

## Comportement des matrices PEKK en oxydation

### *Oxidation behavior of PEKK matrix*

Alain Vinet<sup>1</sup>, Bruno Fayolle<sup>2</sup>, Marco Gigliotti<sup>3</sup> et Benoit Brulé<sup>4</sup>

1 : AIRBUS SAS, CRT  
Adresse, 2, Building D42 18 Marius Terce  
31025 Toulouse  
e-mail : alain.vinet@airbus.com

2 : Laboratoire PIMM, ENSAM, CNRS, CNAM  
Arts et Métiers ParisTech  
151 boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France  
e-mail : bruno.fayolle@ensam.eu

3 : Département Physique et Mécanique des Matériaux  
Institute P'Prime, CNRS, ISAE-ENSMA, Université de Poitiers  
1, avenue Clément Ader, F- 86962 Futuroscope Chasseneuil Cedex 3  
marco.gigliotti@ensma.fr

4 : Arkema , Cerdato  
Route du Rilsan, 27470, Serquigny, France  
e-mail : benoit.brule@arkema.com

### Résumé

Le projet IMPEKKABLE s'inscrit dans la thématique « stimuler le renouveau industriel », dans l'axe « matériaux et procédés » et concerne l'élargissement des domaines d'utilisation de matériaux avancés, tels que les composites à fibres continues de carbone et à matrice thermoplastique. Il adhère à l'objectif des constructeurs aéronautiques d'augmenter le champ d'application des composites à matrice organique à des pièces dites « chaudes » et porte plus particulièrement sur l'utilisation d'une nouvelle génération de composites C/PEKK pour des applications entre 150°C et 200°C. Le caractère novateur de l'étude réside dans la sollicitation de telles structures composites thermoplastiques au-delà de sa température de transition vitreuse en jouant sur les propriétés cristallines de la matrice pour assurer un comportement mécanique adéquat sur de longues durées en condition de service (sous contrainte, en température, en ambiance oxydante).

### Abstract

The IMPEKKABLE project deals with the use of organic matrix composite materials such as thermoplastic matrix reinforced with continuous carbon fibers for “high temperature” parts. More precisely, it refers to the utilization of a new generation of C/PEKK composite for structural applications around 180°C above the glass transition of the thermoplastic matrix. The innovative and ambitious aspect of this study remains in the development of models and simulation tools aiming at predicting the thermo-mechanical behavior of these composites for long-term solicitations under these temperatures levels. Considering such conditions, creep recovering and recrystallization phenomenon as well as chemical evolutions are expected.

**Mots Clés :** Durabilité, fluage, C/PEKK, oxydation.

**Keywords:** Durability, creep, C/PEKK, oxidation.

### 1. Introduction

Si l'utilisation de composites à matrice thermoplastique haute performance est en progression dans l'aéronautique pour des pièces de structure, les applications restent aujourd'hui limitées à des plages de températures inférieures à leur température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>). En effet, dans ce domaine de températures, la phase amorphe de la matrice semi-cristalline est dans un état vitreux, ce qui lui confère des propriétés mécaniques optimales. Cependant, comparativement aux polymères amorphes, la structure particulière des thermoplastiques semi-cristallins ainsi que leur renforcement par des fibres de carbone, permettent de limiter la chute de modules d'élasticité observée au passage

de Tg. Cette propriété, alliée à la bonne tenue à l'oxydation de ces polymères, amène à penser qu'une utilisation de composites à fibres de carbone et à matrice de la famille des PAEK est envisageable pour des applications structurales à « haute » température (150°C-200°C). Dans cette famille des PAEK, l'apparition toute récente des PEKK constitue une opportunité à saisir : outre des propriétés mécaniques similaires au PEEK, les PEKK présentent l'avantage d'une température de fusion plus faible que les classiques PEEK et donc une mise en œuvre facilitée.

## 2. Contexte et objectifs

Dans ce contexte, et avec l'objectif de la conception et de l'utilisation de pièces structurales soumises à des chargements mécaniques de longue durée (pouvant aller jusqu'à environ 80 000h) à haute température (autour de 180°C), l'objet de la proposition est l'élaboration de modèles et d'outils de simulation permettant de prédire le comportement de matériaux composites C/PEKK, pour des températures d'usage supérieures à leur température de transition vitreuse. On se situe alors dans une zone de température où des phénomènes de fluage-relaxation, de recristallisation et de dégradation chimique sont attendus.



