

# Caractérisation des cinétiques de cristallisation du poly(éther éther cétone) (PEEK) par mesure de la chaleur spécifique en calorimétrie différentielle à balayage rapide

Théo BAUMARD<sup>1</sup>, Elissa EL RASSY<sup>1</sup>, Nicolas BOYARD<sup>1</sup>, Steven LE CORRE<sup>1</sup>, Jean-Luc BAILLEUL<sup>1\*</sup>, Jérôme BIKARD<sup>2</sup>, Lise TROUILLET-FONTI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nantes Université, CNRS, Laboratoire de Thermique et Energie de Nantes, LTeN, Site de la Chantrerie – rue Christian Pauc – 44306 Nantes

<sup>2</sup>Solvay – Centre de Recherche et Innovation de Lyon  
85, rue des Frères Perret – 69192 Saint-Fons

\*(auteur correspondant : [jean-luc.bailleul@univ-nantes.fr](mailto:jean-luc.bailleul@univ-nantes.fr))

**Résumé** - Les cinétiques de cristallisation isotherme et non-isotherme du PEEK sont caractérisées expérimentalement par DSC Flash. Une méthode discrète permettant de reconstruire les cinétiques à partir d'essais de cristallisation interrompus est présentée. L'analyse basée sur la mesure directe de la capacité thermique massique pour évaluer la cristallisation est détaillée, et évite les erreurs induites par la prise en compte de phénomènes de fusion-recristallisation lors de l'intégration usuelle de l'enthalpie apparente de fusion. Le modèle de Marand est utilisé pour décrire la cinétique de cristallisation isotherme. Un diagramme TRC du PEEK est présenté pour des vitesses de refroidissement proches de celles des procédés industriels.

## Nomenclature

$C$	taux d'épaississement des lamelles	$T$	température, K
$C_p$	capacité thermique massique, $J.K^{-1}.kg^{-1}$	$t$	temps, s
$H$	enthalpie, J	<i>Symboles grecs</i>	
$k$	fonction d'Avrami, $s^{-n}$	$\alpha$	cristallinité relative
$m$	masse, kg	$\phi$	flux de chaleur, W
$n$	exposant d'Avrami	$\tau$	temps caractéristique de Marand, s

## 1. Introduction

L'utilisation de composites thermoplastiques est en plein essor dans l'industrie du transport pour répondre notamment à des réglementations d'émissions plus strictes qui rendent nécessaire l'allègement des structures. Pour atteindre les cadences requises par ce marché à fort volume de production, des procédés de mise en forme et d'assemblage permettant des temps de cycle courts (injection, thermoformage, soudage thermoplastique) sont utilisés. Ces procédés, en général non-isothermes, reposent sur une mise en œuvre au-dessus de la température de fusion de la matrice thermoplastique. La microstructure de la pièce finale dépend donc des conditions de refroidissement depuis l'état fondu. La caractérisation de la cristallisation de ces polymères semi-cristallins est nécessaire pour comprendre les relations entre paramètres procédés et propriétés finales des pièces. Dans les procédés de soudage de pièces thermoplastiques par exemple, l'interaction entre la diffusion des chaînes à l'interface et la cristallisation peut entraîner des variations significatives de la qualité de l'adhésion en fonction du cycle de température imposé [1].

Le poly(éther éther cétone) (PEEK) est un polymère thermoplastique semi-cristallin haute performance présentant d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne stabilité thermique, utilisé notamment pour des applications structurales dans l'industrie aérospatiale et automobile. La cristallisation du PEEK en conditions isothermes et non-isothermes à des vitesses allant jusqu'à 30K/min a fait l'objet de nombreuses études en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [2,3,4]. Cependant, aucune étude ne présente de résultats en conditions non-isothermes pour des vitesses de refroidissement proches de celles des procédés industriels (10-100K/s).

