



HAL
open science

Stabilité des matrices thermostables et conséquences sur la consolidation des préformes composites comêlées

Lisa Feuillerat

► To cite this version:

Lisa Feuillerat. Stabilité des matrices thermostables et conséquences sur la consolidation des préformes composites comêlées. Matériaux. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2021. Français. NNT : 2021EMAC0020 . tel-03653162

HAL Id: tel-03653162

<https://theses.hal.science/tel-03653162>

Submitted on 27 Apr 2022

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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT – École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par

Lisa FEUILLERAT

le 8 décembre 2021

Stabilité des matrices thermostables et conséquences sur la consolidation des préformes composites comêlées

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unité de recherche :

Institut Clément Ader, UMR CNRS 5312, IMT Mines Albi

Directeurs de thèse :

Fabrice SCHMIDT, Professeur, IMT Mines Albi

Olivier DE ALMEIDA, Maître-Assistant, IMT Mines Albi

Autres membres du jury :

Steven LE CORRE, Professeur, Polytech Nantes, *Président*

Véronique MICHAUD, Professeure, EPFL, *Rapporteure*

Xavier COLIN, Professeur, Arts et Métiers Paris, *Rapporteur*

Éric DANTRAS, Maître de conférences HDR, Université Paul Sabatier Toulouse, *Examineur*

Frédéric LÉONARDI, Maître de conférences HDR, Université de Pau et des Pays de l'Adour, *Examineur*

Philippe OLIVIER, Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse, *Examineur*

Jean-Charles FONTANIER, Chef de Projet R&D, Institut Français du Textile et de l'Habillement, *Invité*

Remerciements

Cette thèse a pu aboutir grâce à de nombreuses personnes que je souhaite grandement remercier à travers ces quelques mots.

Je remercie tout d'abord la Région Occitanie et l'IMT Mines Albi d'avoir financé cette thèse.

Je tiens à remercier les membres du jury, Véronique Michaud, Xavier Colin, Steven Le Corre, Éric Dantras, Frédéric Léonardi et Philippe Olivier pour m'avoir fait l'honneur d'examiner mes travaux et pour les discussions intéressantes et constructives que nous avons pu avoir lors de la soutenance.

J'ai réalisé ma thèse au sein de l'Institut Clément Ader à Albi, dont je souhaiterais tout d'abord remercier les directeurs du laboratoire Thierry Cutard puis Thierry Sentenac pour leur accueil et leur soutien tout au long de la thèse.

Je souhaiterais exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude envers mes directeurs et encadrants de thèse, Fabrice Schmidt, Olivier De Almeida et Jean-Charles Fontanier pour m'avoir fait confiance pour mener à bien ces travaux de thèse, m'avoir guidée, accompagnée, aidée et apportée une grande quantité de connaissances. Fabrice, je te remercie pour ton accompagnement et tes encouragements tout au long de la thèse, la modélisation et la simulation seront devenues moins redoutables grâce à toi. Olivier, je te remercie pour ton implication sans faille dans ma thèse, ta motivation, toutes les connaissances que tu m'as transmises, tous les bons moments de travail pour analyser et interpréter les résultats, les valoriser en rédigeant des articles et les discussions passionnées lors de nos trajets de déplacements. Jean-Charles, je te remercie pour ton investissement dans la thèse, ton apport scientifique, tes mots toujours positifs et rassurants et tous les moments de rire partagés.

Cette thèse a également pu être menée à bien grâce à la participation au projet de l'Institut Français du Textile et de l'Habillement que je souhaite également remercier pour leur contribution sur le plan matériel et scientifique. Je remercie Pascal Rumeau et Carole Aubry, pour la réalisation des filaments, leur expertise, les échanges enrichissants quant aux divers résultats obtenus et leur accueil à Écully.

Je souhaite également remercier l'ensemble des techniciens, ingénieurs et enseignants-chercheurs de l'ICA avec qui j'ai pu travailler et échanger. Karim, je te remercie pour ton aide sur tous les essais de rhéologie, DSC, ATG et puis la compression d'un nombre incalculable de pastilles de filaments... Je te remercie aussi pour ton apport scientifique et technique à la thèse. Aurélien et Adrien, je vous remercie pour votre disponibilité et votre aide indispensable pour réaliser les essais sur EdyCo. Je vous remercie aussi pour votre bonne humeur et toutes les discussions intéressantes qu'on a pu avoir. Karine, je te remercie pour ton aide et ta formation à la préparation « compositographique », avec l'impression de danser devant la polisseuse pour avoir le bon mouvement. Je te

remercie aussi pour ta gentillesse et toutes les discussions qu'on a pu avoir en salle de convivialité.

Je remercie les assistantes du laboratoire pour leur aide dans les tâches administratives. Cathy et Esther, mes mamans au laboratoire, merci pour votre aide et puis pour vos mots toujours encourageants et réconfortants. Christel, ma pompom-girl rayonnante, merci pour ton aide, l'organisation de ma soutenance, ton dynamisme et ta joie de vivre, ça a été un grand plaisir de partager des moments avec toi aux événements MASC puis au labo.

Je remercie Paul Gaborit pour son aide précieuse sur LaTeX et le service de documentation de l'école dont Huong Baleix, Dolores Liret, Nelly Pailhe et Pierre Diaz qui m'ont aidés pour le travail de publications et le manuscrit de thèse. Je remercie également Jean-Jacques Letourneau pour son aide concernant la résolution du problème de diffusion-réaction.

Je remercie Marie-Christine Plantié pour son écoute et sa gentillesse ainsi que son accompagnement concernant les formations et mon projet professionnel. Je remercie également Séverine Péfaure et Thomas Brenac pour leur accompagnement tout au long de la thèse pour les processus d'inscriptions et de soutenance, toujours avec le sourire.

Et puis, évidemment, je voudrais adresser tous mes remerciements envers l'ensemble des doctorants avec qui j'ai pu partager des moments si précieux au laboratoire et à l'extérieur. Le 0M02, Florian, Hamdi, Jiwon, Laurie, Lilia, Margot et Morgane. Florian, je te remercie d'avoir été le bureau des informations, mon encadrant non officiel de thèse et mon technicien en montage de meubles. Lilia, merci pour ta bonne humeur et ton accueil dans mes débuts de thèse. Morgane, je te remercie pour un certain fou rire qu'on a eu en regardant un match de badminton. Margot, je te remercie pour les bons moments qu'on a passés au SAMPE, dont le transport d'un chèque assez imposant. Hamdi, je te remercie pour tes mots rassurants pendant la thèse et puis pour tous les bons moments passés de patinage artistique et en Estonie. Le 1M07, Camille B., Charles, Jenny, Manu et Phuong. Charles, je te remercie pour ton humour toujours fin et ta gentillesse. Jenny, je te remercie pour toutes ces très longues et passionnantes discussions qu'on a pu avoir autour de la gestion du stress, de la cuisine, de la couture et bien d'autres thèmes. Phuong, je te remercie pour ton sourire et les moments de rire partagés. Camille, mon acolyte, on aura fait tout ce chemin ensemble, toujours en se soutenant même dans les moments de décès de mon disque dur et de ton powerpoint. Merci d'avoir toujours été là, sans toi je ne serais pas arrivée au bout. Le 1M15, Anh Tuan, Clément, Maxime et William. Anh Tuan et William, je vous remercie pour cette virée en conférence à Orléans où on aura bien exploré tous les restaurants avant de faire un choix qui s'est révélé être le mauvais. Clément, je te remercie pour ton aide et tes conseils pour la thèse. Maxime, je te remercie pour ton altruisme et tous les bons moments partagés, de dégustations culinaires, d'activités culturelles, de voyages et de sorties dans la nature avec de grands fous rires notamment avec Martine et Martin ou bien de combats de troncs d'arbre.

Je remercie les membres du bureau définitivement dissous, le fameux 0M01, Abdel, Achraf, Annise, Benjamin, Sabrine, Sinan, Stella et Tarek. Ma productivité a, je pense, été grandement stimulée par votre humour et vos talents d'enquêteurs. Abdel, archiviste, jardinier et commentateur expert de top chef, on aura beaucoup ri. Achraf, plein de discussions scientifiques toujours prenantes et enrichissantes et puis des moments de rire

évidemment. Benjamin, merci pour ton aide sur LaTeX et Matlab, tes jeux de mots, la création de surnoms comme KiKong et la boule et puis merci de m'avoir laissé imiter ta démarche et tes humeurs exceptionnelles. Sabine et Sinan, les anciens du bureau, merci de m'avoir aussi bien accueillie. Stella, je te remercie pour cette complicité qu'on a eue, beaucoup de bons moments de rire, de sorties shopping et de discussions passionnées sur des thèmes très variés allant de la mode à la cuisine en passant par beaucoup de bêtises. Tarek, tellement de choses à raconter, mais il faut être synthétique alors merci pour toutes ces discussions et les moments de rire qu'on a pu avoir. Content de d'avoir été à côté de toi au bureau pour t'aider à apaiser tes cris de douleur, d'avoir ri aux éclats en imitant Benjamin et en se moquant de mon accent.

Je remercie aussi les nouveaux doctorants, arrivés sur la fin de ma thèse, avec qui j'ai également passé de très bons moments : Julien, Thierry, Amaury, Tristan, Gautier, Malo et Sylvain. Gautier, binôme avec Ginette et le beurre doux. Tristan, le redoutable constructeur de bâtiments en frangipane et skieur cascadeur. J'ai beaucoup apprécié chanter du Mylène et déguster de la verveine avec vous.

Je n'oublie pas les post-docs et ingénieurs avec qui j'ai aussi partagé de bons moments : Aubin, Camille W., Loïc, Quentin et Romain. Merci à vous pour votre gentillesse ! Merci Loïc, le sauveur Matlab, et oui le séparateur n'était autre qu'une tabulation et puis merci à toi et Quentin pour les superbes concours de fléchettes et de jeux de mots.

Je remercie également mes amis qui ont toujours été là dans les bons comme dans les mauvais moments. Flofli et Ninon ma dream team de l'IUT vous avez toujours su trouver les mots, merci. Les poulettes : Anaïs, Céline, Juliette, Maria, Mathilde et Pauline qui ont su me donner la force pour vaincre cette thèse et faire glisser la bottine. Merci aussi à Maxime G., Thomas C., Majd, Laurane, Anissa, Audrey, Carole et Marion.

Merci aux familles Delgado et Puginier, qui m'ont toujours encouragées et avec qui j'ai passé des parenthèses apaisantes pendant la thèse, Sylvie, Jean-Marc, Julie, Nicolas, Danielle, Germain, Paulette, Michel et Thomas.

Enfin, je remercie ma famille sans qui je ne serais pas arrivée là ! Merci papa et maman, merci à ma sœur Julie, vous m'avez donné les moyens d'arriver jusqu'ici, vous avez su m'encourager et me reconforter. Merci aussi à mes grands-parents qui m'ont toujours soutenu. Papy Pierre et mamy Dédée toujours là pour m'encourager et me féliciter. Mamy Noëlle et papy Guy, j'aurais aimé partager cette réussite avec vous. Plus généralement, je remercie toute ma famille, oncles, tantes, cousins et cousines avec qui j'ai pu partager des moments de bonheur pour me ressourcer et mieux repartir dans le travail.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	iii
<i>Table des matières</i>	vii

Introduction générale	1
1 État de l'art	5
1.1 Matériaux composites à matrice thermoplastique thermostable	7
1.1.1 Matrices thermostables	7
1.1.2 Matrice thermostable PEEK	8
1.1.2.1 Synthèse du PEEK	8
1.1.2.2 Propriétés du PEEK	8
1.1.3 Préformes composites thermoplastiques	10
1.2 Consolidation par thermo-compression de préformes thermoplastiques	14
1.2.1 Principe de la consolidation par thermo-compression	14
1.2.2 Procédés de consolidation	15
1.2.3 Évaluation de la qualité de la consolidation	16
1.2.3.1 Détermination du niveau de porosité	16
1.2.3.2 Type de porosité	18
1.2.3.3 Influence des paramètres du procédé de thermo-compression sur la qualité de la consolidation	18
1.2.3.4 Influence du type de semi-produit sur la qualité de la consolidation	22
1.3 Dégradation thermique de la matrice PEEK	23
1.3.1 Manifestations de la dégradation	23
1.3.1.1 Effets sur l'architecture macromoléculaire	23
1.3.1.2 Effets sur les propriétés thermiques	26
1.3.1.3 Effets sur la rhéologie	26
1.3.1.4 Effets sur la cristallinité et les propriétés mécaniques	29
1.3.1.5 Effets sur les propriétés diélectriques	30
1.3.2 Identification des mécanismes réactionnels	30
1.3.2.1 Méthodes d'analyses thermiques et séparatives	30
1.3.2.2 Méthodes d'analyses spectroscopiques	31
1.3.3 Mécanismes de dégradation du PEEK	32
1.3.3.1 Initiation sous air et atmosphère inerte	34
1.3.3.2 Propagation sous air	34
1.3.3.3 Terminaison sous air et atmosphère inerte	34
1.3.4 Paramètres d'influence de la dégradation	34
1.3.4.1 Influence de l'atmosphère	34
1.3.4.2 Influence de la vitesse de chauffage	35
1.3.4.3 Influence de la présence de fibres de renfort	36

1.3.5	Impact de la dégradation thermique sur la consolidation	36
1.4	Bilan intermédiaire	38
2	Étude de préformes composites constituées de fils comêlés carbone/PEEK	41
2.1	Matériaux de l'étude	43
2.2	Mise en œuvre de semi-produits comêlés carbone/PEEK	45
2.2.1	Méthode de consolidation	45
2.2.2	Protocole de caractérisation de la qualité de la consolidation	46
2.2.3	Résultats de consolidation des semi-produits comêlés	48
2.2.3.1	Taux de porosités et morphologies lors d'une consolidation avec un cycle standard	48
2.2.3.2	Influence des conditions de mise en œuvre sur la consolidation des préformes NCF	51
2.2.3.3	Discussion sur l'influence des paramètres de mise en œuvre	53
2.3	Caractérisation de l'état initial de la matrice PEEK sous forme de filaments	54
2.3.1	Échelle microscopique	54
2.3.2	Échelles macromoléculaire et moléculaire	54
2.3.2.1	Distribution des masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique	55
2.3.2.2	Modifications moléculaires par spectrométrie FTIR	57
2.4	Influence de l'état initial de la matrice sur la cinétique de dégradation lors de sa transformation à l'état fondu	59
2.4.1	Méthodes de caractérisation des propriétés thermiques et rhéologiques à l'état fondu	59
2.4.1.1	Analyse thermogravimétrique	59
2.4.1.2	Calorimétrie différentielle à balayage	59
2.4.1.3	Rhéométrie dynamique en cisaillement	60
2.4.2	Effet de l'état initial de la matrice sur ses propriétés thermiques et rhéologiques à l'état fondu	61
2.4.2.1	Analyse thermogravimétrique	61
2.4.2.2	Analyse de la température de cristallisation	62
2.4.2.3	Analyse rhéologique en cisaillement	63
2.5	Bilan intermédiaire	67
3	Conséquences de la transformation de matrices thermostables sur leur stabilité	69
3.1	Impact du filage textile sur la stabilité du PEEK	71
3.1.1	Le procédé d'extrusion-filage en voie fondue	71
3.1.2	Préparation de fils par extrusion-filage	72
3.1.2.1	Matériau et conditions d'extrusion-filage	72
3.1.2.2	Prélèvement des fils extrudés	73
3.1.2.3	Broyage des fils extrudés	73
3.1.3	Méthodes de caractérisation	74
3.1.3.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	74
3.1.3.2	Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	74
3.1.3.3	Rhéométrie	74
3.1.3.4	ATG couplée FTIR	75

3.1.3.5	Pyrolyse-gaz couplée à de la GC-MS et à un détecteur à ionisation de flamme	75
3.1.4	Influence des paramètres d'extrusion-filage sur l'intégrité du PEEK	75
3.1.4.1	Conséquences sur la stabilité thermique	75
3.1.4.2	Conséquences sur les propriétés thermiques	77
3.1.4.3	Comportement rhéologique à l'état fondu	81
3.1.4.4	Conséquences sur le processus de dégradation	84
3.1.5	Influence du taux d'ensimage sur la cinétique de dégradation du PEEK	92
3.2	Influence de la nature d'additifs sur la dégradation des matrices PAEK	94
3.2.1	Matériaux étudiés	95
3.2.2	Influence de la nature chimique de l'additif sur l'état macromoléculaire	95
3.2.3	Influence de la nature chimique de l'additif sur la cinétique de dégradation	98
3.3	Bilan intermédiaire	102
4	Modélisation de l'imprégnation dans une préforme constituée de fils comêlés avec prise en compte de la dégradation	105
4.1	Revue bibliographique sur la modélisation de la consolidation et de la viscosité avec prise en compte de la dégradation	107
4.1.1	Modélisation de la consolidation de composites thermoplastiques	107
4.1.1.1	Modélisation de l'imprégnation avec une approche de Darcy	107
4.1.1.2	Modélisation de la consolidation de nappes préimprégnées	109
4.1.2	Modèle d'imprégnation pour des architectures comêlées	110
4.1.3	Modèles de viscosité prenant en compte la dégradation	114
4.1.4	Prise en compte de la dégradation dans les modèles d'imprégnation	115
4.2	Construction d'un modèle d'imprégnation avec hypothèse de dégradation	116
4.2.1	Thermodépendance rhéologique du PEEK à l'état fondu	118
4.2.2	Modélisation rhéologique du PEEK à l'état fondu	118
4.2.2.1	Modèle rhéologique du PEEK brut	118
4.2.2.2	Modèle rhéologique appliqué aux fils de PEEK	122
4.2.2.3	Fenêtre de processabilité du point de vue rhéologique	122
4.2.3	Modélisation de l'évolution du taux de porosité au cours de la consolidation	124
4.2.4	Comparaison entre le modèle et les données expérimentales	126
4.2.4.1	Simulation du cycle de consolidation	126
4.2.4.2	Effet du temps de consolidation	126
4.2.4.3	Effet de la pression de consolidation	128
4.2.4.4	Effet de la température de consolidation	129
4.2.5	Fenêtres de processabilité à partir du modèle d'imprégnation	130
4.3	Effet de taille sur l'évolution de la viscosité du PEEK à l'état fondu	132
4.3.1	Positionnement du problème	132
4.3.2	Hypothèses et mise en équation	134
4.3.3	Analyse dimensionnelle	136
4.3.4	Simulation du problème	137
4.3.5	Discussion	146
4.4	Bilan intermédiaire	147

Conclusion générale et perspectives 149

Annexes 153

A Pilote de thermocompression EDyCO 155

B Résultats de consolidation 157

C Principe du Soxhlet 159

D Principe de la rhéométrie en rotation plan-plan 161

E Démonstration de la relation entre le couple de rotation et la viscosité dans un rhéomètre en configuration plan-plan . . . 163

 E.1 Équation de Stokes d'un polymère supposé newtonien 163

 E.2 Expression du champ de vitesse 163

 E.3 Équation de Stokes projetée 164

 E.4 Conditions aux limites 164

 E.5 Hypothèse de champ de vitesse et résolution 164

 E.6 Identification complète du champ de vitesse 165

 E.7 Loi de comportement 165

 E.8 Expression du tenseur des contraintes 165

 E.9 Expression du couple de rotation 166

 E.10 Contribution de chaque tranche de rayon sur le couple 166

Bibliographie 169

Glossaire 183

Table des figures 185

Liste des tableaux 193

Introduction générale

Aujourd'hui, un des principaux enjeux du secteur aéronautique est d'alléger les structures afin de satisfaire des contraintes économiques et écologiques [Díaz+2003 ; Xu+2019]. Afin de répondre à ces enjeux, l'industrie aéronautique recherche des matériaux de plus en plus légers tout en conservant de hautes propriétés thermomécaniques.

Les matériaux composites à matrice organique (CMO) renforcée par des fibres de carbone ou de verre ont été développés dans cet objectif. À ce jour, la part des composites à matrice organique représente jusqu'à 50% de la masse totale d'un avion comme l'A350, alors qu'ils ne représentaient que 10% de la masse totale sur un modèle A320 [Elmaleh2013]. Si les composites à matrice polymère ont initialement été utilisés dans des zones dites froides (exposées à des températures inférieures à 150°C) de l'avion, ces derniers sont aujourd'hui en capacité de concurrencer des pièces métalliques semi-structurelles voire structurelles dans des zones plus chaudes (supérieures à 150°C), ils sont alors appelés composites tièdes [Courrech2010].

Si les matériaux composites utilisés dans l'aéronautique étaient jusqu'à présent principalement à matrice thermdurcissable, aujourd'hui les thermoplastiques sont de plus en plus intégrés. En effet, les thermoplastiques présentent des atouts qui leur permettent de concurrencer les thermdurcissables. Ils ont notamment une meilleure résistance aux chocs, peuvent être soudés et dans une certaine mesure recyclés. De plus, ils ne nécessitent pas de conditions de stockage particulières et offrent des perspectives de réduction des temps de cycles car leur fabrication ne nécessite pas de post-cuisson [Bigg+1988]. De nombreux projets comme ACAPULCO¹ ou NICE² ont ainsi vu le jour ces dernières années afin de développer l'utilisation des thermoplastiques dans le domaine aéronautique [Barboux2018].

Malgré ces avantages, la mise en œuvre des composites à matrices thermoplastiques reste une étape délicate car elle nécessite une parfaite maîtrise technique des procédés du fait des températures requises et une parfaite compréhension des phénomènes physico-chimiques et mécaniques afin d'obtenir des performances optimales (cinétique de cristallisation, dégradation, imprégnation). Une des problématiques majeures des thermoplastiques est leur très forte viscosité, 100 à 1000 fois supérieure à celle des thermdurcissables non réticulés. L'imprégnation nécessite donc des temps de cycles très longs pour pouvoir imprégner des renforts [Bessard2012 ; Ye+1992].

Or, dans le cas de matrices hautes performances dites thermostables telles que les matrices PAEK, l'exposition à haute température à l'état fondu peut altérer leur

1. AppliCation composite thermoPlastique pour pièces à doUble COurbure : matériaux et procédés éco-responsables pour l'allègement des avions, financé par le Fond Unique Interministériel (F.U.I), porteur du projet : Reaéro Composites, 2014-2017

2. New Impregnation Composite Evaluation : matériaux thermoplastiques mis en œuvre par drapage automatique, financé par le Fond Unique Interministériel (F.U.I), porteur du projet : Airbus, 2015-2018

comportement. De nombreux travaux effectués sur la dégradation des PAEK [Choupin+2018 ; Cole+1993 ; Courvoisier+2018 ; Da Cunha Vasconcelos+2014 ; Dandy+2015 ; Day+1990a ; Dolo+2017 ; Folkes+1993 ; Hay+1987 ; Jonas+1991 ; Martín+2018 ; McLau-chlin+2014 ; Mylläri+2015 ; Pascual+2019 ; Patel+2011 ; Phillips+1997 ; Tsai+1997 ; Zhang+1993] ont en effet montré que ces polymères sont extrêmement sensibles à la température, et ce d'autant plus en présence d'oxygène. Des phénomènes de scissions de chaînes ainsi que de réticulations ont notamment été constatés au-dessus de la température de fusion et pour des temps d'exposition courts (de l'ordre de quelques minutes à quelques heures) ou bien au-dessus de la température de transition vitreuse mais pour des temps longs (de l'ordre du millier d'heures) engendrant une modification des propriétés physico-chimiques du polymère.

Malgré cette connaissance de la forte sensibilité des matrices PAEK à la température, la dégradation de ces matrices n'est que rarement considérée dans l'étude de la consolidation de composites renforcés de fibres de carbone. La dégradation est généralement étudiée sur les matériaux avant transformation, et l'évolution de l'intégrité de la matrice durant les étapes de transformation des semi-produits et de consolidation du comportement n'a jamais été évaluée. De même, de nombreux modèles d'imprégnation ont été développés dans la littérature [Bernet+1999 ; Chen+2018 ; Gebart1992 ; Gil+2003 ; Groupe+ ; Gutowski+1987a ; Steggall-Murphy+2010 ; Van West+1991 ; Woo Il Lee+1987 ; Ye+1992] afin d'analyser l'écoulement de la matrice au travers des renforts fibreux. Ces modèles ont permis de prédire les taux de porosités et de proposer des fenêtres de processabilité pour différents types de matrice mais la dégradation pouvant s'opérer pendant la mise en œuvre n'a jamais été prise en compte. Ces travaux visent donc à évaluer l'influence de la dégradation des matrices PAEK sur la consolidation de composites structuraux.

Cette étude s'intéresse en particulier au comportement de semi-produits constitués de fils comêlés. Ces semi-produits ou préformes ont été développés afin de réduire la distance d'imprégnation entre renforts et matrice. En effet, les semi-produits comêlés sont constitués de filaments thermoplastiques de taille micrométrique qui sont distribués de façon homogène au sein de mèches de renforts. Ainsi, mis sous la forme d'une architecture textile, ces semi-produits représentent une configuration optimale en vue de réduire le temps de cycle et donc le temps d'exposition des matrices à haute température. De plus, ces structures comêlées préservent la souplesse des semi-produits leur conférant une drapabilité supérieures à celle des pré-imprégnés. En revanche, la fabrication de ces semi-produits nécessite plusieurs étapes dont une phase d'extrusion-filage à l'état fondu, et l'ajout d'additifs pour faciliter la fabrication. Ces étapes peuvent donc également contribuer à l'évolution des propriétés de la matrice et avoir des conséquences sur la consolidation finale des composites.

Ces travaux de thèse proposent ainsi une analyse de la stabilité d'une matrice thermostable PEEK, depuis l'état de granulé jusqu'à l'état de semi-produit comêlé carbone/PEEK afin d'évaluer l'influence des transformations préliminaires sur l'intégrité de la matrice et sur la consolidation de plaques composites. Un modèle d'imprégnation prenant en compte les phénomènes de dégradation est également proposé afin de rendre compte de l'influence de la dégradation sur l'imprégnation.

Le manuscrit est composé de quatre chapitres.

Le Chapitre 1 est un état de l'art des matériaux composites à matrice thermoplastique thermostable et des méthodes de consolidation. Les problématiques de dégradation de la matrice PEEK sous exposition thermique sont également introduites.

Le Chapitre 2 décrit les préformes constituées de fils comêlés étudiées, la méthode de consolidation utilisée et la qualité de la consolidation obtenue dans différentes conditions. Une analyse physico-chimique approfondie de la matrice est également exposée. Une discussion concernant l'effet de l'état initial de la matrice dans la préforme sur la consolidation est proposée.

Le Chapitre 3 approfondit l'étude de l'impact des paramètres de la transformation de matrices thermostables sur leur dégradation. Dans un premier temps, l'influence des paramètres du filage textile sur l'intégrité du PEEK sous forme de fils est présentée. Dans un second temps, l'influence de la présence d'additifs sur l'état de matrices PAEK sous différentes formes (fils et pré-imprégnés) est analysée.

Le Chapitre 4 propose une ouverture sur la modélisation de l'imprégnation dans une préforme constituée de fils comêlés en tenant compte de la dégradation de la matrice. Des éléments bibliographiques sur la modélisation de l'imprégnation sont tout d'abord rappelés. Puis un modèle rhéologique intégré dans un modèle d'imprégnation avec hypothèse de dégradation de la matrice est présenté. Le modèle permettant de simuler le taux de porosités obtenu après consolidation est confronté aux essais expérimentaux du Chapitre 2. La définition de fenêtres de processabilité est discutée. Enfin, des pistes de recherches quant à l'effet du facteur de forme de la matrice sur l'évolution de sa viscosité à l'état fondu sont présentées.

1.1	Matériaux composites à matrice thermoplastique thermostable	7
1.1.1	Matrices thermostables	7
1.1.2	Matrice thermostable PEEK	8
1.1.2.1	Synthèse du PEEK	8
1.1.2.2	Propriétés du PEEK	8
1.1.3	Préformes composites thermoplastiques	10
1.2	Consolidation par thermo-compression de préformes thermoplastiques .	14
1.2.1	Principe de la consolidation par thermo-compression	14
1.2.2	Procédés de consolidation	15
1.2.3	Évaluation de la qualité de la consolidation	16
1.2.3.1	Détermination du niveau de porosité	16
1.2.3.2	Type de porosité	18
1.2.3.3	Influence des paramètres du procédé de thermo-compression sur la qualité de la consolidation	18
1.2.3.4	Influence du type de semi-produit sur la qualité de la consolidation	22
1.3	Dégradation thermique de la matrice PEEK	23
1.3.1	Manifestations de la dégradation	23
1.3.1.1	Effets sur l'architecture macromoléculaire	23
1.3.1.2	Effets sur les propriétés thermiques	26
1.3.1.3	Effets sur la rhéologie	26
1.3.1.4	Effets sur la cristallinité et les propriétés mécaniques	29
1.3.1.5	Effets sur les propriétés diélectriques	30
1.3.2	Identification des mécanismes réactionnels	30
1.3.2.1	Méthodes d'analyses thermiques et séparatives	30
1.3.2.2	Méthodes d'analyses spectroscopiques	31
1.3.3	Mécanismes de dégradation du PEEK	32
1.3.3.1	Initiation sous air et atmosphère inerte	34
1.3.3.2	Propagation sous air	34
1.3.3.3	Terminaison sous air et atmosphère inerte	34
1.3.4	Paramètres d'influence de la dégradation	34
1.3.4.1	Influence de l'atmosphère	34
1.3.4.2	Influence de la vitesse de chauffage	35
1.3.4.3	Influence de la présence de fibres de renfort	36
1.3.5	Impact de la dégradation thermique sur la consolidation	36
1.4	Bilan intermédiaire	38

Les matériaux composites à matrice thermoplastique thermostable sont utilisés dans l'aéronautique pour leurs hautes performances thermo-mécaniques. Ils présentent également des avantages quant à la possibilité de les consolider, les estamper ou encore les assembler par soudage.

*Les polyaryléthercétones (**PAEK**) représentent la famille de matrices thermoplastiques la plus performante pour les applications structurales en substitution des matrices therm durcissables. En effet, sa principale caractéristique est d'avoir une bonne tenue mécanique dans une gamme de température élevée (supérieure à 150°C en continu). À ce jour un des polymères les plus utilisés de cette famille est le polyétheréthercétoné (**PEEK**).*

*Les matrices thermoplastiques telles que le **PEEK** présentent cependant l'inconvénient d'avoir une viscosité très élevée à l'état fondu (10^2 à 10^3 Pas). Pour pallier ce principal inconvénient, divers semi-produits ont été développés dans le but de réduire le chemin d'imprégnation des renforts et faciliter la consolidation. Toutefois, leur fabrication dans des gammes de température bien au-dessus de leur température de fusion, peuvent engendrer des dégradations critiques comme en atteste la littérature. De nombreux travaux ont mis en évidence des phénomènes de dégradation, lors de sa transformation à l'état fondu, affectant les propriétés physico-chimiques du **PEEK**.*

*Cet état de l'art, qui vise à éclaircir les phénomènes de dégradation observés lors de la mise en œuvre de la matrice polymère **PEEK**, est divisé en trois parties. Tout d'abord, une étude bibliographique sur les composites à matrice thermoplastique thermostable est présentée. Une attention particulière est portée sur les composites carbone/**PEEK**. Puis, le principe de consolidation par thermo-compression de ces composites et les différents paramètres associés sont détaillés. La dernière partie présente l'état de l'art autour de la dégradation thermique du **PEEK** lors de sa transformation à l'état fondu. L'impact de cette dégradation sur la consolidation de pièces composites est enfin exposé.*

Table 1.1 – Exemple de propriétés mécaniques, physico-chimiques et prix des principaux polymères thermostables et de quelques thermoplastiques techniques et de commodité. E : module en traction, σ : contrainte à rupture, T_g : température de transition vitreuse [Aucher2009 ; Bouchard2013 ; Choupin2017 ; PIE2019]

Polymère	E (GPa)	σ (MPa)	T_g (°C)	Prix (€/kg)
PEEK	3,7	100	143	80 à 150
PEKK	2,9 à 3,8	70 à 110	160 à 165	\simeq 100
PEI	3,1	105	215	18
PPS	3,4	48 à 87	207	8
PA12	1,5	65	55	9
PA6	3,2	50 à 80	50 à 60	3
PP	0,11 à 1,6	30 à 40	-10 à 10	2

1.1 Matériaux composites à matrice thermoplastique thermostable

1.1.1 Matrices thermostables

Les polymères hautes performances et plus particulièrement les thermoplastiques thermostables répondent aux exigences des applications aéronautiques où les conditions thermiques et mécaniques peuvent être extrêmes, comme par exemple l'environnement d'un moteur d'avion. Les polymères thermostables sont caractérisés par leur capacité à conserver leurs propriétés mécaniques et structurelles à haute température grâce à une température de transition vitreuse élevée. Plus généralement, les polymères sont dits thermostables lorsqu'ils conservent leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques pour différents couples temps/température [Dubois+1995] :

- 30000 h à 200°C ;
- 1000 h à 300°C ;
- 10 h à 400°C ;
- quelques minutes à 500°C.

Les polymères thermostables ont le plus souvent une structure aromatique avec des températures caractéristiques élevées par rapport aux températures de polymères des autres catégories [Bouchard2013]. Les polymères thermostables les plus répandus sont les polyétherimides (PEI), les polysulfures de phénylènes (PPS), les polyéthercétonecétone (PEKK) et les polyétheréthercétone (PEEK). Comme présenté dans la table 1.1, ces polymères ont des propriétés physico-chimiques adaptées à des applications hautes performances.

Dans le secteur aéronautique où les températures en service des polymères peuvent être comprises entre -50 et 250°C [Colin2000], le PEEK et le PEKK sont de très bons candidats. Ils font partie de la classe des polyaryletherketone (PAEK), qui sont des polymères thermoplastiques thermostables semi-cristallins avec une structure aromatique. La famille des PAEK correspond à des polymères constitués de noyaux aromatiques liés par un atome d'oxygène (fonction éther), et/ou un groupe carbonyle (fonction cétone).

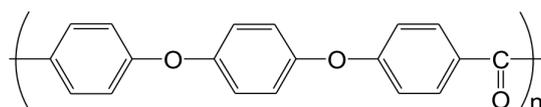


Figure 1.1 – Formule chimique du PEEK [Giraud2011]

Table 1.2 – Propriétés mécaniques du PEEK Victrex 150P [Victrex2018b]

Propriétés mécaniques	Norme utilisée	Valeurs
Résistance à la traction [MPa]	ISO 527	100
Allongement à la rupture (%)	ISO 527	15
Module de traction [GPa]	ISO 527	4,1
Résistance à la flexion [MPa]	ISO 178	170
Module de flexion [GPa]	ISO 178	3,9
Résistance au choc Izod [kJ m^{-2}]	ISO 180/A (ou U)	4,5 (avec entaille), pas de rupture (sans entaille)

Les polymères de cette famille diffèrent par leur rapport éther/cétone. Plus le nombre de groupes cétones est important, plus les températures de transition vitreuse et de fusion sont élevées [Giraud2011]. Par exemple, le PEEK a un rapport éther/cétone égal à 2 contre 1/2 pour le PEKK.

1.1.2 Matrice thermostable PEEK

Dans cette thèse le PEEK a été principalement étudié. Un focus sera donc fait sur cette matrice thermostable.

1.1.2.1 Synthèse du PEEK

La dénomination du PEEK, selon la nomenclature universelle, est poly(oxy-1,4-phénylèneoxy-1,4-phénylène-carbonyl-1,4-phénylène). Il est appelé polyetheretherketone en anglais et polyétheréthercétone en français. La formule chimique du PEEK est présentée dans la figure 1.1.

Union Carbide a déposé le premier brevet pour la synthèse du PEEK en 1963, puis le procédé a été breveté par Imperial Chemical Industries en 1978, et est maintenant principalement produit par Victrex, Solvay et Evonik. Deux voies de synthèse sont possibles [Villoutreix+2013] :

- la substitution électrophile : il s'agit d'une réaction entre des chlorures d'acides carboxyliques aromatiques où des liaisons cétones se forment ;
- la substitution nucléophile : il s'agit de la création d'enchaînements de liaisons éther par une réaction entre un bisphénol et un composé aromatique fluoré, dans un solvant aprotique polaire.

1.1.2.2 Propriétés du PEEK

La structure semi-cristalline et aromatique du PEEK lui confère de hautes performances thermo-mécaniques, ainsi qu'une grande résistance chimique aux solvants usuels (acétone, toluène, acétate d'éthyle) et aux fluides aéronautiques (Skydrol) [Courvoisier+2018].

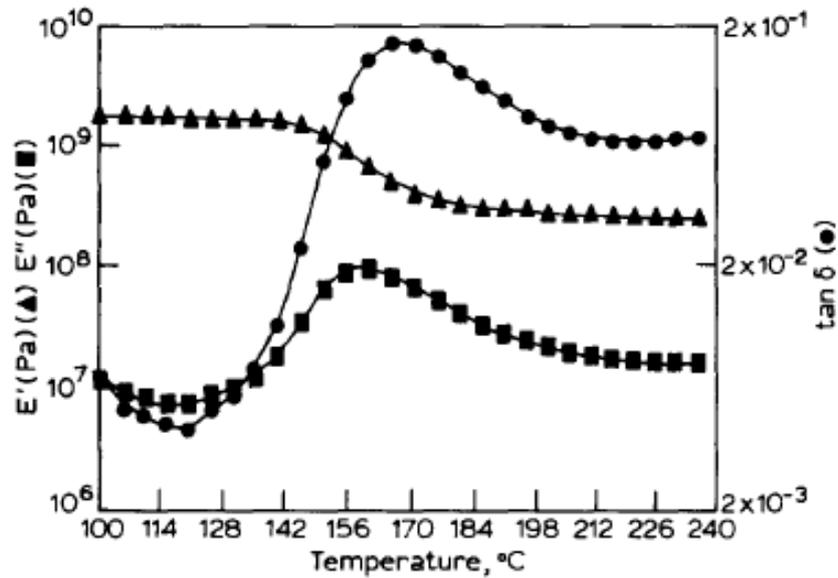


Figure 1.2 – Spectre d'analyse mécanique dynamique (DMA) du PEEK à une fréquence de $62,8 \text{ rad s}^{-1}$, pour une déformation de 0,01% à $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$ [Folkes+1993]

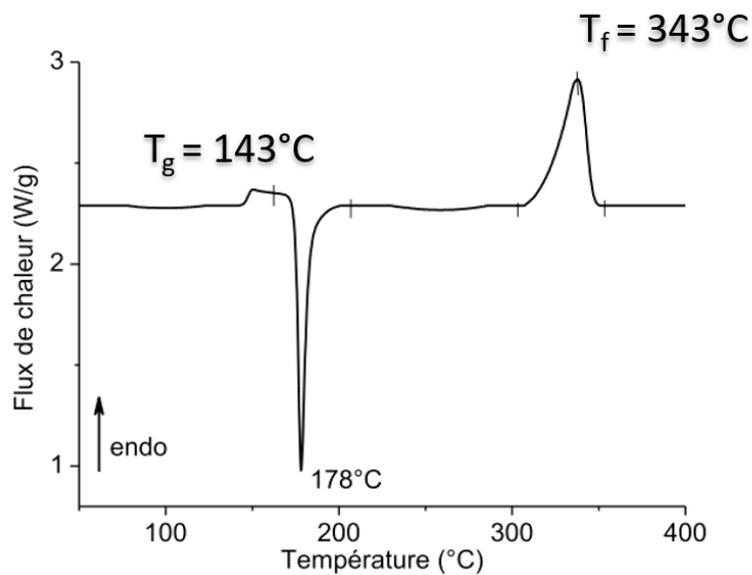


Figure 1.3 – Thermogramme d'analyse calorimétrique différentielle à $10^\circ\text{C min}^{-1}$ (ACD, DSC) [Giraud2011]. Le pic de cristallisation froide est présent car le polymère a été trempé dans l'azote liquide à partir de son état fondu, il a donc cristallisé au cours du chauffage

Le **PEEK** est très peu réactif car il dispose de très peu de zones d'accroche. Seule la fonction cétone peut être une zone d'attaque. Ainsi, il est très résistant aux attaques acides, ce qui peut être un avantage pendant son utilisation en service, mais aussi un inconvénient pour sa mise en œuvre ou pour l'assembler par collage. En effet, il est difficile d'ouvrir les liaisons fortes comme celles des cétones et donc de le faire réagir. Le **PEEK** peut cependant être dissout dans de l'acide sulfurique concentré à température ambiante, de l'acide fluorhydrique, de l'acide trifluorométhane sulfonique et du dichlorotétrafluoroacétone monohydraté à température élevée.