Fig. 1. Longeron supérieur de mat réacteur de l'A350-1000

La démarche proposée est d'établir des liens entre les évolutions de la microstructure de la matrice (masse molaire, morphologie cristalline...) à de telles températures et la réponse thermo-mécanique des composites travaillant sur de longues durées. Outre le fait que l'étude de ce matériau dans un tel contexte est inédite, cette démarche ambitieuse nécessite :

1. La connaissance précise de l'état microstructural du polymère et du composite associé en fonction de son histoire thermique
2. La caractérisation, l'identification et la modélisation des couplages entre les différents types de vieillissement (physique/chimique, volumique/surfacique...)
3. L'étude de l'influence de la présence des fibres de carbone sur ces couplages
4. La modélisation de l'impact des évolutions de la microstructure sur le comportement en fluage/recouvrance du composite à différentes échelles.

Pour supporter cette démarche, les essais seront comparés à ceux réalisés sur le matériau PEEK et les C/PEEK qui ont fait l'objet de nombreuses études, en particulier dans les années 1990.

### 3. Caractérisation de la microstructure du système composite et son évolution dans le temps et en température

Dans ce travail trois grades de matériau de la gamme KEPSTAN du fournisseur ARKEMA sont étudiés. En pilotant le ratio T (AcideTéréphthalic)/I(Acide Isophtalic) on peut prévoir nos températures de cristallisation et de transition vitreuse comme présentées sur la figure suivante :

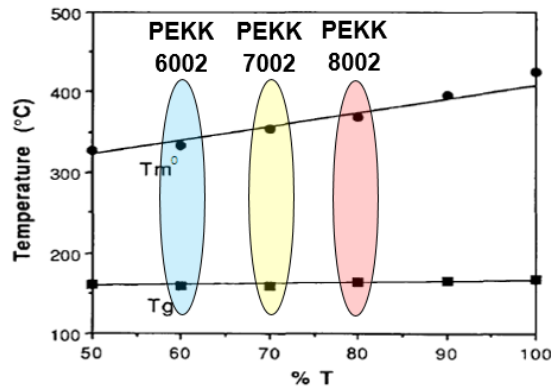


Fig. 2. Grades PEKK étudiés dans le projet IMPEKKABLE

Dans le cadre de la thèse de T. Choupin [1], les systèmes composites pour les grades 6002 et 7002 de la résine et la fibre AS4 ont été étudiés en fabrication afin d'évaluer les vitesses de cristallisation en isotherme et an isotherme. Dans le cas du grade 6002, on a la cartographie des vitesses par le diagramme TTT de la figure 3. On note qu'en isotherme, on obtient la cristallisation plus rapide à la température de 230°C avec une différenciation de la morphologie des cristallites selon si on se trouve au-dessus ou en dessous de cette température par des analyses WAXS.

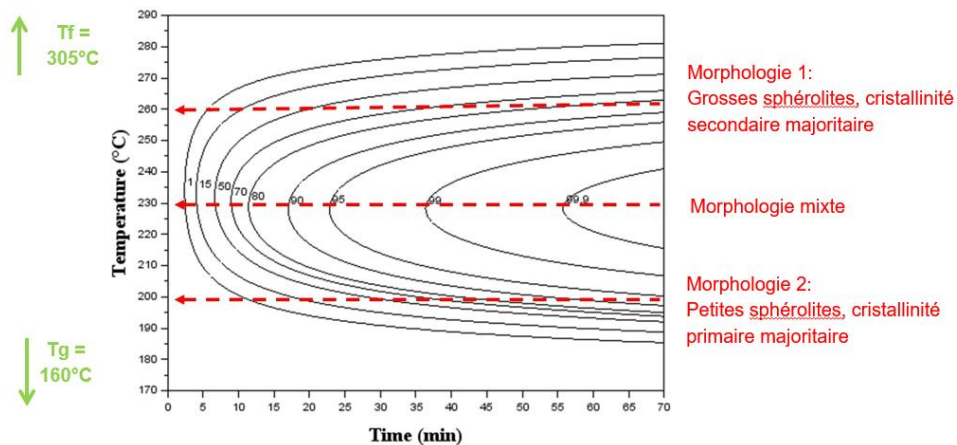


Fig. 3. Diagramme TTT du grade 6002

Les grades PEKK montrent au niveau de la structure un polymorphisme avec deux formes cristallines obtenues par diffraction rayons X. Pour la cristallisation primaire selon le cycle de refroidissement, on observe une forme 1 composée de grosses sphérolites correspondant à un coefficient  $n_1=2$  dans le modèle de Hillier et une forme 2 composée de petites sphérolites que l'on peut atteindre avec un coefficient  $n_1=3$ . A ceci, s'ajoute une transcristallinité importante avec la forme 1 et une morphologie mixte dans la zone de température 200°C – 260°C.