## 2. Méthodologie expérimentale

### 2.1. Calorimétrie différentielle à balayage rapide (FSC)

La calorimétrie différentielle à balayage rapide (FSC ou DSC Flash) est une extension récente de la calorimétrie différentielle standard, permettant d'atteindre des vitesses de chauffage et refroidissement jusqu'à  $10^6$  K/s [5]. Cette technique permet notamment d'investiguer des phénomènes de changement de phase très rapides, souvent inaccessibles pour les appareils conventionnels. Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil Mettler Toledo Flash DSC1 à compensation de puissance, équipé de capteurs à puce UFS1 permettant une vitesse de chauffage jusqu'à 10000K/s et de refroidissement jusqu'à 5000K/s.

Le matériau de l'étude est un grade de PEEK faible viscosité développé par Solvay et fourni sous forme de granulés. Après étuvage, un échantillon du matériau est prélevé à l'aide d'un scalpel et positionné au centre de la zone de mesure du capteur, puis fondu à une vitesse de 10K/s pour permettre un bon contact thermique avec la puce (Figure 1). Une masse relativement élevée d'échantillon en comparaison d'autres études de la littérature (environ 500ng) est utilisée pour assurer que les phénomènes de cristallisation sont représentatifs de ceux du matériau massif.

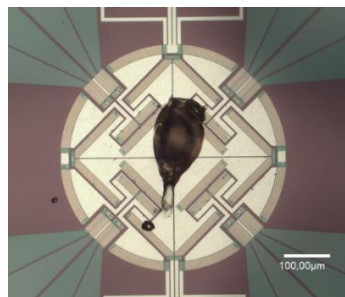


Figure 1 – Echantillon de PEEK sur un des micro-fours d'une puce UFS1

### 2.2. Caractérisation des cinétiques de cristallisation par méthode discrète

#### 2.2.1. Cristallisation isotherme

Des essais préliminaires ont montré que la caractérisation des cinétiques de cristallisation directement à partir de l'intégration du pic de cristallisation pendant le refroidissement n'est pas possible à cause d'un ratio signal/bruit trop faible. Une méthode discrète basée sur une approche séquentielle est par conséquent appliquée pour caractériser la cristallisation. Le protocole isotherme, développé lors d'une précédente étude [6] et décrit en Figure 2a., consiste à (1) effacer l'historique thermique du matériau en passant au dessus de la température de fusion, (2) refroidir à vitesse élevée (2000K/s, ce qui est largement suffisant pour assurer une trempe du matériau) jusqu'à la température de cristallisation isotherme, (3) effectuer un palier isotherme d'une durée définie, (4) refroidir à 2000K/s jusqu'à température ambiante et (5) chauffer à 2000K/s jusqu'à 380°C. Ce protocole est répété en faisant varier le temps et la

température du palier isotherme. La cristallinité induite est évaluée directement à partir de l'analyse de la courbe de chauffage : chaque point sur la courbe de l'évolution temporelle de la cristallinité correspond donc à un essai de cristallisation isotherme donné. La cristallisation isotherme est étudiée ici entre 160°C et 320°C (soit une plage de température entre  $T_g+10^\circ\text{C}$  et  $T_m-20^\circ\text{C}$  approximativement), et pour des temps de palier variant entre 0.01s et 3600s.