Les hautes performances mécaniques du **PEEK** sont liées à la rigidité de la chaîne, de par la présence de cycles aromatiques. Les propriétés mécaniques du **PEEK** Victrex grade 150P sont présentées dans la table 1.2. Il s'agit d'un des grades les plus commercialisés par Victrex avec le grade 450. La différence entre les deux grades vient de leur poids moléculaire. Le grade 150 a un poids moléculaire plus faible que le grade 450 et donc une plus grande fluidité. Ainsi, le grade 150 est utilisé pour du moulage de pièces fines ou l'extrusion de mono-filaments, tandis que le grade 450 est utilisé pour le moulage, l'injection et l'extrusion de plus grosses pièces [Bessard2012]. Le « P » correspond à la désignation des poudres, « G » aux granulés.

Le **PEEK** a des propriétés comparables voire supérieures à celles des résines époxy, qui ont une résistance à la traction autour de 70 MPa et un allongement à la rupture en traction autour de 1% [Bardonnnet1992]. Il est aussi plus ductile que les résines époxy et a un meilleur comportement en fluage [Bardonnnet1992 ; Giraud2011 ; Victrex2018a].

Au-dessus de la température de transition vitreuse T_g , les propriétés des semi-cristallins décroissent de façon significative, comme présenté, pour le **PEEK**, dans la figure 1.2. Au-dessus de la température de transition vitreuse, les propriétés mécaniques sont directement liées au taux de cristallinité. Le taux de cristallinité du **PEEK** est compris entre 13 et 44% [Giraud2011]. Lorsque le taux de cristallinité augmente, les modules de traction et de flexion ainsi que la limite d'élasticité augmentent, tandis que la ténacité diminue [Chivers+1994 ; Talbott+1987].

La figure 1.2 présente une analyse mécanique dynamique du **PEEK** en flexion trois points à une fréquence de $62,8 \text{ rad s}^{-1}$. L'étude de Folkes *et al.* [Folkes+1993] montre une chute de module élastique E' lors d'une sollicitation en flexion 3 points, autour de 150°C , ce qui correspond à la T_g . Cette observation a également été faite en traction et en compression [Rae+2007]. Les propriétés mécaniques du **PEEK** restent tout de même élevées, avec un module élastique autour de 400 MPa, jusqu'à 240°C .

Comme présenté dans la figure 1.3, le **PEEK** a une température de transition vitreuse T_g d'environ 143°C et une température de fusion T_f d'environ 343°C . Le thermogramme d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) (figure 1.3) présente les différents évènements thermiques (par ordre d'apparition en température) :

- la transition vitreuse caractérisée par un saut de capacité calorifique ;
- une cristallisation froide caractérisée par un pic exothermique ;
- la fusion caractérisée par un pic endothermique.

1.1.3 Préformes composites thermoplastiques

Un des inconvénients majeurs des matrices thermoplastiques est leur viscosité très élevée à l'état fondu. La figure 1.4 présente la viscosité en fonction de la température de mise

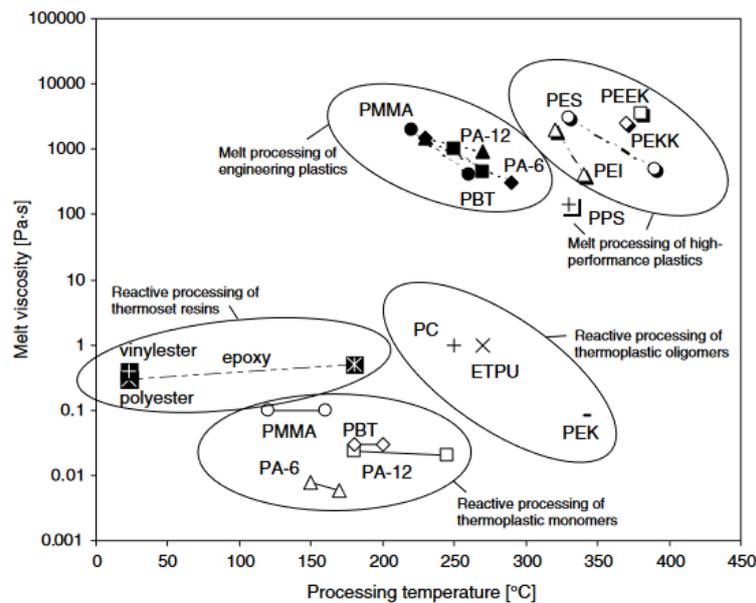


Figure 1.4 – Viscosité à l'état fondu et température de mise en œuvre de différents polymères [Rijswijk+2007]

en œuvre des principales matrices polymères. Par exemple, le PEEK a une viscosité environ 1000 fois supérieure à celle d'une résine époxyde avant polymérisation.

L'écoulement des matrices thermoplastiques au travers de renforts est impossible sur de grandes distances, du fait de leur viscosité élevée à l'état fondu. La mise en œuvre par infusion en voie liquide étant proscrite, les composites carbone/PEEK sont généralement réalisés à partir de préformes complexes dans laquelle la matrice est distribuée de façon homogène au sein du renfort fibreux. Le but de ces préformes, qui sont aussi appelées semi-produits, est de réduire la distance à parcourir par la matrice pour imprégner les renforts. Il en existe deux types : les pré-imprégnés et les préformes sèches.

Les pré-imprégnés sont des renforts imprégnés de matrice, pré-consolidés, autrement appelés tapes. Ils permettent de maîtriser et de contrôler l'alignement des fibres [Vu-Khanh+1991 ; Xu+2019]. Les pré-imprégnés sont préparés en continu par voie solvant ou par voie fondue en déroulant une nappe sèche de renfort au travers d'un bain d'imprégnation [Hiscock+1989 ; Tang+1997 ; Wang+1997 ; Wu+2000]. Le pré-imprégné C/PEEK le plus utilisé et qualifié pour des applications aéronautiques est l'AS4/APC2 de la société Cytac (rachetée par le groupe Solvay). Il s'agit d'une nappe unidirectionnelle constituée de PEEK et de fibres de carbone haute résistance AS4 de la société Hexcel, à 60% en volume de fibres [Gaymans+1998 ; Marissen+2000 ; Morita+1997 ; Nygard+2004 ; Xu+2019 ; Zhang+2018]. La difficulté principale rencontrée avec ce type de semi-produits est leur drapabilité du fait de leur rigidité [Bessard2012]. Il est donc difficile de réaliser des pièces complexes autrement que par des technologies de placement de bande automatisé (ATP).

Des préformes sèches ou post-imprégnables permettent de pallier ces difficultés. Il s'agit de combiner les renforts et la matrice sous différentes formes sèches. Il en existe différents types, comme présentés dans la figure 1.5 :

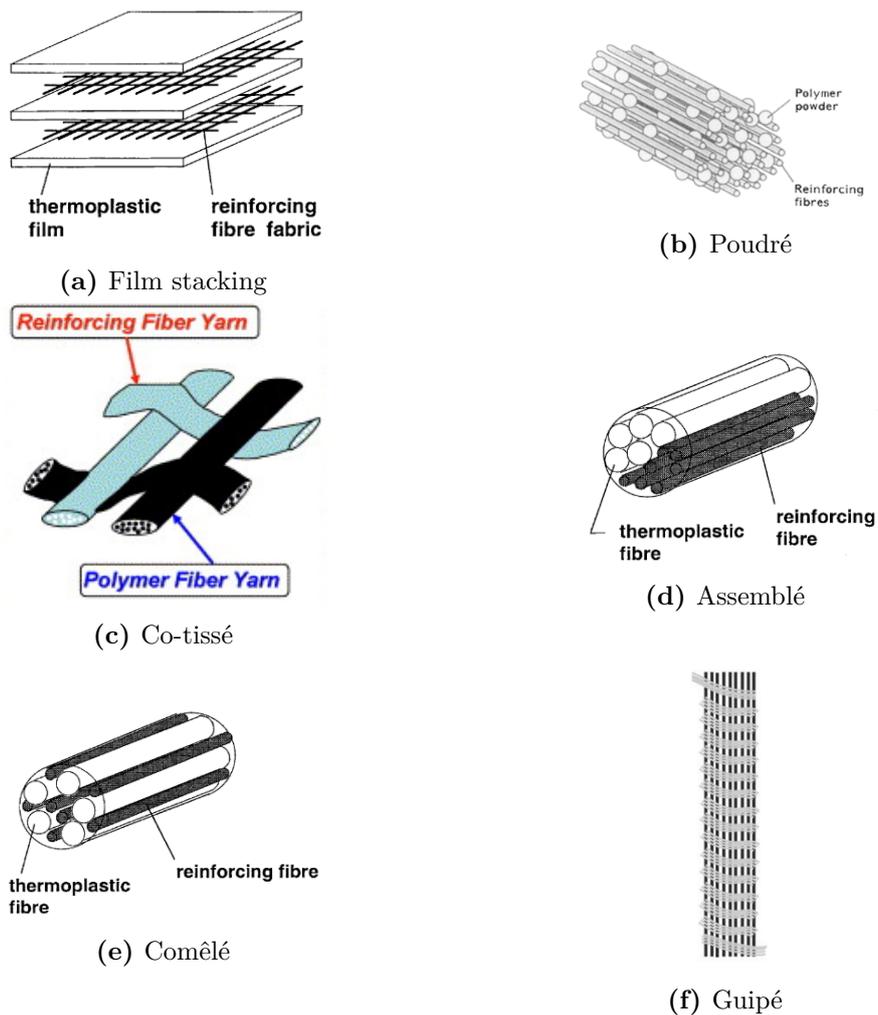


Figure 1.5 – Schéma des différents semi-produits thermoplastiques [Bourban+2001 ; Fujihara+2004 ; Miller+1996b ; Xu+2019]

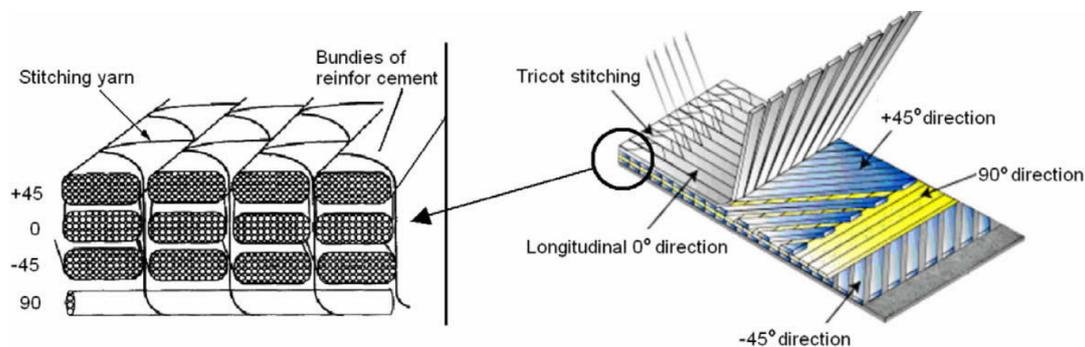


Figure 1.6 – Schéma d'un NCF [Katsiropoulos+2009]

- le **film stacking** (figure 1.5a) est un assemblage par empilement de nappes de renforts tissés et de films polymères [Goud+2019 ; Groupe+2012 ; Jespersen+2008 ; Khondker+2005 ; Ogale+2008 ; Russo+2017 ; Simeoli+2019 ; Sorrentino+2018] ;
- les **poudrés** (figure 1.5b) sont des renforts tissés ou sous forme de renforts multi-axiaux non-tissés (NCF) où la matrice est sous forme de poudre qui a été saupoudrée et fondue très rapidement sur les deux faces du tissu [Goud+2019 ; Hartness1988 ; Katsiropoulos+2009 ; Miller+1996a ; Rath+1998 ; Sala+1996 ; Steggall-Murphy+2010 ; Wittich+1988 ; Ye+1992] ;
- les **co-tissés** (figure 1.5c) sont des structures textiles obtenues à partir de l'association en chaîne et trame de fils de matrice et fils de renforts [Ma+2011 ; Shekar+2010 ; Tabatabaei+2015] ;
- les **structures hybrides** sont des semi-produits combinant les renforts et la matrice sous forme de filaments dans une même mèche, qui peuvent être ensuite tissés ou mis sous forme de renforts multi-axiaux non-tissés (NCF).

Le film stacking permet une mise en œuvre aisée par simple empilement de couches de renforts et de matrice. Néanmoins, du fait de la rigidité du système, cette structure n'est pas adaptée pour la réalisation de pièces complexes. De plus, des problèmes de perméabilité peuvent être rencontrés du fait de la répartition couche par couche [Bessard2012]. De la même façon, même s'ils présentent une meilleure homogénéité fibres/matrice, les tissus poudrés peuvent présenter des hétérogénéités de répartition de la matrice, ainsi qu'un décollement de celle-ci, qui est simplement déposée et fondue rapidement à la surface des renforts [Fujihara+2004]. Les structures co-tissées apportent une plus grande drapabilité mais conduisent à l'apparition de zones riches en matrice et d'autres en renforts, pouvant créer des hétérogénéités des propriétés de la pièce [Xu+2019]. Enfin, les structures hybrides apparaissent comme la typologie la plus intéressante avec une drapabilité améliorée et une réduction très importante du chemin d'imprégnation des renforts par la matrice [Xu+2019]. Les trois premiers types de semi-produits présentent la particularité d'associer les renforts fibreux et la matrice tels deux produits distincts, tandis que les structures hybrides proposent un mélange plus intime, où les renforts fibreux et la matrice sont les éléments constitutifs du fil.

Parmi les structures hybrides, il en existe différents types :

- les assemblés (figure 1.5d) sont des mèches de filaments de matrice et des mèches de filaments de renforts disposées côte à côte [Van West+1991 ; Ye+1995b] ;
- les comêlés (figure 1.5e) sont constitués de filaments de matrice répartis de façon homogène avec les filaments de renforts dans une même mèche [Beehag+1996 ; Bernet+1999 ; Bernet+2001 ; Choi+1999 ; Katsiropoulos+2009 ; Meyer+2009 ; Ogale+2008 ; Rocher+2015 ; Schäfer+2016 ; Svensson+1998 ; Van West+1991 ; Wakeman+1998 ; Wiegand+2017 ; Wong+2018 ; Ye+1995b ; Ye+1995c] ;
- les guipés (figure 1.5f) sont des filaments de renforts qui constituent « l'âme » du fil et qui sont recouverts par plusieurs filaments de matrice appelés « couverture », enroulés de façon hélicoïdale autour de « l'âme » [Weidmann2010 ; Xu+2019].

Cette liste est non exhaustive car d'autres structures hybrides existent et peuvent être des combinaisons de celles présentées précédemment comme par exemple les structures à partir de fils comêlés guipés.

À partir de ces différents types de structures hybrides, les fils peuvent être mis en œuvre sous la forme de différentes architectures textiles tels que des tissus chaîne et trame, des tresses, des tricots ou encore sous la forme de non-tissés (NCF, Non-Crimp Fabric).

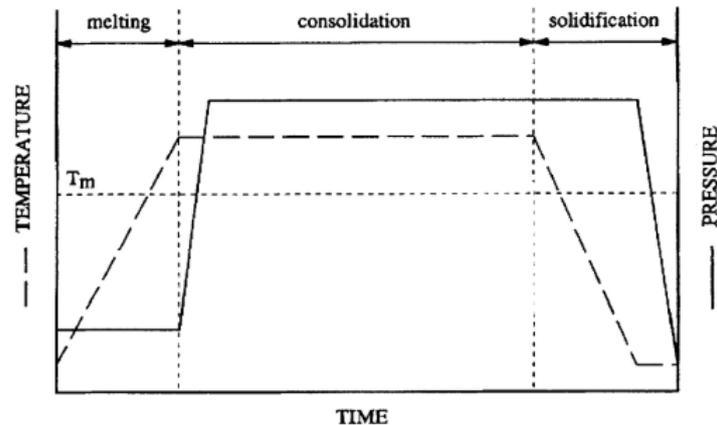


Figure 1.7 – Exemple schématique d'un cycle de consolidation de composites thermoplastiques [Bernet+1999]

Les NCF correspondent à des couches de renforts unidirectionnels empilées dans une ou plusieurs directions et assemblées par une couture dans l'épaisseur (figure 1.6). Cette architecture a l'avantage de ne pas avoir d'embuvage, qui correspond à l'ondulation des mèches de chaîne d'un tissu. Un autre avantage d'une telle structure est la possibilité d'adaptation de l'architecture en jouant sur différents paramètres comme : les couplages de directions, l'épaisseur des plis, les hybridations, la forme de la couture (chaînette, tricot) etc. Ce type d'architecture est notamment produit par les sociétés Hexcel, Saertex et Chomarat.

1.2 Consolidation par thermo-compression de préformes thermoplastiques

La préforme (ou semi-produit) obtenue doit être consolidée pour obtenir la pièce composite finale. Comme présenté précédemment, la viscosité des thermoplastiques est plus élevée que celle des thermodurcissables. Ainsi, la consolidation requiert de passer par un procédé de thermo-compression avec des températures et des pressions plus élevées que dans le cas des thermodurcissables.

1.2.1 Principe de la consolidation par thermo-compression

Le cycle de consolidation présenté dans la figure 1.7 montre les différentes étapes qui correspondent à la fusion de la matrice polymère pendant la phase de chauffage, puis la phase isotherme de consolidation sous pression et enfin la phase de solidification au cours du refroidissement.

La première étape consiste à conditionner thermiquement la préforme composite. Dans le cas de matrices semi-cristallines, une température supérieure à la température de fusion du polymère doit être atteinte : la fusion des structures cristallines engendre une chute de la viscosité de la matrice.

Puis, la consolidation implique différents mécanismes [Bourban+2001 ; Phillips+1997], notamment :

- l'évacuation des porosités ;
- l'imprégnation des renforts ;
- la capillarité ;
- le contact intime entre les plis dans le cas de pré-imprégnés ;
- l'autohésion (adhésion entre des corps de même nature : la matrice polymère ici).

La pression induite permet de supprimer les porosités entre les fibres, puis de créer un gradient de pression impliquant l'écoulement de la résine à travers le réseau fibreux et enfin de chasser l'excès de résine. Au cours de cette étape des phénomènes de macro- et micro-imprégnation ont été notés par Mayer *et al.* [Mayer+1998]. La macro-imprégnation correspond à la pénétration de la résine dans les zones pauvres en fibres, entre les mèches, tandis que la micro-imprégnation s'opère dans les mèches de renfort. La cicatrisation de l'interface se fait ensuite par diffusion des chaînes macromoléculaires qui correspond au mécanisme d'autohésion.

Enfin, la dernière étape consiste à solidifier le composite en le refroidissant à une vitesse contrôlée tout en maintenant la pression, pour éviter les phénomènes de déconsolidation. Les paramètres de refroidissement doivent être maîtrisés car ils conditionnent le taux de cristallinité et la morphologie de la matrice, qui contrôlent en partie les propriétés mécaniques comme par exemple la résistance à l'impact [Gao+2000 ; Gao+2001].

1.2.2 Procédés de consolidation

Différents procédés de consolidation des composites thermoplastiques existent. Ils peuvent être classés en deux catégories : le moulage avec moule et contremoule et le moulage au diaphragme ou avec un film [Wakeman+1998].

La première catégorie regroupe le thermo-estampage, l'hydro-formage et la presse chauffante.

Le thermo-estampage consiste à préchauffer la préforme hors du moule au-dessus de la température de fusion de la matrice. Puis, la pièce est transférée dans le moule qui peut-être rigide ou semi-rigide. La préforme est alors impactée par le moule qui déforme la plaque pour prendre la forme du moule. La position est ensuite maintenue pendant le refroidissement.

L'hydro-formage a également une première phase de préchauffage comme pour le thermo-estampage. La pièce est ensuite chargée dans une presse hydraulique avec un réservoir contenant une poche de fluide. Ce dernier est mis sous pression pour presser la pièce contre le moule rigide.

La presse chauffante consiste à positionner la préforme dans un moule rigide placé entre deux plateaux chauffants. Une presse électro-mécanique ou hydraulique permet d'appliquer la pression sur la pièce. La pièce sous pression est chauffée progressivement puis un palier isotherme est appliqué. Enfin la pièce est refroidie toujours en maintenant la pression. Différentes technologies de presse chauffante existent, elles se différencient par leur système de chauffage. Les méthodes conventionnelles ont un système de chauffage par cartouches chauffantes. Puis, de nouvelles technologies ont vu le jour, comme celle développée par la société Roctool, qui a un système de chauffage par induction. Ce système permet d'avoir des cinétiques de chauffage et de refroidissement élevées (jusqu'à $200^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Ainsi, il est possible de réduire les temps de cycle. Néanmoins ce système de chauffage et de refroidissement rapide est limité par la conductivité thermiques des

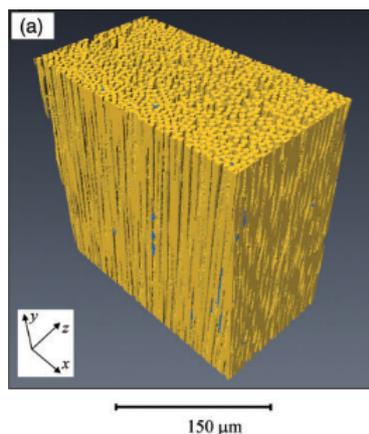


Figure 1.8 – Exemple de cliché obtenu par tomographie [Deignan+2017]

préformes. Un exemple de cette technique, utilisée dans cette thèse est présenté en Annexe A.

La deuxième catégorie regroupe le moulage au diaphragme, l'autoclave et le moulage sous vide (Vaccum Bag Only).

Le moulage au diaphragme, comme pour le thermo-estampage et l'hydro-formage, consiste à préchauffer la préforme disposée entre deux diaphragmes. Ce système est ensuite mis sous vide. La membrane du haut étant pressurisée, par différence de pression, la préforme prend la forme du moule.

Le moulage sous vide consiste à placer la préforme avec différents produits d'environnement comme des tissus drainant et d'arrachage sous une bâche permettant d'étanchéifier et de tirer le vide pour compacter l'empilement. Le tout est ensuite placé sur un outil chauffant permettant de chauffer au-dessus de la température de fusion. L'ensemble est solidifié au cours du refroidissement. La pression appliquée est donc très faible (de l'ordre d'1 bar) et cela nécessite des produits d'environnements résistants aux hautes températures de mise en œuvre des thermoplastiques. **L'autoclave** permet d'augmenter la pression appliquée (autour de 6 - 7 bars [Saffar2020]) par rapport à la bâche à vide seule.

1.2.3 Évaluation de la qualité de la consolidation

La qualité de la consolidation dépend de plusieurs paramètres, comme le type et les caractéristiques du semi-produit utilisé, mais aussi des paramètres de mise en œuvre : la température, la pression, les cinétiques de chauffage et de refroidissement, les temps de maintien. Différentes méthodes permettent d'évaluer la qualité d'imprégnation des pièces composites.

1.2.3.1 Détermination du niveau de porosité

La qualité de la consolidation d'un composite peut-être caractérisée par sa porosité [Bernet+2001]. La porosité est définie comme étant le rapport du volume de pores au volume total du milieu [Ledru2009]. Ces porosités constituent un défaut dans les pièces composites car elles entraînent une diminution des propriétés mécaniques et peuvent être à l'origine d'absorption d'humidité [Mayer+1998]. Les principales méthodes

utilisées dans la littérature pour quantifier la porosité sont la détermination de la masse volumique, les ultrasons, l'analyse d'images, la micro-tomographie et la dissolution chimique.

La détermination de la masse volumique expérimentale ρ_e d'une plaque composite fabriquée consiste à appliquer la méthode d'immersion décrite dans la norme ISO1183-1 méthode A. Il s'agit de peser l'échantillon dans l'air, puis dans l'eau et de calculer la masse volumique théorique ρ_t selon l'équation suivante [Bernet+2001 ; Díez-Pascual+2012 ; Ye+1995c] :

$$\rho_t = \frac{\rho_f \rho_m}{W_f \rho_m + W_m \rho_f} \quad (1.1)$$

ρ_f et ρ_m sont les masses volumiques respectivement de la fibre et de la matrice [kg m^{-3}], W_f et W_m les fractions massiques respectivement de la fibre et de la matrice.

Puis, la porosité X_v est déterminée grâce à l'équation suivante :

$$X_v = \frac{\rho_t - \rho_e}{\rho_t} \quad (1.2)$$

Cette méthode permet de donner une estimation rapide et globale de la porosité sans donner d'indication sur la distribution, ni la forme des porosités.

L'analyse d'image est une des méthodes les plus utilisées dans la littérature afin de caractériser la morphologie et de quantifier les porosités [Miller+1996a ; Shih1997 ; Verrey+2006 ; Wakeman+1998 ; Ye+2002]. Cette technique nécessite de sélectionner un échantillonnage représentatif de la pièce à caractériser. Les échantillons sont découpés dans la pièce à étudier, dans le sens de la section des renforts. Ils sont ensuite enrobés dans une résine puis polis. Les observations des échantillons se font soit par microscopie optique soit par microscopie électronique à balayage selon le grossissement nécessaire. Les porosités sont identifiées par contraste avec les renforts et la matrice. La micrographie obtenue est ensuite traitée à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images où le taux surfacique de porosités est calculé et généralisé au taux volumique. Cela permet de quantifier mais aussi de qualifier la forme des porosités. En revanche, la qualité de l'analyse dépendra des conditions de capture de l'image notamment l'éclairage et du polissage de l'échantillon [Saffar2020].

La technique par ultrasons est une méthode qui a moins été utilisée dans la littérature pour quantifier les porosités, mais qui est plutôt utilisée dans l'industrie [Katsiropoulos+2009 ; Meyer+2009]. Cette méthode d'analyse est non-destructive et elle permet de sonder différents endroits d'une pièce rapidement et sans préparation. Un signal d'entrée est envoyé sur la pièce et le signal de sortie est mesuré. La comparaison entre ces deux signaux permet d'estimer la porosité car celle-ci entraîne une modification de la propagation de l'onde. Il est possible de réaliser une cartographie de la pièce appelée C-scan. Cette méthode est toutefois plus qualitative que quantitative. De plus, les plus petites porosités ne pourront pas être détectées car elles doivent avoir une taille supérieure à $60 \mu\text{m}^2$ et être à une profondeur supérieure à $80 \mu\text{m}$ [Ledru2009].

La micro-tomographie est également un moyen de caractérisation non-destructif qui a été utilisé dans la littérature [Deignan+2017]. Des rayons X sont envoyés sur la pièce avec un angle d'incidence donné et un détecteur récupère la projection en 2D de la pièce. L'information qui est reconstruite est le coefficient linéique d'atténuation μ en cm^{-1} ,

qui caractérise l'atténuation des rayons X de la pièce. La pièce subit une rotation afin de collecter l'information sur la totalité de son volume. Une image tridimensionnelle de la pièce étudiée est ensuite reconstruite en assemblant les différentes projections obtenues appelées « voxels ». Un exemple d'image 3D est présenté dans la figure 1.8, les porosités apparaissent en bleu. Cette technique permet une quantification et une analyse de la répartition des porosités, avec une résolution comprise entre 1 et 10 μm , selon l'appareil [Ledru2009]. Cette technique est cependant coûteuse et se limite à des échantillons de petites dimensions en raison de la limite de taille dans la chambre d'analyse.

La dissolution chimique est une autre technique de caractérisation qui est destructive, contrairement aux méthodes présentées précédemment. Cette méthode consiste à dissoudre la matrice dans de l'acide sulfurique selon une norme (EN 2564) [Saenz-Castillo+2019]. Un morceau de composite est prélevé sur la plaque fabriquée, la masse avant et après dissolution de la matrice est relevée puis le taux volumique de porosités (X_v) est déterminé grâce à l'équation 1.3.

$$X_v = 100 - \left(W_f \frac{\rho_c}{\rho_f} + (100 - W_f) \frac{\rho_c}{\rho_m} \right) \quad (1.3)$$

Avec W_f la fraction massique de la fibre et ρ_c , ρ_f et ρ_m les masses volumiques respectivement de l'éprouvette prélevée, de la fibre et de la matrice [kg m^{-3}].

1.2.3.2 Type de porosité

Différents types et localisations de porosité ont été observées dans la littérature, d'une part selon les paramètres de mise en œuvre (temps, température et pression) et d'autre part selon les propriétés de la matrice.

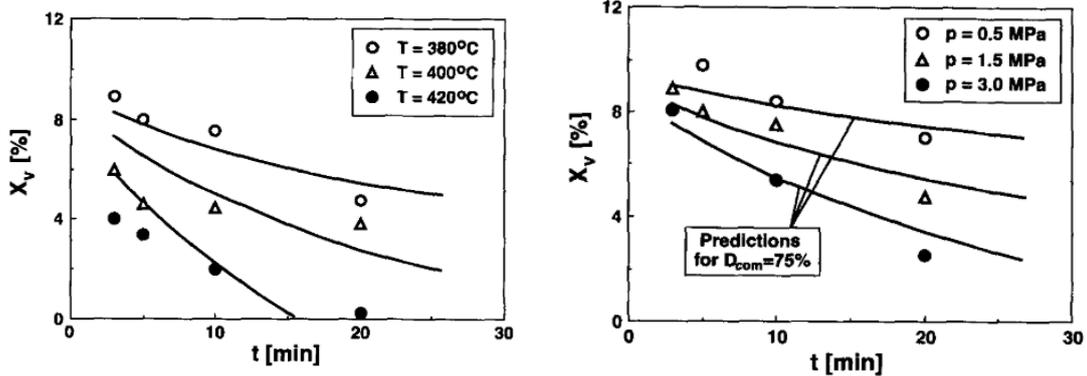
Globalement, des porosités sphériques de l'ordre du micron ont été observées dans la matrice et correspondent au dégagement d'espèces volatiles [Saffar2020]. Des porosités sphériques ou irrégulières de taille mésoscopique (30-80 μm) ont également été observées dans les zones riches en matrice au niveau d'intersections entre fibres de renforts [Mehdikhani+2019].

Les porosités entre les plis, de forme colonnaire et dans le sens des fibres correspondent à un emprisonnement d'air pendant l'empilement [Saffar2020]. Les porosités dans les mèches sont elles plus allongées. Ces deux types de porosité peuvent constituer des canaux d'évacuation. La forme des porosités peut évoluer selon le niveau de consolidation. En effet, les porosités elliptiques apparaissent lorsque le taux de porosités augmente passant d'une forme sphérique vers une forme plus allongée [Mehdikhani+2019].

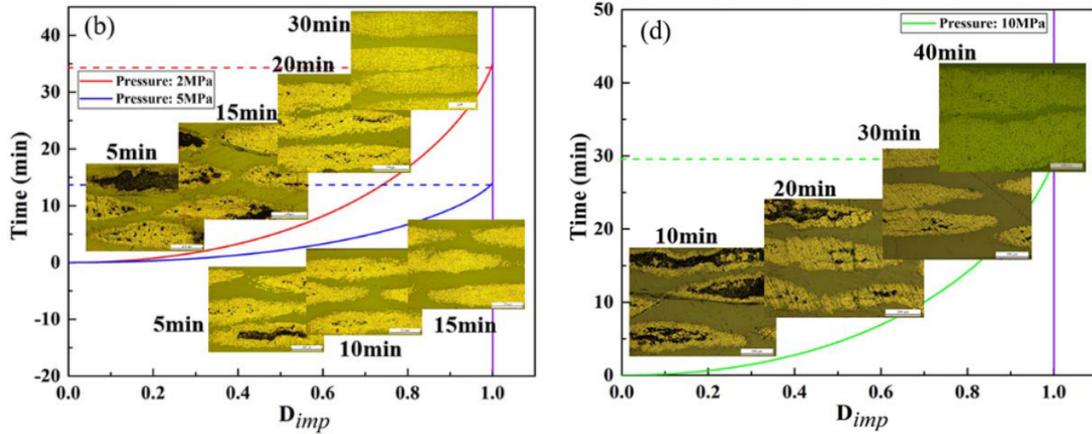
1.2.3.3 Influence des paramètres du procédé de thermo-compression sur la qualité de la consolidation

Les paramètres de thermo-compression (température, temps et pression) doivent être combinés de telle sorte à ce que le taux de porosité final soit le plus faible. Plusieurs auteurs [Bernet+2001 ; Bourban+2001 ; Chen+2018 ; Hou+1998 ; Saenz-Castillo+2019 ; Steggall-Murphy+2010 ; Vu-Khanh+1991 ; Wakeman+1998 ; Ye+1995c] se sont intéressés à l'influence de ces paramètres sur la consolidation de différents types de composites à matrice thermoplastique par thermo-compression.

Ye *et al.* [Ye+1995c] ont étudié le lien entre mécanismes d'imprégnation, qualité de consolidation et propriétés mécaniques de composites comêlés carbone/PEEK. Différentes combinaisons de paramètres du procédé de thermo-compression ont été testées, en

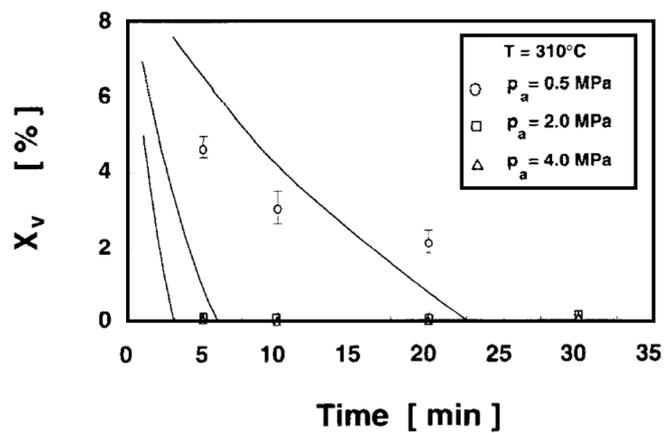


(a) X_v en fonction du temps et de la température ($P = 1,5 \text{ MPa}$) (b) X_v en fonction du temps et de la pression ($T = 380^\circ\text{C}$)

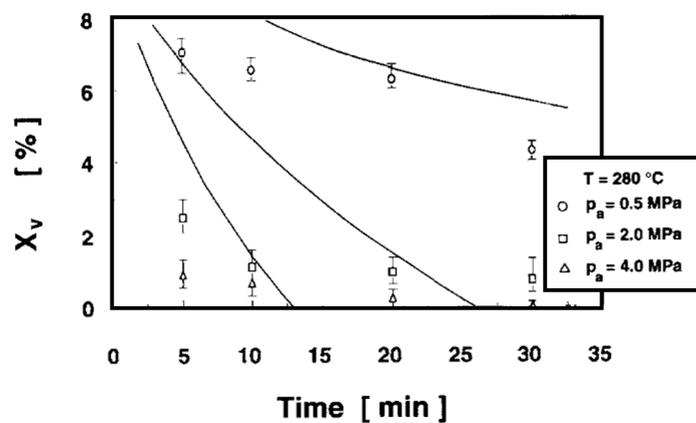


(c) D_{imp} en fonction du temps et de la pression (d) D_{imp} en fonction du temps et de la pression

Figure 1.9 – Évolution du taux de porosité (X_v) et du degré d'imprégnation (D_{imp}) en fonction des paramètres de thermo-compression (t, T, p) pour des composites carbone/PEEK [Chen+2018 ; Ye+1995c]



(a) X_v en fonction du temps et de la pression ($T = 310^\circ\text{C}$)



(b) X_v en fonction du temps et de la pression ($T = 280^\circ\text{C}$)

Figure 1.10 – Évolution du taux de porosité (X_v) en fonction des paramètres de thermo-compression (t, T, P) pour un composite carbone/PEI [Hou+1998]

faisant varier ou la température, ou la pression, ou le temps de maintien. Les résultats ont montré que le taux de porosité est influencé par l'ensemble de ces paramètres mais le paramètre déterminant est la température de consolidation (figure 1.9). En effet, comme présenté dans la figure 1.9a, pour un temps de maintien identique ($t = 10$ min) une température de 380°C donne un taux de porosité de 8%, tandis qu'une température de 420°C entraîne une porosité de 2%.

Chen *et al.* [Chen+2018] ont aussi mis en évidence pour des composites poudrés carbone/PEEK l'influence du temps de maintien et de la pression appliquée (figures 1.9c et 1.9d). Ils ont pour cela introduit la notion de degré d'imprégnation D_{imp} , qui est défini par l'équation 1.4, et qui correspond à une représentation en 2 dimensions de la porosité intra-mèche. Ils ont pu mettre en évidence que ce degré d'imprégnation D_{imp} augmente avec le temps et la pression appliquée.

$$D_{imp} = \frac{\text{aire imprégnée}}{\text{aire de la mèche à imprégner}} \quad (1.4)$$

Le même type de conclusions a été fait par Hou *et al.* [Hou+1998] pour des composites pré-imprégnés carbone/PEI consolidés par thermo-compression. La figure 1.10a montre que l'augmentation de la pression appliquée ou du temps de maintien entraîne une diminution de la porosité. Une plaque complètement consolidée peut-être obtenue avec les trois pressions proposées, mais le temps d'imprégnation est nettement réduit avec la plus forte pression ($P = 4$ MPa). En diminuant la température à 280°C au lieu de 310°C (figure 1.10b), pour une même pression, le temps nécessaire à une consolidation complète augmente. En effet, diminuer la température de 30°C nécessite de multiplier le temps de maintien sous pression par 3 ou 4. Ceci est dû à l'augmentation de viscosité avec la diminution de la température. Ainsi, lorsque la viscosité de la matrice augmente, les processus de consolidation, dont l'imprégnation, sont ralentis.