Dans le cadre du grade 7002, une analyse de la microstructure a été réalisée par ENSAM PIMM [2] sur ce matériau à 280°C pendant 1200 heures. La Figure 4 présente une compilation des analyses effectuées par DSC sur des échantillons de PEKK 7002 vieillis à différents temps. Cette analyse thermique consiste à suivre les flux de chaleur lors d'un cycle imposé à 10 °C/min (chauffe au-delà de  $T_f$ -refroidissement jusqu'à  $T_{amb}$ -chauffe au-delà de  $T_f$ ). Sur cette figure sont présentés la température de transition vitreuse détectée lors de la seconde chauffe et des taux de cristallinité mesurés à partir des enthalpies de fusion détectées lors de la première et de la seconde chauffe.

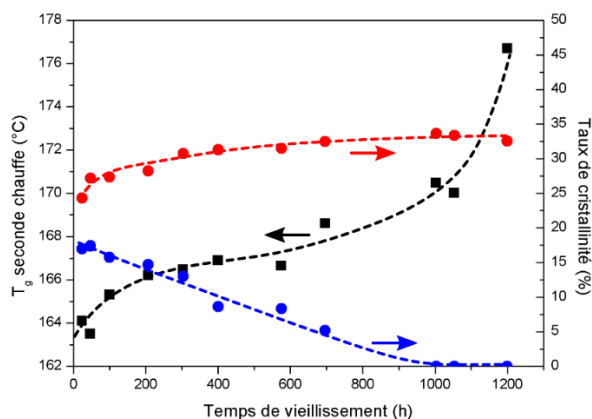


Fig. 4. Evolution de la température de transition vitreuse ( $T_g$  seconde chauffe, carrés noirs), du taux de cristallinité (1ère chauffe, ronds rouges) et du taux de cristallinité (2nde chauffe, ronds bleus) mesurés par DSC, en fonction du temps de vieillissement d'échantillons PEKK 7002 à 280 °C. Les lignes en pointillés sont des guides visuels. Travaux ENSAM PIMM

On observe l'augmentation de la température de transition vitreuse  $T_g$  à mesure que le temps de vieillissement augmente. Cette augmentation permet de confirmer la réticulation de la matrice PEKK 7002 et que le taux de cristallinité augmente au sein du matériau avec le temps de vieillissement. En lien avec les résultats connus sur le PEEK [5], il a été observé des phénomènes de réticulation avec des mesures de masses molaires par GPC. Cette réticulation a aussi été mise en évidence grâce à des mesures de DSC et par DMA où l'on pouvait observer une augmentation de la  $T_g$ . En parallèle à ce processus de réticulation, on voit une augmentation du taux de cristallinité avec le temps de vieillissement relié aux coupures de chaînes favorisant une recristallisation à la température de vieillissement.

Les cinétiques d'oxydation sont en cours d'identification et montrent les mêmes produits de réaction que le PEEK [5] notamment par la formation de produits de benzoate et de fluorénone avec des énergies d'activations différentes. Les cinétiques d'oxydation montrent aussi pour les deux grades 6002 et 7002 pour des durées de 5000 heures qu'ils ne perdent pas de masse en dessous de la température de 200°C.

#### 4. Impact de la microstructure du système composite sur le comportement mécanique

Cette partie est évidemment importante pour l'utilisation potentielle d'un système composite AS4/7002 au-delà de la  $T_g$  pour des températures de fonctionnement à 180°C et 200°C.