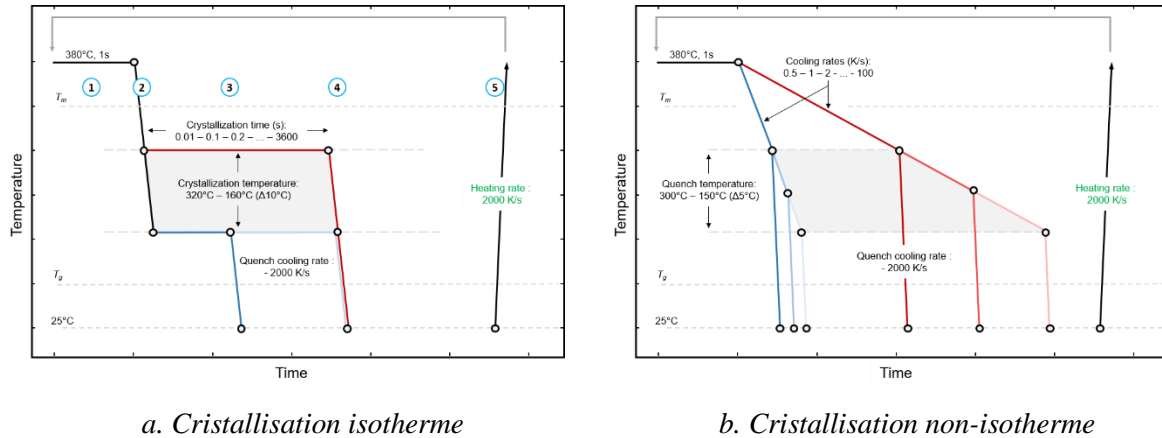


Figure 2 – Cycle thermique appliqué en FSC

### 2.2.2. Cristallisation non isotherme

La méthode discrète présentée ci-dessus est étendue à l'étude de la cristallisation non-isotherme (Figure 2b.). Après l'étape d'effacement de l'historique thermique, l'échantillon est refroidi à la vitesse d'intérêt jusqu'à une température fixée  $T_{\text{quench}}$  avant de tremper la microstructure obtenue à 2000K/s. L'échantillon est ensuite chauffé à 2000K/s pour fondre les cristaux formés lors du refroidissement. L'essai est ensuite répété pour plusieurs valeurs de  $T_{\text{quench}}$  (entre 150°C et 300°C) et plusieurs valeurs de vitesse de refroidissement (de 0.5 à 100K/s) pour reconstruire de manière discrète la cinétique de cristallisation.

## 3. Résultats expérimentaux

### 3.1. Cristallisation isotherme

Un exemple de courbes correspondant au flux de chaleur brut mesuré lors de l'étape de chauffage suivant la cristallisation isotherme, obtenues en faisant varier le temps de palier pour une température de 220°C, est présenté en Figure 3.

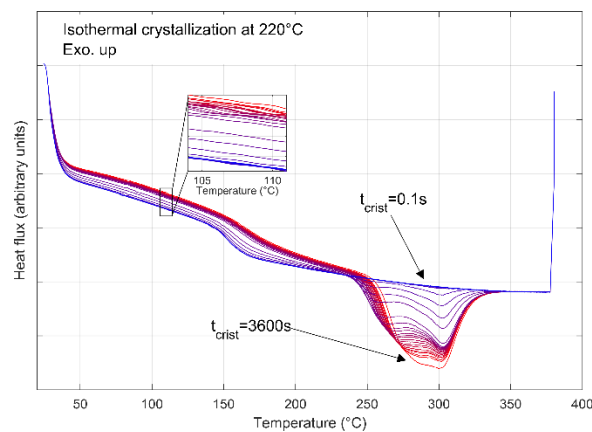


Figure 3 – Flux de chaleur enregistré lors du chauffage suivant une cristallisation à 220°C pour différentes durées d'isotherme

Les courbes présentent une transition marquée au voisinage de 160°C, correspondant à la transition vitreuse de la phase amorphe, puis un pic de fusion d'amplitude variable suivant la durée du palier de cristallisation isotherme. Deux pics de fusion distincts sont apparents ; ce phénomène de double fusion, classique pour les PEEK, correspond à la fusion de deux populations cristallines. Il a cependant été montré dans la littérature que le pic correspondant à la température de fusion la plus élevée est dû à un phénomène de fusion-recristallisation pendant le chauffage [5,6] : dès que la phase cristalline commence à fondre, les chaînes orientées peuvent recrystalliser en lamelles plus stables. Ce phénomène se produit en continu jusqu'à ce que la recrystallisation ne soit plus possible. Par conséquent, la méthode consistant à mesurer la cristallisation générée pendant le palier isotherme à partir de l'intégration directe du pic de fusion global n'est pas directement applicable : ce pic étant la somme de l'enthalpie de fusion associée aux cristaux générés pendant l'isotherme, et de l'enthalpie de fusion/recristallisation. Par ailleurs, le phénomène étant continu, la déconvolution des pics de fusion qui permettrait de considérer uniquement l'enthalpie associée au premier pic n'est également pas adaptée.