D'après ces études, les paramètres : pression appliquée, temps de maintien et température ont une influence importante sur la consolidation. Ces paramètres doivent être combinés de telle sorte que le polymère soit suffisamment fluide pour pénétrer entre les fibres, expulser l'air résiduel et ainsi éviter la présence de microporosités. L'augmentation de la température de thermo-compression est un paramètre qui favorise l'imprégnation des renforts dans les composites thermoplastiques du fait de la forte viscosité des matrices. Cependant, une augmentation de la température peut également engendrer, dans certains cas, une augmentation des porosités et donc une diminution de la qualité de consolidation. Xu *et al.* [Xu+2019] ont par exemple montré que les propriétés mécaniques d'un composite carbone/PEEK augmentent lorsque la température et le temps de consolidation sont augmentés, mais au-delà de 430°C pendant 10 min de mise en œuvre, les propriétés mécaniques chutent. Ce phénomène serait dû à la dégradation de la matrice. Néanmoins, Vu-Khanh *et al.* [Vu-Khanh+1991] ont conclu qu'une légère dégradation pourrait améliorer l'interface fibre/matrice pour les produits comelés. Ainsi, un compromis entre la température et le temps de maintien doit être trouvé.

Les paramètres de thermo-compression (temps, température, pression et vitesse de refroidissement) sont déterminant pour la structure de la matrice et donc pour les propriétés mécaniques de la pièce finale. La combinaison des paramètres doit donc être optimisée afin d'obtenir les propriétés finales souhaitées.

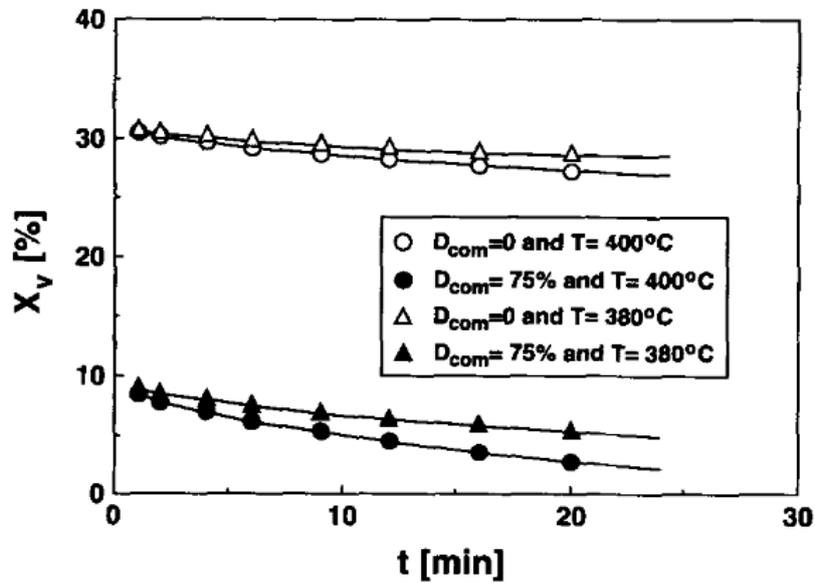


Figure 1.11 – Évolution du taux de porosité (X_v) en fonction du degré de comêlage (D_{com}) et des paramètres de thermo-compression (t et T) pour un composite carbone/PEEK [Ye+1995c]

1.2.3.4 Influence du type de semi-produit sur la qualité de la consolidation

Mayer *et al.* [Mayer+1998] ont mis en évidence qu'une structure tissée entraîne une non-uniformité des micro-pores. Deux localisations de micro-pores ont été observées : au croisement entre les fils de chaîne et de trame et entre deux fils de chaîne. Lors de l'imprégnation, la matrice polymère s'écoule à travers ces micro-pores de façon différente. Au niveau du croisement entre chaîne et trame, d'une part, la fraction volumique de fibres est plus élevée et donc la perméabilité plus faible et d'autre part la pression appliquée est supportée par le lit de fibres, ce qui peut affecter la pression motrice de la matrice. Ainsi, l'écoulement y est plus difficile qu'entre deux fils de chaîne. Cette différence d'écoulement peut conduire au piégeage d'air dans le tissu.

Dans le cas des semi-produits comêlés, la qualité de consolidation qui est liée à l'imprégnation dépend de la taille des filaments mais aussi de leur nombre et de leur répartition dans les mèches de renforts. Ye *et al.* [Ye+1995c] ont défini le paramètre D_{com} comme étant le degré de comêlage, donné par l'équation 1.5.

$$D_{com} = \frac{h_c}{h_0} \quad (1.5)$$

h_c et h_0 sont les tailles d'une mèche respectivement partiellement et parfaitement comêlée [m]. Si $D_{com} = 0$, la mèche n'est pas comêlée, si $D_{com} = 1$, la mèche est parfaitement comêlée, avec une distribution idéale des filaments de matrice au sein du renfort.

La figure 1.11 montre l'influence du comêlage sur le taux de porosité. Le taux de porosité est autour de 30% pour un degré de comêlage nul, tandis qu'il est de moins de 10% pour un degré de comêlage de 75%.

Ainsi, les caractéristiques micro-structurales du semi-produit induisent des mécanismes d'imprégnation et donc des niveaux de consolidation différents.

1.3 Dégradation thermique de la matrice PEEK

La température requise pour la fabrication de composites à matrice PEEK se situe autour de 400°C, c'est-à-dire, au-dessus de sa température de fusion ($T_f = 343^\circ\text{C}$) [Phillips+1997]. À cette température et d'autant plus sous atmosphère oxydante, des phénomènes de dégradation du PEEK ont été constatés par différents auteurs.

Au travers de cette section, il s'agit de présenter les manifestations de la dégradation du PEEK, les techniques de caractérisation d'identification des mécanismes et le schéma réactionnel de dégradation. L'influence de plusieurs paramètres sur la dégradation est également abordé. Enfin, un exemple d'analyse de l'impact de la dégradation initiale du PEEK sur la consolidation est proposé.

1.3.1 Manifestations de la dégradation

Différentes techniques de caractérisation permettent le suivi et la quantification du niveau de dégradation du matériau polymère PEEK. Ainsi, il est possible d'appréhender et de comprendre les conséquences sur de nouvelles étapes de transformation et/ou sur les propriétés finales d'une pièce. La table 1.3 résume l'ensemble des caractérisations physico-chimiques utilisées dans la littérature, permettant de qualifier et/ou de quantifier le niveau de dégradation du PEEK. Différentes manifestations de la dégradation ont ainsi été observées dans la littérature après des expositions à l'état fondu entre 370 et 460°C sous air et sous azote pendant des temps courts (entre 1 et 60 min) et à l'état caoutchoutique sur des temps longs (entre 100 et 3000 h). Il s'agit principalement de manifestations de réticulation en compétition avec des scissions de chaînes.

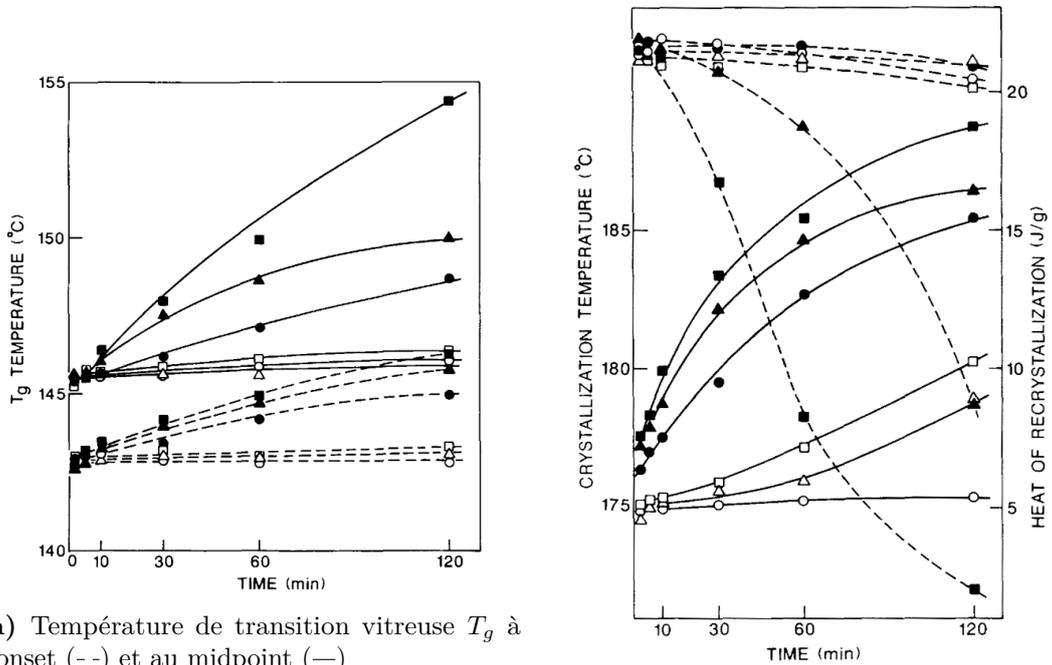
1.3.1.1 Effets sur l'architecture macromoléculaire

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) permet de séparer les macromolécules selon leur taille ou plutôt leur masse molaire. Elle permet d'avoir la distribution complète des masses molaires du polymère étudié. Il a été notamment démontré dans la littérature que la dégradation du PEEK est caractérisée par une augmentation de la masse molaire moyenne en poids M_w , due au phénomène de réticulation [Jonas+1991].

La rhéométrie en solution a permis à Day *et al.* [Day+1990a] de déterminer la viscosité en solution du PEEK afin de suivre l'effet d'une exposition en température. Les échantillons de PEEK ont été exposés pendant différentes durées à 400°C, puis dissouts dans de l'acide méthylsulfonique et la viscosité intrinsèque η de la solution a été mesurée. La viscosité des solutions diminuait avec la durée d'exposition à 400°C. Des scissions de chaînes entraînent la production de petites molécules avec des masses molaires faibles et conduisent à la diminution de la viscosité en solution. Cependant, il ne s'agit que de la viscosité de la partie soluble du PEEK. En effet, le réseau réticulé formé lors de la dégradation est insoluble et n'est donc pas pris en compte dans la viscosité en solution. Le résidu solide et non dissout, appelée gel, a donc été filtré et pesé afin de déterminer la fraction de gel. Il a été noté qu'en augmentant la durée d'exposition à 400°C, la fraction de gel augmente [Day+1990a]. Ce phénomène est dû à la dégradation du PEEK par réticulation, en compétition avec les scissions de chaînes.

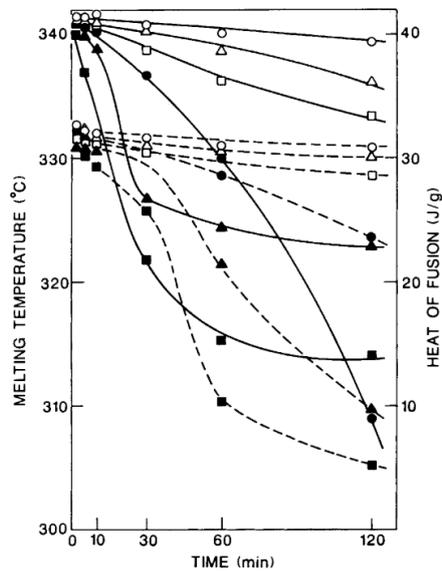
Table 1.3 – Principales méthodes de caractérisation de la dégradation du **PEEK** utilisées dans la littérature. (i) pour méthode indirecte et (d) pour méthode directe. ΔH_r , ΔH_c , ΔH_f : enthalpies de réticulation, fusion et cristallisation, T_g , T_f , T_c : températures de transition vitreuse, fusion et cristallisation

Caractérisation	Informations obtenues	Quantité d'échantillon	Références
ATG (d)	Pertes de masse	5 - 40 mg	[Day+1990b ; Hay+1987 ; Jonas+1991 ; Martin+2018 ; Modde+1986 ; Mylläri+2015 ; Phillips+1997 ; White+2013 ; Yang+2017]
DSC (i)	ΔH_r , ΔH_c , ΔH_f , T_g , T_f , T_c	5 - 10 mg	[Courvoisier+2018 ; Day+1988 ; Folkes+1993 ; Mylläri+2015 ; Phillips+1997 ; Regis+2017 ; White+2013 ; Yang+2017 ; Zhang+1993]
UV-visible (i)	Absorption UV-visible	\simeq 30 mg	[Day+1990a ; Mylläri+2015 ; Yang+2017]
FTIR (d)	Absorption IR	1- 100 mg	[Cole+1993 ; Courvoisier+2018 ; Day+1990a ; Dolo+2017 ; Martin+2018 ; Mylläri+2015 ; Regis+2017 ; Yang+2017]
XPS (d)	Émission photoélectrons	\simeq 2 g	[Modde+1986 ; Yang+2017]
RMN (d)	Résonance magnétique du carbone 13	5 - 100 mg	[Day+1990a ; Yang+2017]
ADE (i)	Permittivité diélectrique	5 - 100 g	[Yang+2017]
SEC (i)	Masses molaires	1 - 10 g	[Agilent Technologies2015 ; Colquhoun+2009 ; Daoust+1994a ; Daoust+1994b ; Hay+1987 ; Jonas+1991]
HPLC (d)	Concentrations en espèces chimiques	1 - 10 g	[Dandy+2015]
GC-MS (d)	Concentrations et types d'espèces en présence	0,2 - 0,4 mg	[Day+1990b]
Essais mécaniques (i)	Module d'élasticité	1 - 100 g	[Courvoisier+2018 ; Folkes+1993 ; Mylläri+2015 ; Regis+2017 ; Yang+2017]
Rhéométrie (i)	Comportement rhéologique	5 - 100 g	[Martin+2018 ; Phillips+1997 ; White+2013]
DMA (i)	Comportement visco-élastique	5 - 100 g	[Folkes+1993 ; Rival+2019 ; White+2013]
WAXD et SAXS (i)	Cristallinité	5 - 10 g	[Folkes+1993 ; Regis+2017 ; Zhang+1993]
Dissolution et pesée (i)	Fraction de gel	\simeq 30 mg	[Day+1990a]
Microscopie optique (i)	Observation sphérolites	1 - 10 g	[Jonas+1991]



(a) Température de transition vitreuse T_g à l'onset (---) et au midpoint (—)

(b) Température de recristallisation (—) et enthalpie de recristallisation (---)



(c) Température de fusion (—) et enthalpie de recristallisation (---)

Figure 1.12 – Suivi de différents paramètres en DSC ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) après expositions sous air (symboles pleins) ou sous azote (symboles vides) à 380°C (\circ), 400°C (\square) et 420°C (\triangle) pour différents temps d'exposition [Day+1988]

1.3.1.2 Effets sur les propriétés thermiques

La stabilité thermique du PEEK peut être évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG). Il s'agit de mesurer la variation de masse d'un échantillon au cours d'un cycle thermique. L'ATG permet de suivre l'évolution des paramètres ultimes du matériau : les températures de dégradation du polymère et donc de caractériser son niveau de dégradation. Dans la littérature, par exemple, il a été montré que le PEEK se décompose à partir de 575°C sous air avec une vitesse de chauffage de 10°C min⁻¹ [Patel+2010]. Mylläri *et al.* ont montré que la stabilité thermique, caractérisée par une perte de masse abrupte, est réduite lorsque le polymère se dégrade [Mylläri+2015].

Des analyses calorimétriques comme la DSC permettent d'évaluer l'influence de la dégradation sur :

- la température de transition vitreuse ;
- la température de cristallisation ;
- la température de fusion ;
- l'enthalpie de fusion et donc le taux de cristallinité.

Lors d'une exposition à une température supérieure ou égale à 380°C, pendant une durée supérieure ou égale à 10 min (figure 1.12), les auteurs [Day+1988 ; Jonas+1991 ; Pascual+2019 ; Phillips+1997 ; White+2013] ont noté une diminution de la température de fusion et de cristallisation ainsi que des enthalpies de fusion et de recristallisation (cristallisation froide). En revanche, une augmentation de la température de transition vitreuse et de la température de recristallisation, a été observée. La réticulation est à l'origine de l'augmentation de la fraction de gel [Day+1990a ; Hay+1987] et donc de la transition vitreuse (T_g) [Day+1988 ; Jonas+1991 ; Mylläri+2015 ; White+2013]. Ces manifestations sont amplifiées quand la température et le temps d'exposition augmentent, mais sont quasi-inexistantes sous azote.

1.3.1.3 Effets sur la rhéologie

Phillips *et al.* [Phillips+1997] ont réalisé des essais de rhéologie dynamique en fondu sur des pré-imprégnés de type AS4/APC2 (composite avec une matrice PEEK et des fibres de carbone de type AS4 12K), lors d'expositions entre 370 et 420°C, sous air (figure 1.13). Le module de cisaillement complexe G^* augmente nettement au-delà de 1000 s de sollicitation et le phénomène est exacerbé avec la température. Il semblerait également que le temps d'induction de cette augmentation brusque diminue avec la température.

Martín *et al.* [Martín+2018] ont également mené des essais de rhéologie dynamique sur du PEEK exposé sous air, à différents isothermes entre 380 et 480°C. La figure 1.14 présente la viscosité complexe du PEEK à différentes températures en fonction du temps. La viscosité complexe est plus faible pour les températures les plus élevées, entre 0 et 1000 s, ce qui correspond à une thermo-dépendance classique des polymères. Par comparaison avec ce qui avait été fait par Phillips *et al.* (figure 1.13), jusqu'à 1000 s, les modules de cisaillement complexes les plus faibles étaient également obtenus pour les températures les plus élevées. Puis, au-delà de 1000 s, la tendance s'inverse. Cette tendance se retrouverait dans les travaux de Martín *et al.*, au bout de 1000 s, pour les températures les plus élevées.

Par ailleurs, Choupin *et al.* [Choupin+2018] ont évalué le niveau de dégradation d'échantillons de PEEK à l'état fondu en suivant l'évolution de la viscosité complexe au cours du temps. De même que Phillips *et al.* et Martín *et al.*, ils ont observé une augmentation

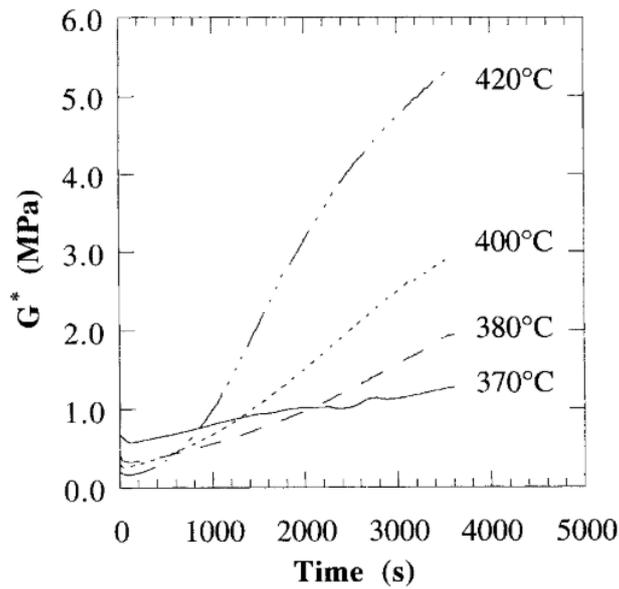


Figure 1.13 – Module complexe de cisaillement en fonction du temps d'un pré-imprégné carbone/PEEK pour différentes conditions isothermes sous air (1 Hz, 2% de déformation) [Phillips+1997]

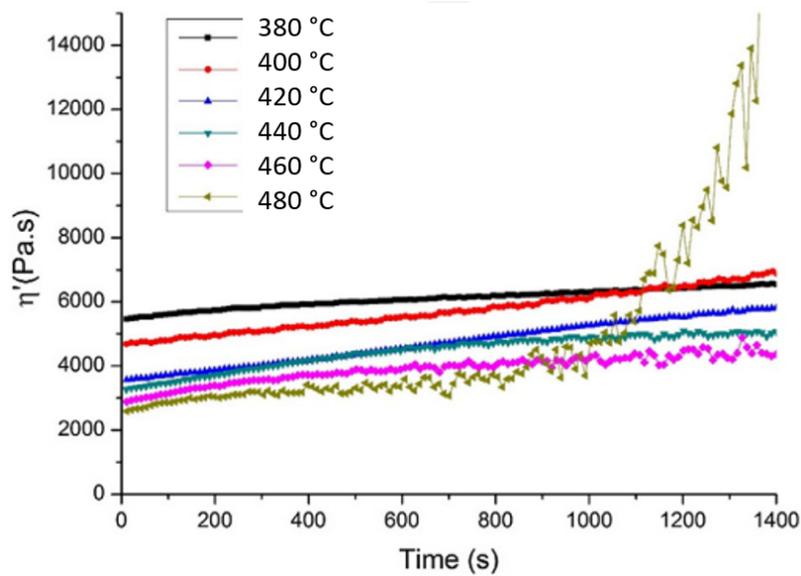


Figure 1.14 – Viscosité complexe du PEEK (450G) en fonction du temps pour différentes conditions isothermes sous air (0,2 Hz, 0,2% de déformation) [Martín+2018]

exponentielle de la viscosité au cours du temps pour différents isothermes. De plus, plus la température de l'isotherme est élevée et plus l'augmentation est rapide. Ce phénomène est directement lié à la réticulation créant des ponts chimiques et donnant un comportement proche de celui d'un thermodurcissable. Ce phénomène est également thermo-activé.

La réticulation peut être quantifiée à partir des essais de rhéologie selon la méthode décrite par Nicodeau *et al.* [Nicodeau2005], puis reprise par Martín *et al.* et Choupin *et al.*. Le nombre d'actes de réticulation (n) correspond au nombre de chaînes initiales moins le nombre de chaînes à l'instant t , et peut donc être décrit par l'équation 1.6.

$$n = \frac{1}{M_{n_0}} - \frac{1}{M_n} = \frac{I_{p_0}}{M_{w_0}} - \frac{I_p}{M_w} \quad (1.6)$$

M_n et M_w sont respectivement les masses molaires en nombre et en poids et I_p est l'indice de polydispersité du polymère. L'indice 0 correspond à l'état initial avant de débiter l'essai de rhéologie.

Pour des faibles temps d'essais, la réticulation est considérée comme faible et donc une approximation est faite : $I_p = I_{p_0}$. Ainsi, le nombre d'actes de réticulation n est décrit selon l'équation 1.7.

$$n = \frac{I_{p_0}}{M_{w_0}} \left(1 - \frac{M_{w_0}}{M_w} \right) \quad (1.7)$$

Ensuite la loi reliant la composante visqueuse de la viscosité η' à la masse molaire en poids M_w (équation 1.8) permet de d'écrire le nombre d'actes de réticulation n selon l'équation 1.9.

$$\eta' = K M_w^{3,4} \quad (1.8)$$

$$n = \frac{I_{p_0}}{M_{w_0}} \left(1 - \left(\frac{\eta'_0}{\eta'} \right)^{\frac{1}{3,4}} \right) \quad (1.9)$$

Ainsi, à partir des données expérimentales de rhéométrie ainsi que de la masse molaire en poids M_w^0 et de l'indice de polydispersité I_p^0 , le nombre d'actes de réticulation peut être déterminé.

Les auteurs ont ensuite déterminés l'énergie d'activation du phénomène de réticulation (E_{ret}). Pour cela ils ont déterminé la pente de la partie linéaire de la courbe du nombre d'actes de réticulation qui correspond à la vitesse de réticulation apparente. Puis, ils l'ont multiplié par le temps t , comme décrit dans l'équation 1.10.

$$n(T, t) = \text{Vitesse de réticulation apparente} \cdot t = A \exp \left(-\frac{E_{ret}}{RT} \right) t \quad (1.10)$$

A est le facteur pré-exponentiel, R est la constante universelle des gaz parfaits et T est la température.

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet également de caractériser les phénomènes de relaxation visco-élastiques correspondants par exemple à la transition vitreuse. L'échantillon est soumis à une contrainte mécanique (ou une déformation) sinusoïdale et la grandeur complémentaire est mesurée. Différents modes de sollicitation existent : flexion trois points, contrainte longitudinale, torsion etc.

Rival *et al.* ont utilisé cette technique afin de suivre la dégradation du PEEK après irradiation électronique [Rival+2019]. L'irradiation électronique entraîne également des phénomènes de dégradation semblables à ceux sous contrainte thermique. Ils ont pour cela utilisé un rhéomètre à déformation imposée. Les modules d'élongation conservatif E' et dissipatif E'' ont pu être déterminés au cours d'une rampe de chauffage de -130 à 220°C à 3°C min^{-1} , en appliquant une déformation de $0,01\%$ à une fréquence de 1 Hz. Un déplacement de T_α (température associée à la transition vitreuse) vers des températures plus élevées a été observée lorsque la dose d'irradiation augmente. Ce phénomène est comme pour l'augmentation de la température de transition vitreuse témoins d'une diminution de la mobilité macromoléculaire due à la réticulation. Ce mécanisme de dégradation entraîne également une augmentation du module caoutchoutique.

1.3.1.4 Effets sur la cristallinité et les propriétés mécaniques

Dolo *et al.* [Dolo+2017] ont identifié une diminution de l'enthalpie de fusion liée à la dégradation et donc une diminution du taux de cristallinité. Ce phénomène a été attribué à la diminution du nombre de sites de nucléation et à la difficulté qu'ont les sphérolites à grossir à cause de la réticulation engendrée par la dégradation.

La dégradation du PEEK entraîne une diminution de la taille des sphérolites [Bessard2012]. Ce phénomène peut être mis en évidence par la diffusion des rayons X, aux petits (SAXS) et aux grands angles (WAXD), qui permet de quantifier les zones cristallines du polymère. La microscopie optique peut être également utilisée pour observer l'évolution de la taille des sphérolites, comme cela a été fait par Jonas *et al.* [Jonas+1991].

L'évolution des propriétés mécaniques peut-être aussi un marqueur de la dégradation du PEEK. Des essais de traction et/ou de flexion peuvent être réalisés en suivant par exemple l'élongation, pour un test de traction. Les propriétés comme la contrainte maximale et le module d'Young augmentent, tandis que l'élongation à rupture diminue, lorsque le PEEK est dégradé [Mylläri+2015 ; Yang+2017]. Le PEEK devient donc plus rigide et plus fragile en se dégradant. Selon Yang *et al.* [Yang+2017], la perte d'atomes d'hydrogène observée en FTIR, pourrait causer une diminution des forces de Van der Waals entre les chaînes moléculaires et ainsi diminuer les propriétés mécaniques.

Des essais de micro et nano-indentations ont également été faits dans la littérature pour estimer un module d'Young [Courvoisier+2018 ; Regis+2017]. Ce dernier augmente avec l'exposition thermique, au cœur d'un échantillon, là où il n'y a pas d'exposition ou très peu à l'oxygène. En revanche, à la surface, qui est exposée à l'oxygène, une diminution des propriétés mécaniques a été observée [Courvoisier+2018].

Par ailleurs, les travaux de Courvoisier *et al.* [Courvoisier+2018] ont montré que deux comportements mécaniques sont obtenus, selon les températures d'exposition. À la suite d'une exposition à $T < 290^\circ\text{C}$, le module d'Young augmente. Le PEEK devient plus rigide car un phénomène de recuit a eu lieu, conduisant à une augmentation du taux de cristallinité. Après une exposition en température au-dessus du pic de fusion ($T > 290^\circ\text{C}$), le module d'Young diminue fortement. Au-dessus de la température de fusion et sous air, la réaction thermo-oxydante entraîne une réticulation qui réduit considérablement la mobilité moléculaire dans la couche oxydée. Ainsi, le taux de cristallinité et donc les propriétés mécaniques diminuent fortement.

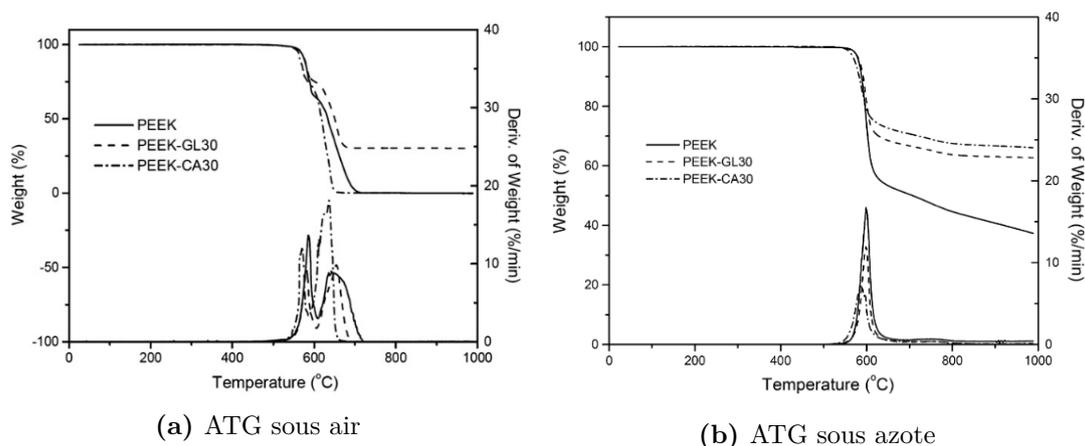


Figure 1.15 – Analyses thermogravimétriques à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, (a) sous air et (b) sous azote, du **PEEK** pur, du **PEEK** renforcé à 30% en fibres de verre (GL30) et du **PEEK** renforcé à 30% en fibres de carbone (CA30) [Patel+2010]

1.3.1.5 Effets sur les propriétés diélectriques

La spectroscopie diélectrique (**ADE**) a aussi été utilisée dans la littérature pour suivre la dégradation du **PEEK**. Elle permet d'analyser les propriétés isolantes des polymères. Il s'agit d'une analyse en fréquence qui permet de mettre en évidence des phénomènes de relaxations dipolaire et de conduction ayant lieu à l'échelle microscopique. La réponse du matériau à un champ électrique sinusoïdal est analysé en fonction de la fréquence et de la température.

Il a notamment été remarqué que la conduction dans le **PEEK** diminue lorsqu'il a subi une dégradation thermique [Yang+2017]. Une diminution à la fois de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique a été observée lors de la dégradation du **PEEK**. La suppression de la polarisation diélectrique et la disparition de la relaxation diélectrique associée à la transition vitreuse sont deux phénomènes qui ont été observés par les auteurs et qui témoignent de la réticulation engendrée par la dégradation.

1.3.2 Identification des mécanismes réactionnels

Afin de comprendre les mécanismes réactionnels en jeu lors de la dégradation du **PEEK**, différentes techniques d'analyse peuvent être utilisées.

1.3.2.1 Méthodes d'analyses thermiques et séparatives

La stabilité thermique du **PEEK** a largement été étudiée dans la littérature par analyse thermogravimétrique (**ATG**) à la fois sous atmosphère oxydante et inerte [Day+1989 ; Day+1990b ; Hay+1987 ; Jonas+1991 ; Martín+2018 ; Moddeman+1986 ; Mylläri+2015 ; White+2013 ; Yang+2017]. Deux étapes de décomposition autant sous atmosphère inerte, qu'oxydante ont été observées dans la littérature [Patel+2010].

La figure 1.15b présente une **ATG** à une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sous azote. La décomposition débute autour de 555°C et se fait en deux étapes. La première décomposition est centrée autour de 585°C et est attribuée à des scissions de chaînes aléatoires, soit au niveau de la liaison éther, soit au niveau de la liaison cétone. Cette première décomposition est rapide et importante avec environ 45% de perte de masse

Table 1.4 – Modifications des bandes d’absorption **FTIR** lors de la dégradation du **PEEK**, [a] pour apparaît et [d] pour diminue, pour l’ensemble des bandes d’absorption il s’agit de vibrations de valence

Bande d’absorption (cm ⁻¹)	Liaison	Groupement
1065 [a]	C-O	Ester (Benzoate de phényle)
1653 [d]	C=O	Cétone aliphatique
1711-1718 [a]	C=O	Cétone aromatique (Fluorénone)
1739 [a]	C=O	Ester (Benzoate de phényle)
1780 [a]	C=O	Anhydride d’acide (Anhydride benzoïque)
2850 [a]	C-H	Alcanes (H non aromatique)
2915 [a]	C-H	Alcanes (H non aromatique)
3525 [a]	O-H	Acide carboxylique (Acide benzoïque)
3650 [a]	O-H	Alcool (Phénol)

initiale. Celle-ci pourrait être associée à l’évaporation de phénols et de composés tels que le monoxyde de carbone et/ou le dioxyde de carbone. Puis, elle est suivie d’une évaporation plus faible et plus lente, au-dessus de 600°C. Cette deuxième décomposition est attribuée au craquage et à la déshydrogénation de résidus. Jusqu’à 1000°C, il reste encore 35% de la masse initiale, qui correspondrait à des composés carbonisés.

Sous air, la première étape de dégradation est identique à celle présentée sous azote. Puis, la deuxième étape de décomposition correspondrait à l’oxydation des composés carbonisés obtenus à la première étape de dégradation (figure 1.15a).

Les produits de dégradation qui sont de petites molécules organiques volatiles ont été identifiées par pyrolyse ou **ATG** couplée à de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse (**GC-MS**).

Les méthodes comme la chromatographie en phase gazeuse (**CPG**) ou en phase liquide (**HPLC**) permettent de séparer et de quantifier les composés d’un mélange. Ils peuvent ensuite être identifiés grâce à un couplage, soit avec la spectroscopie de masse **SDM**, soit avec des lampes UV.

Les principaux composés générés lors de la dégradation du **PEEK**, au-delà de 450 °C, sont les phénols, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. D’autres espèces volatiles ont également été détectées comme des quinones, des dérivés du benzène, des éthers et cétones aromatiques [Dandy+2015 ; Day+1990b ; Hay+1987]. Selon Day *et al.* [Day+1990b], le phénol serait le composé majoritaire de la pyrolyse. Il représenterait 20 à 50 fois la quantité des autres espèces et sa concentration maximale est atteinte entre 760 et 850°C à 10°C min⁻¹. Pour toutes les espèces, il y a une augmentation continue de la concentration jusqu’à 850°C. Puis une stabilisation de la concentration a été observée à partir de 850°C pour une vitesse de chauffage de 10°C min⁻¹ [Day+1990b]. En premier lieu, ce serait le phénol qui apparaîtrait suivi du benzène et du dibenzofurane.

1.3.2.2 Méthodes d’analyses spectroscopiques

L’analyse spectroscopique consistant à analyser le polymère grâce à son spectre d’absorption ou d’émission a également été utilisée pour comprendre les mécanismes de dégradation du **PEEK**. Elle peut être couplée à des techniques de séparation comme

la chromatographie ou thermogravimétriques lors de cycle thermique, ou bien utilisées seules sur le polymère solide. Il en existe différents types selon la gamme de rayonnement utilisé (UV, IR, X).

La spectroscopie **FTIR** permet de connaître les liaisons chimiques en présence, qui ont vibré sous l'effet de la radiation infrarouge. Les bandes d'absorption caractéristiques de ces liaisons permettent ensuite d'identifier et de quantifier des espèces chimiques présentes avant ou apparaissant durant la dégradation du **PEEK**. L'apparition de nouvelles bandes d'absorption et la disparition d'autres bandes ont été observées dans la littérature, lors de la dégradation du **PEEK** [Cole+1992 ; Cole+1993 ; Courvoisier+2018 ; Day+1990a ; Dolo+2017 ; Martín+2018 ; Mylläri+2015 ; Regis+2017 ; Yang+2017]. En **FTIR**, la dégradation du **PEEK** entraîne des modifications des spectres d'absorption, comme présentées dans la table 1.4. L'ensemble de ces modifications a été observé sous air. Sous azote, seule la présence de deux nouveaux pics a été observée par Cole *et al.* [Cole+1993], à 1711 et 1452 cm^{-1} , qui seraient associés à l'apparition de fluorénone (produits de dégradation du **PEEK**).

La spectroscopie UV-visible permet de qualifier et de quantifier l'absorption des rayonnements UV et visibles du matériau et donc de suivre l'évolution de la couleur du matériau. Le **PEEK** a tendance à brunir avec la dégradation [Day+1990a ; Mylläri+2015]. Un pic d'absorption caractéristique a été observé à 414 nm, correspondant aux groupes carbonyles. L'intensité de ce pic diminue avec le temps d'exposition à 400°C. Ceci serait dû à la diminution des groupes carbonyles, à la réticulation et à l'augmentation du nombre de conjugaisons des molécules linéaires restantes.

Des modifications de l'architecture du **PEEK** ont également été observées par **RMN** et en **XPS**. En effet, des phénomènes d'oxydation et de réticulation ont été mis en évidence par des modifications des spectres, qui étaient néanmoins faibles [Day+1990a ; Yang+2017].

La spectroscopie **XPS** consiste à bombarder un échantillon par des rayons X, puis à détecter les photo-électrons émis par le polymère. Les photo-électrons émis ont une énergie propre à chaque élément. Dans la littérature, seules les bandes associées à l'oxygène et au carbone ont été étudiées pour suivre la dégradation du **PEEK**. Il a été noté que le rapport oxygène sur carbone augmente fortement avec l'exposition en temps et en température [Yang+2017].

La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (**RMN**) du carbone 13 a été utilisée dans la littérature afin de caractériser les changements du squelette du **PEEK**. Elle consiste à quantifier la relaxation des moments magnétiques des éléments, sous l'effet d'un champ magnétique et ainsi d'identifier la structure de la molécule. Il a par exemple été observé qu'il y avait une rupture préférentielle des liaisons éthers aromatiques lors de la dégradation thermique du **PEEK** [Yang+2017].

1.3.3 Mécanismes de dégradation du PEEK

Patel *et al.* [Patel+2010] ont répertorié différents mécanismes en compétition pendant la dégradation : la scission de chaînes et la réticulation. Le premier phénomène entraînerait la formation de composés volatils et le deuxième la formation de produits carbonisés.

