

ETUDE DE L'INFLUENCE DES CYCLES DE TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES MESURES DE PERTE DE MASSE ET DES VARIATIONS DIMENSIONNELLES DU PEEK

M. Yaouiss^{a*}, F. Kifani-Sahban^a, A. Zerrouh^b, L. Belkbir^b, T. Cordero^c, J. Arauzo^d

^aLaboratoire de thermodynamique et Energétique, Faculté des Sciences,
B.P. 1014, Rabat, Maroc

^bLaboratoire de la Réactivité des Systèmes Solide-Gaz, Faculté des Sciences,
B.P. 1014, Rabat, Maroc

^cDépartement de Génie Chimique, Faculté des Sciences, Université de Malaga,
Malaga, Espagne

^dDépartement de Génie Chimique, Centre Polytechnique des Ingénieurs,
Université de Saragosse, Saragosse, Espagne

(Reçu le 19 octobre 1998 - Révisé le 20 janvier 1999)

Summary : In this paper, we are studying the influence of thermal processing cycles on weight loss and dimensional variations of PEEK treated under nitrogen. Two series of tests are made. In the first serie, the sample is treated one time from the ambient temperature to the desired final temperature of reaction and was then cooled. In the second serie, one sample undergoes successive treatments. In fact, the sample is treated from the ambient temperature to the desired final temperature, cooled and retreated again from the ambient temperature to another final temperature superior to the first one.

The results obtained with the two series of experiments show that the thermal pressing cycles don't have any influence on the weight loss, just like on the dimensional variations before 500°C. But after 500°C, a difference exists between the dimensional variations of the two series. This difference indicates the effect of cycle treatment on the dimension of solicited specimen.

Keywords : PEEK, dimensional variations, contraction, dilation, plastic phase

INTRODUCTION

Au cours des dernières années, le développement des matériaux composites, constitués d'une matrice organique de haute performance et d'un renfort filamentaire, a pris un essor considérable.

L'intérêt principal de ces matériaux réside dans le fait qu'ils présentent une facilité des processus de traitement en fusion et une faible densité par rapport aux matériaux traditionnels. Ces composites de haute performance jouent un rôle important dans la conception et la fabrication des composés clés pour des applications en aérospatial et aéronautique. De plus, ils sont actuellement employés dans les industries pétrolière, nucléaire ...

Parmi les composites à matrice thermostable, le poly (ether-ether-cétone) dénommé PEEK, est très employé dans les secteurs précités. Le PEEK est un polymère thermoplastique de nature semi-cristalline. Ses hautes performances sont liées à ses excellentes caractéristiques telles que la stabilité thermique, une grande résistance aux agents chimiques et de bonnes propriétés mécaniques.

Certains auteurs se sont intéressés au comportement thermique du PEEK aux environs de la température de fusion et même à des températures supérieures à celle-ci. D'autres auteurs ont étudié l'influence du traitement thermique sur les propriétés physiques et mécaniques du PEEK. Il ressort de ces travaux que le PEEK est thermiquement stable jusqu'à 500°C [1-3] et que sa structure et ses propriétés mécaniques (module d'élasticité, limite d'élasticité, contrainte de rupture...) sont altérées par les cycles de traitement thermique [4-8]. Cependant, la littérature ne donne pas d'informations ni sur les variations dimensionnelles accompagnant le traitement thermique du PEEK ni sur l'effet des cycles de traitement thermique sur les dimensions de l'échantillon sollicité.

Nous nous intéressons dans ce travail à l'étude de l'influence des cycles de traitement thermique non seulement sur les caractéristiques physico-chimiques de la pyrolyse du PEEK sous azote mais également sur les conséquences physiques de la réaction et plus précisément sur les variations dimensionnelles du PEEK .

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La résine PEEK utilisée dans cette étude nous est offerte par le Professeur Asloun de La Faculté des Sciences et Techniques de Mohammédia. Le PEEK est sous forme de poudre, grade 380 (ICI,UK).