Pour éviter l'erreur liée à la prise en compte de ce phénomène, la mesure directe de la variation de la capacité thermique massique de l'échantillon est proposée. En effet, la capacité thermique dépend linéairement du taux de cristallinité  $\alpha$  par l'équation (1), et le flux de chaleur mesuré par calorimétrie est proportionnel à la capacité thermique massique (équation 2).

$$C_p^{tot}(\alpha, T) = (1 - \alpha)C_p^{am.}(T) + \alpha C_p^{cr.}(T) \quad (1)$$

$$\phi = \frac{dH}{dt} = m C_p^{tot} \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

La nouvelle approche consiste donc à observer la variation du flux de chaleur  $\phi$  mesuré par la DSC pendant le chauffage après cristallisation isotherme en fonction du temps de palier, et pour une température inférieure à la température de transition vitreuse de façon à empêcher toute modification de la structure cristalline. En pratique la variation observée est moyennée sur la plage 105°C - 110°C (voir encart sur la Figure 3). La Figure 4 présente l'évolution de la cristallinité relative de l'échantillon en fonction du temps, calculée avec les deux méthodes présentées (intégration du pic de fusion global et variation de la capacité thermique) et pour des températures de palier entre 230°C et 290°C.

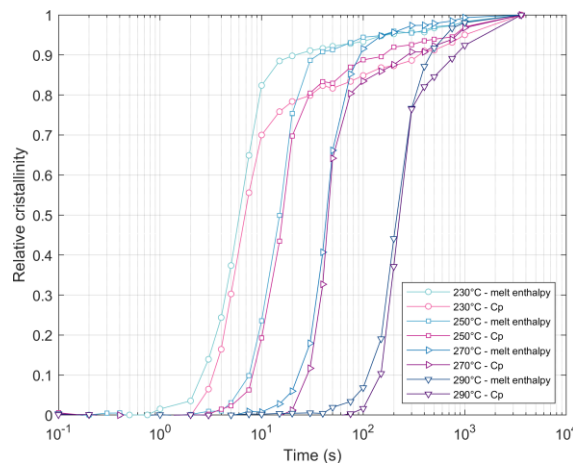


Figure 4 – Evolution de la cristallinité relative mesurée par enthalpie de fusion totale et capacité thermique massique

Les courbes obtenues (indépendamment de la méthode) montrent dans un premier temps une évolution sigmoïdale de la cristallinité attribuée à la cristallisation primaire, puis une évolution linéaire avec le logarithme du temps attribuée à l'épaississement des lamelles cristallines (cristallisation secondaire). Les deux approches conduisent à des temps de demi-cristallisation

équivalents. L'approche basée sur l'intégration directe du pic de fusion conduit à une surestimation de la cristallinité, liée à la prise en compte de l'enthalpie de fusion/recristallisation.

La cristallisation isotherme du matériau est décrite par un modèle proposé par Marand [7], développé initialement pour décrire la cristallisation des polyéthylènes linéaires (équation 3).

$$\alpha(t) = \alpha^P(t) + \alpha^S(t) \quad (3)$$

La cristallinité est modélisée comme la somme de deux termes : la cristallisation primaire, décrite par une loi d'Avrami (équation 4), et la cristallisation secondaire supposée comme dépendant uniquement d'un mécanisme lié à l'épaississement des lamelles cristallines du matériau (équation 5). Une loi logarithmique est proposée pour ce mécanisme, de façon analogue aux travaux de Weeks [8].

$$\alpha^P(t) = \alpha^P(\infty)[1 - e^{-kt^n}] \quad (4)$$

$$\alpha^S(t) = -C \int_0^t \alpha^P(t') \frac{d \log\left(1 + \frac{t-t'}{\tau}\right)}{dt'} dt' \quad (5)$$

Le paramètre  $\alpha^P(\infty)$  représente la cristallinité limite associée à la cristallisation primaire ;  $k$  et  $n$  représentent la fonction cinétique (thermodépendante) et l'exposant d'Avrami respectivement ;  $C$  est un paramètre décrivant la vitesse d'épaississement des lamelles, et  $\tau$  est une constante de temps.