Les composés identifiés par plusieurs auteurs [Cole+1992 ; Cole+1993 ; Courvoisier+2018 ; Day+1990a ; Day+1990b ; Hay+1987 ; Yang+2017], selon différentes méthodes (**FTIR**,

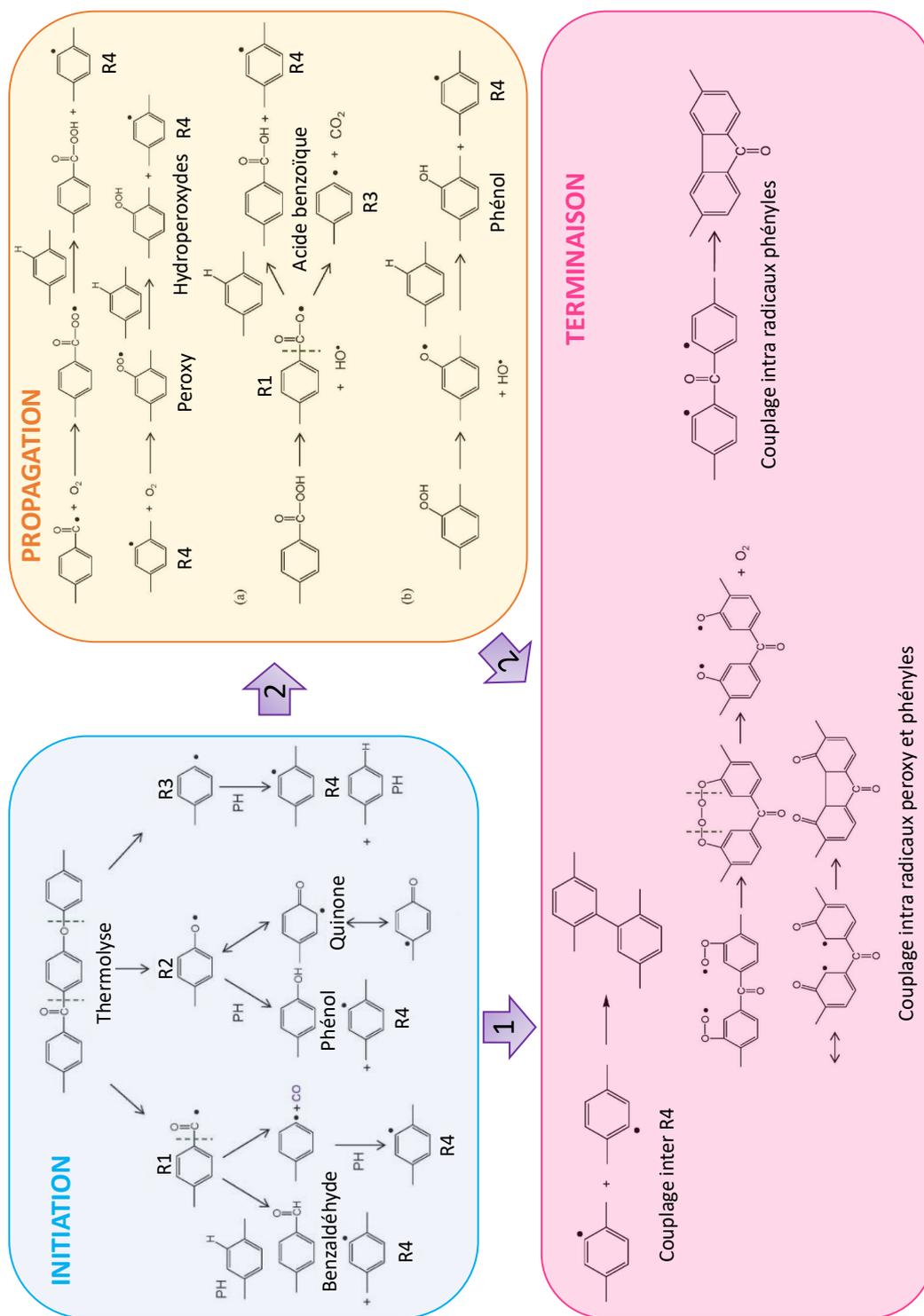


Figure 1.16 – Résumé des mécanismes de dégradation du PEEK selon Patel *et al.* [Patel+2010] et Courvoisier *et al.* [Courvoisier+2018]

RMN, GC-MS, XPS) et présentés par Patel *et al.* [Patel+2010], ont permis de comprendre plus précisément la chronologie des mécanismes. La figure 1.16 présente un résumé des principaux mécanismes. Le chemin numéroté 1 correspond au mécanisme en atmosphère inerte et le numéro 2 sous air. L'initiation est commune sous les deux atmosphères. Sous azote, le mécanisme passe directement à l'étape de terminaison, tandis que sous air une étape de propagation d'oxydation a lieu avant l'étape de terminaison.

1.3.3.1 Initiation sous air et atmosphère inerte

L'initiation de la décomposition du PEEK est controversée. La présence de groupes terminaux hydroxyles et parfois d'aldéhydes sur les produits de décomposition du PEEK, a permis à Patel *et al.* [Patel+2010] d'avancer l'hypothèse que la liaison éther serait moins stable thermiquement que la liaison carbonyle. Par ailleurs, d'autres auteurs [Courvoisier+2018; Hay+1987; Tsai+1997] ont fait l'hypothèse que les deux liaisons éther et cétone sont rompues simultanément car les énergies de dissociations de ces liaisons sont très proches.

Tout d'abord, la dégradation du PEEK serait initiée par des coupures homolytiques des chaînes principales au niveau des liaisons éther et cétone, entraînant la formation de radicaux carbonyles (R1), phénoxyles (R2) et phényles (R3). Les radicaux carbonyles (R1) peuvent donner lieu à la formation de benzaldéhyde par arrachement d'hydrogène de cycles aromatiques et de monoxyde de carbone par scission de chaîne entre le groupe phényle et la cétone. Les radicaux phénoxyles (R2) conduisent à la formation de phénols et de quinone. Enfin, les radicaux phényles (R3) forment de nouveaux radicaux phényles (R4) par arrachement d'hydrogène de cycles aromatiques. Ainsi, ces trois mécanismes s'auto-entretiennent en se déroulant simultanément.

1.3.3.2 Propagation sous air

La suite du mécanisme de dégradation sous air consiste en l'addition d'oxygène aux radicaux carbonyles et phényles pour former à leur tour des radicaux peroxy. Ces radicaux très électro-négatifs vont alors, par arrachement d'hydrogène de cycles aromatiques, former des hydroperoxydes. Ces derniers vont se décomposer pour former de l'acide benzoïque, du dioxyde de carbone et des phénols. La concentration de ces produits de dégradation ne semble pas augmenter avec la pression partielle en oxygène. Ainsi, Courvoisier *et al.* [Courvoisier+2018] ont proposé une réaction d'estérification entre le phénol et l'acide benzoïque donnant du benzoate de phényle et une réaction de condensation entre deux acides benzoïques entraînant la formation d'anhydride benzoïque. Ces produits ont effectivement été détectés lors de la dégradation du PEEK.

1.3.3.3 Terminaison sous air et atmosphère inerte

L'étape de terminaison se fait par réticulation. Les différents radicaux vont réagir entre eux, il s'agit d'un phénomène de réticulation intermoléculaire. Ils peuvent aussi réticuler en intramoléculaire pour former des dibenzofuranes ou fluorénones.

1.3.4 Paramètres d'influence de la dégradation

1.3.4.1 Influence de l'atmosphère

La dégradation du PEEK est différente selon l'atmosphère (air ou azote) et selon la pression partielle d'oxygène [Courvoisier+2018]. La décomposition du PEEK sous air est plus complexe que sous azote car elle implique des phénomènes d'oxydation. De

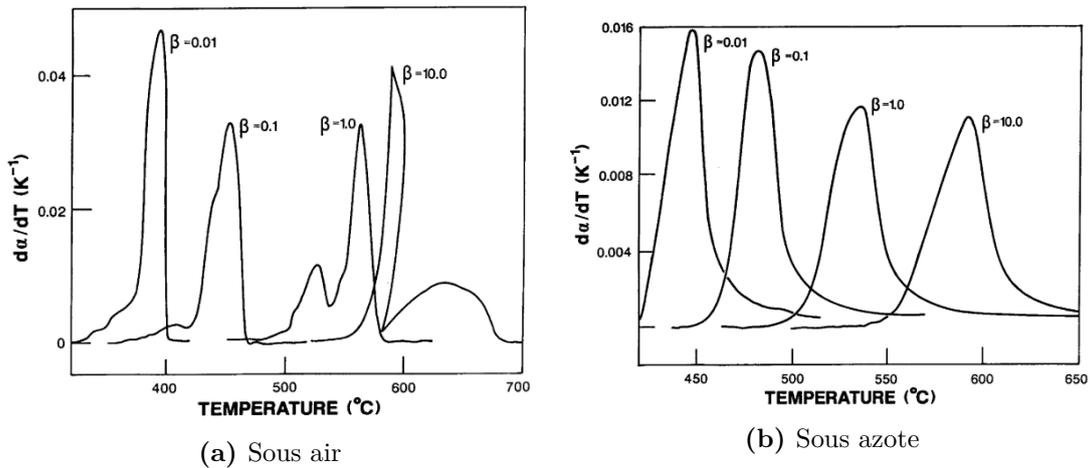


Figure 1.17 – Dérivée de la perte de masse par rapport à la température $\frac{d\alpha}{dT}$ pour différentes vitesses de chauffage β (a) sous air et (b) sous azote [Day+1989]

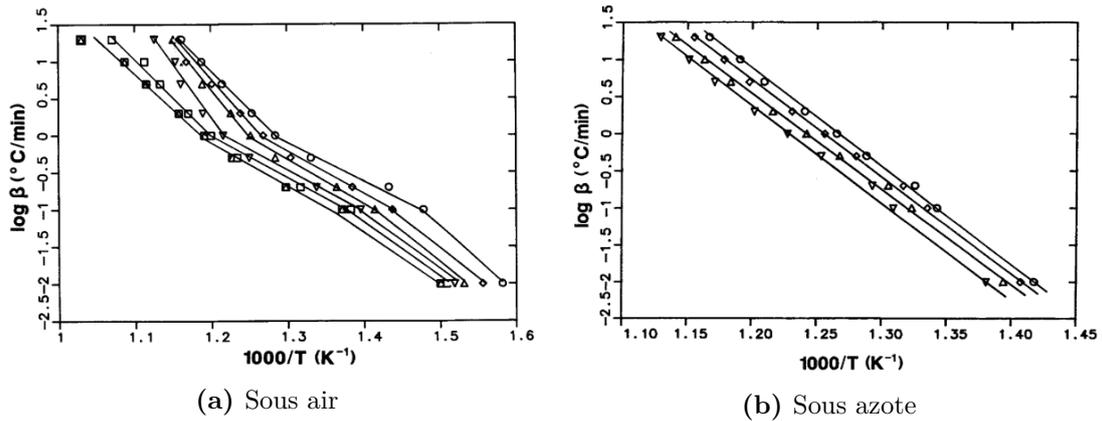


Figure 1.18 – Logarithme des vitesses de chauffage β en fonction de $1000/T$, avec T la température, afin de déterminer l'énergie d'activation selon la méthode d'Ozawa-Flynnb-Wall [Day+1989]

plus, les couplages entre radicaux lors de la terminaison par réticulation diffèrent selon la pression partielle d'oxygène. En excès d'oxygène, le couplage intermoléculaire des radicaux peroxy seraient un mécanisme privilégié. Tandis qu'en défaut d'oxygène, le couplage intermoléculaire se ferait entre radicaux phényles.

Par ailleurs, l'énergie d'activation apparente de la dégradation est plus faible dans l'air que sous azote et les mécanismes de dégradation sont accélérés en présence d'oxygène [Cole+1992 ; Day+1989 ; Day+1990b ; Hay+1987 ; Jonas+1991].

1.3.4.2 Influence de la vitesse de chauffage

Day *et al.* [Day+1989] ont réalisé des essais dynamiques en ATG, à différentes vitesses de chauffage β , comprises entre $0,01$ et $10^{\circ}C\ min^{-1}$, afin de déterminer la cinétique de dégradation du PEEK. La dérivée de la perte de masse par rapport à la température $\frac{d\alpha}{dT}$ a été tracée en fonction de la température (figure 1.17). Sous azote, il a été observé

que le pic correspondant à la perte de masse principale s'affine et la température de début de dégradation diminue quand la vitesse de chauffage diminue. Sous air, les pics ont une forme qui évolue selon la vitesse de chauffage et semblent se dédoubler. Le mécanisme sous air est donc complexe.

Les auteurs ont ensuite calculé les énergies d'activation (E) des dégradations observées, selon la méthode d'Ozawa-Flynn-Wall. Ce paramètre cinétique de dégradation peut être utilisé pour la prédiction de la durée de vie du matériau et le choix des conditions en température dans lesquelles il peut être utilisé. La méthode proposée par Ozawa-Flynn-Wall consiste à utiliser l'équation 1.11.

$$\log F(\alpha) = \log \frac{EA}{R} - \log \beta - 2,315 - \frac{0,4567EA}{RT} \quad (1.11)$$

Avec $F(\alpha)$ la fonction de conversion de la perte de masse et R la constante universelle des gaz parfaits.

En traçant le logarithme de la vitesse de chauffage β en fonction de $1000/T$, avec T la température, pour un degré de conversion constant, la pente de la droite correspond à $-0,4567E/R$ et l'ordonnée à l'origine $\log A$. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure 1.18.

Sous azote, les droites correspondantes à chaque perte de masse sont toutes parallèles (figure 1.18b), ce qui montre que le mécanisme est unique, avec une énergie d'activation unique.

Sous air, les courbes ne sont pas linéaires, ce qui indique que plusieurs mécanismes complexes sont en jeu (figure 1.18a). Chaque droite peut être découpée en deux parties : une pour les vitesses de chauffe rapides et une pour les vitesses de chauffe lentes. Il semblerait donc que la cinétique change au cours de la dégradation du PEEK. Le transport de l'oxygène est vraisemblablement responsable de ces différents mécanismes. Avec des vitesses de chauffage rapides, la diffusion de l'oxygène serait trop lente par rapport à la montée en température. À grande vitesse de chauffage, il s'agirait d'une combinaison de mécanismes pyrolytiques (similaire à celui sous azote) et oxydant.

1.3.4.3 Influence de la présence de fibres de renfort

La stabilité thermique de composites carbone/PEEK et verre/PEEK a également été étudiée (figure 1.15). La présence de fibres conduit à une réduction de la perte de masse et la deuxième étape de dégradation se passe à une température légèrement inférieure pour le carbone/PEEK que pour le PEEK pur et le verre/PEEK. Le carbone/PEEK serait donc oxydé plus rapidement. Pour le verre/PEEK à température élevée, il reste 30% de la masse initiale, qui correspond au 30% en masse de fibre de verre. Ceci implique que la fibre de verre n'est pas oxydée.

1.3.5 Impact de la dégradation thermique sur la consolidation

Dans la mesure où le PEEK est sensible à la dégradation dès lors qu'il est porté à l'état fondu, l'étape de mise en œuvre d'un composite carbone/PEEK peut être affectée par la dégradation et entraîner des défauts de fabrication. Afin de confirmer cet effet, l'influence de la dégradation initiale de la matrice sur la consolidation de plaques composites carbone/PEEK a été analysée par Phillips *et al.* [Phillips+1997].

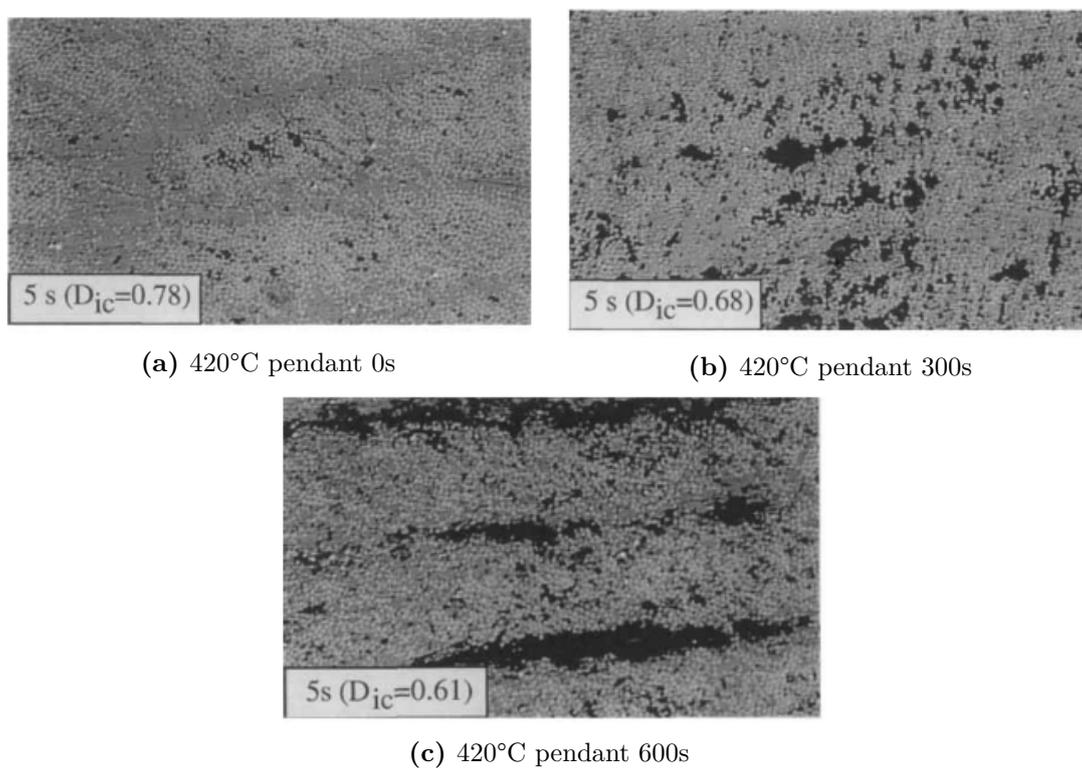


Figure 1.19 – Microstructures et degré de contact intime (D_{ic}) prédit d'un composite laminé de carbone/PEEK 8 plis, à 0°, qui ont subis une exposition préalable sous air de (a) 0 s (b) 300 s (c) 600 s à 420°C, et ont ensuite été consolidé à 380°C sous 20 bars pendant 5 s [Phillips+1997]

Afin d'étudier l'impact de l'exposition thermique sous air d'un composite carbone/PEEK sur sa consolidation, les auteurs ont préalablement exposés en température des pré-imprégnés carbone/PEEK, pendant différentes durées à 420°C, pour ensuite les consolider. Différentes expositions sous air, à 420°C ont été imposées à des plis individuels de pré-imprégnés carbone/PEEK pendant différentes durées (0, 300 et 600 s), puis des empilements de 8 plis unidirectionnels ont été consolidés à 380°C sous 20 bars pendant différentes durées également (5, 20, 30, 60 et 120 s). Leur microstructure a ensuite été observée au microscope optique, dont un exemple est présenté dans la figure 1.19. Il a ainsi été mis en évidence que la porosité augmente avec le temps d'exposition sous air à 420°C, préalable à la consolidation.

Ils ont ainsi pu constater que la réticulation observée lors de l'exposition sous air à des températures supérieures ou égales à 400°C, affecte grandement la processabilité de la matrice. Les auteurs ont également mis en évidence qu'une dégradation additionnelle peut avoir lieu pendant la montée en température du four à 420°C avant de débiter la consolidation. Des tests de flexions menés sur ces mêmes plaques et ont par ailleurs confirmé que cette dégradation affecte le module de flexion qui diminue avec le temps d'exposition. Cette dégradation du comportement en consolidation du composite a été expliquée par la dégradation de la matrice par réticulation, lors de son exposition sous air à 420°C.

1.4 Bilan intermédiaire

La matrice PEEK, sujet de ces travaux, est un polymère thermoplastique de la famille des PAEK, qualifiés de thermostables, qui présentent de bonnes propriétés mécaniques à hautes températures et qui est qualifié pour des applications aéronautiques. Cependant, comme tous les polymères thermoplastiques, sa viscosité élevée à l'état fondu ne permet pas sa mise en œuvre par les procédés classiques de type LCM (Liquid Composite Molding). Les composites structuraux à matrice thermoplastique doivent être mis en œuvre par thermocompression et différents procédés de consolidation sont aujourd'hui utilisés pour la consolidation des semi-produits carbone/PEEK. Il apparaît que les conditions de mises en œuvre, telles que la pression appliquée, le temps de maintien, la température, la vitesse de refroidissement et la distribution initiale de la matrice au sein des renforts, conditionnent la porosité de la pièce et donc ses propriétés mécaniques. Ces paramètres doivent donc être optimisés de telle sorte que le polymère soit suffisamment fluide pour pénétrer entre les fibres, imprégner les renforts et ainsi éviter la présence de microporosités. De nombreux auteurs ont proposé des modèles ayant pour objectif de prévoir et d'optimiser la consolidation de ces composites. Ces derniers seront présentés dans le Chapitre 4.

Aussi, différents types de semi-produits ont été développés afin de réduire le chemin d'imprégnation des renforts fibreux et donc les temps de procédés de mise en œuvre. Parmi eux, les structures comêlées semblent être les plus intéressantes. Ces structures permettent une bonne drapabilité et surtout une répartition microscopique entre la matrice et les renforts. Les semi-produits comêlés carbone/PEEK semblent donc être une architecture idéale pour réduire les temps de consolidation et la durée d'exposition des matrices thermostables à haute température.

Comme cela a été vu au travers de la revue bibliographique, les matrices PAEK sont en effet extrêmement sensibles à la température, et une attention particulière a donc été

portée aux différents phénomènes de dégradation et à leurs méthodes de caractérisation. Des dégradations significatives et des conséquences sur les propriétés induites ont été observées par différents auteurs lors d'exposition en température. Autour de sa température de mise en œuvre (380°C), la dégradation résulte principalement d'une compétition entre différents mécanismes : scissions de chaînes, oxydations, réticulations et formations de résidus carbonés. Ces modifications chimiques, que l'on peut qualifier de manifestations directes de la dégradation, se manifestent indirectement par des évolutions des propriétés du type mécaniques, rhéologiques et physiques. Les différentes techniques de caractérisation utilisées par les auteurs afin de qualifier et/ou de quantifier ces manifestations, ont donc été synthétisées.

Ce chapitre a ainsi permis de rappeler les principaux éléments bibliographiques en lien avec les objectifs de l'étude, à savoir l'influence de la dégradation des matrices **PAEK** sur la consolidation des composites. Bien que la dégradation thermique du **PEEK** ait été mise en évidence dans de nombreux travaux, il apparaît à l'issue de cette revue bibliographique qu'aucune étude approfondie n'a à ce jour porté sur l'impact de la dégradation sur la qualité de la consolidation. Seuls Phillips *et al.* [Phillips+1997] ont abordé cette problématique en dégradant volontairement des pré-imprégnés afin d'étudier l'impact sur la consolidation.

Étude de préformes composites constituées de fils comêlés carbone/PEEK

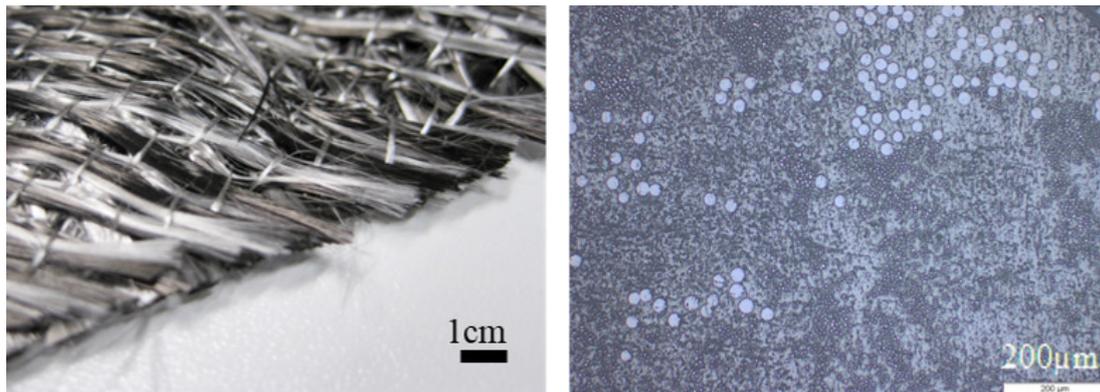
2

2.1	Matériaux de l'étude	43
2.2	Mise en œuvre de semi-produits comêlés carbone/PEEK	45
2.2.1	Méthode de consolidation	45
2.2.2	Protocole de caractérisation de la qualité de la consolidation	46
2.2.3	Résultats de consolidation des semi-produits comêlés	48
2.2.3.1	Taux de porosités et morphologies lors d'une consolidation avec un cycle standard	48
2.2.3.2	Influence des conditions de mise en œuvre sur la consolidation des préformes NCF	51
2.2.3.3	Discussion sur l'influence des paramètres de mise en œuvre	53
2.3	Caractérisation de l'état initial de la matrice PEEK sous forme de filaments	54
2.3.1	Échelle microscopique	54
2.3.2	Échelles macromoléculaire et moléculaire	54
2.3.2.1	Distribution des masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique	55
2.3.2.2	Modifications moléculaires par spectrométrie FTIR	57
2.4	Influence de l'état initial de la matrice sur la cinétique de dégradation lors de sa transformation à l'état fondu	59
2.4.1	Méthodes de caractérisation des propriétés thermiques et rhéologiques à l'état fondu	59
2.4.1.1	Analyse thermogravimétrique	59
2.4.1.2	Calorimétrie différentielle à balayage	59
2.4.1.3	Rhéométrie dynamique en cisaillement	60
2.4.2	Effet de l'état initial de la matrice sur ses propriétés thermiques et rhéologiques à l'état fondu	61
2.4.2.1	Analyse thermogravimétrique	61
2.4.2.2	Analyse de la température de cristallisation	62
2.4.2.3	Analyse rhéologique en cisaillement	63
2.5	Bilan intermédiaire	67

Des semi-produits à base de fils comêlés carbone/PEEK utilisés pour la fabrication de plaques composites, ont été étudiés et comparés à un tissu poudré. La configuration comêlée de filaments micrométriques de ces préformes est théoriquement idéale. En effet, elle offre une répartition homogène entre matrice et renforts qui permet de réduire la distance d'imprégnation lors de la consolidation pour fabriquer une plaque composite [Beehag+1996 ; Svensson+1998].

Le premier objectif de ce chapitre est d'étudier la mise en œuvre de composites carbone/PEEK à partir de semi-produits à base de multi-filaments comêlés. Les matériaux utilisés sont tout d'abord présentés, puis le procédé de consolidation par thermocompression est détaillé. Le niveau de consolidation est ensuite analysé afin de discriminer l'effet des différents paramètres de consolidation sur la processabilité des préformes comêlées.

Le deuxième objectif de ce chapitre est de comprendre l'influence de l'état de la matrice dans la structure comêlée sur sa cinétique de dégradation lors de la consolidation. Pour cela, les propriétés des filaments de PEEK extraits de préformes comêlées ont été analysées et comparées à celles du matériau brut. Cette analyse a été menée à l'échelle microscopique, macromoléculaire et moléculaire. L'effet de l'état initial de la matrice sur la consolidation a ensuite été évaluée en réalisant un suivi cinétique des propriétés du PEEK dans des conditions représentatives de la mise en œuvre de composites carbone/PEEK.



(a) Vue macroscopique

(b) Micrographie transversale $\times 100$

Figure 2.1 – Vue macroscopique et micrographie transversale du semi-produit AS4/PEEK NCF1. Les disques blancs d'un diamètre d'environ $25 \mu\text{m}$ sont les filaments de PEEK et les filaments de carbone sont en gris avec un diamètre d'environ $7 \mu\text{m}$

2.1 Matériaux de l'étude

Deux semi-produits composés de fils comêlés réalisés à partir du même grade de matrice PEEK du fournisseur Victrex (150) ont été étudiés. Ce grade est caractérisé par une température de transition vitreuse de 143°C et une température de fusion de 343°C , comme mentionnées dans la fiche technique du produit et vérifiées par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).

Dans le but de caractériser la microstructure de ces matériaux, des échantillons de semi-produits ont été prélevés, enrobés dans une résine époxy ultra-fluide, polis et observés au microscope optique.

Le premier matériau est une préforme quadri-axiale non-tissée (NCF), appelée NCF1. Il contient 64% massique de carbone. Ce produit est fabriqué en combinant des mèches composées de 3000 filaments (3k) de carbone de type AS4 et des fils de PEEK. Ensuite, quatre couches unidirectionnelles sont empilées et cousues entre elles grâce à un fil de couture également en PEEK qui a une masse surfacique de 5 g m^{-2} dans la préforme. Chaque pli a une masse surfacique de 145 g m^{-2} . Deux références d'empilement sont disponibles : [0/45/90/-45] et [0/-45/90/45]. La structure des NCF améliore la drapabilité en comparaison avec les pré-imprégnés [Meyer+2009]. Cependant, comme présenté sur la figure 2.1, le degré de comêlage reste faible pour le NCF1 car aucune réorganisation entre les renforts et les fils de matrice n'a été effectuée avant l'opération de fabrication du NCF. Les mèches de matrice sont simplement juxtaposées aux mèches de renfort.

Le second matériau est aussi une préforme quadri-axiale non-tissée (NCF) AS4/PEEK, appelée NCF2, avec 64% de carbone. Comme montré sur la figure 2.2, le degré de comêlage est plus élevé que celui du semi-produit NCF1. Comme pour le matériau NCF1, deux références d'empilement ont été fournies pour assurer la symétrie miroir lors de la consolidation de panneau : [0/45/90/-45] et [0/-45/90/45]. Les masses surfaciques d'un pli et de la couture sont respectivement de 213 g m^{-2} et 60 g m^{-2} .

Ces deux matériaux ont été comparés avec un tissu de carbone poudré sur les deux faces avec du PEEK du même grade que celui utilisé pour les produits NCF comêlés.

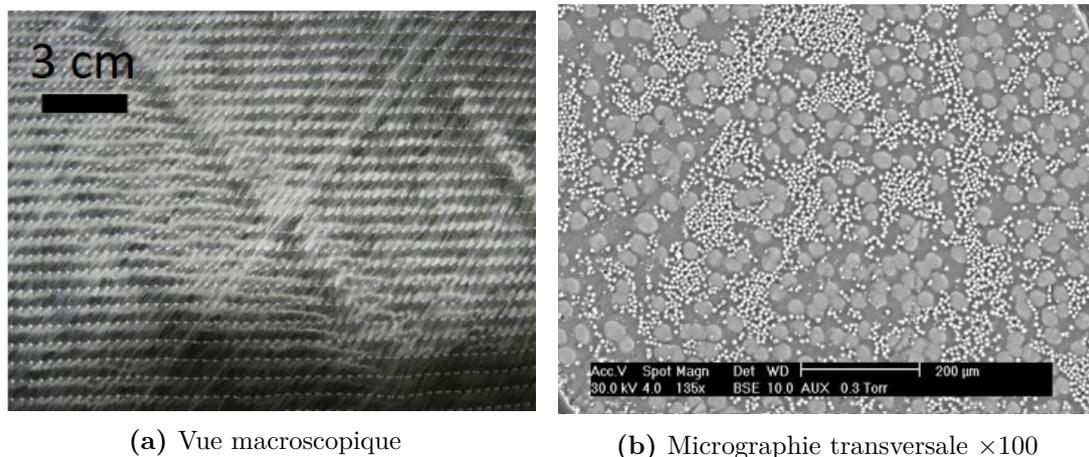


Figure 2.2 – Vue macroscopique et micrographie transversale du semi-produit comêlé AS4/PEEK NCF2. Les disques blancs d'un diamètre d'environ 20 μm sont les filaments de PEEK et les filaments de carbone sont en gris avec un diamètre d'environ 7 μm

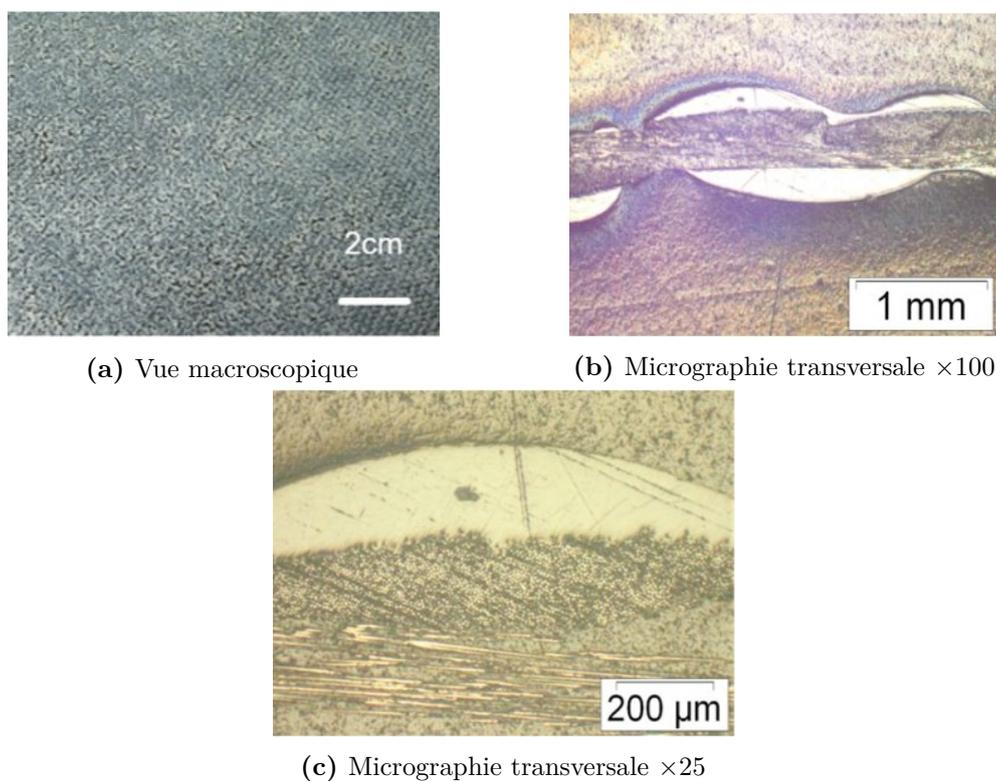


Figure 2.3 – Vue macroscopique et micrographies transversales du tissu poudré carbone/PEEK



Figure 2.4 – Vue d'ensemble du pilote de thermocompression EDyCO et vue rapprochée du moule de $400 \times 400 \text{ mm}^2$

Ce semi-produit a été choisi comme référence car son processus de consolidation est connu et maîtrisé. Les tissus poudrés sont fabriqués en chauffant rapidement jusqu'à la fusion une poudre de polymère répartie sur un tissu de renfort sec. La coalescence des gouttelettes de polymère fondu forme de plus grosses gouttes à la surface du tissu (figure 2.3), qui par l'effet de la gravité et de capillarité imprègnent l'extrême surface des mèches de renfort à la surface du tissu. Après refroidissement, le polymère se rigidifie et un tissu poudré est obtenu avec une répartition hétérogène de la matrice. L'imprégnation superficielle du renfort permet de préserver partiellement la souplesse du renfort tissé.

Le tissu poudré utilisé dans cette étude a une armure satin 5H ayant une masse surfacique de 285 g m^{-2} réalisée à partir de mèches de carbone 3k. La fraction volumique en fibres de carbone est de 50%.

2.2 Mise en œuvre de semi-produits comêlés carbone/PEEK

2.2.1 Méthode de consolidation

Les semi-produits nécessitent une étape supplémentaire de transformation afin d'obtenir une plaque composite. Cette étape de consolidation a été réalisée à l'aide d'un pilote de thermocompression équipé de la technologie 3iTech®, développée par Roctool [Feigenblum+ ; Tanaka+2008 ; Tanaka+2014 ; Wolff-Fabris2015] (Annexe A). L'équipement de thermocompression est constitué d'une presse verticale d'une capacité de 100 t, d'un générateur à induction de 200 kW, d'un système de refroidissement pouvant délivrer un débit d'eau jusqu'à 150 L min^{-1} et enfin d'un moule chauffé par induction développé par Roctool. L'ensemble de l'équipement est piloté en température et pression depuis un pupitre de commande coordonnant les actions des différents équipements de l'installation.

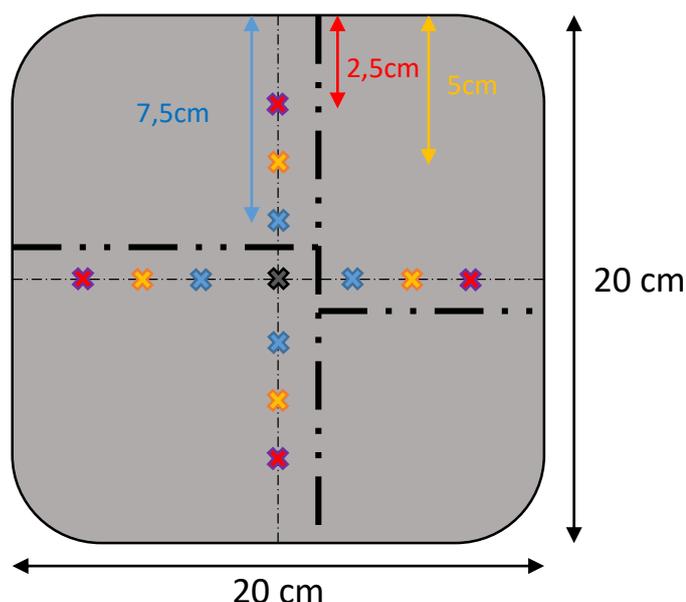


Figure 2.5 – Schéma d'une plaque composite avec les points de mesures d'épaisseur symbolisés par des croix, les pointillés en gras représentent les lignes de découpe de la plaque

Une vue d'ensemble du pilote est présentée sur la figure 2.4. Le moule 3iTech® utilisé est un moule plan usiné pour la fabrication de composites laminés avec une surface maximale de $400 \times 400 \text{ mm}^2$ comme présenté sur le zoom de la figure 2.4. Dans cette étude, des plaques composites de $200 \times 200 \text{ mm}^2$ ont été mises en œuvre à partir de chaque référence de semi-produit à l'aide d'un cadre de compression. Ce cadre a pour but de contenir le flux de résine et de préserver la fraction volumique de fibres.

Les cycles de thermocompression réalisés démarraient par une phase de chauffage des semi-produits de l'ambiante jusqu'à la température de mise en œuvre choisie (au-dessus de la température de fusion) avec une vitesse de chauffe très rapide ($42^\circ\text{C min}^{-1}$). Cette vitesse de chauffage rapide a permis de réduire les effets éventuels de dégradation thermique durant cette phase. À la fin de la phase de chauffage, la température était maintenue et la pression appliquée pour activer la phase d'imprégnation. Enfin, la pièce était refroidie à $20^\circ\text{C min}^{-1}$ tout en maintenant la pression afin de favoriser la cristallisation de la matrice et terminer la consolidation.

Différentes conditions de consolidation ont été étudiées en faisant varier le temps, la température et la pression de consolidation, afin d'évaluer l'influence de ces conditions sur le niveau de consolidation des plaques composites. L'objectif ici était d'utiliser un cycle de consolidation permettant de discriminer l'effet des paramètres temps, température et pression sur la phase de consolidation.

2.2.2 Protocole de caractérisation de la qualité de la consolidation

La qualité de la consolidation des plaques a été caractérisée d'une part par détermination du taux de porosités final dans les plaques afin d'obtenir une information globale sur

le niveau d'imprégnation et d'autre part par des observations microscopiques de la microstructure afin d'analyser la morphologie des porosités résiduelles.

La porosité des plaques composites a été estimée par une méthode de mesures d'épaisseur. Cette méthode consiste à mesurer l'épaisseur d'une plaque en 13 points identiques entre chaque plaques après consolidation, comme présenté sur la figure 2.5. Les points de mesures sont situés au centre de la plaque pour éviter les effets de bords.