##### 1.1 A l'échelle de la résine en traction

Pour cela, des essais de traction sur la résine ont été réalisés pour différents cycles de vitesses et de procédés afin de corréliser ce module avec des taux de cristallinité différenciés. Il est utile de noter sur la figure 5 la dispersion des résultats en modules et en contraintes maximales pour des cycles de fabrication différents

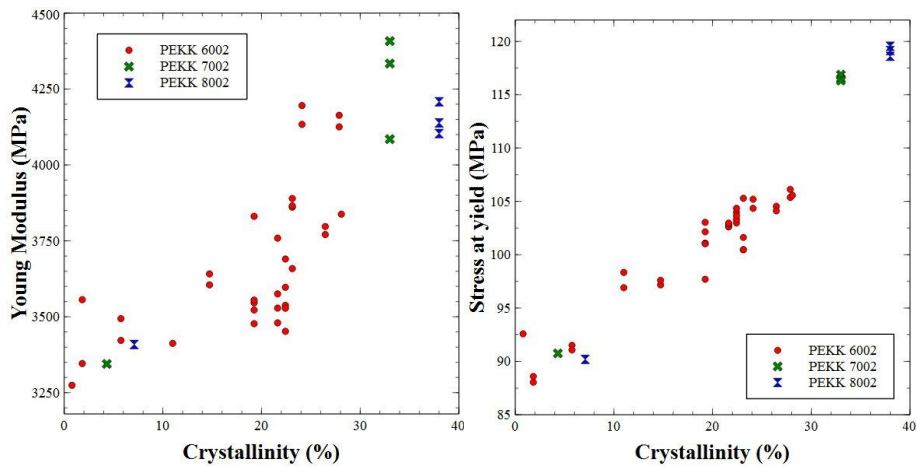


Fig. 5. Evolution du module et de la contrainte maximum avec le taux de cristallinité à 20°C [4] Travaux ENSAM PIMM

On retrouve la valeur du module à 4250 MPa connu sur le PEEK à 38 % de cristallinité. Lors du cycle de fabrication, il a été montré que le taux de cristallinité chute avec le temps de maintien à 400°C. La post réticulation en particulier réduit la capacité et les mouvements des germes de cristallisation à se former. Ce résultat doit être pris en compte dans les cinétiques de cristallisation.

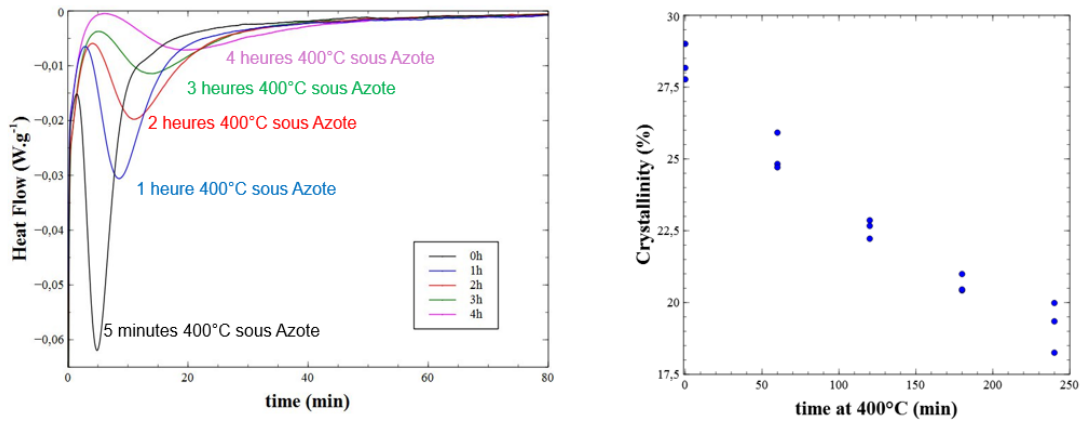


Fig. 6. Effet du temps de maintien avant refroidissement sur la cristallisation du PEEK 6002 [4] Travaux ENSAM PIMM

## 1.2 A l'échelle du stratifié en traction et DMA

Des essais de traction ont été réalisés au CRT avec le système composite AS4/PEKK ont été réalisées au CRT avec le grade 7002 pour atteindre des taux de cristallinité maximales de 28 % et avec le grade 6002 pour atteindre un faible taux de cristallinité de 5 %. Les résultats d'essais sur éprouvettes (+-45)<sub>10</sub> sont présentés sur la figure 8 suivante :