Les paramètres du modèle sont identifiés pour chaque température à l'aide d'une routine d'optimisation développée sur MATLAB. La comparaison entre cristallinité relative expérimentale et modélisée est présentée en Figure 5 pour deux températures isothermes à 200°C et 250°C. Un très bon accord entre les données expérimentales et la cristallinité prédite par le modèle est observé sur la majorité de la plage de températures de cristallisation étudiée (160°C à 300°C). Aux températures les plus élevées, un temps de cristallisation supérieur à 1h serait nécessaire pour assurer une cristallisation primaire complète. Les valeurs de l'exposant d'Avrami obtenues sont comprises entre 2.8 et 3.4, ce qui est cohérent avec une germination instantanée et une croissance sphérolitique des cristaux et suggère que les mécanismes de cristallisation observés sont représentatifs du matériau massif.

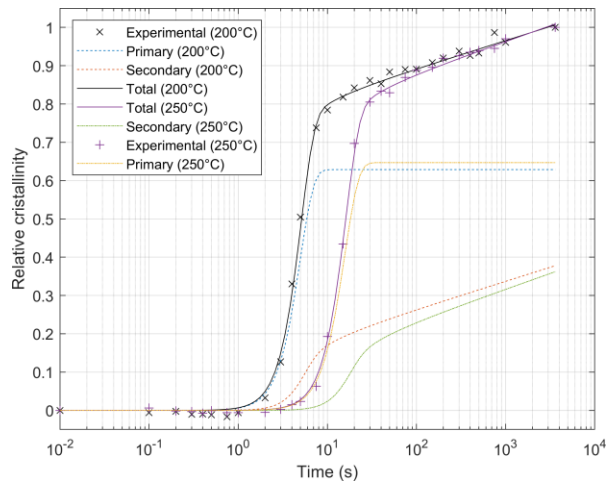


Figure 5 – Evolution de la cristallinité relative expérimentale et modélisée

### 3.2. Cristallisation non-isotherme

Un exemple de de courbes correspondant au flux de chaleur brut mesuré lors de l'étape de chauffage suivant la cristallisation non isotherme, obtenues en faisant varier la température

avant la trempe, est présenté en Figure 6 pour une vitesse de refroidissement de 5K/s. Un double pic de fusion peut être observé ; l'enthalpie associée à la fusion augmente avec la diminution de la température  $T_{\text{quench}}$ .

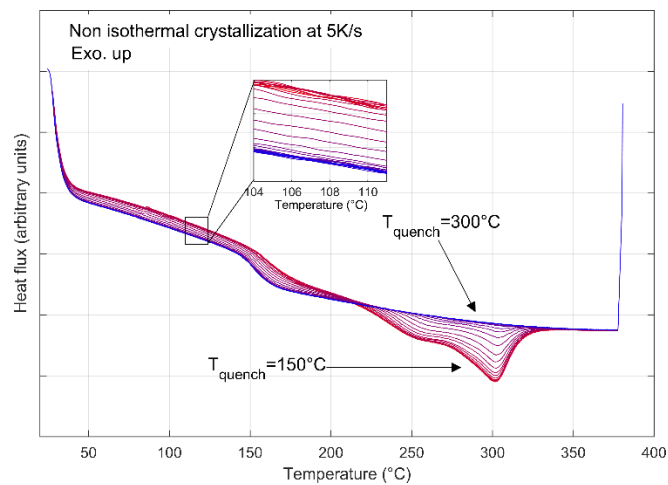


Figure 6 – Flux de chaleur mesuré au chauffage après cristallisation non isotherme à 5K/s interrompue à différents instants

Le double pic de fusion est également dû à un phénomène de fusion/recristallisation pendant la chauffe. Par conséquent, l'analyse de la cinétique de cristallisation est effectuée à partir de l'observation de l'évolution de la capacité thermique massique comme présenté précédemment. L'évolution de la cristallinité relative maximale en conditions non isothermes est présentée Figure 7 en fonction de la vitesse de refroidissement. On observe une diminution marquée de la cristallinité pour des vitesses de refroidissement supérieures à 10K/s avec une amorphisation complète au dessus de 100K/s. Ceci valide le choix d'une vitesse de refroidissement de 2000K/s dans le protocole employé comme adéquate pour tremper la microstructure cristalline.