Les mesures de perte de masse sont faites dans une thermobalance «TA Instruments 2000 Thermal Analysis» au laboratoire du Professeur J. Arauzo de l'Université de Saragosse, Espagne. Ces mesures sont effectuées en régime dynamique avec une vitesse de montée en température de 10°C/min et sous un courant d'azote de 20cm³/min. La masse de l'échantillon traité est d'environ 6,5 mg.

Les analyses élémentaires du PEEK et des différents échantillons du PEEK traités ont été effectuées sur Perkin Elmer 2400CNH au service d'analyse commun de la Faculté des Sciences de Malaga. L'accès à ce service a été facilité par le Professeur T. Cordero du Département de Génie Chimique de l'établissement précité.

Pour les mesures des variations dimensionnelles, les échantillons sont sous forme de pastilles préparés à partir de la poudre et leur masse est d'environ 0,1g. Les échantillons sont traités dans un four dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées en thermobalance. Les échantillons sont pesés et ensuite mesurés dans les directions principales avant et après pyrolyse. La déformation globale de l'échantillon est représentée par le Jacobien de la transformation. Ce dernier renseigne sur la variation volumique d'un solide sollicité soit mécaniquement soit thermiquement. La variation de volume est le rapport du volume de l'échantillon à un instant donné (V) au volume initial (V_0). En mécanique des milieux continus, le Jacobien s'écrit comme suit :

$$J = \frac{V}{V_0}$$

$$J = 1 + \text{div } \vec{u} = 1 + u_{t,i}$$

où \vec{u} est le vecteur déplacement.

L'application de J dans la quantification des variations dimensionnelles et le détail et les explications des démonstrations aboutissant à l'expression de J sont données dans la référence [10].

Deux séries d'essais sont réalisées pour étudier l'influence du cycle de traitement thermique sur la perte de masse et sur les variations dimensionnelles accompagnant cette perte. Dans la première, un échantillon est traité une seule fois de la température ambiante à une température finale de réaction désirée, et est ensuite refroidi. Dans la seconde, un échantillon sert à réaliser toute une série d'essais. L'échantillon est traité de l'ambiante à une température finale fixée, refroidi et retraité de nouveau de l'ambiante à une autre température finale supérieure à la précédente.

Résultats et discussions

Caractéristiques de la pyrolyse du PEEK

Les tracés de perte de masse et de vitesse de perte de masse du PEEK, obtenus par thermogravimétrie, sont donnés sur la Fig. 1. Les proportions de résidu solide et de matières volatiles, ainsi que l'analyse élémentaire des résidus de la pyrolyse du PEEK pour différentes températures finales de réactions, sont données dans les tableaux I et II respectivement. Les résultats indiqués dans ces tableaux sont relatifs aux échantillons traités dans le four.

Les mesures de perte de masse montrent que le PEEK est stable jusqu'à 520°C. A partir de 520°C et jusqu'à 680°C, le PEEK perd 44% de sa masse initiale. Au delà de 680°C, la perte est très faible. Dans l'intervalle de température où la perte de masse est active, le tracé de perte de masse dérivée présente un seul pic, ce qui indiquerait que la réaction s'effectue en une seule étape. La vitesse de réaction est maximale à 580°C.

Les proportions du résidu solide regouées dans le tableau I montrent que le rendement du résidu solide diminue rapidement entre 520 et 604°C et que cette tendance s'atténue à partir de 604°C.

Les résultats regoués dans le tableau II indiquent que le résidu soli-

de s'enrichit en carbone au fur et à mesure que la température de la réaction augmente.