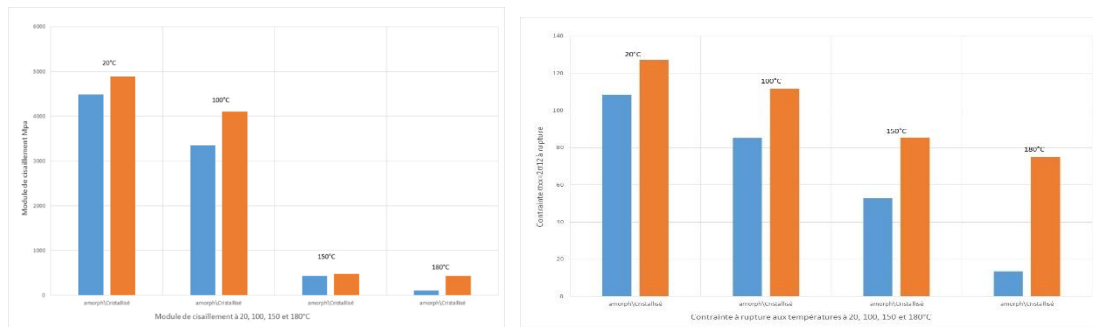


Fig. 7. Evolution des modules et de la contrainte à rupture pour des éprouvettes (+-45)<sub>10</sub> à 28% et 5% de cristaux. Travaux CRT

On observe une chute importante du module de cisaillement en 150°C. Ces résultats restent cependant à confirmer dans la mesure où les essais en DMA ne donnent pas cette même variation en température. Les valeurs de modules et contraintes à ruptures sont normalement plus faible pour le système composite à plus faible cristallinité. En revanche quand la fibre pilote la rupture ou le module notamment sur des drapages UD ou QI l'abatement de ces propriétés est moindre.

Des essais DMA ont été réalisés sur des éprouvettes quasi-isotrope [+45/0/-45/90]s. Ils permettent ainsi d'étendre le domaine de prédiction des modules.

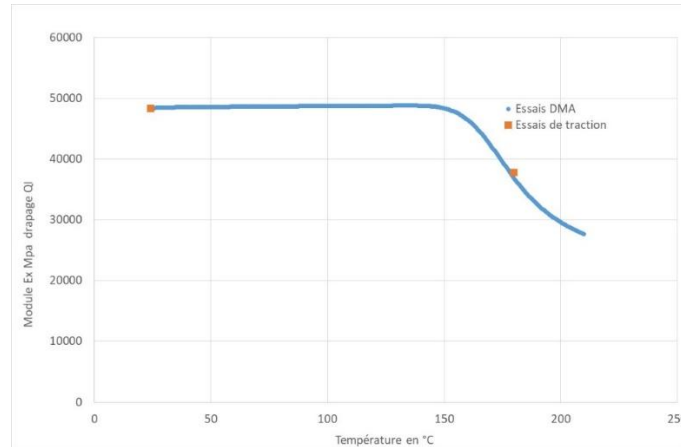


Fig. 8 Superposition des résultats des essais DMA et des essais de traction sur le système composite en grade 7002. Travaux CRT

### 1.3 A l'échelle du stratifié en fluage

Des essais de fluage avec couplage forts avec l'oxydation sont menés dans ce projet. En ce qui concerne les travaux du CRT, nous réalisons des essais de fluage à très long terme de plus de 6 mois afin de voir comment le matériau évolue au niveau de son comportement et de sa morphologie structurale notamment à la température à 180°C. Ces essais sont en cours et permettent de révéler des aspects recherches connus sur l'influence des phases [6] du matériau sur le comportement en fluage que l'on montre à 20°C. On présente sur la courbe suivante les courbes de complaisances en fluage dans un domaine de contrainte de 50 à 200 MPa pour un drapage (+-45)<sub>10</sub> AS4/PEKK à 28 % et 5 % de cristallinité.

