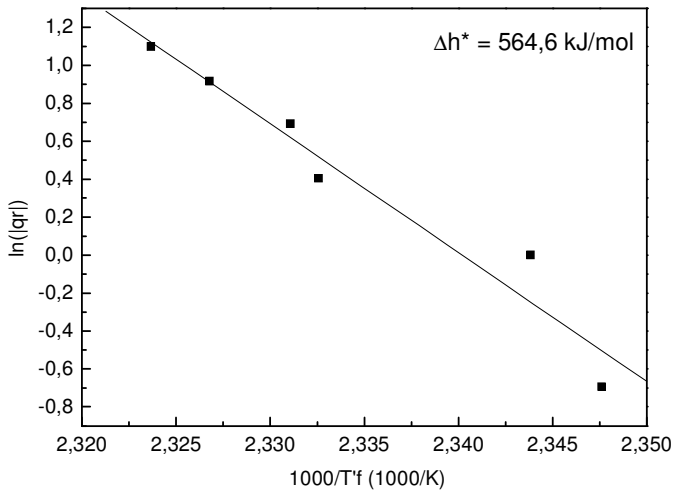


Diagramme d'Arrhenius de la température fictive du PEKK 6002.

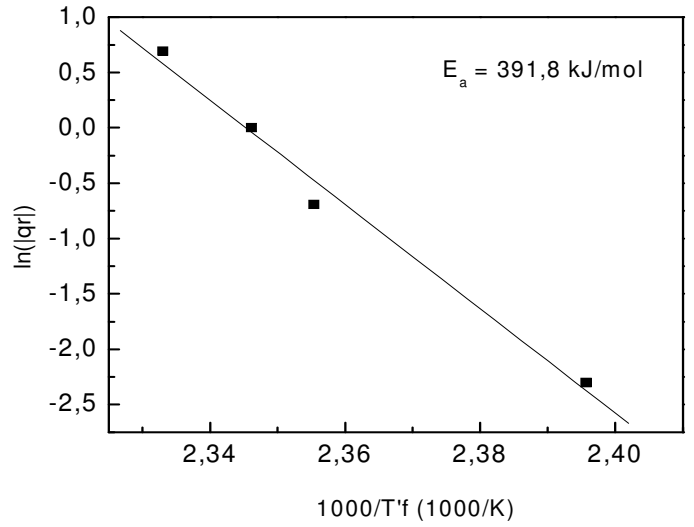


Diagramme d'Arrhenius de la température fictive du PEKK 6003.

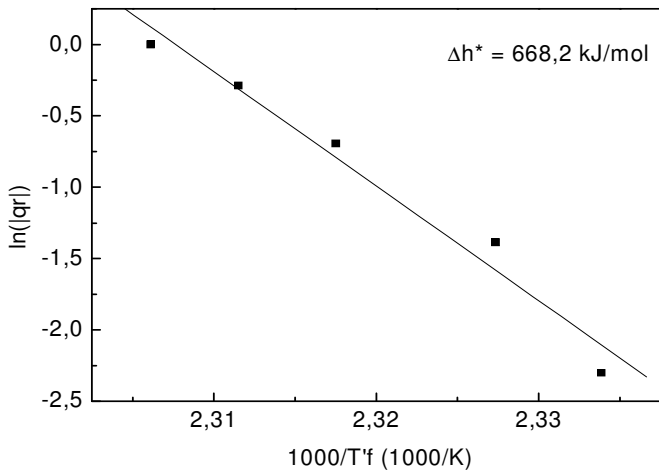


Diagramme d'Arrhenius de la température fictive du PEKK 7002.

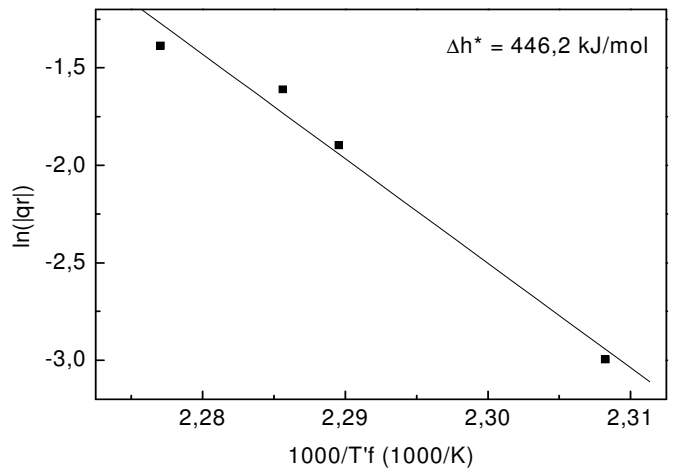


Diagramme d'Arrhenius de la température fictive du PEKK 8002.



**Titre : Conductivité, diffusivité, émissivité thermiques de composites Poly(EtherKetoneKetone) / Charges carbonées : Fibres continues et particules.**

Résumé : L'objectif de ces recherches est l'amélioration du procédé de placement de fibre par dépose laser, appliqué à des composites Poly(EtherKetoneKetone) / fibre carbone continue. L'optimisation des paramètres de dépose implique l'étude de la stabilité de la matrice, ainsi que l'analyse du comportement thermique des composites. La conductivité et diffusivité thermiques, ainsi que l'émissivité sont les paramètres clés pour comprendre le comportement des transferts volumiques et surfacique dans ces matériaux. Des composites PEKK/particules de carbone ont été élaborés afin d'étudier l'effet de la morphologie du carbone sur les paramètres thermiques. L'émissivité des composites PEKK / fibres continues a été mesurée en comparant les radiations émises par le matériau et celle émises par un corps noir à la même température. La conductivité et la diffusivité thermiques, qui sont des paramètres intrinsèques au composite, augmentent avec le taux de charge et la température. Ces deux paramètres ont été étudiés en fonction de la température, dans le cas de composite PEKK / fibre carbone continue et PEKK / particules de carbone pour plusieurs taux de charge.

**Title : Thermal conductivity, diffusivity and emissivity of Poly(EtherKetoneKetone) / Carbon composites : Continious fibers continues and particles.**

Abstract : The aim of this research is the improvement of the laser depositing fiber placement process, applied to Poly (EtherKetoneKetone) / continuous carbon fiber composites. The optimization of deposit parameters implies the investigation of the stability of the matrix and of the thermal behavior of composites. Thermal conductivity, diffusivity, and optical emissivity, are the key parameters for understanding the behavior of volume and surface conduction of composites. PEKK / carbon particle composites have been processed to study the effect of carbon morphology on thermal parameters. The emissivity of the PEKK / continuous fiber composites was measured by comparing the radiation emitted by the material with the one emitted by a black body at the same temperature. Thermal conductivity and diffusivity, which are intrinsic parameters of the composite, increase with the rate of charge and the temperature. These two parameters have been studied as a function of temperature, in the case of PEEK / continuous fibers composites and PEKK / carbon particles composites for various charge rates.