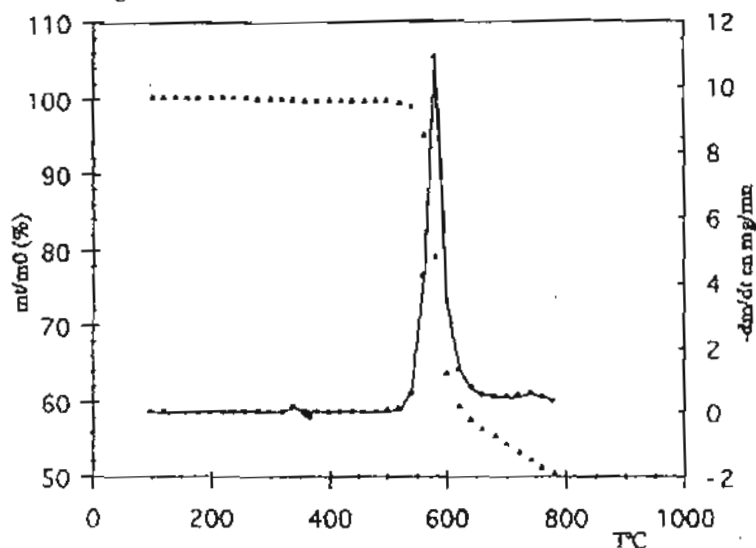


Figure 1 - Tracés ATG et DTG du PEEK

Tableau I

Rendement du résidu solide de la pyrolyse du PEEK, obtenu à différentes températures finales de réaction ($\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$)

T (°C)	m_0 (g)	m_f (g)	% résidu
500	0,00613	0,00601	98,695
554	0,00637	0,00531	83,673
604	0,00618	0,00368	59,547
652	0,00600	0,00322	55,333
700	0,00618	0,00320	53,074

Tableau.II.

Analyse élémentaires des résidus du PEEK obtenus à différentes températures finales de pyrolyse ($\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$)

T°C	%C	%H	%O
amb	75,31	3,74	20,95
500	76,68	3,83	19,49
550	79,24	3,70	17,06
600	84,94	2,96	12,10
650	86,68	2,39	10,93
700	87,06	2,66	10,28

Influence du cycle de traitement sur la perte de masse du PEEK

Les mesures de perte de masse, obtenues par les deux séries d'essais sont données sur la Fig. 2. Les résultats montrent que la perte de masse n'est pas altérée par le traitement, que l'échantillon soit traité une seule fois ou plusieurs fois. De plus, comme les tracés des deux séries d'essais se confondent pratiquement, ceci indiquerait pour la deuxième série d'essais que les réactions achevées à une température donnée, ne font que reprendre lorsque le résidu refroidi, est de nouveau retraité à une température plus élevée que la précédente.

Influence du cycle de traitement sur les variations dimensionnelles du PEEK

Les variations dimensionnelles globales de pastilles du PEEK, représentées par le Jacobien J de la transformation, pour les deux séries d'essais, sont données sur la Fig.3.

L'évolution de J en fonction de la température met en évidence plusieurs étapes. Une légère dilatation peut être constatée entre 100 et 175°C, suivie entre 175 et 300°C d'une stagnation du volume. L'échantillon se contracte dans la zone de fusion et se dilate ensuite

après cette zone. Entre 350 et 450°C, la dilatation de l'échantillon se fait en "escalier". A 520°C, l'échantillon triple pratiquement de volume par rapport à son volume initial et rétrécit de nouveau au delà de cette température. Dans les derniers stades de la réaction (550-720°C), l'échantillon se dilate et se contracte encore.

En ce qui concerne le tracé de la première série d'essais, dans l'intervalle de température où se produit la fusion, nous attribuons la contraction constatée au changement de phase solide-liquide. Cependant la contraction qui a lieu entre 530 et 570°C, zone où la perte de masse est active, est la conséquence de la dépolymérisation. A 570°C, l'échantillon perd 30% du volume atteint à 520°C.