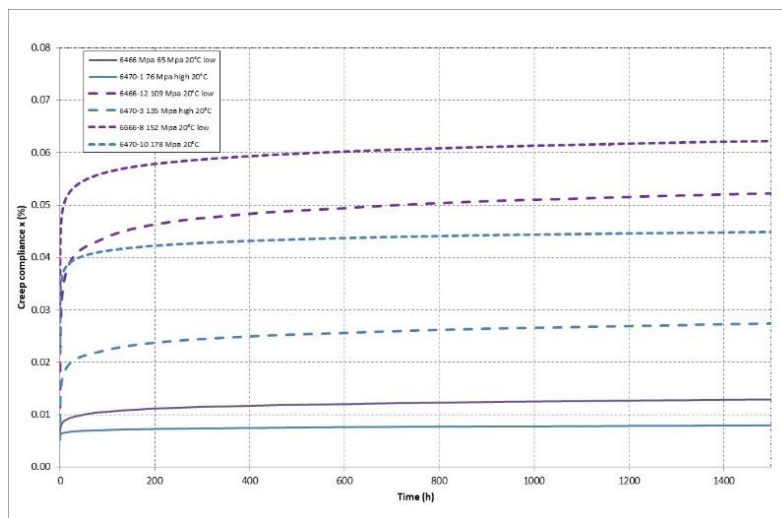


Fig. 9 Superposition des résultats des essais en complaisance à 20°C pour des éprouvettes (+-45)<sub>10</sub> avec des taux de cristallinité de 28 % et 5 %



On note que le système composite à faible taux de cristallinité de 5 % à une déformation de fluage plus élevée que pour 28 % ce qui est normal et qui permet d'écrire l'équation (1) au niveau de la résine et du composite la somme d'une partie amorphe et de la partie cristallisée en module élastique.

$$E(t) = \alpha_{cry} E_{cry} + \alpha_{amo} E_{amo}(t) \quad (\text{Eq. 1})$$

Un modèle de comportement en fluage recouvrance été développé au CRT [7] pour de nombreux systèmes composites (Cyanate, époxy, bismaleimide et thermoplastique) dont une partie viscoélastique non linéaire est séparée de la partie pseudo plastique donc avec des mécanismes de déformations qui leurs sont propre. Dans le cas des thermoplastiques, on se propose d'aller encore plus loin avec un module de cristallinité évalué dans nos essais à 50 GPa. On considère que le comportement des cristaux est élastique et que la non linéarité du comportement matériau est affectée sur la phase amorphe.

### 5. Premiers résultats des cinétiques d'oxydation sur le système composite PEKK 6002-7002

Sur des films de 50 microns réalisés par ENSAM PIMM, ils n'observent pas de perte de masse en dessous de 200°C sur 5000 heures ce qui confirme que les thermoplastiques PEKK 6002 et 7002 présentent une très bonne stabilité vis-à-vis de l'oxydation.

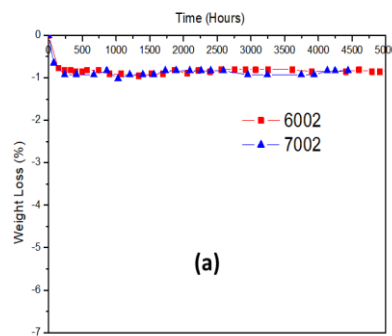


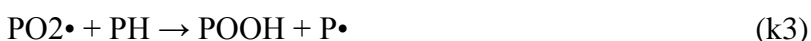
Fig. 10 Mesure de perte de masse sur films 50 microns grades 6002 et 7002. Travaux ENSAM PIMM

ENSAM PIMM a montré que la thermolyse et l'oxydation peuvent contribuer au processus de réticulation. Dans les deux cas, leur amorçage respectif conduit à la formation de radicaux, ces derniers en se recombinant. Dans le cas du PEEK [5], il a été proposé que pour des expositions à l'air à des températures comprises entre 200 et 300°C, l'amorçage par décomposition des hydroperoxydes (amorçage « oxydation » ci-dessous) est sans doute majoritaire sur l'amorçage dit « thermolyse » correspondant à la rupture des liaisons éther ou cétone. ENSAM PIMM propose en première approche le schéma suivant, on ne prendra pas ici en compte la grande diversité des produits d'oxydation [5].

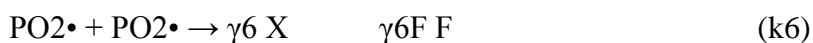
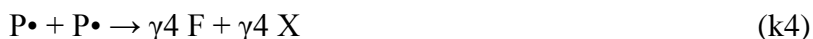
Amorçage correspondant à la formation des radicaux :



Propagation :



Recombinaisons (terminante et non-terminantes) :



Avec  $\gamma_i$  le rendement associé au produit de la réaction, S le nombre de coupure de chaîne et X le nombre d'acte de réticulation. Selon le schéma, la période d'induction vue lors de la formation des fluorenones ( $t_i$ ) est de l'ordre de  $3/k_1$ . Par ailleurs la vitesse d'oxydation est proportionnelle à  $k_3^2/k_6$ . Pour estimer ces grandeurs, on a reporté l'évolution de la concentration en fluorenone pour trois températures d'exposition sous air pour le PEKK 7002 et un PEEK issu de la littérature [5] à la figure 11. On observe que la formation des produits d'oxydation dans le PEKK 7002 est similaire au PEEK.