Le taux de porosités ϕ_{th} a alors été déterminé grâce à l'équation 2.1, où A_{ini} définit l'aire des préformes avant consolidation (m^2), A_{plate} désigne l'aire de la chambre de compression (m^2), N_{layer} est le nombre de couches de semi-produit empilées, m_{fiber} et m_{matrix} sont respectivement les masses surfaciques des fibres et de la matrice ($g\ m^{-2}$), ρ_{fiber} et ρ_{matrix} sont respectivement les densités de la fibre et de la matrice ($g\ m^{-3}$) et th_{plate} est l'épaisseur moyenne mesurée de la plaque après consolidation (m).

$$\phi_{th} = 1 - \frac{A_{ini} N_{layer} \left(\frac{m_{fiber}}{\rho_{fiber}} + \frac{m_{matrix}}{\rho_{matrix}} \right)}{A_{plate} th_{plate}} \quad (2.1)$$

La validité de cette méthode a été confirmée en comparant les taux de porosités calculés avec ceux obtenus par dissolution chimique en suivant la méthode décrite dans la norme EN2564. Des échantillons de 10 par 20 par 2 mm ont été découpés dans les plaques consolidées. Ils ont été pesés (W_{lam}) et leur densité (ρ_{lam}) a été estimée par triple pesée. La méthode par triple pesée consiste à peser l'échantillon dans l'air, puis à chasser l'air pour le remplacer par de l'eau (mise sous vide), à peser de nouveau l'échantillon dans l'eau et enfin à peser l'échantillon dans l'air après l'avoir épongé avec un tissu humide. Ils ont ensuite été dissous dans 30 mL d'acide sulfurique à 160°C pendant 8 h. Puis, 40 mL de peroxyde d'hydrogène ont été ajoutés goutte à goutte. Après dissolution, seules les fibres de carbones restent dans le ballon et celles-ci ont été rincées plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol avant d'être séchées et pesées (W_f) pour calculer le taux de porosités (ϕ_{dig}), selon les équations 2.2, 2.3 et 2.4.

$$\phi_{dig} = 100 \frac{\rho_{theo} - \rho_{lam}}{\rho_{theo}} \quad (2.2)$$

avec

$$\rho_{theo} = \frac{100}{\frac{1 - M_f}{\rho_{matrix}} + \frac{M_f}{\rho_{fiber}}} \quad (2.3)$$

et

$$M_f = \frac{W_f}{W_{lam}} \quad (2.4)$$

Des morceaux de composites ont ensuite été découpés dans les plaques consolidées, puis enrobés à froid dans une résine époxy ultra-fluide, polis et observés au microscope optique, afin d'évaluer leur niveau de consolidation. Le polissage a été effectué avec les grades de papier SiC successifs suivants : 1200, 2400 et 4000, chacun pendant 10 s. Entre chaque papier de polissage, l'échantillon a été rincé à l'eau et séché. Puis, l'échantillon a été poli miroir pendant 2 à 5 min avec un feutre de 3 μm , puis de 1 μm . À l'issue de chaque polissage feutre, l'échantillon a été rincé à l'eau puis à l'éthanol et séché. Les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope inversé à grand champ, de référence Leica Reichert MEF4 M avec un grossissement $\times 10$ et en mode champ clair.

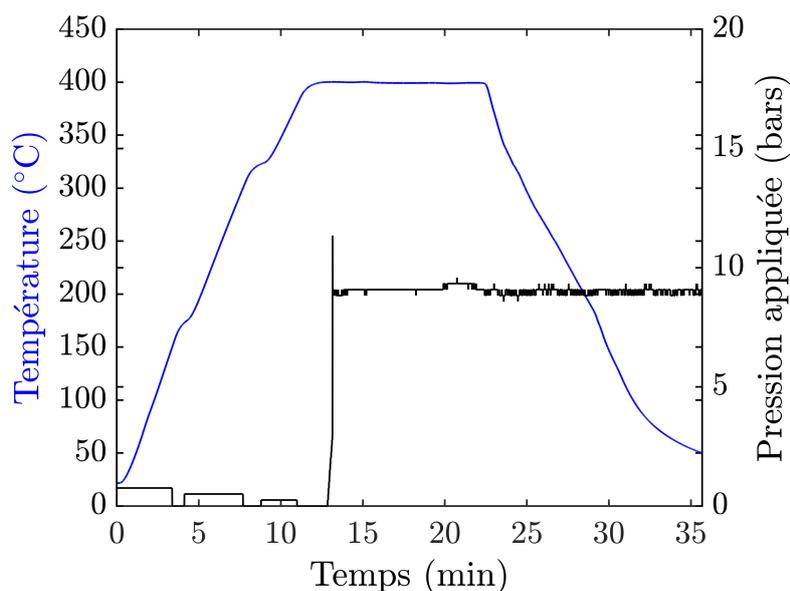


Figure 2.6 – Enregistrement des paramètres de consolidation : temps, température et pression appliquée au cours d'un cycle de thermocompression consigné à 400°C sous 10 bars pendant 10 min

2.2.3 Résultats de consolidation des semi-produits comêlés

Les deux semi-produits constitués de fils comêlés, c'est-à-dire les NCF1 et NCF2 ainsi que le tissu poudré ont été consolidés par thermocompression. Différentes combinaisons de paramètres de fabrication ont été testées afin d'évaluer l'influence des paramètres de mise en œuvre sur le niveau de consolidation.

2.2.3.1 Taux de porosités et morphologies lors d'une consolidation avec un cycle standard

Un premier cycle de consolidation permettant de comparer la mise en œuvre de ces trois semi-produits a été étudié : le cycle visé consistait en un palier de température à 400°C, une pression de 10 bars et un temps de consolidation de 10 min. Les paramètres enregistrés durant un essai sont présentés sur la figure 2.6. La montée en température a été effectuée le plus rapidement possible pour éviter une dégradation de la matrice durant le chauffage, ici la vitesse de chauffage était de 42°C min⁻¹. Le maintien en température a bien été appliqué à 400°C pendant 10 min avec une pression de 9 bars au lieu de 10 bars.

Après mise en œuvre, des échantillons ont été prélevés dans ces plaques pour analyser leur niveau de consolidation par microscopie optique, mais aussi par mesures d'épaisseurs et par dissolution chimique.

Les micrographies optiques obtenues sont présentées sur la figure 2.7. Les tâches noires correspondent à des porosités, l'ensemble des cercles et ellipses claires correspondent aux renforts dans les différentes directions et la matrice apparaît en gris. Il apparaît nettement que les semi-produits à base de fils comêlés NCF1 et NCF2 présentent un nombre de porosités conséquent, montrant un niveau de consolidation insuffisant en comparaison avec le tissu poudré. Ce dernier présente quelques micro-porosités réparties

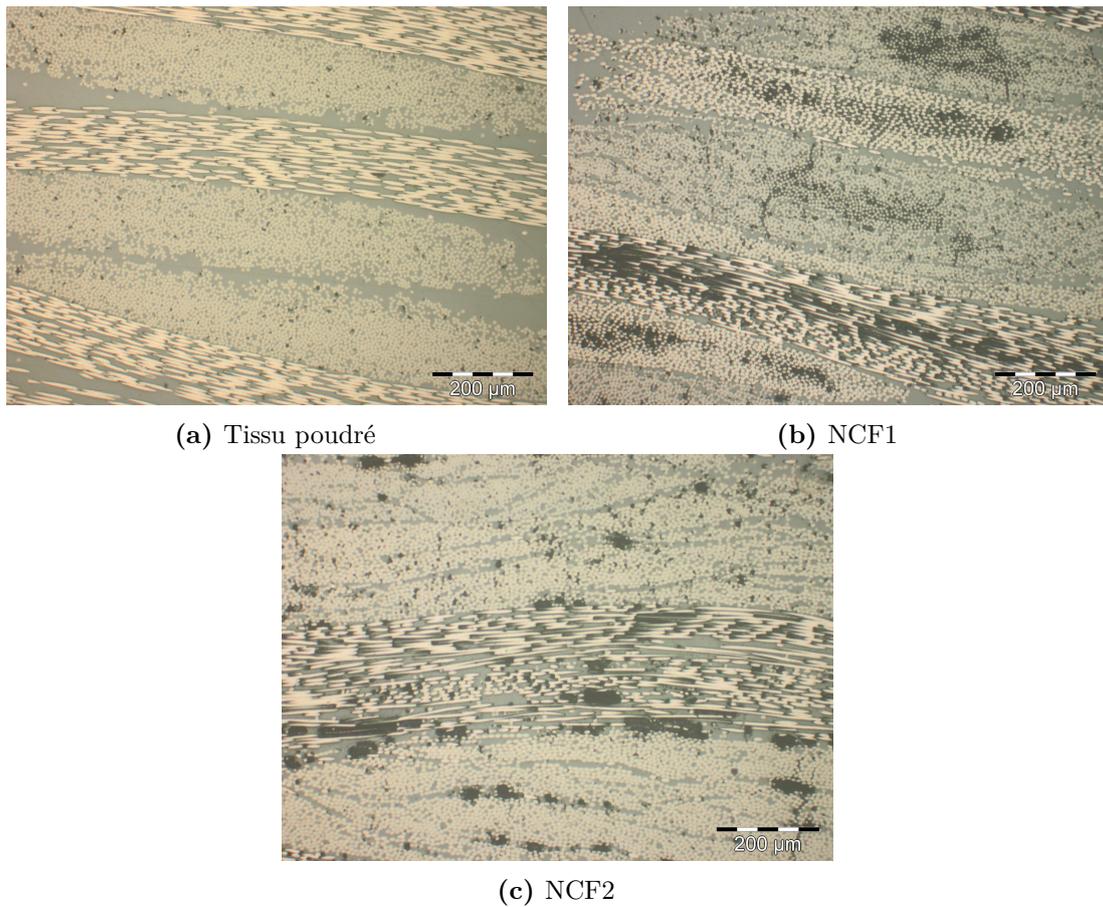


Figure 2.7 – Micrographies optiques $\times 10$ des différents semi-produits

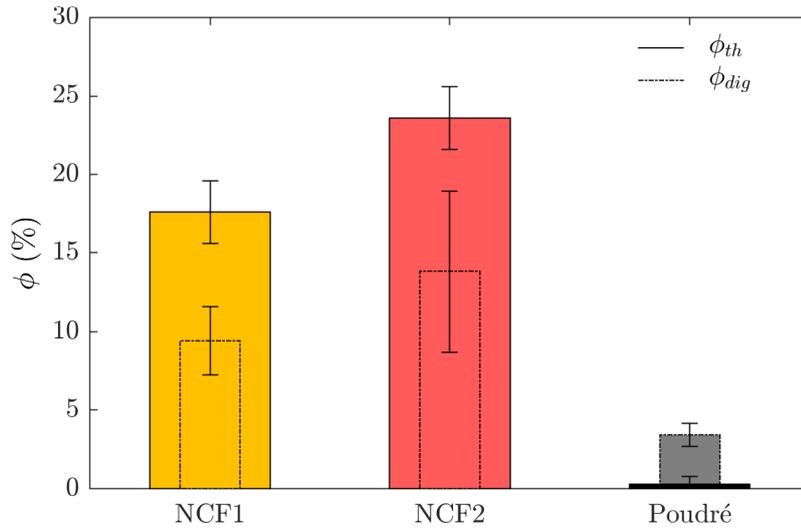


Figure 2.8 – Taux de porosités (ϕ) des plaques composites, fabriquées par thermo-compression à 400°C et 10 bars pendant 10 min, à partir des différents semi-produits, obtenus selon la méthode des mesures d’épaisseurs (trait plein) et par dissolution chimique (trait pointillé)

dans l’échantillon et localisées essentiellement à l’interface fibre-matrice. À contrario, la microstructure du NCF1 révèle des porosités localisées au centre des mèches de carbone. Cette morphologie classique, qui pour ce matériau apparaît en raison du faible degré de comêlage, est révélatrice d’une imprégnation incomplète. En effet, lorsque le polymère fond il forme un lit liquide qui entoure les mèches de carbone, puis l’imprégnation se fait radialement comme décrit par Bernet *et al.* [Bernet+1999]. Bien que le niveau de porosités soit également important dans le NCF2, les mèches de carbone ne présentent pas de porosité en leur centre. La répartition plus homogène entre fibres de carbone et filaments de PEEK conduit en effet à la formation de porosités à la fois dans les zones riches en matrice et en carbone.

Les taux de porosités calculés à partir des mesures d’épaisseur et par dissolution chimique sont présentées sur la figure 2.8. Pour le NCF1 et NCF2, la méthode par mesures d’épaisseur semble surestimer de quelques pourcents les taux de porosités par rapport à ceux obtenus par dissolution chimique. Les mesures d’épaisseurs ayant été effectuées à l’aide d’un micromètre, elles correspondent à l’épaisseur maximale de la plaque mesurée entre l’enclume et la broche du moyen de mesure. Ainsi, l’épaisseur de la plaque est légèrement surestimée. Au contraire, pour le tissu poudré, la méthode des épaisseurs sous-estime le taux de porosités par rapport à la mesure par dissolution. Il a été noté lors des essais avec les tissus poudrés, qu’une petite quantité de matrice avait coulé hors du cadre utilisé pour la consolidation. Ainsi, le taux de porosités est légèrement surestimé car le taux volumique de matrice dans la plaque n’a pas été mis à jour dans le calcul du taux de porosités à partir des mesures d’épaisseurs.

Par ailleurs, les valeurs d’écart-type pour les calculs de taux de porosités évalués par dissolution chimique sont importantes du fait de la difficulté d’estimer précisément la densité du matériau. La méthode par triple pesée consiste à peser l’échantillon dans

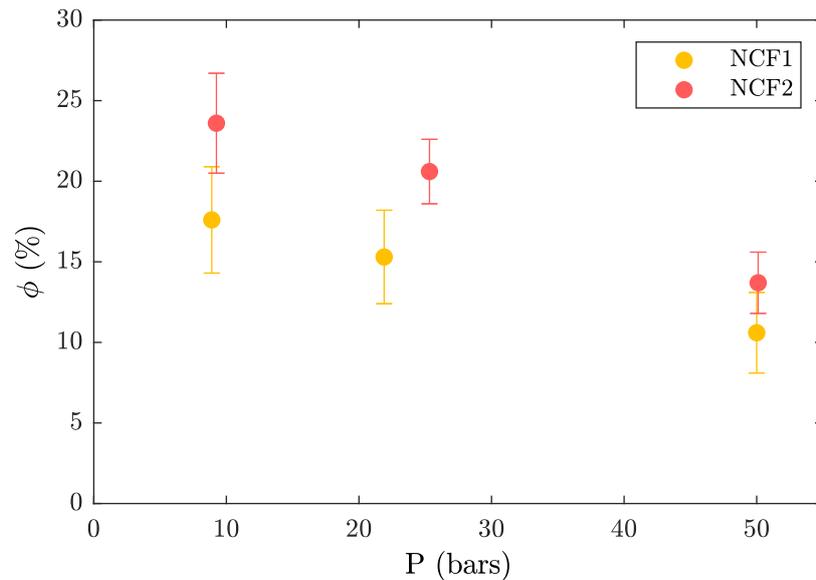


Figure 2.9 – Évolution du taux de porosités (ϕ) en fonction de la pression de consolidation pour $t=10$ min et $T=400^\circ\text{C}$

l'air, puis à chasser l'air pour le remplacer par de l'eau (mise sous vide), à peser de nouveau l'échantillon dans l'eau et enfin à peser l'échantillon dans l'air après l'avoir épongé avec un tissu humide. Cette dernière étape permet de retirer l'eau de la surface de l'échantillon mais introduit une forte incertitude. En effet, les échantillons les plus poreux ont une porosité ouverte importante à leur surface, ce qui entraîne une absorption très variable lors de l'étape d'épongeage. Ainsi, la masse pesée, la densité calculée et donc le taux de porosités présentent un fort écart type pour les matériaux les plus poreux.

Néanmoins, la méthode de détermination du taux de porosités à partir des mesures d'épaisseurs permet d'avoir une première approximation de celui-ci tout en gagnant du temps par rapport à la méthode par dissolution. Comme observé à travers les micrographies optiques, les architectures NCF1 et NCF2 constituées de fils comêlés sont très poreuses, avec un taux de porosités supérieur à 10 %, contrairement au tissu poudré. Un tel taux de porosités n'est pas acceptable pour une pièce de structure. En effet, une consolidation insuffisante mène à une réduction des propriétés mécaniques [Hou+1998].

2.2.3.2 Influence des conditions de mise en œuvre sur la consolidation des préformes NCF

Afin d'évaluer l'influence des paramètres de mise en œuvre sur la qualité de la consolidation, une série de plaques composites a été fabriquée à partir des semi-produits NCF1 et NCF2 en faisant varier la durée et la température du palier isotherme ainsi que la pression de consolidation. Pour chaque configuration, le taux de porosités (ϕ) a été estimé à partir des mesures d'épaisseur. Les principaux résultats sont présentés sur les figures 2.9, 2.10 et 2.11. Une présentation exhaustive des résultats de consolidation est proposée en Annexe B.

Il apparaît tout d'abord qu'aucune combinaison des paramètres de consolidation ne permet d'atteindre un taux de porosités compatible avec des applications structurales à

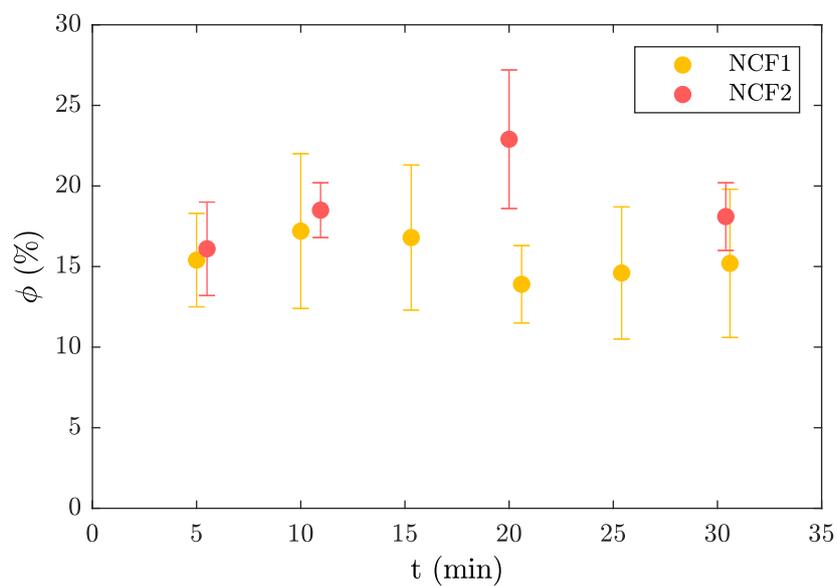


Figure 2.10 – Évolution du taux de porosités (ϕ) en fonction du temps de consolidation pour P=25 bars et T=400°C

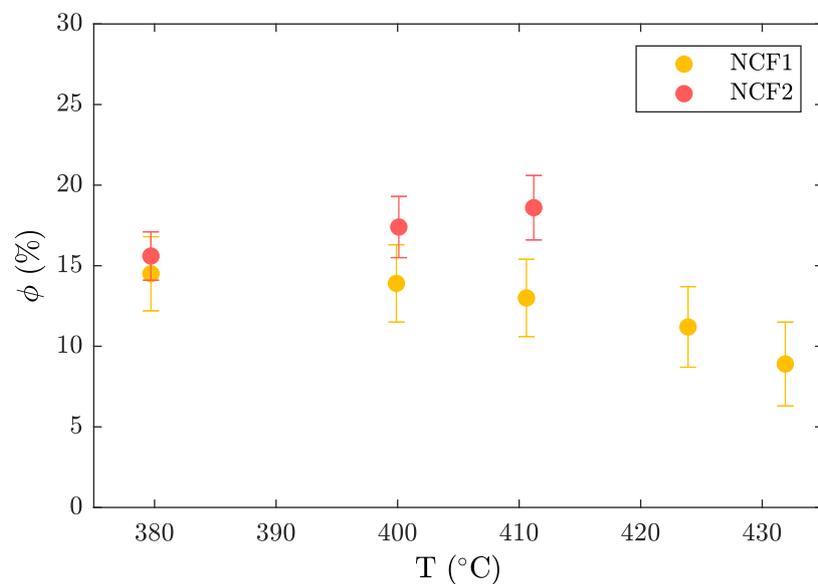


Figure 2.11 – Évolution du taux de porosités (ϕ) en fonction de la température de consolidation pour P=25 bars et t=20 min

partir des deux semi-produits comêlés carbone/PEEK. Le taux de porosités demeure globalement très élevé (supérieur à 10 %). Le taux de porosités le plus faible, 4%, a été obtenu pour le NCF1 en appliquant des conditions de mise en œuvre extrêmes : 430°C pendant plus de 20 min sous une pression de 50 bars (Annexe B).

L'effet de la pression de consolidation (figure 2.9) est toutefois conforme aux observations de la littérature [Chen+2018 ; Hou+1998] et en accord avec une description selon la loi de Darcy (équation 4.1), où le flux de résine est proportionnel à la pression appliquée. Ainsi une augmentation de la pression appliquée permet de réduire le taux de porosités final dans les plaques composites réalisées à partir des deux semi-produits NCF1 et NCF2. Néanmoins, si une pression de 50 bars permet de réduire significativement le taux de porosité final, il n'est pas souhaitable d'augmenter encore la pression de mise en œuvre, car cela pourrait endommager les renforts.

Contrairement à la pression, l'augmentation du temps de consolidation jusqu'à 30 min n'a aucun effet sur le taux de porosités qui reste compris entre 15 et 24 % (figure 2.10). Une durée de consolidation supérieure à 30 min n'a pas été étudiée car cela représenterait un temps de séjour trop important pour la matrice et cela n'aurait donc probablement pas améliorer la qualité de la consolidation. Au-delà de 400°C, la fenêtre de temps à l'intérieur de laquelle le composite peut-être consolidé, sans dégrader la matrice, est en effet très réduite : inférieure à 10 min selon Day *et al.* [Day+1988]. Ces résultats indiquent que l'effet du temps de consolidation n'est pas conforme à la loi de Darcy, avec une imprégnation stoppée très rapidement.

La température ne semble pas non plus avoir d'effet notable sur le taux de porosités (figure 2.11), malgré une thermodépendance de la viscosité attendue au-delà de la température de fusion. Pour le semi-produit NCF1, une légère diminution du taux de porosités est toutefois observée au-delà de 420°C, en accord avec un effet de la thermodépendance de la viscosité des polymères. Pour un temps de consolidation de 20 min, une augmentation de 50°C permet seulement une diminution du taux de porosités d'environ 10% pour 50 bars et de 6% pour 25 bars.

2.2.3.3 Discussion sur l'influence des paramètres de mise en œuvre

Bien que certains auteurs aient réussi à consolider de telles structures [Koerdt+2016 ; Ye+1995c], il apparaît dans le cas des semi-produits NCF1 et NCF2 qu'aucune condition de mise en œuvre ne permet d'atteindre un faible taux de porosités. Pour un même temps et une même température appliqués, l'augmentation de la pression permet de diminuer le taux de porosités. Cependant, pour une même température, et en augmentant le temps, le taux de porosités reste quasi-constant. De même, pour un temps donné, l'augmentation de la température a peu d'effet sur le taux de porosités qui reste quasi-constant pour 5 et 10 min. L'effet de la dégradation de la matrice est par conséquent indéniable et même si un bénéfice de la pression ou de la température grâce à la thermodépendance de la viscosité peuvent être constatés, il est fort probable que ces effets soient limité aux premières minutes de la consolidation. L'influence du temps de consolidation suggère en effet que la consolidation est rapidement inhibée par l'augmentation de la viscosité résultant de la dégradation de la matrice [Choupin+2018].

L'effet des paramètres de mise en œuvre sur le taux de porosités des plaques fabriquées à partir du semi-produit NCF2 est le plus surprenant. En effet, pour ce matériau, aucune diminution nette du taux de porosités n'est observée quelles que soient les conditions appliquées. Ce résultat est contre-intuitif étant donné que ces préformes apparaissent

comme idéales au regard de leur microstructure sous forme de filaments. La meilleure répartition entre filaments et matrice ne donne donc pas forcément la meilleure voie de consolidation.

Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cette mauvaise qualité de consolidation. L'augmentation rapide de la viscosité est probablement le facteur principal du manque de consolidation constaté, mais il est également possible que la formation d'espèces volatiles durant la dégradation soient en partie responsable de l'apparition de porosités [Jonas+1991]. Un élément supplémentaire pouvant aggraver le taux de porosité est le retrait de la matrice lors de sa cristallisation au refroidissement. En effet, d'après la fiche technique du PEEK, le coefficient d'expansion thermique est de 55 ppm/K en-dessous de la température de transition vitreuse contre 140 ppm/K au-dessus de la température de transition vitreuse. Cependant, en utilisant un cadre pour la fabrication des plaques composites, la fraction volumique de fibres et de matrice était sous pression tout au long de l'essai. Il est donc peu probable que la densification de la matrice lors du refroidissement soit à l'origine du taux de porosités élevé observé.

Ainsi, si les difficultés de consolidation ne semblent pas pouvoir être directement reliées au procédé de thermocompression, une altération préalable de la matrice peut être envisagée.

2.3 Caractérisation de l'état initial de la matrice PEEK sous forme de filaments

Dans le but de vérifier l'hypothèse d'une altération de la matrice des semi-produits, leur état initial a été analysé à différentes échelles. Pour cela des filaments de polymère ont été extraits des préformes et observés au microscope électronique à balayage, puis caractérisés par chromatographie et spectroscopie infrarouge.

2.3.1 Échelle microscopique

L'état initial des matrices a tout d'abord été analysé à l'échelle microscopique au microscope électronique à balayage. Les diamètres moyens de filaments mesurés sont de 25 et 18 μm respectivement pour le NCF1 et NCF2. Un exemple de mesure de diamètres est présenté sur la figure 2.12.

Le diamètre des filaments est un élément pouvant affecter la cinétique de dégradation du PEEK et ainsi influencer sur le processus de consolidation. En effet, pour une même quantité de matrice, le rapport surface sur volume des filaments de NCF1 et du NCF2 différent et dans la mesure où l'oxygène accélère le processus de dégradation, la cinétique de dégradation peut être d'autant plus rapide que les filaments sont de petits diamètres [Jonas+1991]. Il est ainsi possible que les taux de porosités plus élevés observés pour le NCF2 soient dus à une morphologie différente des filaments.

2.3.2 Échelles macromoléculaire et moléculaire

L'état initial de chaque semi-produit a été caractérisé à l'échelle moléculaire par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et à l'échelle macromoléculaire par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Ils ont ensuite été comparés au grade utilisé pour les fabriquer, qui est la référence 150 de Victrex.

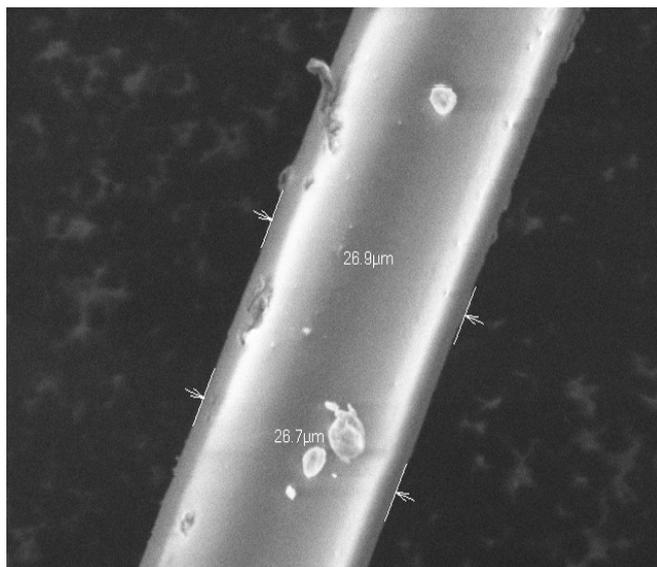


Figure 2.12 – Exemple de mesure de diamètres sur un filament du semi-produit NCF1, observé au MEB de table avec un grossissement $\times 2000$

Table 2.1 – Résultats de SEC : Masse molaire en masse (M_w), masse molaire en nombre (M_n), masse molaire de centrifugation (M_z) et l'indice de polymolécularité (I_p) de la référence de PEEK non transformé et des matrices des semi-produits NCF1 et NCF2

Échantillon	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	M_z (g mol ⁻¹)	I_p
Ref-PEEK-Victrex	30291	82097	164406	2,7
NCF1	29590	76607	151520	2,6
NCF2	29028	72189	133477	2,5

2.3.2.1 Distribution des masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique

Tout d'abord, des analyses en chromatographie par perméation de gel ou d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées afin d'obtenir les distributions de masses molaires des différentes matrices. La SEC permet la séparation des macromolécules d'un polymère selon leur taille. Les polymères sont solubilisés dans un solvant, qui correspond à la phase mobile, puis injectés successivement dans plusieurs colonnes séparatives. Ces colonnes sont constituées d'une phase stationnaire sous forme granuleuse avec différentes tailles de pores. Les molécules de la taille des pores ont alors une vitesse de migration plus faible que les autres. Ainsi, selon leur masse molaire les macromolécules auront des vitesses d'éluion différentes. Les composés séparés sont ensuite détectés selon différentes techniques comme par exemple l'absorbance UV ou l'indice de réfraction (RID). Cette dernière consiste à mesurer la différence d'indice de réfraction entre une cellule étalon et la cellule contenant l'éluant avec les macromolécules.

À partir des informations obtenues par SEC, les masses molaires en nombre (M_n), en poids (M_w) et de centrifugation (M_z), ainsi que l'indice de polymolécularité (I_p) peuvent être déterminés. Les masses molaires moyennes et l'indice de polymolécularité sont

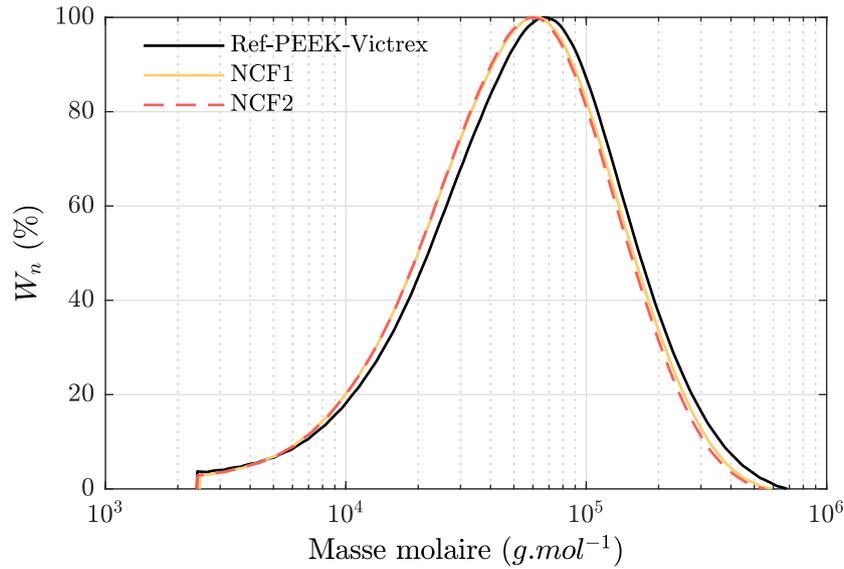


Figure 2.13 – Distribution des masses molaires normalisées pour les différents échantillons, avec W_n la fraction massique normalisée

définis selon les équations 2.5. M_n correspond à une moyenne arithmétique des masses molaires des différentes macromolécules, M_w est la masse molaire moyenne pondérée par la masse des chaînes de chaque longueur et M_z correspond à la moyenne des masses molaires à l'équilibre (par centrifugation). La valeur de M_n est donc très influencée par les faibles masses M_i , tandis que M_w et M_z sont dépendantes de la quantité relative de fortes masses M_i . L'indice de polymolécularité Ip est quant à lui déterminé à partir de l'équation 2.5. Cet indice informe sur la largeur de la distribution des masses molaires : s'il est égal à 1, toutes les chaînes ont la même longueur.

Si N_i est le nombre de macromolécules de masse molaire M_i

$$M_\alpha = \frac{\sum N_i M_i^\alpha}{\sum N_i M_i^{\alpha-1}}$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \alpha = 1 : M_\alpha = M_n \\ \alpha = 2 : M_\alpha = M_w \\ \alpha = 3 : M_\alpha = M_z \end{cases}$$

$$Ip = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.5)$$

Cette méthode a été utilisée pour obtenir la distribution de masses molaires des matrices des différents semi-produits. L'analyse a été réalisée par l'entreprise PEAKEXPERT sur un appareil Waters 2695 avec un détecteur RID de la référence Waters 2414. La séparation a été faite à 35°C dans trois colonnes de la marque Agilent, et de référence Mixed-D, avec une taille de pores de 5 μm , un diamètre interne de 7,5 mm et une longueur de 50 mm pour la pré-colonne et 300 mm pour les deux autres colonnes. L'éluant utilisé était un mélange de dichlorométhane et d'acide dichloroacétique (80/20 V/V) additionné de 0,01 M d'acétate de tétrabutylammonium avec un débit de 1 mL min⁻¹.

Les échantillons ont été préparés en dissolvant 20 mg dans 10 mL d'éluant pendant 8 h et filtré en utilisant un filtre avec des pores de 0,45 μm .

Lors de cette dissolution chimique, moins de 2 % d'insolubles ont été mesurés pour l'ensemble des échantillons. Les résultats de la chromatographie sont présentés dans la table 2.1 et sur la figure 2.1.

Les distributions de masses molaires présentées sur la figure 2.1 montrent un léger décalage vers de plus faibles valeurs de masses molaires pour le NCF1 et NCF2 comparé à la matrice non transformée. Ainsi, les matrices des semi-produits présentent une diminution de masse molaire par rapport au grade non transformé. Ce décalage des distributions de masses molaires est également révélé par une légère diminution des masses molaires moyennes (M_w).

Les masses molaires en nombre (M_n) sont équivalentes pour les différents échantillons, avec un écart entre la référence et les autres semi-produits toujours inférieur à 5 %. Cette diminution n'est pas significative car l'incertitude de mesure sur les valeurs de M_n est d'environ 4 %. En revanche, pour les masses molaires en poids, une légère diminution est observée pour l'ensemble des semi-produits : de l'ordre de 7 % pour le NCF1 et de l'ordre de 12 % pour le NCF2 par rapport à la référence. Ces diminutions sont faibles mais significatives, puisqu'une incertitude d'environ 2 % a été calculée pour les valeurs de M_w et M_z . De même, les masses molaires de centrifugation montrent une diminution de 8 % pour le NCF1 et 19 % pour le NCF2. Ces dernières sont également significatives au vu de l'incertitude sur ces valeurs.

Cette diminution des masses molaires peut être associée à de la dégradation par scission de chaînes. Ce phénomène pourrait avoir lieu lors de la transformation à l'état fondu comme cela a déjà été identifié pour d'autres polymères [Lee+2014; Milana+1998; Shojaeiarani+2019].

2.3.2.2 Modifications moléculaires par spectrométrie FTIR

La spectroscopie FTIR en mode réflexion totale atténuée (ATR) a été effectuée dans la gamme spectrale de 400 à 4000 cm^{-1} , afin d'identifier des éventuelles modifications de l'état moléculaire des matrices pouvant expliquer les résultats de la SEC. Un appareil Nicolet 6700 de Thermo Scientific a été utilisé. Les spectres obtenus sont une moyenne de 16 mesures avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres ont été normalisés en utilisant la bande d'absorption à 1599 cm^{-1} comme référence, correspondant à l'élongation des liaisons aromatiques C=C [Courvoisier2017].

Cette méthode permet de détecter les liaisons chimiques en présence selon leur fréquence de vibration. L'échantillon est soumis à un faisceau infrarouge combinant différentes fréquences, appelées interférences qui sont produites par un interféromètre de Michelson. La molécule absorbe le faisceau à des niveaux d'énergie de vibration et/ou de rotation spécifiques à chaque liaison et qui peuvent être modifiés par l'environnement chimique de celle-ci. Un premier interférogramme est collecté sans l'échantillon (le blanc) et converti en spectre d'absorption par transformée de Fourier. Puis, la même opération est reproduite avec l'échantillon. La soustraction entre ces deux spectres permet d'obtenir les bandes d'absorption de l'échantillon en fonction du nombre d'onde (inverse de la fréquence). La comparaison des bandes d'absorption caractéristiques du PEEK de référence avec ceux des filaments a ainsi permis mettre en évidence les modifications engendrées par la dégradation du PEEK.

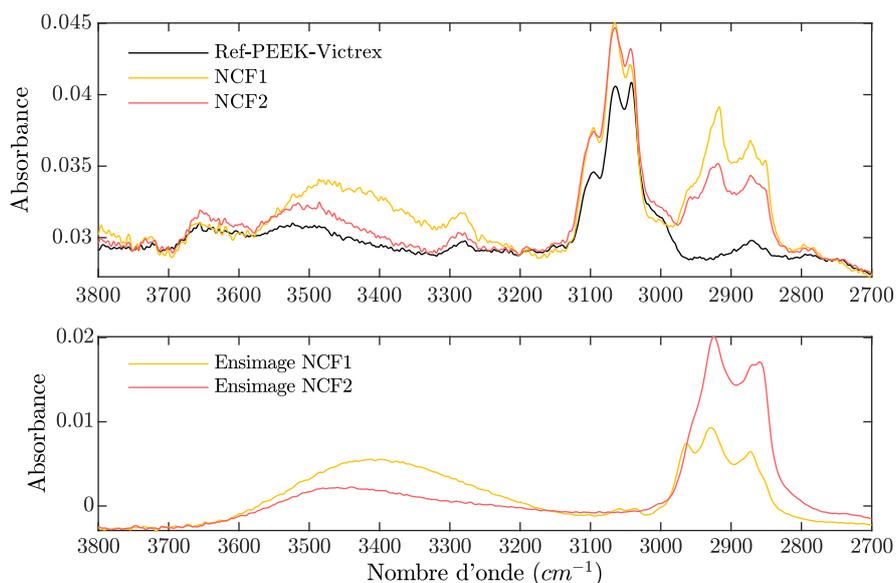


Figure 2.14 – Spectres FTIR : en haut les matrices des semi-produits (NCF1 et NCF2) et le PEEK non transformé (Ref-PEEK-Victrex), en bas les produits d’ensimage des filaments de matrice du NCF1 et NCF2

Les spectres FTIR obtenus sont présentés sur la figure 2.14. Le grade de référence a un spectre qui correspond bien à celui du PEEK avec les bandes caractéristiques de celui-ci (présentées dans le Chapitre 1). Les semi-produits NCF1 et NCF2 présentent une principale modification spectrale dans la région de 2800 à 3000 cm^{-1} , avec l’apparition de deux bandes d’absorption centrées à 2850 et 2935 cm^{-1} . Elles sont attribuées aux vibrations d’élongations de liaisons C–H non aromatiques. Dans la zone des hydroxyles, entre 3200 et 3700 cm^{-1} , une légère augmentation de la bande O–H peut être observée.

Afin d’identifier si les modifications observées sur les spectres pourraient être dues à une dégradation du polymère et/ou à la présence d’autres espèces chimiques, des extractions par la méthode Soxhlet, présentée en Annexe C, ont été réalisées. Les espèces extraites ont ensuite été caractérisées par spectrométrie FTIR. Les espèces chimiques principalement identifiées sont une résine époxy pour le NCF1 et un ester de polyéthylène-glycol pour le NCF2. Les composés détectés semblent ainsi rappeler la composition des substances d’ensimage qui sont généralement utilisées dans la fabrication des préformes et plus particulièrement la fabrication des filaments thermoplastiques. Cet ensimage est appliqué lors de la fabrication des fils pour notamment éviter la casse lors de l’étirage et réduire les effets électrostatiques. Ainsi, les estimations de taux d’ensimage sont de 0,45% en époxy et 0,27% en ester de PEG respectivement pour le NCF1 et le NCF2.

En comparant les spectres FTIR des NCF1 et NCF2 aux spectres de leur agent d’ensimage respectif, le profil des bandes centrées à 2850 et 2935 cm^{-1} correspondent. De même, l’augmentation de l’absorption constatée pour le NCF1 et le NCF2 dans la zone des hydroxyles peut être associée à la présence des agents d’ensimage. En ce sens, les analyses FTIR montrent que des modifications moléculaires observées pour les semi-produits NCF1 et NCF2 sont principalement attribuées à la présence d’ensimage. Cependant, il est possible que ces bandes spectrales interfèrent avec celles liées à la dégradation situées dans les mêmes gammes spectrales [Cole+1993 ; Courvoisier+2018].