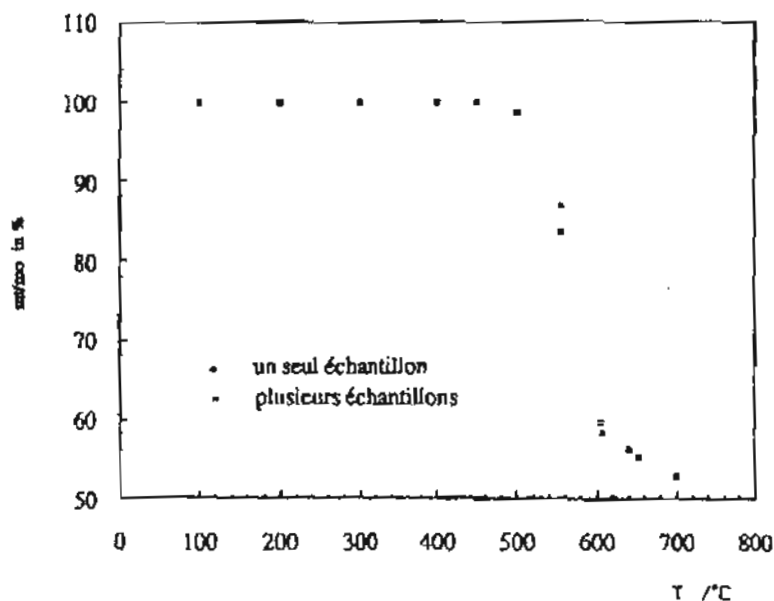


Figure 2 - Perte de masse du PEEK. Comparaison des mesures des deux série d'essais.

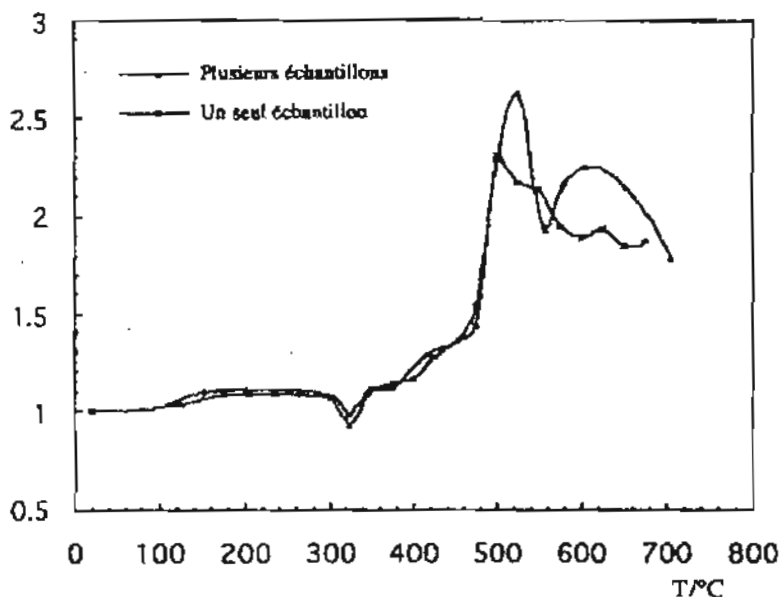


Figure 3 - *Jacobien de la transformation du PEEK Comparaison des tracés des deux séries d'essais.*

Quant aux augmentations de volume qui se produisent avant et après la fusion et également après la dépolymérisation, nous pensons qu'elles résultent de réarrangements dans la structure du polymère comme l'indiquent les concepts de la mécanique de la rupture.

D'après Friedrich [11], toute augmentation de volume d'un solide exprime, quelque soit la contrainte mécanique ou thermique ou les deux à la fois, une déformation plastique par cavitations. Pour que la phase plastique s'accompagnant d'une augmentation de volume puisse se former, le matériau doit présenter des défauts ou des hétérogénéités ou des micropores résultant de dégagements gazeux provoqués par l'effet de la température [12]. La formation de la phase plastique ralentit la dégradation et transforme la substance en une forme stable et difficilement dégradable [13].

Le PEEK étant semi-cristallin, la dilatation subie par l'échantillon avant la fusion résulte des réarrangements dans la zone amorphe [14]. L'augmentation de la température conduit l'échantillon à une phase d'inadaptation où il fond. L'échantillon s'accommode ensuite à la contrainte imposée et augmente par conséquent de volume suite encore aux réarrangements qui se font dans le matériau complètement fondu et qui a perdu sa cristallinité de départ.

Quant à la dilatation qui reprend après 570°C, elle résulte des réarrangements qui prennent naissance autour des micropores formés par la dépolymérisation et les dégagements gazeux.

La contraction qui a enfin lieu après 600°C, zone où la perte de masse est très faible comparée à celle qui a lieu entre 530 et 570°C, nous l'attribuons à une relaxation des contraintes.