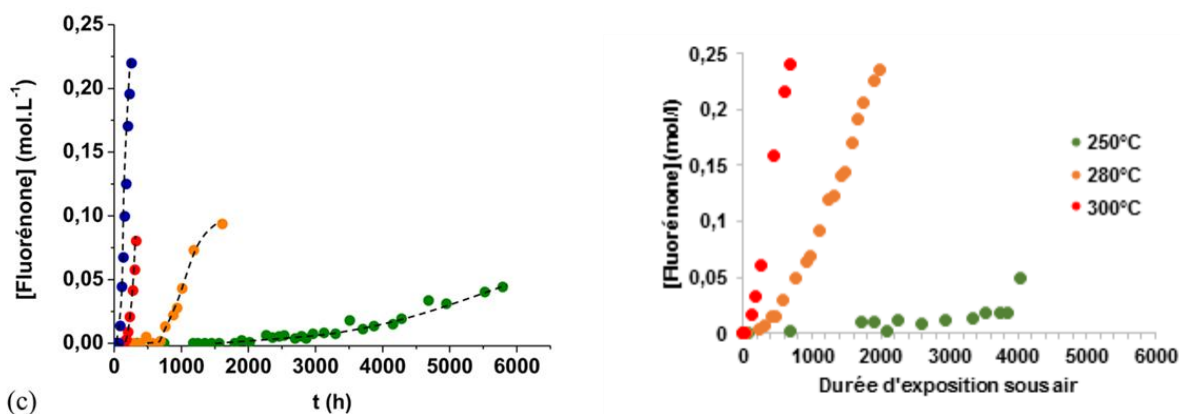


Fig. 11 Evolution de la concentration en fluorenone pour trois températures d'exposition sous air : à gauche pour le PEEK [5], à droite pour le PEEK 7002.] Travaux ENSAM PIMM

## 6. Conclusions

Ce travail en cours synthétise les travaux actuels du consortium du projet IMPEKKABLE qui vise à terme à prévoir le comportement à long terme en fluage en couple fort avec l'oxydation. Les matrices PEKK étudiées dans l'industrie aéronautique montrent des comportements très proches du PEEK en oxydation mais du point de vue mécanique, elles méritent d'être encore explorées pour la tenue mécanique avec des taux de cristallinité plus faible.

## Remerciements

AIRBUS SAS remercie le travail collaboratif avec les partenaires du projet IMPEKKABLE : ENSMA Pprime, ENSAM PIMM et ARKEMA.

## Références

- [1] T. Choupin, B. Fayolle, G. Régnier, C. Paris, J. Cinquin, B. Brulé "Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer" *Polymer Volume 111*, 24 February 2017, Pages 73-82
- [2] T. Choupin, B. Fayolle, G. Régnier, C. Paris, J. Cinquin, B. Brulé "Macromolecular modifications of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer at the melting state" *Polymer Degradation and Stability Volume 155*, September 2018, Pages 103-110
- [3] T Choupin, Bruno Fayolle, Gilles Régnier, Christophe Paris, Jacques Cinquin, Benoît Brulé "A more reliable DSC-based methodology to study crystallization kinetics: Application to poly(ether ketone ketone) (PEKK) copolymers Polymer" *Volume 155*, 24 October 2018, Pages 109-115
- [4] Modification of PEKK at the melting state and its consequence on mechanical properties, T. Choupin a, b, B. Fayolle a, G. Régnier a, C. Paris b, J. Cinquin b, B. Brulé *MODEST Conference 2018*, 2-6 September, Tokyo, Japon



- [5] Multi-scale and multi-technique analysis of the thermal degradation of poly(ether ether ketone) Emilie Courvoisiera,, Yoann Bicaba, Xavier Colin,\*Polymer Degradation and Stability 151 (2018) 65–79
- [6] Influence of Microstructure on Elastic and Viscoelastic Properties of Polyether Ether Ketone A. A. Ogale a\* and R. L. McCullough b Composites Science and Technology 30 (1987) 185-201
- [7] The prediction of the long-term mechanical behaviour of aeronautical laminates; Composites Science and Technology 61 (2001) 439±443 D. Gamby a,\* , M.C. Lafarie-Frenot a,