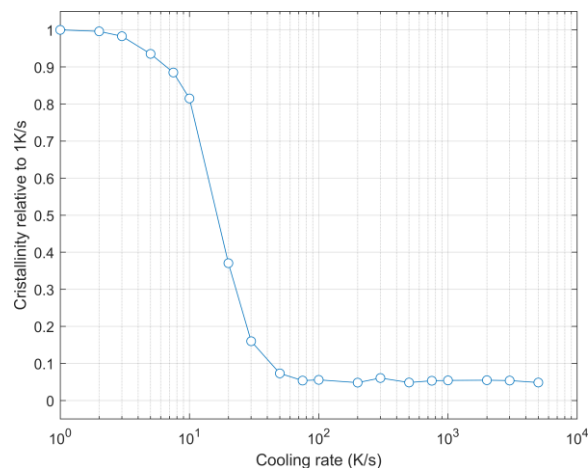


Figure 7 – Evolution de la cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement

L'évolution de la capacité thermique massique en fonction de la température pour les différentes vitesses de refroidissement évaluées présente une allure sigmoïdale classique de la cristallisation non isotherme. La dérivation des courbes permet de reconstruire l'évolution du flux de chaleur endothermique lié à la cristallisation (Figure 8). Le protocole expérimental proposé permet donc d'obtenir la forme du pic de cristallisation, qui n'est pas accessible en FSC par méthode directe, et ce pour des vitesses de refroidissement jusqu'à 5000 fois plus élevées qu'en DSC. On observe une diminution de l'amplitude du pic de cristallisation avec

l'augmentation de la vitesse de refroidissement, ainsi qu'un décalage de l'extremum vers les températures plus basses : de 270°C à 0.5K/s jusqu'à 220°C à 15K/s.

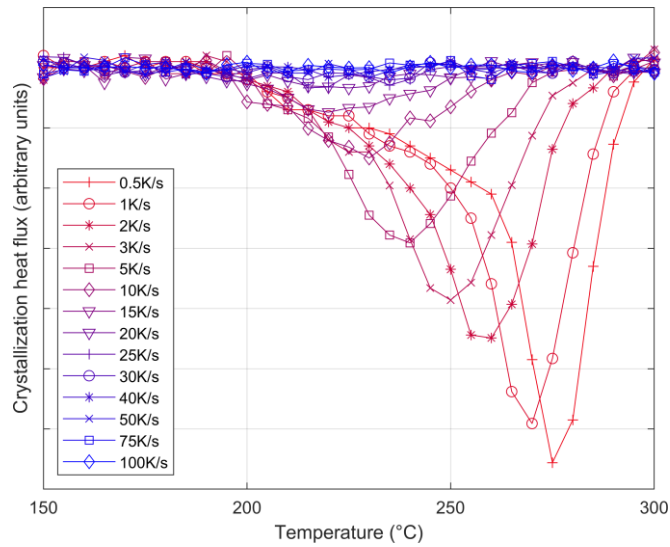


Figure 8 – Flux de chaleur lié à la cristallisation reconstruit par méthode discrète

Cette campagne expérimentale permet également d'éditer un diagramme procédé TRC (diagramme de transformation en refroidissement continu, Figure 9) du PEEK, dans une gamme de vitesses de refroidissement correspondant à celle des procédés de mise en forme industriels. Ce diagramme permet de déterminer la cristallinité relative du matériau en conditions non isothermes, et donc de définir les vitesses de refroidissement adéquates en fonction de la structure cristalline recherchée. Ce graphique fait notamment apparaître que le phénomène de cristallisation a lieu majoritairement entre 270°C et 200°C, température en dessous de laquelle la mobilité moléculaire est trop limitée. Un modèle analytique permettant de décrire la cinétique de cristallisation non isotherme du PEEK à partir des résultats expérimentaux obtenus reste à développer.