Pour la deuxième série d'essais, le tracé se confond pratiquement avec celui de la première série, de la température ambiante jusqu'à 500°C. Dans l'intervalle de température précité, les variations dimensionnelles ne sont pratiquement pas affectées par les cycles de traitement thermique. Par contre, au-delà de 500°C, les variations dimensionnelles des deux séries d'essais diffèrent et dépendraient par conséquent des cycles de traitement. Cette divergence ne provient pas d'une différence de masse des échantillons puisque, comme il est déjà signalé auparavant, le cycle de traitement ne semble pas avoir une influence sur la perte de masse. Ainsi, les réarrangements qui ont lieu dans la structure du polymère au cours des essais de la deuxième série, réduiraient le nombre des micropores ou leur dimension et par conséquent le volume du matériau. Ce résultat indiquerait que la masse volumique du matériau devient plus importante et il en est donc de même du module d'élasticité et des autres caractéristiques mécaniques. Les cycles de traitement paraissent de ce fait améliorer le comportement du matériau aux températures élevées.

Les mesures de perte de masse montrent que le PEEK est stable jusqu'à 520°C. Les mesures des variations dimensionnelles révèlent la formation d'une phase plastique qui contribue à la stabilité du PEEK sollicité thermiquement. D'ailleurs, la même conclusion a été avancée par F. Kifani-Sahban [15] lors de l'étude de la pyrolyse de la lignine.

CONCLUSION

Il ressort de ce travail que le PEEK, soumis à un traitement thermique sous atmosphère inerte, perd 44% de sa masse initiale entre 530 et 570°C et que son volume à 520°C est trois fois plus élevé que son volume initial. L'augmentation de volume est la conséquence de la formation d'une phase plastique par cavitations. La formation et le développement de cette phase contribuent à la stabilité de ce polymère.

Par ailleurs, le cycle de traitement n'a aucune influence sur la perte de masse de l'échantillon qu'il soit sollicité une seule fois ou plusieurs fois.

Les variations dimensionnelles quantifiées par le Jacobien de la transformation des deux séries d'essais sont identiques jusqu'à 500°C. Après cette température, les valeurs de J diffèrent indiquant ainsi que le cycle de traitement a une influence sur les réarrangements qui se font dans la structure du polymère.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] YELTONE R. O., SHELL T. L. et WHITAKER R. B., Proc. 14th NATAS Conference. P 60 (1985).
- [2] MODDERMAN W. E., BOWLING W. C., TIBBITTS E. E. et WHITAKER R. B., Polym. Eng. Sci.(1986) 26, 1469.
- [3] DAY M., CONEY J. D. ET WILES D.M., Applied Polymer Science (1989) 38, 323-337
- [4] SEFERIS J. C., Polym. Compos. (1986) 7 ,(3), 158 .
- [5] LEE W. I., TALBOT M. F., SPRINGER G. S. et BERGLUND L. A., Proc. Am. Soc; Comp., 1st Tech. Conf. (1986) 119 .
- [6] IACONIS J.M., Int. SAMPE Symp. Exhib. (1987) 32, 104 .
- [7] OGALE A. A. et MC CULLOUGH R. L., Compos. Sci, Technol.(1987) 30,137.
- [8] LEE L. H., VANSELOW J. J. et SCHNEIDER N. S. Polym. Eng. Sci.(1988) 28, 181.
- [9] BARKIA H., Thèse de 3^e cycle (1985), Faculté des Sciences, Rabat., Maroc
- [10] KIFANI-SAHBAN F., Thèse de Doctorat d'Etat Es-Sciences, 1997, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc.
- [11] FRIEDRICH K., Advances in Polymer Science 52/53, Crazing in Polymers, Springer-Verlag, (1983).
- [12] SWALLOWE G. M., DAWSON P. C., TANG T.B. et XU QL, J. Materials Science (1995) 30, 3853.
- [13] DE CHARENTENAY F. X. et RIEUNIER J. B., Rapport Interne, Nov. (1979), Université de Technologie de Compiègne, France.
- [14] CHOY C. L. et LEUNG W. P, Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics (1990) 28, 1965-1977.
- [15] KIFANI-SHBAN F., KIFANI A., BELKBIR L., ZOULALION A. , ARUZO J., et CARDERO. T., Thermochimica Acta., (1997) 298, 199-204.