2.4 Influence de l'état initial de la matrice sur la cinétique de dégradation lors de sa transformation à l'état fondu

La caractérisation de l'état initial des filaments constituant les semi-produits montre une modification faible mais significative de la matrice PEEK aux différentes échelles en comparaison avec le PEEK non transformé. Dans cette partie, l'impact de la première transformation de la matrice sous forme de filaments sur son intégrité et les conséquences sur la seconde phase de transformation correspondant à l'étape de consolidation ont donc été étudiés. La fabrication de fils nécessite la dépose d'une solution, appelée ensimage, à leur surface. L'ensimage est indispensable pour éviter la casse, la friction ou bien les phénomènes électrostatiques [Gupta+1997]. Afin de mieux comprendre l'influence de la présence de cet ensimage sur leur transformation à l'état fondu, les filaments issus du NCF1 et NCF2 ont été nettoyés de leur ensimage dans un bain à ultrasons d'acétone pendant 1 h, pour pouvoir identifier les effets de la présence ou non de ces espèces chimiques. Dans le cas du NCF2 l'ensimage n'a pas pu être correctement retiré. La différence de nature chimique entre les ensimages des deux semi-produits est probablement la raison de la difficulté à retirer l'ensimage. Ainsi, seuls les échantillons de fils complètement désensimés issus du NCF1 seront présentés ici.

2.4.1 Méthodes de caractérisation des propriétés thermiques et rhéologiques à l'état fondu

Afin de caractériser l'impact de l'état initial de la matrice sur ses propriétés thermiques et rhéologiques à l'état fondu, l'analyse thermogravimétrique, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la rhéométrie ont été utilisées.

2.4.1.1 Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des différentes matrices a été étudiée par analyse thermogravimétrique. Cette technique permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime en température. Des échantillons d'environ 20 mg ont été analysés sous atmosphère inerte (argon) avec un appareil Setsys SETARAM. Le programme en température consistait à chauffer l'échantillon jusqu'à 100°C, à maintenir cette température pendant 15 min pour sécher le matériau, puis à appliquer une rampe de chauffage jusqu'à 800°C à 10°C min⁻¹. La température associée à une perte de masse de 5% ($T_{5\%}$) a été relevée pour comparer les matériaux.

2.4.1.2 Calorimétrie différentielle à balayage

Les analyses DSC ont été réalisées sur une DSC1 à flux de chaleur de marque Mettler Toledo. Une masse d'échantillon de 7 mg ± 1 mg a été placée dans une capsule scellée en aluminium. Les échantillons ont subi quatre cycles thermiques : le premier a permis d'effacer l'histoire thermique, et les trois autres correspondent à du vieillissement accéléré. Le cycle thermique consistait à chauffer l'échantillon de la température ambiante jusqu'à 400°C, avec une vitesse de chauffage de 20°C min⁻¹, puis à maintenir cette température pendant 20 min pour créer de la dégradation, et enfin à refroidir l'échantillon avec une vitesse de 10°C min⁻¹ pour engendrer la cristallisation des échantillons dans des conditions identiques. La température de palier isotherme à 400°C a été choisie car elle correspond à une température de mise en œuvre classique du PEEK.

Le premier cycle a été appliqué afin d'effacer l'histoire thermique du PEEK et d'assurer une cristallisation depuis un état fondu sans germes cristallins, tout en limitant les effets de la dégradation. L'isotherme à 400°C a donc été limité à seulement 5 min. Comme Jonas *et al.* [Jonas+1991] l'ont montré, cette température est supérieure à la température d'équilibre thermodynamique des cristaux de PEEK et empêche l'auto-nucléation. Au cours du refroidissement, la température de cristallisation (T_c) a été relevée au niveau du maximum du pic exothermique de cristallisation. L'évolution de T_c permet de suivre l'évolution de la cinétique de dégradation des matrices au cours de cycles thermiques.

Différents paramètres peuvent être choisis pour suivre la dégradation du PEEK comme la température ou l'enthalpie de fusion pour en déduire le taux de cristallinité. Ici, il a été choisi de relever la température de cristallisation afin de réduire les sources d'incertitudes. En effet, l'évolution de la température du pic de fusion est très faible dans le cas présent contrairement aux études de la littérature, où les phénomènes de dégradation ont été exacerbés grâce à des temps d'exposition en température très importants [Choupin+2018 ; Courvoisier+2018]. Ainsi, le relevé de température de fusion peut s'avérer délicat tout comme l'intégration du pic pour obtenir l'enthalpie de fusion.

2.4.1.3 Rhéométrie dynamique en cisaillement

Ensuite, une caractérisation rhéologique des différentes matrices a été menée à l'aide d'un rhéomètre dynamique en cisaillement afin d'étudier le comportement de la matrice à l'état fondu. L'analyse de la dégradation par le suivi rhéologique consiste à suivre l'évolution de la viscosité de la matrice au cours d'un programme isotherme et dans un environnement donné. En effet, une des manifestations de la dégradation est l'augmentation de la viscosité due aux phénomènes de réticulation [Choupin+2018].

Les essais de rhéométrie ont été réalisés sur des pastilles, sous air ambiant ou argon, sur un rhéomètre Haake Mars II, en configuration plan-plan et équipé d'un four. Les essais ont été faits en mode dynamique avec des géométries jetables de 20 mm de diamètre. L'essai consistait à appliquer une déformation de 1 % pour être dans le domaine visco-élastique linéaire, à une fréquence de 1 Hz, pendant 60 min, en isotherme, à 400°C.

Afin d'obtenir des échantillons de rhéologie denses et sans porosités, les filaments de PEEK ont été réduits à l'état de poudre puis compactés sous forme de pastille. Les échantillons ont tout d'abord été broyés à l'aide d'un broyeur ultra-centrifuge Retsch ZM 100 avec un tamis de 0,5 mm. Le broyeur a été refroidi avec de l'azote liquide pour éviter toute surchauffe et ainsi limiter les effets du broyage sur l'état de la matrice. La poudre obtenue a été séchée à 120°C pendant 5 h afin de pallier la reprise d'eau. La poudre a ensuite été compactée sous forme de pastille grâce à un outillage de pastillage (cylindre et piston) et une machine de compression Instron 5567 avec une cellule de 30 kN. Le cycle de compression consistait à appliquer une force de 29 kN pendant 1 min. Les pastilles ont ensuite été consolidées par thermocompression grâce au pilote Edyco présenté précédemment. La poudre a été disposée dans des trous de 20 mm de diamètre percés dans une plaque en acier inox puis recouverte par un film de démoulant en polyimide. Le cycle de thermocompression appliqué consistait à monter en température de l'ambiante jusqu'à 370°C avec une rampe de chauffage de 32°C min⁻¹. Une fois la température de 370°C atteinte, une pression de 125 kN était appliquée. Le maintien en température durait 3 min puis le refroidissement a été réalisé avec une rampe en température de 42°C min⁻¹, tout en maintenant la pression. La porosité ϕ des pastilles

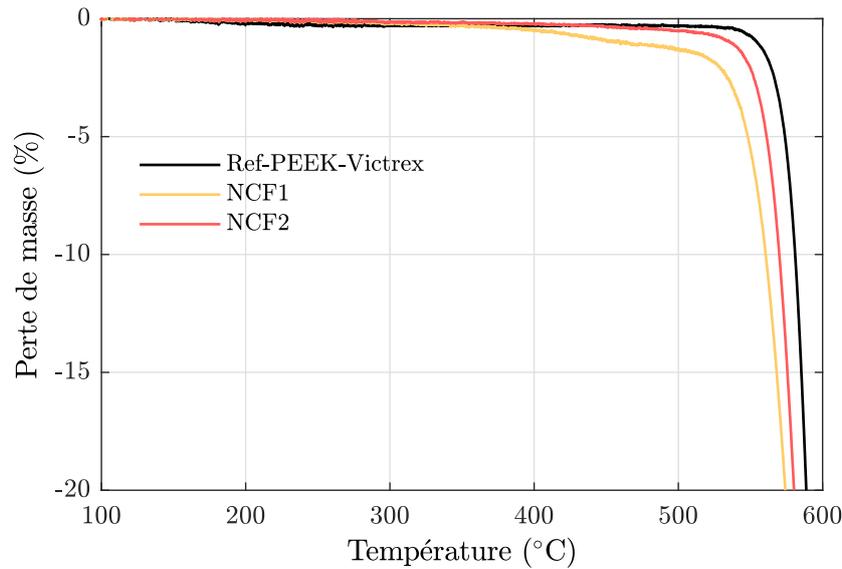


Figure 2.15 – Pertes de masses en fonction de la température à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sous argon, pour le PEEK non transformé (Ref-PEEK-Victrex) et les matrices du NCF1 et NCF2

Table 2.2 – Températures à 5% de perte de masse ($T_{5\%}$) pour les différents échantillons

Échantillon	$T_{5\%}$ (°C)
Ref-PEEK-Victrex	574 ± 2
NCF1	549 ± 3
NCF2	561 ± 2

a été estimée à l'aide des équations 2.6 et 2.7 à partir de leur densité (d_{es}) déterminée par double pesée, en pesant l'échantillon dans l'air (m_a) puis dans l'eau (m_{fl}). d_{fl} est la densité de l'eau. Les taux de porosités étaient toujours inférieurs à 2%.

$$d_{es} = \frac{m_a d_{fl}}{m_a - m_{fl}} \quad (2.6)$$

$$\phi = d_{es} - d_{theo} \quad (2.7)$$

2.4.2 Effet de l'état initial de la matrice sur ses propriétés thermiques et rhéologiques à l'état fondu

2.4.2.1 Analyse thermogravimétrique

Les résultats d'ATG sont présentés sur la figure 2.15 et dans la table 2.2. La figure 2.15 montre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour les différentes matrices. Une perte de masse intense est observée au delà de 500°C pour l'ensemble des échantillons. Celle-ci correspond à la volatilisation d'espèces comme des phénols ou du dioxyde de carbone [Patel+2010]. En comparant les valeurs de température à 5 % de perte de masse ($T_{5\%}$, table 2.2), il apparaît que les matrices PEEK des préformes

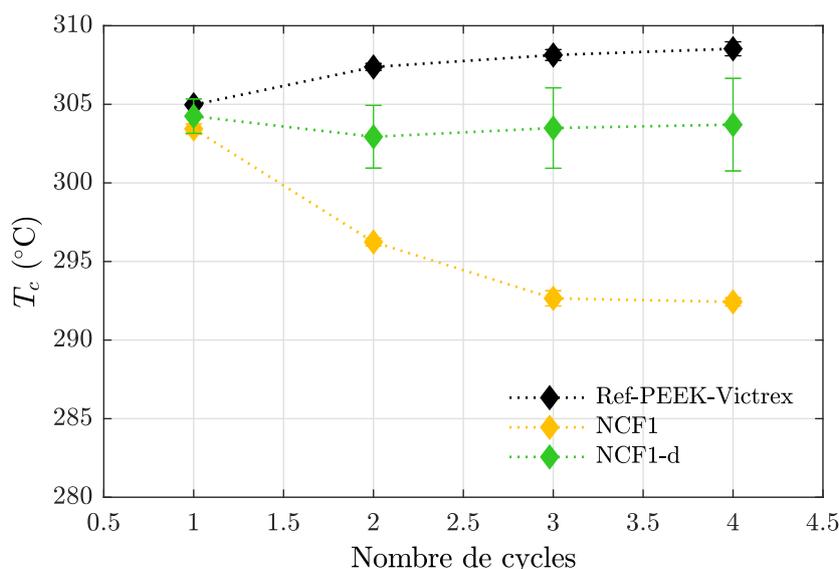


Figure 2.16 – Température de cristallisation T_c (°C) en fonction du nombre de cycles de 20 min à 400°C sous azote, pour les matrices du NCF1 et NCF1-d, respectivement avec et sans ensimage et le PEEK non transformé (Ref-PEEK-Victrex)

NCF1 et NCF2 ont une stabilité thermique inférieure à la référence de PEEK non transformé. Cette diminution de la stabilité thermique est la conséquence de la première étape de transformation au cours de laquelle le polymère a subi une étape d'extrusion à l'état fondu et l'ajout d'ensimage à la surface des filaments. La matrice du NCF2 semble également plus stable que celle du NCF1, ce qui peut être dû à une différence de conditions de fabrication (température, débit d'extrusion, etc) et/ou de nature de l'ensimage.

2.4.2.2 Analyse de la température de cristallisation

Afin de comprendre l'effet éventuel de la présence de ces ensimages sur les propriétés de la matrice lors de la consolidation des semi-produits comêlés, des analyses en DSC ont été réalisées sur les matériaux avant et après désensimage à l'acétone. Pour rappel cette méthode n'a pas permis de désensimer les fils issus du NCF2.

Les résultats de DSC sont présentés sur les figures 2.16 et 2.17. Les essais de DSC avaient pour but de suivre l'évolution de la température de cristallisation (T_c) de la matrice PEEK au cours de cycles de vieillissement de 20 min à 400°C, sous atmosphère inerte. T_c a été relevée lors de la phase de refroidissement.

La référence qui correspond au grade non transformé, utilisé pour la fabrication des semi-produits, présente une légère augmentation de sa température de cristallisation au cours des cycles thermiques. Cette augmentation signifie que le polymère cristallise plus facilement et cela peut être lié à des scissions de chaînes entraînant une plus grande mobilité de celles-ci. Cependant, pour le NCF1, une diminution de la température de cristallisation est observée dès le premier cycle de vieillissement. Cela traduit une diminution de la capacité à cristalliser due au phénomène de réticulation comme cela a déjà été observé dans la littérature [Day+1988; Jonas+1991]. Des branchements de plus en plus nombreux sont créés et la mobilité est donc fortement réduite.

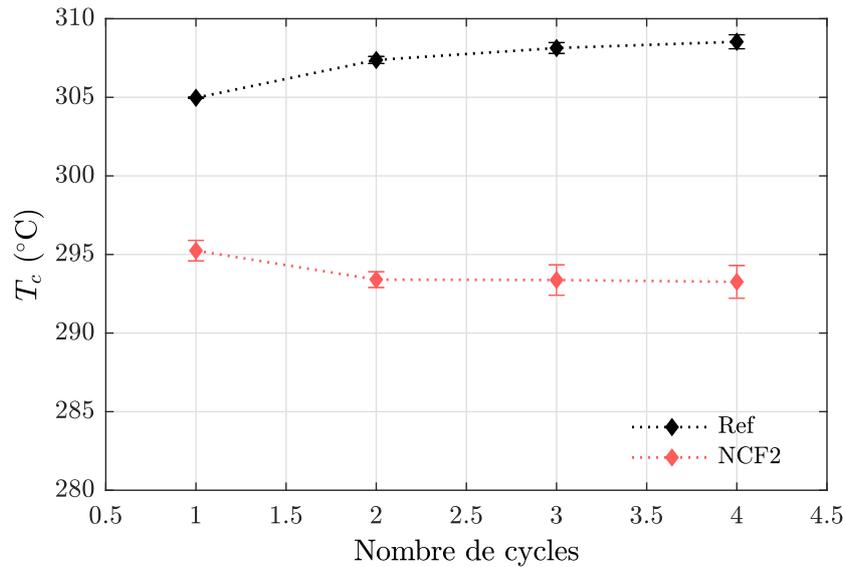


Figure 2.17 – Température de cristallisation T_c (°C) en fonction du nombre de cycles de 20 min à 400°C sous azote, pour la matrice du NCF2 avec ensimage et le PEEK non transformé (Ref)

Lorsque le NCF1 est désensimé (NCF1-d), sa température de cristallisation n'évolue plus au cours des cycles de vieillissement de 20 min à 400°C. Il semblerait donc qu'une fois l'ensimage retiré, la matrice ne se dégrade plus. Ainsi, l'ensimage qui a été identifié comme étant une résine époxy, pourrait avoir un effet initiateur ou catalyseur dans la réaction de dégradation du PEEK. Denault *et al.* [Denault+1992] avaient déjà identifié un effet similaire entre le processus de dégradation du PEEK et l'ensimage de fibres de carbone (époxy) lors de la mise en œuvre du composite. En effet, la résine époxy se dégrade autour de 250°C, dès cette température des produits de dégradation apparaissent et pourraient réagir avec la matrice PEEK.

Pour le NCF2, la tendance est différente. En effet, la température de cristallisation du NCF2 est inférieure de 10°C à celle de la matrice non transformée, dès le premier cycle. Il semblerait donc que le polymère soit déjà dégradé après transformation sous forme de fil ou bien que l'ensimage présent à sa surface ait réagi et accéléré la dégradation dès le premier cycle. Cependant, sa température de cristallisation n'évolue que très peu entre le premier et le quatrième cycle (environ 2°C).

2.4.2.3 Analyse rhéologique en cisaillement

Des essais de rhéologie ont également été effectués à 400°C pour étudier l'évolution de la viscosité pendant le processus de consolidation. La figure 2.18 montre l'évolution de la viscosité au cours du temps, à 400°C, sous air, pour le PEEK non transformé et les différents semi-produits ensimés et désensimés. La viscosité évolue de façon exponentielle se traduisant par une augmentation nette de la viscosité après environ 10 min d'exposition pour le PEEK brut, contre 5 à 6 min respectivement pour le NCF1 et le NCF2. Ce phénomène correspond à la réticulation des chaînes de PEEK et la manifestation rhéologique est comparable à celle observée pour les thermodurcissables [Chan+1986 ; Mylläri+2015 ; Phillips+1997].

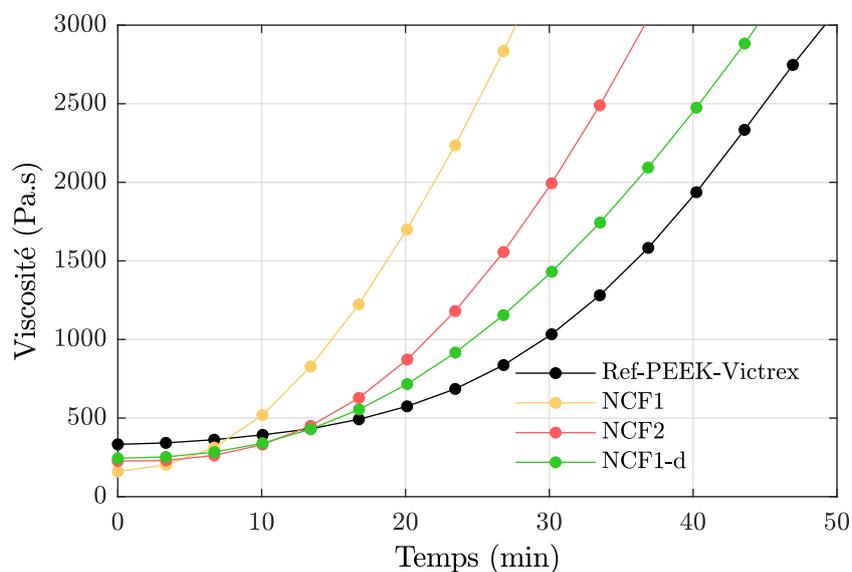


Figure 2.18 – Évolution de la viscosité en fonction du temps à 400°C sous air, pour le PEEK non transformé (Ref-PEEK-Victrex), les filaments ensimés de matrice NCF1 et NCF2 et les filaments désensimés (NCF1-d)

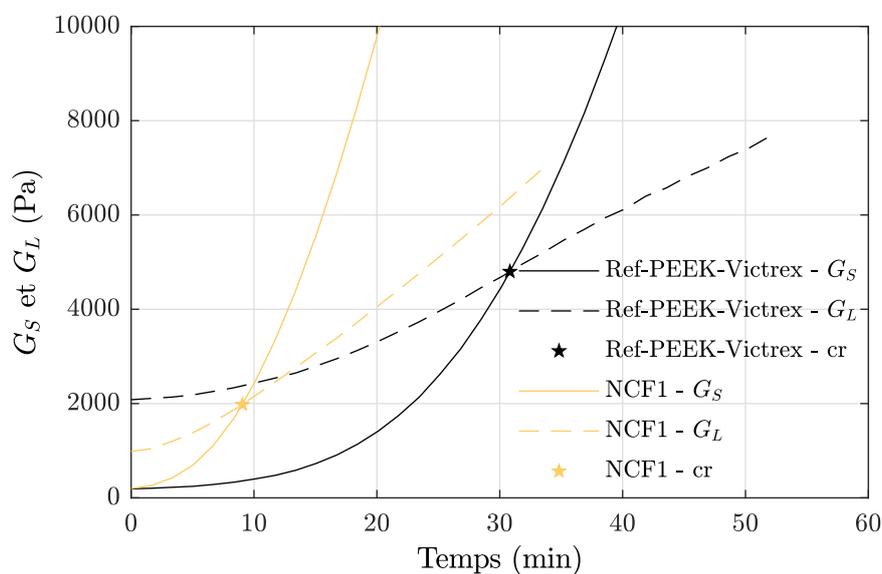


Figure 2.19 – Exemple d'évolution des modules de conservation (G_S) et de perte (G_L) en fonction du temps à 400°C pour le NCF1 et le PEEK non transformé (Ref). Les étoiles indiquent le point croisement entre (G_S) et (G_L)

Table 2.3 – Temps au point de croisement (t_{cr}) entre G_S et G_L déterminés comme présenté sur la figure 2.19 pour la référence, et les matrices des NCFs ensimés et désensimés, lors d'essais de rhéométrie à 400°C sous air

Échantillon	t_{cr} (min)
Ref-PEEK-Victrex	31 ± 1
NCF1	$10 \pm 0,9$
NCF1-d	21 ± 2
NCF2	17 ± 1

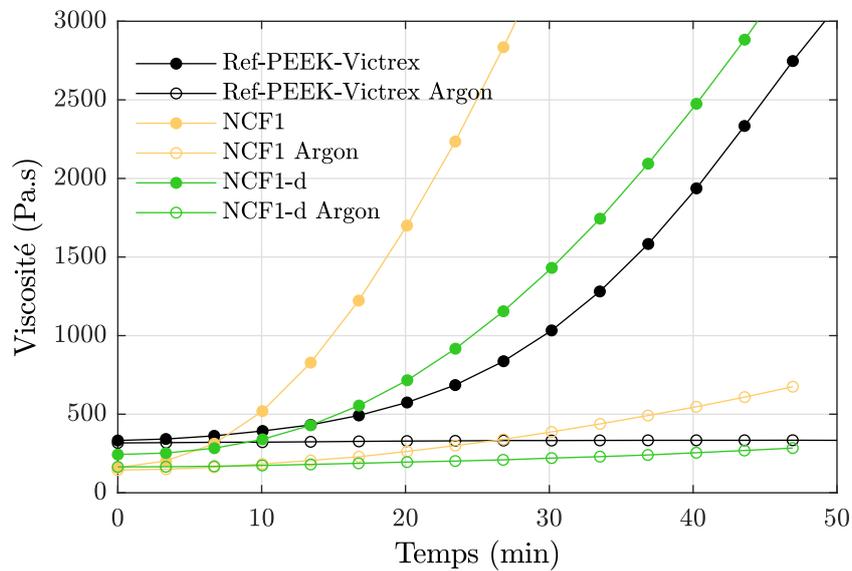


Figure 2.20 – Évolution de la viscosité en fonction du temps à 400°C pour le PEEK non transformé (Ref-PEEK-Victrex) et les filaments de matrice ensimés et désensimés (NCF1 et NCF1-d) sous air et sous argon

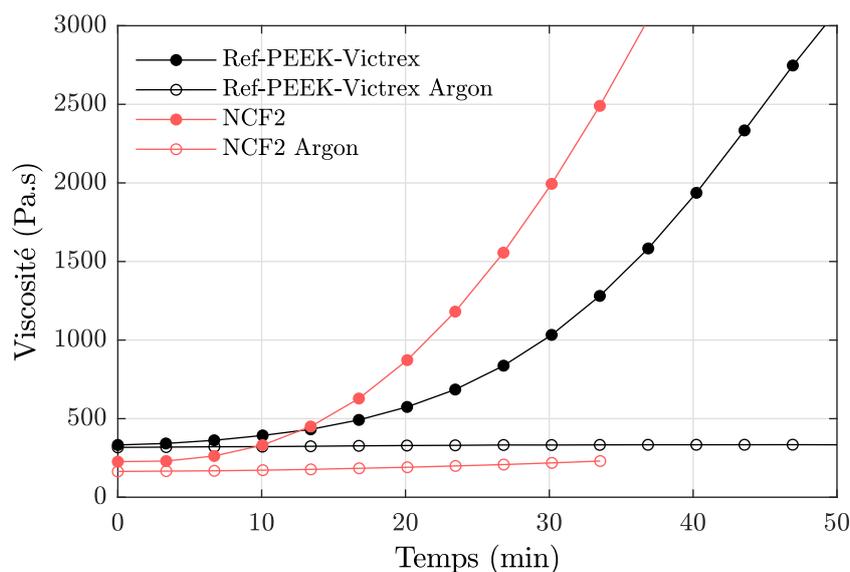


Figure 2.21 – Évolution de la viscosité en fonction du temps à 400°C pour le **PEEK** non transformé (Ref-PEEK-Victrex) et les filaments de matrice ensimés (NCF2) sous air et sous argon

La viscosité du NCF1 et NCF2 triple respectivement en environ 12 et 18 min, contre environ 32 min pour le **PEEK** brut. Ainsi, les matrices des NCF1 et NCF2 se dégradent plus rapidement que la référence. Le NCF1 semble cependant se dégrader en un temps plus faible que le NCF2 car la viscosité augmente plus rapidement.

Par ailleurs, la viscosité initiale des matrices NCF1 et NCF2 est inférieure à celle du **PEEK** non transformé, cela pourrait être dû soit à la masse molaire en poids M_w plus faible (table 2.1) selon la relation de Mark-Houwink, soit à un effet lubrifiant des molécules d'ensimage.

Lorsque l'ensimage du NCF1 est retiré (NCF1-d), la viscosité initiale augmente par rapport à celle des fils ensimés et se rapproche de celle du **PEEK** brut. Cela confirme que l'ensimage a un effet lubrifiant sur le **PEEK** à l'état fondu. De plus, en l'absence d'ensimage, la viscosité à l'état fondu des fils issus du NCF1 augmente plus lentement. En effet, la viscosité triple en un peu plus de 20 min sans ensimage contre 12 min avec ensimage. Les résultats de rhéologie confirment donc les constatations des résultats DSC quant au fait que l'ensimage accentue la dégradation de la matrice **PEEK** du NCF1 comme observé en **DSC**.

Ces tendances sont également confirmées par les temps t_{cr} au bout desquels les modules de conservation G_S et de perte G_L se croisent. Ces temps sont présentés dans la table 2.3. Ils sont déterminés au point de croisement entre G_S et G_L comme présenté sur la figure 2.19. Comme l'ont expliqué Chan *et al.* [Chan+1986], ce point de croisement peut être utilisé comme un indicateur du taux de réticulation et est associé à un point de gel. Le point de croisement entre les modules G_S et G_L se produit à des temps d'exposition faibles : 10 min et 17 min respectivement pour le NCF1 et le NCF2, alors qu'il apparaît à 31 min pour le **PEEK** brut. Ainsi, le NCF1 présente le taux de réticulation le plus élevé, puis le NCF2 et enfin la référence. Cela confirme que la matrice du NCF1 se dégrade plus rapidement que celle du NCF2 et que la référence. De plus,

lorsque l'ensimage des fils issus du NCF1 est retiré, le temps au point de croisement est au moins doublé par rapport aux fils ensimés. Ainsi, après désensimage, le point de gel est atteint plus tardivement.

Les résultats de l'étude rhéologique sont donc en adéquation avec ceux obtenus en **DSC**. De même, selon les résultats de **DSC** et de rhéologie, l'élimination des agents d'ensimage des filaments NCF1 ralentit la dégradation, ce qui signifie que ces espèces accélèrent potentiellement le processus de dégradation de la matrice.

Pour confirmer l'effet critique de ces agents d'ensimage, en excluant l'effet de l'oxygène, les mêmes essais ont été réalisés en atmosphère inerte. Comme le montrent les figures **2.20** et **2.21**, pour le **PEEK** brut, il apparaît distinctement que l'atmosphère inerte stoppe le processus de dégradation sur une fenêtre de temps de 50 min. En effet, la viscosité demeure stable après 50 min d'exposition à 400°C.

Pour les matrices ensimées, l'atmosphère inerte ne stoppe pas le processus mais le ralentit considérablement : après 20 min d'exposition, la viscosité est divisée au moins par trois par rapport à l'exposition sous air. Néanmoins, une augmentation de la viscosité est toujours visible. Ainsi, cela confirme que les ensimages sont des facteurs d'accélération de la dégradation même en l'absence d'oxygène. Ceci est également confirmé par les essais réalisés sous atmosphère inerte sur le NCF1 désensimée (NCF1-d) : un ralentissement supplémentaire de la dégradation est observé, avec une augmentation plus lente de la viscosité.

Du fait du ralentissement de la dégradation sous atmosphère inerte, les modules de conservation G_S et de perte G_L ne se croisent plus pour une exposition d'au moins 50 min à 400°C quel que soit l'échantillon. Le point de gel n'est donc plus atteint dans cette gamme de temps et de température.

2.5 Bilan intermédiaire

Deux types de semi-produits constitués de fils comêlés carbone/**PEEK** ont été consolidés par thermocompression et comparés à un tissu poudré ayant le même grade initial de **PEEK**. Bien qu'un cycle standard de consolidation ait permis de consolider le tissu poudré, celui-ci n'était pas suffisant pour consolider des semi-produits constitués de fils comêlés. Dans l'objectif d'appréhender l'influence des paramètres de consolidation appliqués sur le taux de porosité obtenu, différentes combinaisons ont été testées. Toutes ont conduit à des taux de porosités élevés. La matrice a alors été envisagée comme étant potentiellement la source de ce problème de consolidation.

Ainsi, l'intégrité du **PEEK** dans les semi-produits constitués de fils comêlés a été évaluée pour comprendre son effet possible sur le processus de consolidation. La caractérisation de l'état initial par analyse **SEC** montre que de faibles modifications de la masse molaire apparaissent pour les matrices des semi-produits par rapport au **PEEK** non transformé. Par ailleurs, des agents d'ensimage ont été identifiés sur les filaments par analyse **FTIR**. Les analyses **DSC** et rhéologiques, qui reproduisent les conditions d'exposition en température de la consolidation, ont montré que même de faibles modifications de la structure moléculaire ont des conséquences dramatiques sur la cinétique de dégradation. La température de cristallisation diminue avec le traitement thermique, ce qui signifie qu'une réticulation s'est produite et entrave le processus de cristallisation. La viscosité

du NCF1 et du NCF2 double en moins de 15 min à 400°C. Au-delà du temps au point de croisement (t_{cr}) entre les modules de conservation (G_S) et de perte (G_L), qui est associé au point de gel, l'augmentation de la viscosité devient brutale et irréversible.

Lorsque les agents d'ensimage sont retirés, cela ralentit la dégradation. Ces espèces chimiques, même en très faibles quantités (moins de 0,5% en masse), pourraient donc déclencher et/ou catalyser le processus de dégradation, pendant le processus de consolidation. Les essais en atmosphère inerte ont confirmé pour le NCF1 recouvert d'époxy que cet effet serait prépondérant sur l'effet de l'oxygène. De plus, Denault *et al.* [Denault+1992] avaient identifié un effet similaire entre l'ensimage époxy des renforts carbone et la matrice PEEK lors de la consolidation de semi-produits comêlés.

Par ailleurs, la matrice du NCF1 semble se dégrader plus rapidement que celle du NCF2 et cela serait dû à une différence de procédé de fabrication, au niveau des conditions de temps et de température de transformation et/ou de la nature chimique différente de leurs ensimages respectifs.

Ainsi, la fabrication de semi-produits composites ne doit pas seulement être considérée d'un point de vue architectural, lorsqu'il s'agit de matrices PEEK. Leur température de mise en œuvre élevée les rend sensible à la dégradation thermique. La multiplication des étapes de transformation jusqu'à l'étape de consolidation peut donc altérer les propriétés de la pièce finale.

Conséquences de la transformation de matrices thermostables sur leur stabilité

3

3.1	Impact du filage textile sur la stabilité du PEEK	71
3.1.1	Le procédé d'extrusion-filage en voie fondue	71
3.1.2	Préparation de fils par extrusion-filage	72
3.1.2.1	Matériau et conditions d'extrusion-filage	72
3.1.2.2	Prélèvement des fils extrudés	73
3.1.2.3	Broyage des fils extrudés	73
3.1.3	Méthodes de caractérisation	74
3.1.3.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	74
3.1.3.2	Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	74
3.1.3.3	Rhéométrie	74
3.1.3.4	ATG couplée FTIR	75
3.1.3.5	Pyrolyse-gaz couplée à de la GC-MS et à un détecteur à ionisation de flamme	75
3.1.4	Influence des paramètres d'extrusion-filage sur l'intégrité du PEEK	75
3.1.4.1	Conséquences sur la stabilité thermique	75
3.1.4.2	Conséquences sur les propriétés thermiques	77
3.1.4.3	Comportement rhéologique à l'état fondu	81
3.1.4.4	Conséquences sur le processus de dégradation	84
3.1.5	Influence du taux d'ensimage sur la cinétique de dégradation du PEEK	92
3.2	Influence de la nature d'additifs sur la dégradation des matrices PAEK	94
3.2.1	Matériaux étudiés	95
3.2.2	Influence de la nature chimique de l'additif sur l'état macromoléculaire	95
3.2.3	Influence de la nature chimique de l'additif sur la cinétique de dégradation	98
3.3	Bilan intermédiaire	102

*Les résultats des chapitres précédents ont montré que l'étape de transformation préliminaire du **PEEK** afin d'obtenir une préforme composite composée de fils, peut entraîner une dégradation du polymère lors d'une nouvelle étape à l'état fondu. En particulier, l'ensimage présent à la surface des fils de matrice a été identifié comme un facteur responsable de la dégradation rapide du **PEEK**. Néanmoins, d'autres paramètres de cette première transformation peuvent également avoir un effet sur la stabilité des matrices. Une étude approfondie de l'étape amont de transformation de la matrice thermostable par filage textile a tout d'abord été menée dans le but de déterminer l'effet de cette opération sur le comportement des préformes composites.*

*Puis, le cas des suspensions de poudre de **PAEK** utilisées pour la fabrication de nappes pré-imprégnées a également été investigué. La stabilité des suspensions nécessite en effet l'utilisation d'additifs tels que des tensioactifs qui peuvent avoir des conséquences sur la stabilité de la matrice au même titre que l'ensimage déposé sur les fils extrudés. Ce chapitre détaille ainsi les protocoles de préparation des matériaux, les techniques de caractérisation et propose une analyse de la cinétique de dégradation des **PAEK** en température.*

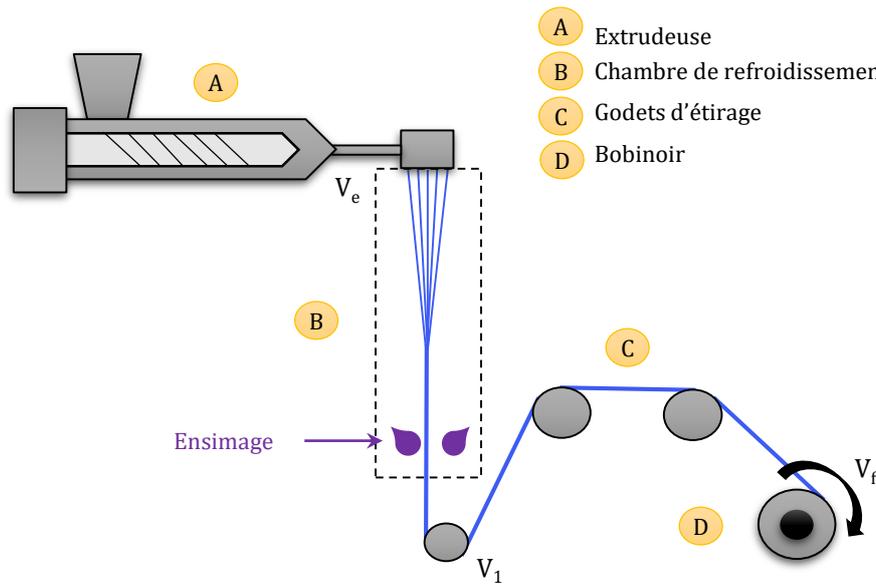


Figure 3.1 – Schéma du procédé de filage

3.1 Impact du filage textile sur la stabilité du PEEK

Afin d'évaluer les conséquences du filage textile sur la stabilité du PEEK, des multifilaments ont été mis en œuvre sur le plateau technologique d'extrusion-filage de l'IFTH suivant différentes conditions de fabrication à l'aide d'un pilote semi-industriel de filage en voie fondue. Les filaments ont ensuite été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques afin d'étudier l'effet de chacun des paramètres sur la cinétique de dégradation du PEEK à l'état fondu.

3.1.1 Le procédé d'extrusion-filage en voie fondue

Comme son nom l'indique, le principe du procédé consiste à faire fondre un polymère thermoplastique puis à le faire passer au travers d'une filière pour former un multifilament qui peut, en fonction des propriétés visées, subir une étape d'étirage en vue d'obtenir un fil avec des propriétés mécaniques et dimensionnelles spécifiques. Le principe de filage-étirage employé est représenté schématiquement sur la figure 3.1.

Dans un premier temps, le polymère sous la forme de granulés est introduit dans une trémie d'alimentation puis fondu à l'aide d'une extrudeuse monovis. La température est généralement régulée au travers de plusieurs zones de chauffe qui permettent, en complément du fort cisaillement imposé par le profil de la monovis, de maîtriser la rhéologie et l'écoulement de la matière (zone A figure 3.2). Le polymère fondu est alors transporté jusqu'à une pompe volumétrique qui permet de réguler le débit de matière. Le polymère passe ensuite au travers d'une filière chauffée (environ 25 à 30°C au-dessus de la température de fusion), conduisant à l'obtention de faisceaux de mono-filaments dont le diamètre peut être de l'ordre de 10 à 80 μm [Agassant+2014; Vergnes+2002].