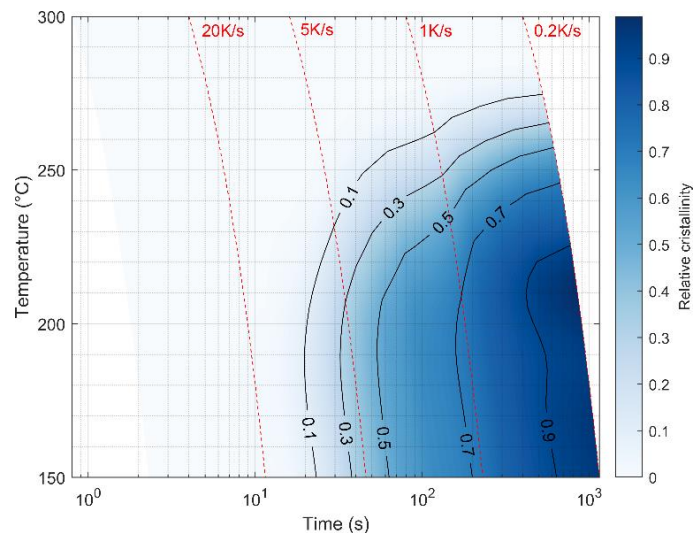


Figure 9 – Diagramme TRC du PEEK

#### 4. Conclusion

Ce travail expérimental et de modélisation a permis de caractériser les cinétiques de cristallisation isothermes et non isothermes du PEEK par calorimétrie différentielle à balayage rapide. Le protocole basé sur l'analyse d'essais de cristallisation interrompus permet de passer

outre la lenteur relative des mécanismes de cristallisation du matériau étudié. L'utilisation de la capacité thermique massique comme mesure de la cristallinité permet également d'éviter l'erreur induite par la prise en compte du phénomène de fusion-recristallisation dans le calcul de l'enthalpie de fusion des cristaux.

L'étude en cristallisation isotherme fait apparaître un mécanisme de cristallisation secondaire avec une évolution logarithmique en temps, attribué à l'épaississement des lamelles. Le modèle de Marand est utilisé et décrit adéquatement la cinétique de cristallisation. Les essais de cristallisation non isothermes interrompus permettent d'obtenir pour la première fois une description de la cinétique de cristallisation du PEEK dans une gamme de vitesses de refroidissement comparable à celle des procédés industriels.

Un modèle permettant de décrire la cinétique non isotherme est en cours de développement. Par ailleurs, la méthodologie expérimentale proposée est utilisée actuellement pour étendre l'étude à la dégradation du matériau, afin de caractériser l'impact de phénomènes de thermo-oxydation sur la capacité du PEEK à cristalliser.

## Références

- [1] J. Avenet, T. Cenders, S. Le Corre, J-L. Bailleul, A. Levy, Experimental correlation of rheological relaxation and interface healing times in welding thermoplastic PEKK composites, *Composites: Part A.*, 149 (2021), 1064-1089.
- [2] C. Bas, P. Battesti, N. Albérola, Crystallization and melting behaviors of poly(aryletheretherketone) (PEEK) on origin of double melting peaks, *Journal of Applied Polymer Science*, 53-13(1994), 1745-1757.
- [3] P. Cebe, Non-isothermal crystallization of poly(etheretherketone) aromatic polymer composite, *Polymer Composites*, 9-4 (1988), 271-279
- [4] E. Bessard, O. De Almeida, G. Bernhart, Unified isothermal and non-isothermal modelling of neat PEEK crystallization, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115 (2014), 1669-1678
- [5] A. Toda, R. Androsch, C. Schick, Insights into polymer crystallization and melting from fast scanning chip calorimetry, *Polymer*, 91 (2016), 239-263
- [6] X. Tardif, B. Pignon, N. Boyard, J. Schmelzer, V. Sobotka, D. Delaunay, C. Schick, Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter, *Polymer Testing*, 36 (2014), 10-19.
- [7] H. Marand, Z. Huang, Isothermal lamellar thickening in linear polyethylene: correlation between the evolution of the degree of crystallinity and the melting temperature, *Macromolecules*, 37 (2004), 6492-6497
- [8] J. Weeks, Melting temperature and change of lamellar thickness with time for bulk polyethylene, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 67-5 (1963), 441-451.