Les faisceaux sont ensuite rassemblés en un fil multi-filamentaire qui est refroidi par circulation d'air dans une chambre de refroidissement (zone B figure 3.2). Le multi-

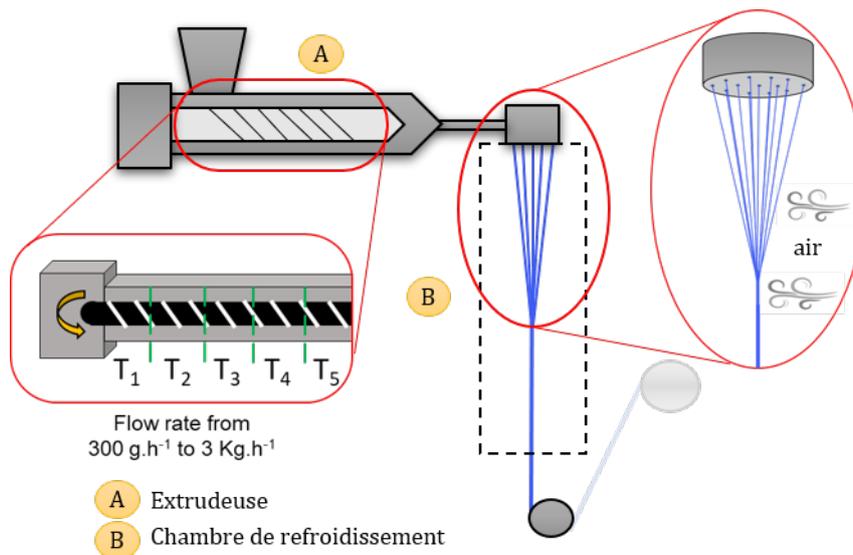


Figure 3.2 – Schéma détaillé du procédé de filage

filament obtenu est ainsi enduit d'un ensimage qui permet d'assurer une triple fonction : anti-staticité, lubrification et cohésion inter-filamentaire [Gupta+1997]. Généralement formulé à partir de molécules aliphatiques en mélange avec de nombreux additifs, ce composé huileux dissipe les charges électriques créés lors des frottements et lubrifie les fibres pour diminuer les interactions fibres/métal occasionnées lors des passages sur les godets d'étirages et limite également le frottement des fibres entre elles. Enfin, l'ensimage permet d'améliorer la cohésion entre les mono-filaments, ce qui augmente la qualité du bobinage. Pendant la phase fabrication, l'ensimage est ainsi pulvérisé à la surface des fils à hauteur d'environ 0,5 à 2% en masse de la fibre.

Une fois formé, le multi-filament subit une étape d'étirage sur une série de paires de godets (zone C figure 3.1) dont la température et la vitesse de rotation peuvent être ajustées de façon indépendante entre chaque paire. Le taux d'étirage est alors défini comme le rapport entre la vitesse de rotation de la dernière et de la première paire de godets (équation 3.1).

$$DR = \frac{V_f}{V_1} \quad (3.1)$$

Cette phase d'étirage permet d'orienter les chaînes macromoléculaires du polymère et permet notamment d'optimiser les propriétés mécaniques des filaments (ténacité, allongement, retrait, élasticité). En effet, plus le taux d'étirage est important et plus le taux de cristallinité augmente [Gupta+1997]. Enfin, le multifilament est bobiné sur un support cylindrique.

3.1.2 Préparation de fils par extrusion-filage

3.1.2.1 Matériau et conditions d'extrusion-filage

Un grade de PEEK différent de celui étudié dans le chapitre précédent a été utilisé comme référence et pour la fabrication des multi-filaments. Ce grade commercial a une température de transition vitreuse de 147°C et une température de fusion de 343°C.

Table 3.1 – Zone de prélèvement, nom des différents fils, présence ou non d'ensimage et taux d'étirage (DR)

Zone de prélèvement	Nom	Ensimage
B	Fils extrudés	-
D	Fils étirés $DR = 1$	Oui
D	Fils étirés $DR = 2$	Oui
D	Fils étirés $DR = 3,75$	Oui

Le **PEEK** brut a été extrudé à 390°C au travers d'une filière composée de 48 trous de 0,4 mm de diamètre avec un débit d'extrusion de 1,5 kg h⁻¹. Après l'étirage dans l'air, une solution d'ensimage composée d'esters d'acide gras et d'esters de poly(éthylène glycol) a été déposée à la surface du fil multi-filaments avec un taux de 1,5% en masse.

Lors des campagnes de fabrication de fils, les vitesses d'extrusion V_e et d'enroulement V_f ont été maintenues constantes pour l'ensemble des échantillons fabriqués, dans le but d'obtenir le même diamètre de filaments. Seule les vitesses des godets intermédiaires ont été modifiées afin de générer des taux d'étirages différents. Cet étirage est réalisé à une température sensiblement supérieure à la température de transition vitreuse qui permet d'orienter les chaînes macromoléculaires.

3.1.2.2 Prélèvement des fils extrudés

Les fils ont été prélevés à différentes étapes du procédé, avec ou sans ensimage et avec différents taux d'étirage, comme présenté dans la table 3.1. Les zones de prélèvement B et D sont présentées sur la figure 3.1.

Les fils prélevés en zone B (chambre de refroidissement) sont les fils en sortie de filière, appelés fils extrudés. Ils sont donc prélevés en sortie de filière, avant d'être ensimés et étirés sur les godets.

Les fils prélevés en zone D ont été extrudés, ensimés, étirés sur les godets d'étirage et ont finalement été bobinés. Les fils étirés $DR = 1$ correspondent à des mèches ou multi-filaments obtenus lorsque l'ensemble des godets sont à la même vitesse de rotation et non chauffés. Ainsi, ils subissent uniquement un étirage en fondu et non sur les godets d'étirage, contrairement aux autres fils étirés. Ces multi-filaments sont aussi dits partiellement orientés. Les fils étirés $DR = 2$ et $DR = 3,75$ correspondent à des fils extrudés, ensimés et étirés pour lesquels la vitesse de rotation de la dernière paire de godets est respectivement égale à 2 et 3,75 fois celle de la première paire. L'étirage sur les godets s'est fait au-dessus de la température de transition vitreuse, à 170°C.

3.1.2.3 Broyage des fils extrudés

Afin d'éviter tout effet de morphologie des filaments sur les caractérisations, les fils ont été broyés à l'aide d'un cryo-broyeur de la marque SPEX et de référence 6775. Les filaments ont été placés dans un tube avec un impacteur, qui est lui-même plongé dans de l'azote liquide. L'impacteur est entraîné magnétiquement dans le tube et permet donc de broyer les filaments. La poudre obtenue a été utilisée pour l'ensemble des caractérisations présentées ci-dessous.

3.1.3 Méthodes de caractérisation

Afin de caractériser à différentes échelles les filaments produits par extrusion-filage, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées. Dans le but de vérifier la répétabilité, les essais ont été reproduits 3 fois.

3.1.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique dynamique a été menée selon le même protocole que présenté dans le Chapitre 2 dans la section 2.4.1.1.

Par ailleurs, des essais isothermes ont également été réalisés afin de déterminer la constante cinétique de dégradation pour chaque échantillon. Pour cela, des échantillons d'environ 20 mg ont été chauffés jusqu'à 100°C, puis maintenus à cette température pendant 15 min pour les sécher, puis les matériaux ont été chauffés jusqu'à 440°C et maintenus à cette température pendant 1 h.

3.1.3.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Les analyses DSC ont été effectuées dans le but d'évaluer l'évolution des propriétés thermiques à l'état fondu des différents échantillons. Une DSC Perkin Elmer 8500 à compensation de puissance a été utilisée. Des échantillons d'environ $3,7 \pm 0,02$ mg, mis dans des capsules en aluminium, ont été exposés à 4 cycles de chauffe et de refroidissement entre 50 et 400°C, en atmosphère inerte. Le cycle appliqué est le même que celui décrit dans le Chapitre 2, section 2.4.1.2.

3.1.3.3 Rhéométrie

Des essais de rhéométrie ont aussi été réalisés dans le but d'évaluer l'effet de l'extrusion-filage sur l'évolution de la viscosité à l'état fondu. La poudre d'échantillon a été compactée avec une force de 29 kN pendant 1 min à l'aide d'une presse Instron 5567 et d'un outillage composé d'un cylindre de diamètre de 20 mm et d'un piston. L'échantillon obtenu a ensuite été consolidé à l'aide du pilote EDyCO, présenté précédemment (Chapitre 2 et en Annexe A). Le cycle de thermo-compression appliqué était très rapide dans le but d'éviter toute dégradation, avec une chauffe de l'échantillon à $42^\circ\text{C min}^{-1}$ jusqu'à 370°C, un maintien pendant 3 min sous une force de 125 kN, et un refroidissement rapide à $50^\circ\text{C min}^{-1}$.

Les essais de rhéométrie ont été réalisés sur les échantillons sous forme de pastilles consolidées, avec un rhéomètre Haake Mars II comme présenté dans le Chapitre 2, section 2.4.1.3. Des géométries jetables plan-plan, en aluminium, de 20 mm de diamètre ont été utilisées.

Afin de vérifier la gamme du domaine visco-élastique linéaire, des balayages en déformation ont été préalablement réalisés. Ainsi, cela permet de pouvoir déterminer simplement la viscosité complexe à partir des modules élastiques et visqueux (G_S et G_L). Pour le suivi de la cinétique de dégradation, les essais ont consisté à appliquer un traitement isotherme à 400°C en mode oscillatoire, au cours duquel un cisaillement constant et un taux de cisaillement respectivement de 0,01 et $6,28 \text{ s}^{-1}$ (1 Hz) étaient appliqués. Cette valeur de taux de cisaillement a été choisie afin de rester dans le même ordre de grandeur que celle de la littérature [Choupin+2018; Gebart1992; Jespersen+2008; Seo+1991].

3.1.3.4 ATG couplée FTIR

Afin d'analyser les composés volatils émis lors de la dégradation du PEEK, des essais d'ATG couplée FTIR ont été réalisés avec un appareil NETZSCH 209F1 Iris. Les échantillons ont été chauffés à 100°C pendant 15 min, puis jusqu'à 800°C, avec une rampe de chauffage de 10°C min⁻¹, sous atmosphère inerte. Les gaz émis ont été analysés avec un appareil FTIR BRUKER Tensor 27. Les spectres ont été collectés avec une fréquence d'acquisition de 6 spectres par minute et une résolution de 4 cm⁻¹.

3.1.3.5 Pyrolyse-gaz couplée à de la GC-MS et à un détecteur à ionisation de flamme

La pyrolyse-gaz couplée à la chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse et à un détecteur à ionisation de flamme a été effectuée afin de compléter et de confirmer l'analyse ATG-FTIR. La pyrolyse a été effectuée grâce à une unité de micro-pyrolyse (Multi-shot pyrolyzer Model EGA/PY 3030D). Cet appareil était couplé à un appareil de chromatographie gazeuse (Agilent 8890) équipé d'une spectrométrie de masse (Agilent 5977 Series MSD System) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Approximativement 0,2 mg d'échantillon ont été placés dans un creuset en aluminium. L'échantillon a ensuite été chargé dans un échantillonneur « multi-shot » de l'unité de micro-pyrolyse, qui permet de piéger les molécules dans l'azote liquide pour les injecter dans la colonne séparément. Une rampe de chauffage de 56°C min⁻¹ a été appliquée jusqu'à 600°C sous un flux d'hélium de 120 mL min⁻¹. Les composés volatils ont été séparés et analysés avec un système GC-MS/FID doté d'une colonne HP-5MS (longueur 30 m ; diamètre interne 0,25 mm ; épaisseur du film 0,25 µm, Agilent Technologies, USA). La température de l'injecteur a été maintenue à 300°C. La température initiale du four était de 50°C, chauffé jusqu'à 200°C à 2°C min⁻¹, puis jusqu'à 320°C à 3°C min⁻¹. L'identification des pics des chromatogrammes a été effectuée grâce à la banque de données de spectrométrie de masse NIST (2017).

3.1.4 Influence des paramètres d'extrusion-filage sur l'intégrité du PEEK

L'influence des différentes étapes d'extrusion-filage (extrusion à 390°C, ensimage et étirage) sur l'intégrité du PEEK a été analysée grâce à différentes techniques de caractérisation. Tout d'abord, les conséquences sur la stabilité thermique ont été déterminées, les conséquences sur les propriétés thermiques et rhéologiques ont ensuite été quantifiées pour enfin s'intéresser aux conséquences sur le processus de dégradation du PEEK.

3.1.4.1 Conséquences sur la stabilité thermique

Les résultats d'ATG obtenus en condition anisotherme (10°C min⁻¹) en atmosphère inerte sont présentés sur la figure 3.3. Les températures associées à une perte de masse de 5% ($T_{5\%}$) sont aussi résumées dans la table 3.2. Trois groupes d'échantillons peuvent être distingués : les fils extrudés avec le matériau brut, les fils étirés et l'ensimage.

Pour le matériau brut, un phénomène de dégradation est observé avec une intensité maximale à environ 579°C. Cette dégradation est directement liée à des scissions de chaînes aléatoires entre les cycles aromatiques et soit les liaisons éthers soit les liaisons cétones [Da Cunha Vasconcelos+2014]. Le même comportement est observé pour les fils extrudés, ce qui suggère que l'extrusion n'a pas d'effet sur la stabilité thermique du PEEK.

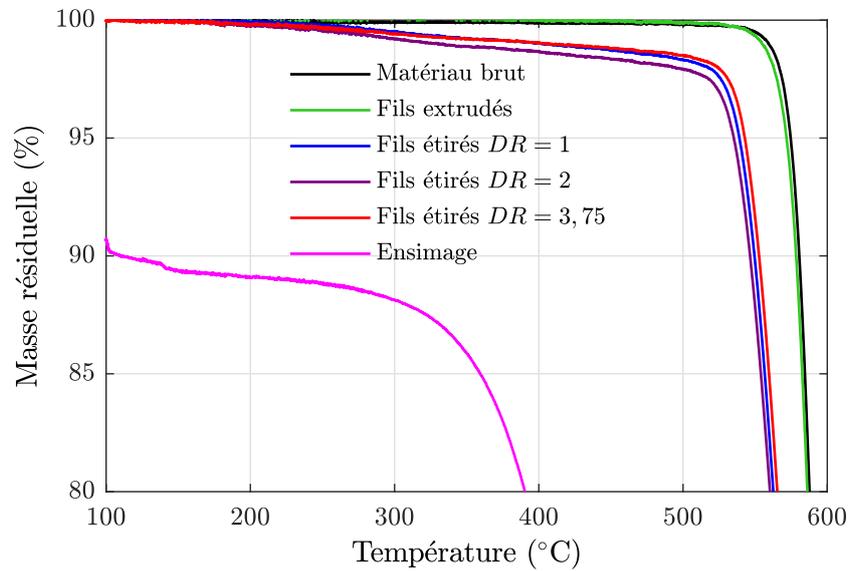


Figure 3.3 – Masse résiduelle en fonction de la température pour les différents échantillons, au cours d'une ATG à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sous argon

Table 3.2 – Température associée à une perte de masse de 5% ($T_{5\%}$) et incertitude de répétabilité

Échantillon	$T_{5\%}$ (°C)
Matériau brut	579 ± 3
Fils extrudés	574 ± 2
Fils étirés $DR = 1$	544 ± 3
Fils étirés $DR = 2$	540 ± 3
Fils étirés $DR = 3,75$	545 ± 2
Ensimage	88 ± 3
Ensimage sec	316 ± 3

Table 3.3 – Taux d'ensimage calculés à partir d'extractions Soxhlet et incertitudes de répétabilité

Échantillon	Taux d'ensimage (%)
Fils étirés $DR = 1$	$1,9 \pm 0,13$
Fils étirés $DR = 2$	$1,8 \pm 0,12$
Fils étirés $DR = 3,75$	$1,6 \pm 0,026$

En revanche, les fils étirés ont un comportement différent, avec une perte de masse progressive à partir de 250°C jusqu'à une perte de masse intense autour de 544°C, 540°C et 545°C respectivement pour les fils étirés $DR = 1$, $DR = 2$ et $DR = 3,75$. Une diminution d'au moins 35°C est ainsi observée pour la $T_{5\%}$ par rapport au matériau brut.

L'étape d'extrusion n'est pas responsable de cette accélération de la dégradation car ce phénomène n'est pas observé pour les fils extrudés. À cette étape, soit l'ensimage soit le taux d'étirage pourrait être responsable de ce phénomène. En comparant les différents fils étirés, il apparaît que le taux d'étirage (DR) ne semble pas avoir d'effet significatif sur la stabilité thermique des fils. Le paramètre restant est donc l'ensimage présent à la surface des fils. Ainsi, il semble que l'ensimage ait un effet significatif sur la stabilité thermique du PEEK. La perte de masse progressive observée pour les fils étirés à partir de 250°C pourrait donc être associée à la dégradation de l'ensimage.

L'ensimage a une stabilité thermique plus faible que celle du PEEK. En effet, une première perte de masse intense est observée à une température inférieure à 100°C. Elle correspond à une perte de masse de 5% à environ 88°C, qui serait due à l'évaporation du solvant présent dans l'ensimage. La seconde perte de masse intense est observée autour de 300°C et peut être associée à la dégradation des esters d'acide gras et des esters de poly(éthylène glycol), qui sont les principaux constituants de l'ensimage.

Au cours du procédé d'extrusion-filage, l'ensimage est appliqué sur la mèche avant qu'il soit étiré à une température de 170°C. Ainsi, les composés volatils de l'ensimage sont évaporés et seule la phase grasse reste à la surface du fil. Cette phase grasse correspond finalement à l'ensimage sec, qui reste stable jusqu'à 300°C. En ce sens, la stabilité de l'ensimage doit être évaluée au regard du procédé, c'est-à-dire à l'état sec. La température associée à une perte de masse de 5% pour l'ensimage sec est d'environ 316°C.

3.1.4.2 Conséquences sur les propriétés thermiques

Afin d'étudier l'influence de la transformation par extrusion-filage sur les propriétés thermiques du PEEK, des essais de DSC ont été menés. L'essai consistait à appliquer quatre cycles de traitement thermique à 400°C pendant 20 min, dans le but de reproduire une transformation ultérieure des fils, à l'état fondu. En effet, cette température correspond aux conditions conventionnelles de mise en œuvre du PEEK.

Dans la littérature, le suivi de la dégradation des PAEK par analyse DSC est commun. La dégradation par réticulation a en effet pour conséquence d'affecter la mobilité moléculaire et la capacité du polymère à cristalliser. De nombreux auteurs ont donc suivi différentes caractéristiques accessibles par DSC comme les températures de transition

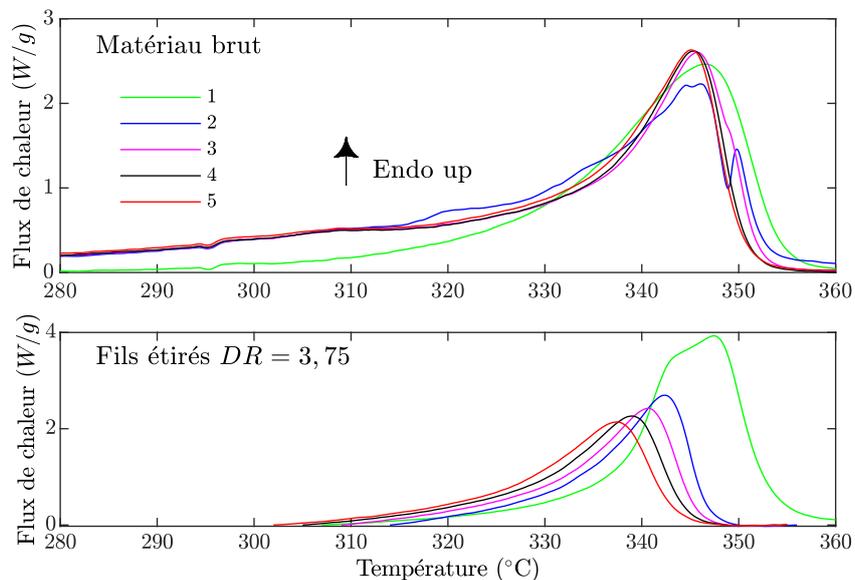


Figure 3.4 – Évolution du pic de fusion au cours de cycles de dégradation (numérotés de 1 à 5) à 400°C pendant 20 min, sous azote, pour le matériau brut et les fils étirés $DR = 3,75$

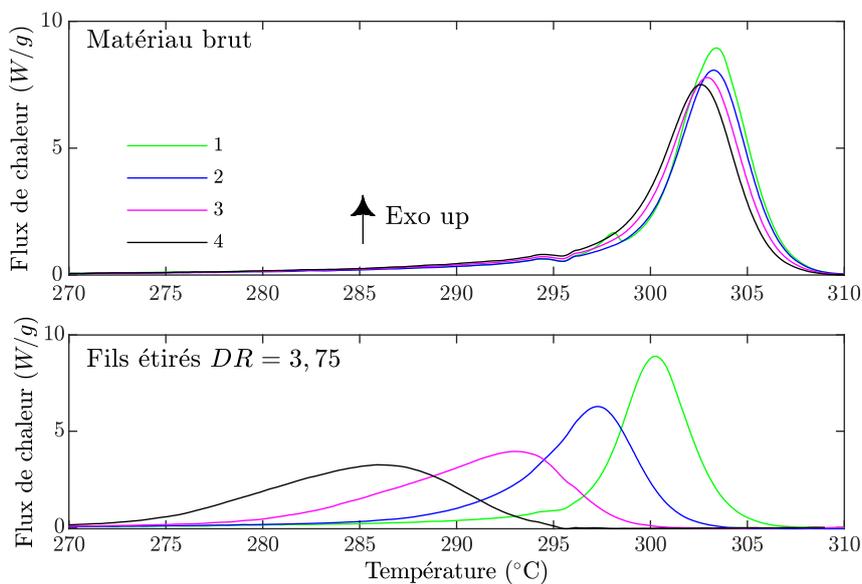


Figure 3.5 – Évolution du pic de cristallisation au cours de cycles de dégradation à 400°C pendant 20 min, sous azote, pour le matériau brut et les fils étirés $DR = 3,75$

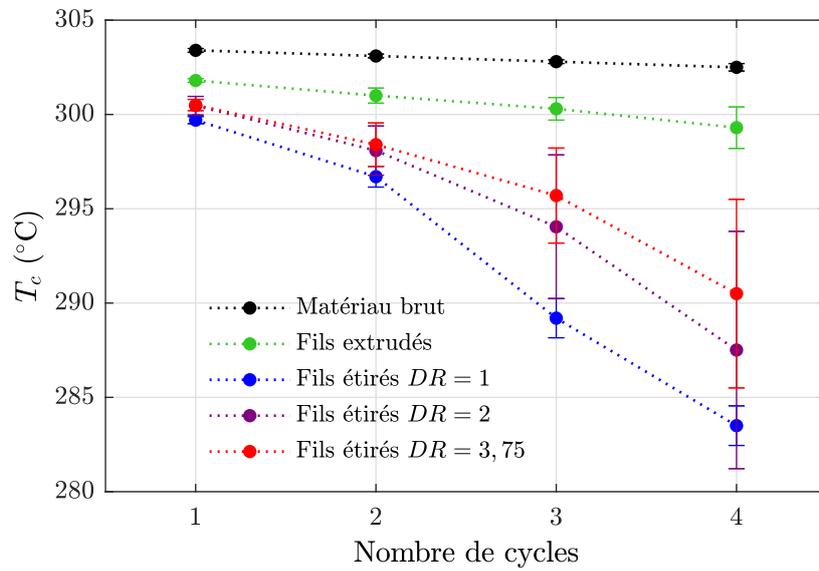


Figure 3.6 – Température de cristallisation T_c (°C) en fonction du nombre de cycles de 20 min à 400°C, sous azote, pour les différents échantillons

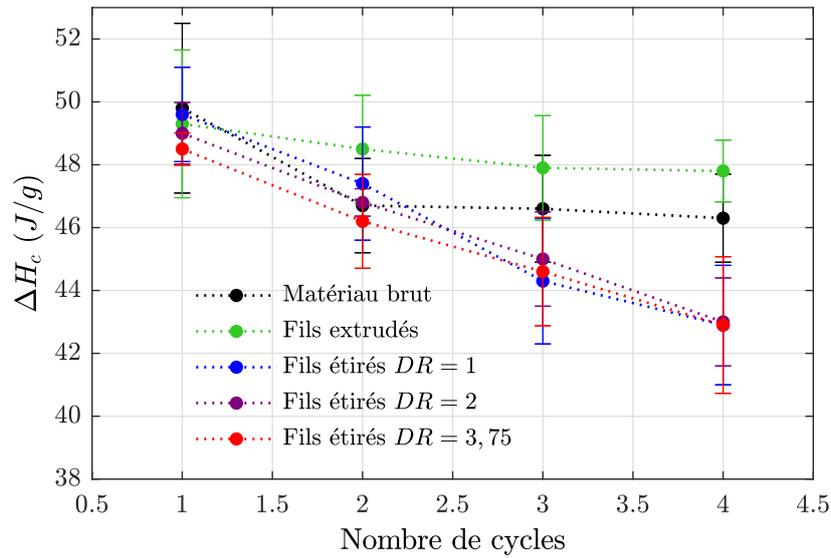


Figure 3.7 – Évolution de l'enthalpie de cristallisation au cours de cycles de dégradation à 400°C pendant 20 min, sous azote, pour les différents échantillons

de phase ou bien les enthalpies de changement d'état [Courvoisier+2018 ; Rival+2019]. Il a ainsi été montré que la température de transition vitreuse augmente avec la dégradation tandis que les températures et enthalpies de cristallisation et de fusion diminuent. La dégradation est toutefois généralement exacerbée de façon volontaire par l'application de temps d'exposition très longs pouvant aller jusqu'à plus d'un millier d'heures [Courvoisier+2018]. Or, dans le cas présent, les cycles de vieillissement sont réalisés sous azote sur des durées relativement courtes. L'évolution des propriétés de la phase cristalline (fusion et cristallisation) s'est donc avérée plus sensible que l'évolution de la température de transition vitreuse pour le suivi de l'avancement de la dégradation.

L'évolution des pics de fusion pour le matériau brut et les fils étirés $DR = 3,75$ est présentée sur la figure 3.4. Les pics endothermiques de fusion ont été enregistrés au cours de la phase de chauffage à $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Pour les deux échantillons, le premier pic de fusion a une morphologie différente des pics suivants car l'échantillon a une histoire thermique qui engendre une structure cristalline spécifique. Ainsi, le premier cycle de 5 min à 400°C permet d'effacer cette histoire thermique pour démarrer l'essai à partir d'un état sans germe cristallin. Les relevés de températures à partir des pics de fusion présentent une variabilité plus importante que pour les pics de cristallisation. De plus, les phénomènes de fusion-recristallisation montrés par Tardif *et al.* [Tardif+2014] peuvent atténuer les effets de la dégradation. Pour cette raison, il a été choisi de suivre l'évolution du pic de cristallisation plutôt que de fusion, même si les mêmes tendances ont été observées.

L'évolution des pics de cristallisation pour le matériau brut et les fils étirés $DR = 3,75$ est présentée sur la figure 3.5. Ces pics exothermiques ont été enregistrés au cours de la phase de refroidissement de l'échantillon à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, après qu'il ait été maintenu à 400°C pendant 20 min. Pour les deux échantillons, le pic de cristallisation du premier cycle, intense et étroit, s'élargit progressivement à mesure que le nombre de cycles augmente. Ainsi, le maximum du pic est décalé vers les plus basses températures. L'élargissement du pic témoigne d'un avancement progressif des modifications chimiques engendrant un ralentissement de la cristallisation [Day+1988 ; Jonas+1991]. Pour le matériau brut, le pic de cristallisation se décale vers les plus basses températures au cours des cycles : avec un maximum à 304°C au premier cycle, puis à 302°C au dernier cycle. Pour les fils étirés, ce décalage est beaucoup plus marqué, avec un maximum à 300°C au premier cycle, puis à 287°C au dernier cycle.

La température de cristallisation (T_c) a été relevée au maximum du pic exothermique de cristallisation pour l'ensemble des échantillons. L'évolution de la T_c au cours des cycles de traitement thermique est présentée sur la figure 3.6. D'une part, comme évoqué précédemment, il apparaît pour l'ensemble des échantillons que la T_c diminue à mesure que le nombre de cycle augmente. D'autre part, ce phénomène est exacerbé après transformation du PEEK sous forme de fils. Après extrusion, dès le premier cycle, une différence de 2°C est observée pour la T_c en comparaison avec le matériau brut. Puis, cette différence augmente avec le nombre de cycles. Dans le cas des fils étirés, dès le premier cycle, la T_c est inférieure d'environ 4°C par rapport au matériau brut. Puis, la température de cristallisation chute au fil des traitements thermiques. La T_c finale est environ 16°C inférieure à celle du matériau brut.

Par ailleurs, il semble que plus le taux d'étirage est faible, plus la diminution de la T_c est rapide et donc la dégradation est importante. Ainsi, cette différence entre les échantillons ne proviendrait pas du taux d'étirage en lui-même, mais d'un paramètre

appliqué pendant la phase d'étirage. Lors de cette étape, l'ensimage est appliqué à la surface des fils par un système de projection dont le débit est connu.

Pour expliquer ce phénomène, l'hypothèse d'une différence de taux d'ensimage selon le taux d'étirage appliqué a été posée. Afin de vérifier les taux d'ensimage à la surface des filaments, des extractions Soxhlet suivies de pesées ont été réalisées. Cette méthode est présentée en Annexe B. Les taux d'ensimage calculés sont présentés dans la table 3.3. Il apparaît donc que plus le taux d'étirage est élevé, plus le taux d'ensimage est faible, or il a été montré précédemment que l'ensimage semble accélérer la diminution de la T_c . Ainsi, la cinétique de dégradation plus rapide des fils peu étirés peut là encore être attribuée à l'effet de l'ensimage.

Cette différence de taux d'ensimage peut être attribuée au mode de dépôt ou aux conditions d'étirage. Lors de l'extrusion-filage, les vitesses d'extrusion et de rotation de la dernière paire de godets sont fixes, tandis que la vitesse de rotation de la première paire de godets (avant ensimage) varie pour obtenir différents taux d'étirages. Pour un taux d'étirage $DR = 1$, la vitesse de cette première paire de godets est de 1000 m min^{-1} , contre 500 m min^{-1} et 265 m min^{-1} respectivement pour les taux d'étirage $DR = 2$ et $DR = 3,75$. Ainsi, plus le taux d'étirage est faible, plus la vitesse de la première paire de godets est élevée et plus le diamètre des filaments au moment du dépôt d'ensimage est petit et donc la surface spécifique est grande. Par conséquent, une plus grande quantité d'ensimage aurait été déposée sur les fils à faible taux d'étirage. Une autre possibilité est qu'une partie de l'ensimage s'évapore au moment de l'étirage à 170°C . En effet, pour les fils étirés à $DR = 1$ tous les godets avaient la même vitesse de rotation et n'étaient pas chauffés, tandis que les fils étirés $DR = 2$ et $DR = 3,75$ ont été étirés à 170°C . De plus, les fils étirés $DR = 3,75$ ont passé plus de temps sur les godets d'étirage que les fils étirés $DR = 2$ du fait d'une vitesse de rotation de la première paire de godets plus faible. Ainsi, l'évaporation du solvant serait plus importante pour $DR = 3,75$, puis $DR = 2$ et il n'y en aurait pas pour $DR = 1$.

De même, comme présenté sur la figure 3.7, la diminution de la capacité à cristalliser due à la réticulation, entraîne une diminution de l'enthalpie de cristallisation. Comme pour l'évolution de la température de cristallisation, il apparaît que l'extrusion a peu d'impact sur la dégradation contrairement à l'ensimage.

Ainsi, l'étape d'extrusion-filage induit une accélération de la dégradation du PEEK lorsqu'il est à nouveau transformé à l'état fondu. D'après les résultats de DSC, l'extrusion affecte l'intégrité du PEEK mais l'ensimage est le facteur engendrant le plus de modifications.

3.1.4.3 Comportement rhéologique à l'état fondu

Afin d'identifier les conséquences de la transformation par extrusion-filage sur les propriétés rhéologiques du PEEK, des essais de rhéologie ont également été menés. L'évolution de la viscosité des différents échantillons à 400°C sous air est présentée sur la figure 3.8. Très peu de temps après le début de l'essai isotherme, la viscosité augmente de façon exponentielle. Ainsi, comme cela a été constaté au Chapitre 2, en plus de réduire la capacité du polymère à cristalliser, la réticulation entraîne également une augmentation très importante de la viscosité, similaire à celle d'un thermodurcissable [Martín+2018 ; Mylläri+2015 ; Phillips+1997].

Cette évolution est toutefois plus ou moins rapide selon le type d'échantillon. Les fils extrudés ont une viscosité qui augmente plus rapidement que celle du matériau brut.

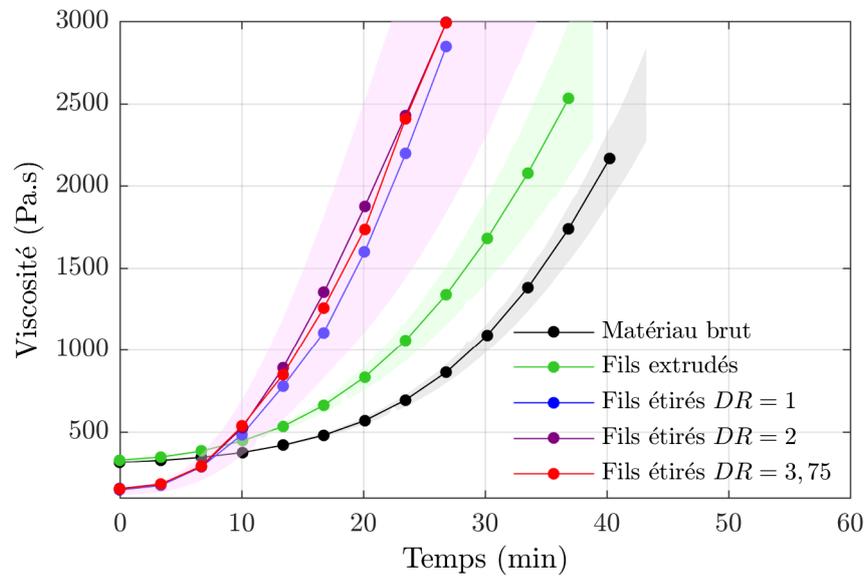


Figure 3.8 – Évolution de la viscosité des différents échantillons en fonction du temps, à 400°C, sous air. Les halos de couleur représentent les valeurs minimales et maximales de viscosité

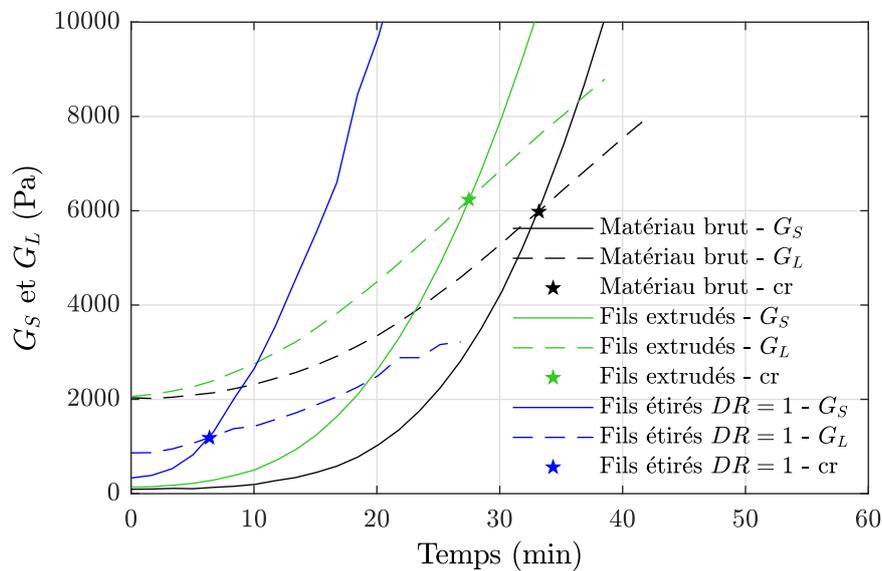


Figure 3.9 – Modules de conservation (G_S) et de perte (G_L) en fonction du temps au cours d'un isotherme à 400°C sous air. Les étoiles (légende : cr) indiquent le point croisement entre (G_S) et (G_L) résumés dans la table 3.4. Pour plus de clarté, seuls les fils étirés $DR = 1$ ont été représentés puisque le même point de croisement a été obtenu pour $DR = 2$ et $DR = 3,75$

Table 3.4 – Temps au point de croisement (t_{cr}) entre G_S et G_L déterminés comme présenté sur la figure 3.9 et incertitudes de répétabilité pour les différents échantillons, lors d’essais de rhéométrie à 400°C, sous air

Échantillon	t_{cr} (min)
Matériau brut	$33 \pm 0,9$
Fils extrudés	26 ± 1
Fils étirés	$7 \pm 0,6$

En 20 min, la viscosité du matériau brut double tandis que celle du fil extrudé a triplé dans le même temps. Les fils étirés ont un comportement très similaire indépendamment du taux d’étirage. En effet, comme présenté sur la figure 3.8, la dispersion (halo rose) montre qu’il n’y a pas de différence significative entre ces fils. La rhéométrie à l’inverse de la DSC ne semble donc pas suffisamment sensible pour détecter un effet du taux d’étirage. De plus, les fils étirés ont une viscosité initiale plus faible que le matériau brut et les fils extrudés. Il semblerait donc que l’ensimage ait un effet lubrifiant. Cela pourrait être un facteur bénéfique pour la mise en œuvre composite, puisque la diminution de la viscosité faciliterait l’imprégnation des renforts fibreux. Cependant, cet effet est de courte durée et laisse place à une augmentation brutale de la viscosité, qui rendrait alors l’imprégnation impossible.

Le temps au point de croisement entre les modules élastique et visqueux confirment également une accélération de la cinétique de dégradation. Comme présenté sur la figure 3.9, au début de l’essai, le module de perte (G_L) est supérieur au module de conservation (G_S). Puis, plus la dégradation s’opère, plus G_S augmente rapidement par rapport à G_L , ce qui entraîne un point de croisement entre les deux modules, qui peut être considéré comme un point de gel. Ce point de croisement entre les modules G_S et G_L a notamment été analysé par Chan *et al.* [Chan+1986]. Ces auteurs ont noté que plus ce point de croisement apparaît tôt, plus le taux de réticulation et donc le taux de gel du polymère sont élevés. Les temps au point de croisement des différents échantillons sont présentés dans la table 3.4. Les fils étirés ont été synthétisés en une seule valeur car quel que soit le taux d’étirage, le temps au point de croisement est identique. Pour les fils étirés, le temps au point de croisement entre les deux modules est nettement inférieur à celui du fil extrudé, lui-même inférieure à celui du matériau brut. En d’autres termes, le point de gel est atteint plus rapidement pour les fils ensimés et étirés que pour les fils extrudés et le matériau brut.

Les résultats de DSC et de rhéologie montrent donc que l’étape d’extrusion (passage à l’état fondu) et l’ensimage sont les principaux facteurs responsables de l’accélération de la dégradation, lors d’une nouvelle transformation à l’état fondu. L’effet de l’ensimage semble avoir un effet prédominant sur celui de l’extrusion. En revanche, le taux d’étirage ne semble pas avoir d’effet direct sur la dégradation du PEEK. La conséquence du taux d’étirage est indirecte puisqu’il semblerait qu’il entraîne des taux d’ensimage différents et donc des vitesses de dégradation différentes. Les conséquences de la dégradation constatées au travers des propriétés rhéologiques et thermiques du PEEK sont en adéquation avec celles reportées dans la littérature sur la dégradation des PAEK [Choupin+2018 ; Courvoisier+2018 ; Jonas+1991 ; Pascual+2019]. Toutefois, si les résultats obtenus révèlent que le procédé d’extrusion-filage implique une dégradation du PEEK

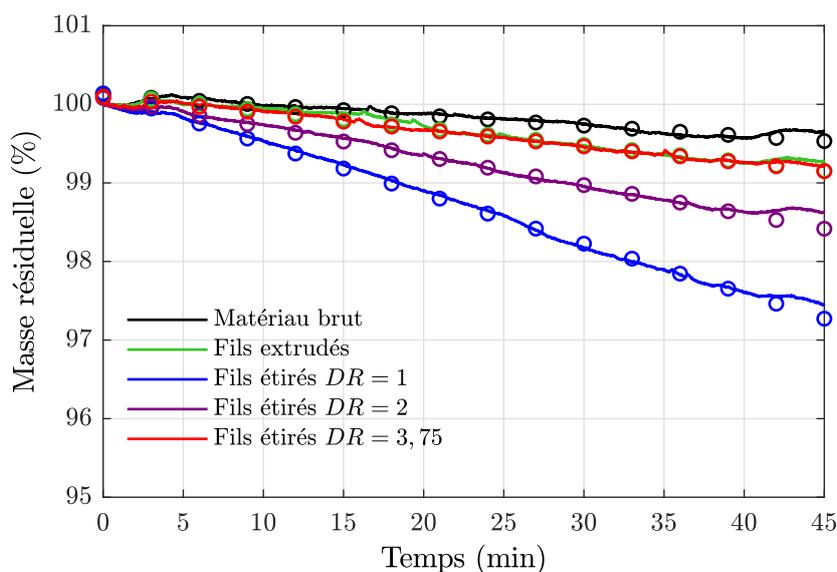


Figure 3.10 – Évolution de la masse résiduelle d'échantillon au cours d'un palier isotherme à 440°C et courbes de tendance (cercles vides)

Table 3.5 – Molécules associées aux bandes d'absorption FTIR détectées au cours d'essais ATG/FTIR. Le + signifie qu'il y a un double pic et (e) signifie que ces espèces sont observées pour l'ensimage uniquement

Molécules	Bandes d'absorption (cm^{-1})
Dioxyde de carbone	2358 + 2310
Monoxyde de carbone	2179 + 2113
Phénol	3648, 1601, 1490, 1339, 1249, 1185 et 748
Éthers aromatiques	1600, 1493 et 1233
Esters d'acides carboxyliques (e)	2930, 2861, 1745, 1461, 1367, 1237, 1135, 965 et 720
Anhydrides d'acides carboxyliques (e)	1770

avec des conséquences similaires à celles identifiées dans la littérature, il apparaît que la transformation du polymère sous forme de fils engendre une accélération nette des effets de la dégradation. De plus, l'effet des différentes étapes de l'extrusion-filage sur le processus de dégradation du PEEK n'a jamais été étudié.

3.1.4.4 Conséquences sur le processus de dégradation

Afin d'étudier plus en profondeur l'effet de l'extrusion-filage sur la cinétique de dégradation du PEEK, le processus de dégradation a été analysé grâce à des essais isothermes en ATG. Puis, des essais ATG couplés FTIR ainsi que de pyrolyse GC-MS/FID ont été effectués dans le but d'identifier la nature et la cinétique de formation des produits émis, lors de la dégradation du PEEK. Ces essais ont été menés sur les échantillons à l'état brut et comparés aux différents types de fils. Ainsi, l'effet des paramètres de l'extrusion-filage sur le processus de dégradation pourra être analysé.

Les essais isothermes à 440°C par ATG ont permis d'obtenir l'évolution de la masse résiduelle dans le creuset en fonction du temps d'exposition. Cette température a été

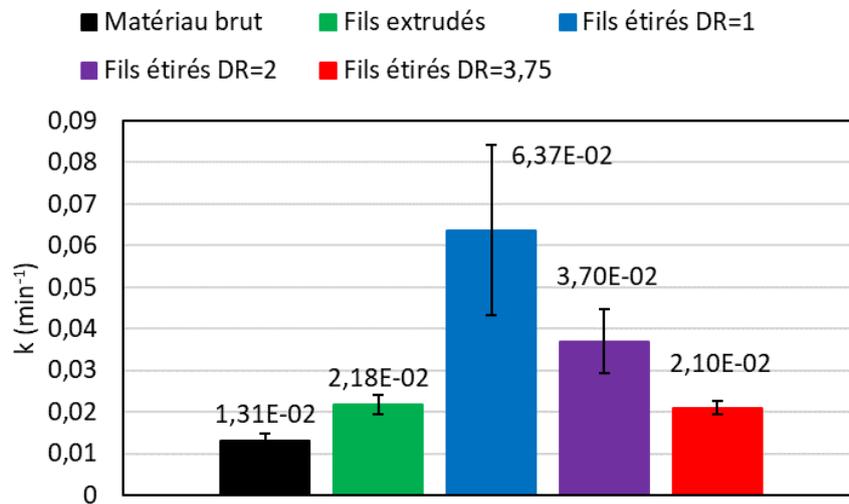


Figure 3.11 – Valeurs des constantes de dégradation (k) pour chaque échantillon, déterminées par **ATG** isothermes à 440°C sous air

Table 3.6 – Molécules détectées par les détecteurs **MS/FID** et identifiées à partir de la base de données NIST (2017), pour chaque pic des chromatogrammes des fils

Nom molécule	Temps de rétention (min)
Dioxyde et monoxyde de carbone	3
Benzène	3,5
Toluène	5,2
Phénol	14,9
Diphényl éther	41,9
Dibenzofurane	48,5
2-Phenylphénol	48,7
Fluorène	52,3
Benzophénone	55,3
4-Phenoxyphénol	60,9

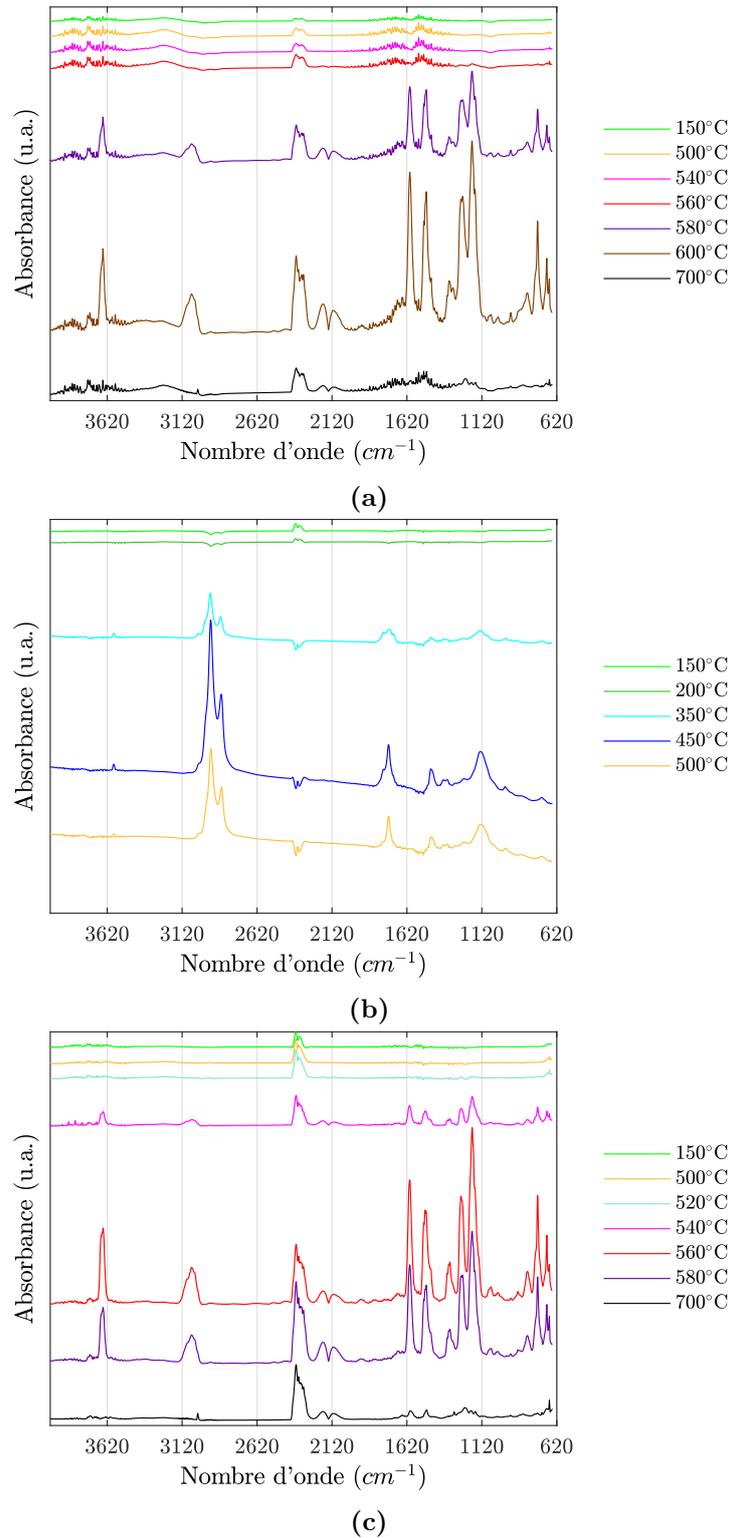


Figure 3.12 – Spectres d’absorbance FTIR des gaz émis lors d’une ATG à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sous atmosphère inerte. (a) Matériau brut et fils extrudés dont les spectres sont identiques (b) Ensimage et (c) Fils étirés quelque soit le taux d’étirage.

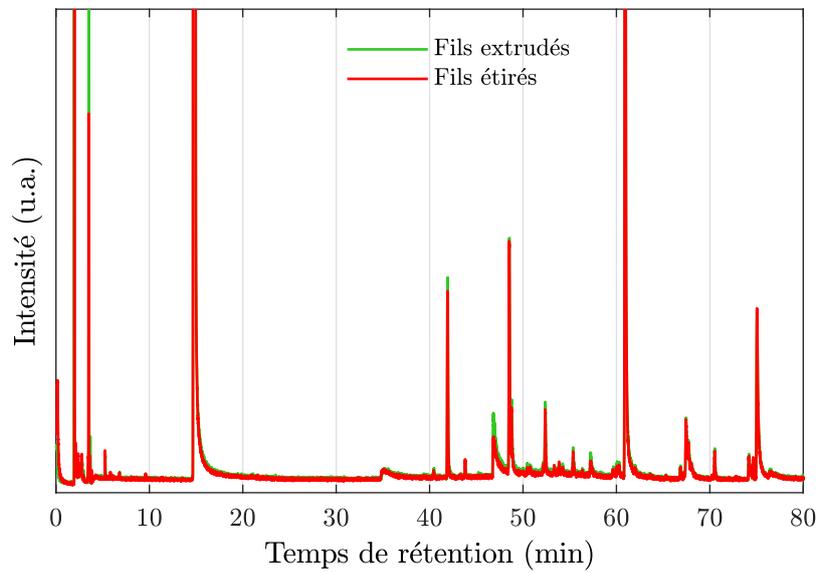


Figure 3.13 – Chromatogrammes des fils extrudés et des fils étirés, obtenus par pyrolyse couplée à de la chromatographie gazeuse

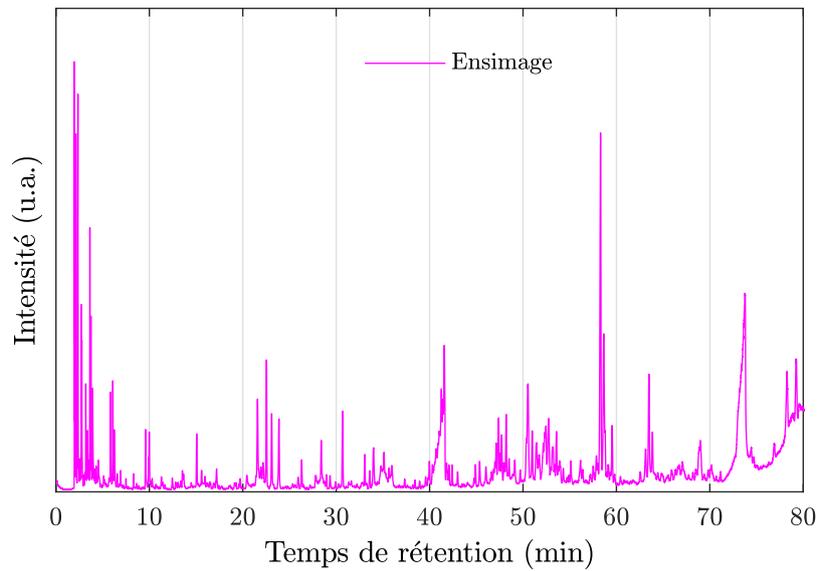
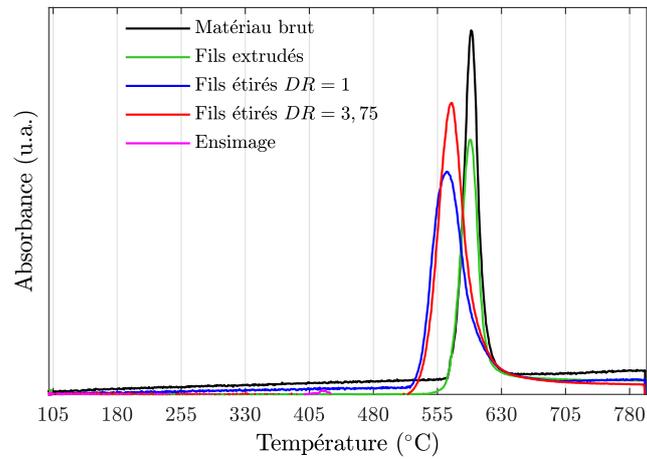


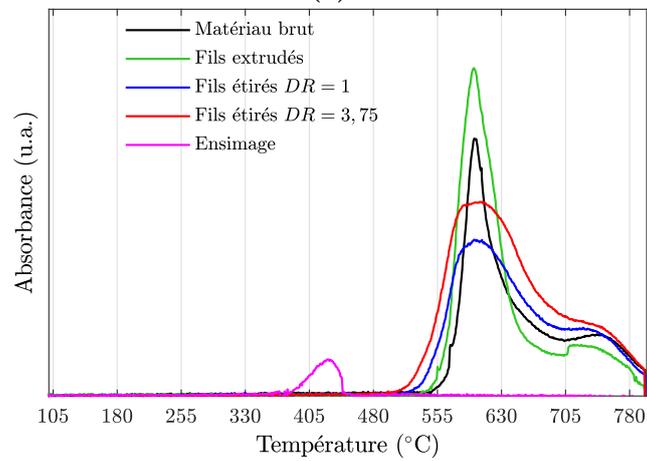
Figure 3.14 – Chromatogramme de l'ensimage, obtenu par pyrolyse couplée à de la chromatographie gazeuse

Table 3.7 – Molécules détectées par les détecteurs MS/FID et identifiées à partir de la base de données NIST (2017), pour les pics les plus intenses du chromatogramme de l'ensimage

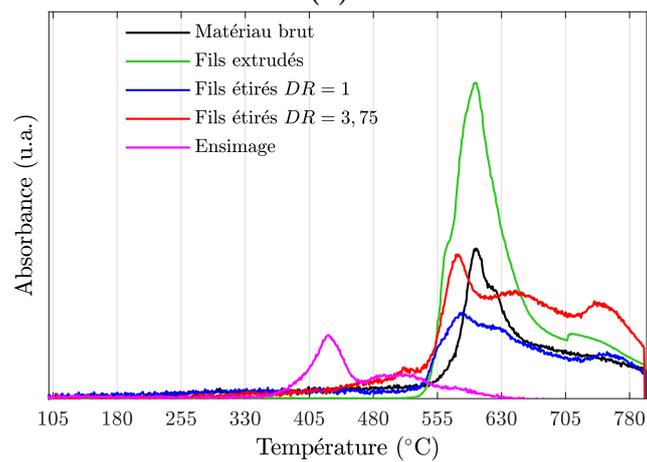
Molécules	Temps de rétention (min)
2-Butène	2,129
2-Propénal	2,351
1-Hexène	2,719
1,3-Dioxolane	3,195
Acide acétique	3,385
1-Heptène	3,634
Heptane	3,747
1,4-Dioxane	3,921
1-Octène	5,842
Octane	6,086
1,3-Octadiène	6,93
Cis-2-nonène	9,588
Nonane	9,988
1-Décène	15,065
1-Undécanol	21,582
5-Undécène	22,54
1-Dodécène	28,397
Cyclodocécène	30,681
1-Décanol	33,983
Acide décanoïque	41,582
E-2-hexadécacène-1-ol	47,385
Pentadécane	48,197
5-Méthyl-2,4-diisopropylphénol	50,351



(a)



(b)



(c)

Figure 3.15 – Profils d'absorbance des liaisons associées aux (a) Phénols, (b) Monoxydes de carbone et (c) Dioxydes de carbone, au cours du programme ATG à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sous azote

choisie afin de réduire le temps d'essai en accélérant la dégradation. La figure 3.10 présente l'évolution du pourcentage de masse résiduelle par rapport à la masse au début du palier isotherme. Cette évolution semble linéaire dans la fenêtre de temps de 45 min, ainsi la constante cinétique de dégradation peut être déterminée en calculant la pente de chaque droite. Les valeurs de constante de cinétique de dégradation déterminées sont présentées sur la figure 3.11. Ces valeurs sont utilisées à titre comparatif et non quantitatif car comme expliqué par Jonas *et al.* et Day *et al.* [Day+1989 ; Jonas+1991], la dégradation du PEEK sous air est complexe. Elle résulte de plusieurs mécanismes de dégradation et dépend également du phénomène de diffusion de l'oxygène. Ainsi, ces constantes de cinétique de dégradation sont des constantes apparentes qui sont fonction de divers mécanismes successifs de dégradation. Néanmoins, un classement des différents échantillons apparaît au regard de ces constantes de cinétique de dégradation. Le matériau brut a la plus faible valeur, suivie des fils extrudés, puis les fils ensimés étirés $DR = 3,75$, $DR = 2$ et enfin $DR = 1$. Le matériau brut a donc la vitesse de dégradation la plus lente. Après transformation, cette constante de dégradation augmente. L'extrusion entraîne une dégradation plus rapide que celle du matériau brut mais plus lente que celle des fils ensimés et étirés. De plus, les fils ensimés et étirés semblent avoir des vitesses de dégradation différentes selon leur taux d'étirage. Plus, le taux d'étirage est faible, plus la vitesse de dégradation est élevée. Ce classement correspond à celui observé précédemment pour les analyses DSC. Ainsi, l'ATG isotherme est également suffisamment sensible pour mettre en évidence l'effet de la variation du taux d'ensimage induite par la phase d'étirage sur la dégradation.

Au regard de ces premiers résultats, la cinétique de dégradation du PEEK est modifiée suite à la transformation par extrusion-filage.

Afin de comprendre plus en détails les modifications engendrées sur les mécanismes de dégradation, des essais ATG-FTIR ont été réalisés. La figure 3.12 présente les spectres FTIR des gaz émis lors de la dégradation des matériaux. Les spectres ont été collectés à différentes températures au cours de la rampe de chauffage en ATG, allant de 100°C à 800°C, à une vitesse de 10°C min⁻¹. Les principales bandes d'absorption modifiées au cours de la rampe en température ainsi que les molécules associées sont présentées dans la table 3.5. Pour les matériaux PEEK, le dioxyde de carbone apparaît en premier, suivi par le monoxyde de carbone, le phénol et enfin des éthers aromatiques. Ces espèces ainsi que leur ordre d'apparition sont en adéquation avec la littérature sur la dégradation du PEEK [Patel+2010 ; Ramgobin+2020]. Du fait du chevauchement des pics d'absorbance, certaines espèces émises n'ont pas pu être spécifiquement identifiées. La famille des éthers aromatiques regroupent donc plusieurs espèces qui peuvent être du diphenyl éther, 1,4-diphénoxybenzène etc.

Les espèces émises lors de la dégradation des fils, quels que soient les paramètres d'extrusion-filage, sont identiques à celles du matériau brut. Les bandes d'absorption caractéristiques des espèces émises par l'ensimage (esters et anhydrides d'acides carboxyliques) n'ont pas été détectées. La faible proportion d'ensimage pourrait expliquer l'absence de ces espèces, mais cela pourrait aussi être dû à une interaction entre les produits de dégradation du PEEK et ceux de l'ensimage.

Ces observations ont également été confirmées par les résultats de pyrolyse GC-MS/FID. Comme présentés sur la figure 3.13, les chromatogrammes des fils extrudés et étirés sont parfaitement superposés. Les pics apparaissent donc aux mêmes temps de rétention, et les espèces détectées par spectrométrie de masse et ionisation de flamme sont également

identiques entre les deux types de fils (table 3.6). De même que pour les molécules identifiées par ATG/FTIR, ces espèces concordent avec la littérature [Patel+2010; Tsai+1997]. Aucun pic supplémentaire n'a été observé, ainsi aucune nouvelle espèce n'a été identifiée après transformation du PEEK en fil. Ces chromatogrammes ont également été comparés à celui de l'ensimage (figure 3.14) et aucun pic commun n'a été identifié. L'ensimage étant une solution très complexe, les produits de dégradation sont très nombreux, d'où un chromatogramme avec de nombreux pics de rétention. Les espèces associées aux pics de rétention les plus intenses sont résumées dans la table 3.7. Les composés identifiés lors de la pyrolyse sont principalement des alcènes, alcanes, alcools gras (à longue chaîne carbonée), acides carboxyliques et éthers. Comme vu précédemment, l'ensimage est principalement composé d'esters d'acides gras et d'esters de PEG. Ces composés sont de très longues chaînes aliphatiques, c'est-à-dire des chaînes carbonées linéaires, ou ramifiées, ou cycliques, mais non aromatiques. Leur dégradation est donc probablement responsable de l'apparition de nombreux alcanes et alcènes. Les esters d'acides gras de la forme $R_1-COO-R_2$ sont vraisemblablement à l'origine de la formation d'acides carboxyliques et d'aldéhydes, tandis que les alcools gras et les éthers pourraient provenir de la dégradation des esters de PEG, de la forme $R-CO(OC_2H_4)_nOH$.

Bien que les produits de dégradation semblent identiques entre les différents fils, ils ne semblent pas avoir la même cinétique de formation. En effet, comme illustré sur la figure 3.12, les bandes d'absorption caractéristiques des produits de dégradation du PEEK apparaissent à une température plus faible pour les fils étirés (environ 540°C) par rapport aux fils extrudés et au matériau brut (environ 580°C). Dans le but de mettre en évidence ce changement de cinétique et d'identifier de potentielles modifications du processus de dégradation, les profils d'absorbance de bandes spécifiques, associées aux principaux produits de dégradation du PEEK, ont été tracés (figure 3.15). Ces profils d'absorbance correspondent aux phénol, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone. La comparaison des différents profils d'absorbance indique, comme dans la littérature [Patel+2010; Ramgobin+2020], que le phénol et le dioxyde de carbone ont l'intensité la plus importante et sont donc les composés majoritaires de la dégradation. Concernant la bande d'absorption associée au phénol (3648 cm^{-1}), un pic unique est observé contrairement à celle du monoxyde et dioxyde de carbone caractérisée par un double pic. Ceci confirme que différentes étapes sont impliquées dans le mécanisme de décomposition du PEEK, comme décrit dans la littérature [Patel+2010].

Pour les fils extrudés, quel que soit le produit de dégradation considéré, le début du pic est décalé de 10 à 20°C par rapport à ceux du matériau brut, sans que le maximum ne soit déplacé. De plus, quel que soit l'espèce, les pics du matériau brut et des fils extrudés ont une forme similaire. Ainsi, il semblerait que l'extrusion ait pour conséquence un début de dégradation anticipé par rapport au matériau brut sans modifier le processus chimique. Il est donc probable que l'extrusion initie la formation de radicaux par coupure de chaînes, étant la première étape de la décomposition [Courvoisier+2018; Patel+2010].

Pour les fils étirés, quels que soient le taux d'étirage et le produit de dégradation, les mêmes modifications des profils d'absorbance sont observées. Cela indique que l'ensimage est responsable de modifications du processus de décomposition du PEEK. Quel que soit le produit de dégradation, le début du pic d'absorbance est nettement déplacé vers des températures de 25 à 45°C inférieures à celles du matériau brut, ce qui entraîne un élargissement du pic. L'abaissement de la température d'apparition des différentes

espèces peut être relié au processus de dégradation de l'ensimage qui démarre vers 370°C.

Le double pic d'absorption du monoxyde de carbone observé pour le matériau brut semble évoluer pour les fils étirés, vers une forme moins définie, causée par un élargissement de ces deux pics sur une plus large gamme de température, ce qui suggère un processus de décomposition plus progressif. Contrairement au monoxyde de carbone, un décalage du maximum du pic d'absorbance est observé pour les phénol et dioxyde de carbone. Pour le dioxyde de carbone, la forme du pic a été nettement modifiée après ensimage et étirage du PEEK. Au lieu d'un double pic, un triple pic est observé, ce qui suggère un changement du mécanisme de décomposition par rapport au matériau brut. Par ailleurs, cette forme particulière est proche de celle de l'ensimage. Il est donc possible que les produits de dégradation de l'ensimage soient impliqués dans les mécanismes de dégradation du PEEK. En particulier, il apparaît que la carbonisation qui a lieu au-dessus de 750°C est affectée, avec une intense bande d'absorption à environ 780°C [Ramgobin+2020 ; Tsai+1997].

Ces résultats montrent donc que bien que les mêmes produits de dégradation soient observés pour les différents matériaux à base de PEEK, le processus de dégradation thermique est modifié par l'étape de transformation par extrusion-filage. L'extrusion ne semble induire qu'un léger décalage du processus vers les plus basses températures, tandis que l'ensimage appliqué à la surface des fils, en plus d'initier la dégradation à une température plus basse, modifie les mécanismes de dégradation. En revanche, le taux d'étirage ne semble avoir aucun effet direct et significatif sur la dégradation du PEEK. Néanmoins, indirectement le taux d'étirage impliquerait des différences de taux d'ensimage entraînant des cinétiques de dégradation différentes.

Dans cette étude, les produits formés lors de la décomposition de l'ensimage et résultant de l'interaction avec le PEEK n'ont pas pu être identifiés. Cela est vraisemblablement dû à la faible quantité d'ensimage présente à la surface des fils (1,5% en masse). Des analyses complémentaires avec une plus grande quantité d'additifs seront nécessaires pour identifier les mécanismes de dégradation du PEEK en présence d'additifs. Aussi, la nature de l'ensimage devrait être étudiée pour mieux comprendre l'interaction entre le PEEK et son environnement.

3.1.5 Influence du taux d'ensimage sur la cinétique de dégradation du PEEK

Les résultats d'analyse sur les différents fils ont permis de montrer que le taux d'ensimage semble avoir un effet sur la vitesse de dégradation du PEEK. Dans le but d'approfondir la compréhension de ce phénomène, des fils ont été ré-ensimés pour augmenter le taux d'ensimage. Plus précisément, les fils ensimés et étirés avec un taux d'étirage $DR = 1$ ont été repassés dans la machine de filage pour déposer à nouveau de l'ensimage en plus grande quantité. Des extractions Soxhlet (Annexe B) puis des pesées ont permis de déterminer le taux d'ensimage obtenu. Deux taux d'ensimage différents ont été étudiés : 2,3 et 4%. Ces taux d'ensimage ont été obtenus après avoir repassé les fils étirés $DR = 1$ dans la machine de filage à froid respectivement une et deux fois. Les fils sont appelés fils étirés $DR = 1$ et 2,3%e et 4%e. Des analyses ATG isothermes et DSC ont été réalisées sur ces fils, en utilisant les mêmes protocoles que précédemment.

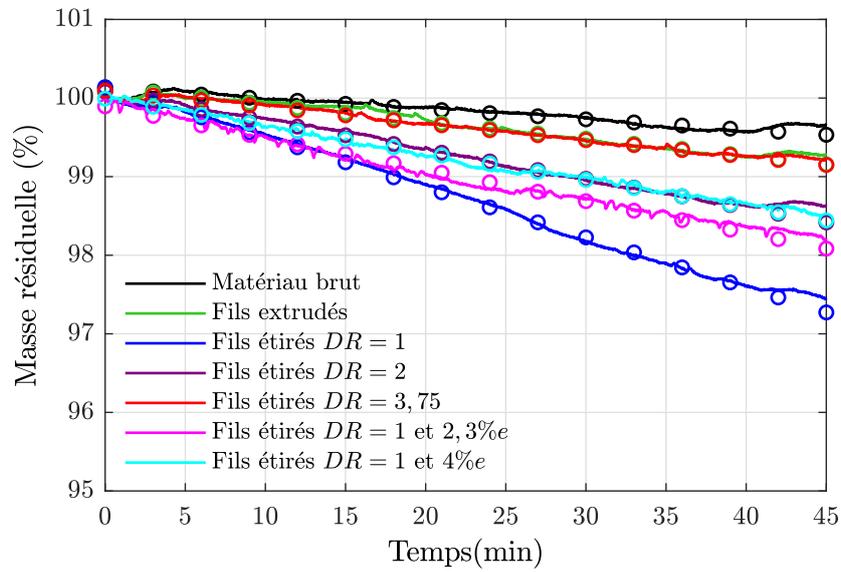


Figure 3.16 – Évolution de la masse résiduelle des différents échantillons ré-ensimés en comparaison avec les autres fils, au cours d'un palier isotherme à 440°C. Les cercles correspondent aux courbes de tendances

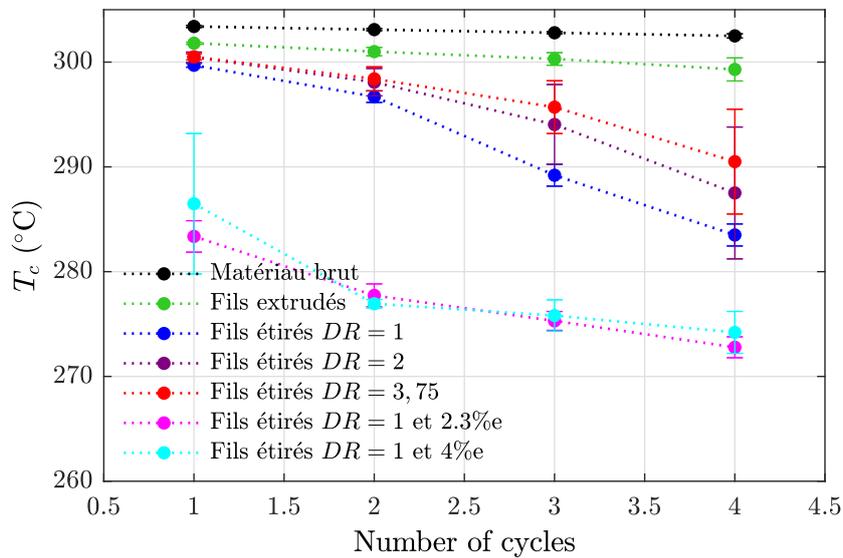


Figure 3.17 – Température de cristallisation T_c (°C) en fonction du nombre de cycles de 20 min à 400°C, sous azote, pour les différents échantillons ré-ensimés en comparaison avec les autres fils

La figure 3.16 montre les résultats d'ATG isothermes. Les courbes présentées sont la moyenne de 3 essais. Au regard de ces courbes moyennes, il semblerait que les échantillons ré-ensimés se dégradent moins vite que les fils de départ. Néanmoins, il a été observé des écart-types importants pour les fils étirés $DR = 1$, $DR = 1$ et 2,3% et 4%. Ainsi, les différences observées en ATG entre ces trois fils ne sont pas significatives et ne permettent pas de les classer selon le taux d'ensimage. Cette variabilité a été observée uniquement pour les plus forts taux d'ensimage. Sur un même fil, selon l'endroit prélevé, il est possible que le taux d'ensimage ne soit pas homogène et entraîne donc cette variabilité.

Par ailleurs, les analyses DSC montrent un comportement différent de celui observé en ATG. En effet, comme présenté sur la figure 3.17, une nette différence est observée pour les échantillons ré-ensimés par rapport aux autres fils. Dès le premier cycle thermique, la température de cristallisation T_c a diminué d'environ 15°C par rapport au fil de départ ($DR = 1$). Ainsi, il semblerait que l'ajout d'ensimage ait eu un effet d'accélérateur sur la dégradation. La différence observée avec l'ATG pourrait provenir de la différence d'environnement. En effet, en ATG l'échantillon est disposé dans un creuset ouvert et est exposé à un flux d'air en continu, tandis qu'en DSC l'échantillon est enfermé dans une capsule hermétique et exposé à un flux d'azote. De plus, lors de phase de chauffage en ATG une perte de masse est observée autour de 250°C, ce qui correspond à la dégradation de l'ensimage comme évoqué précédemment. Ainsi, l'hypothèse la plus probable est qu'une partie des produits de dégradation de l'ensimage soit évacuée de l'ATG, entraînant un comportement similaire entre les fils ayant les taux d'ensimage les plus élevés. Tandis qu'en DSC, les produits de dégradation de l'ensimage restent emprisonnés dans la capsule et réagissent avec le PEEK, accélérant sa dégradation. En étant sous atmosphère inerte, la DSC permet également de s'affranchir de l'effet de l'oxygène mettant en avant les phénomènes de dégradation dû à l'ensimage.

Par ailleurs, aucune différence significative n'a été observée entre les deux fils ré-ensimés à 2,3 et 4% d'ensimage. Il est possible qu'une limite ait été atteinte, c'est-à-dire qu'au-delà d'un taux de 2% la cinétique de dégradation ne peut plus être accélérée.

Les essais des sections précédentes (sections 3.1.4.2 et 3.1.4.4) avaient montré que plus le taux d'ensimage augmente et plus la dégradation est accélérée. Ces nouveaux résultats confirment cet effet mais semblent également montrer que d'autres facteurs jouent sur ce phénomène, comme l'environnement. Ainsi, il semblerait que dans des conditions confinées, qui pourraient par exemple correspondre à un moule lors d'une consolidation par thermo-compression, les espèces dégradées de l'ensimage réagissent avec le PEEK, accélérant sa dégradation. En revanche, dans le cas où les espèces peuvent être évacuées, la dégradation est plus limitée. Afin de mettre en exergue de façon précise l'effet du taux d'ensimage, il faudrait pouvoir vérifier le taux d'ensimage de chaque échantillon caractérisé et se placer dans les conditions du procédé de fabrication composites étudié.

3.2 Influence de la nature d'additifs sur la dégradation des matrices PAEK

Afin d'étudier plus généralement l'effet de la nature chimique des espèces d'environnement, comme l'ensimage lors du filage textile, sur les propriétés thermiques et rhéologiques à l'état fondu des matrices PAEK, d'autres exemples de combinaisons ont été

Table 3.8 – Résultats de SEC : Masse molaire en masse (M_w), masse molaire en nombre (M_n), masse molaire de centrifugation (M_z) et l'indice de polymolécularité (I_p)

Échantillon	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	M_z (g mol ⁻¹)	I_p
PEEK	34 381	82 111	155 682	2,4
Couture PEEK	34 062	81 583	136 039	2,4
PEKK	32 668	108 067	184 787	3,3
Film PEKK	30 363	107 165	188 047	3,5

étudiés. Ces exemples sont représentatifs de semi-produits utilisés pour la fabrication de pièces composites, comme des pré-imprégnés ou bien des NCF composés de plis unidirectionnels de fibres de carbone alternés avec des films de polymère et assemblés par un fil de couture.

3.2.1 Matériaux étudiés

Le premier exemple est associé au procédé de fabrication de semi-produits pré-imprégnés par voie aqueuse, qui consiste à imprégner des fibres de carbone avec une suspension aqueuse de poudre de polymère PEKK. La formulation du bain d'imprégnation est un élément essentiel de ce procédé car la formulation de la suspension conditionne la qualité du pré-imprégné. L'ajout d'additifs à ces bains d'imprégnation est donc indispensable pour obtenir une imprégnation homogène. La formulation du bain d'imprégnation étudié est composée de 79,8% d'eau, 20% de PEKK Kepstan 7002 PT fourni par Arkema sous forme de poudre et 0,2% d'additifs. Ici, deux types d'additifs sont étudiés. Le premier contient un polymère tensioactif (poly-naphtyl-méthane de sodium) sous forme de poudre. Le second est une nano-émulsion composée de deux tensioactifs (22% d'éther de lauryl poly(oxyéthylène) et 45% d'huile de ricin hydrogénée et éthoxylée) et d'une huile (33% de citrate de tributyl). Ces deux combinaisons de PEKK et d'additifs sont appelées respectivement PEKK + Add1 et PEKK + Add2. Ces deux suspensions ont été séchées à 70°C durant une nuit avant d'être analysées. Le taux final d'additifs pour les deux formulations était de 1%, ce qui correspond à la composition du système après évaporation de la phase aqueuse telle que rencontrée lors de la fabrication du pré-imprégné durant la phase de chauffage de la poudre de PEKK jusqu'à l'état fondu.

Le deuxième exemple est un semi-produit sous forme de NCF développé par la société Chomarat en 2019. Il s'agit d'un empilement quadri-axial composé de 4 plis unidirectionnels de fibres de carbone AS4 avec 4 ou 5 films de 25 µm de PEKK intercalés. Ces films de PEKK ont été fabriqués par extrusion à plat à partir du grade 7002 d'Arkema. L'ensemble de l'empilement est lié par une couture en polymère. Deux types de ce semi-produit ont été étudiés qui diffèrent par la nature de leur couture : une en PET et l'autre en PEEK, nommés respectivement couture PET et couture PEEK.

3.2.2 Influence de la nature chimique de l'additif sur l'état macromoléculaire

Les grades utilisés pour fabriquer l'ensemble de ces semi-produits ont été choisis comme références : le PEKK Kepstan 7002 PT et le PEEK 150P, appelés respectivement PEKK

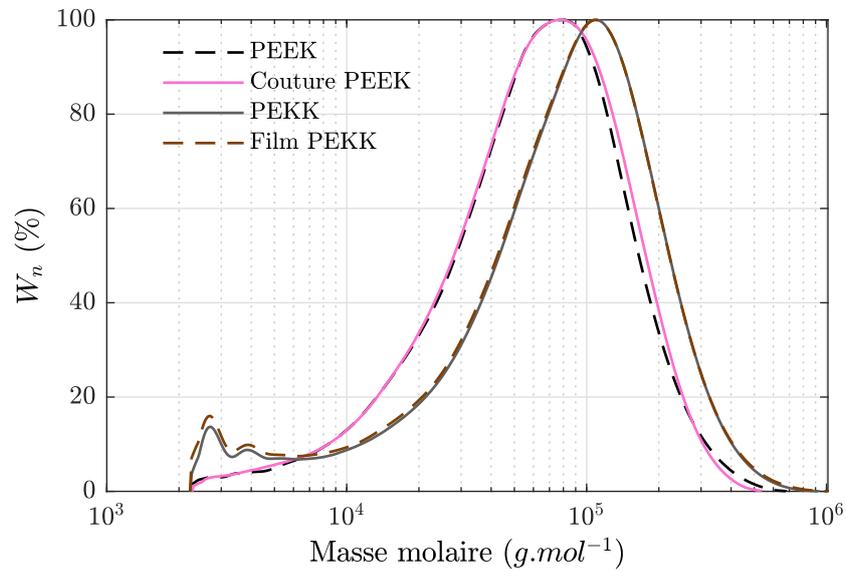


Figure 3.18 – Distribution des masses molaires normalisées pour les références PEEK et PEKK, la couture PEEK et le film PEKK, avec W_n la fraction massique normalisée

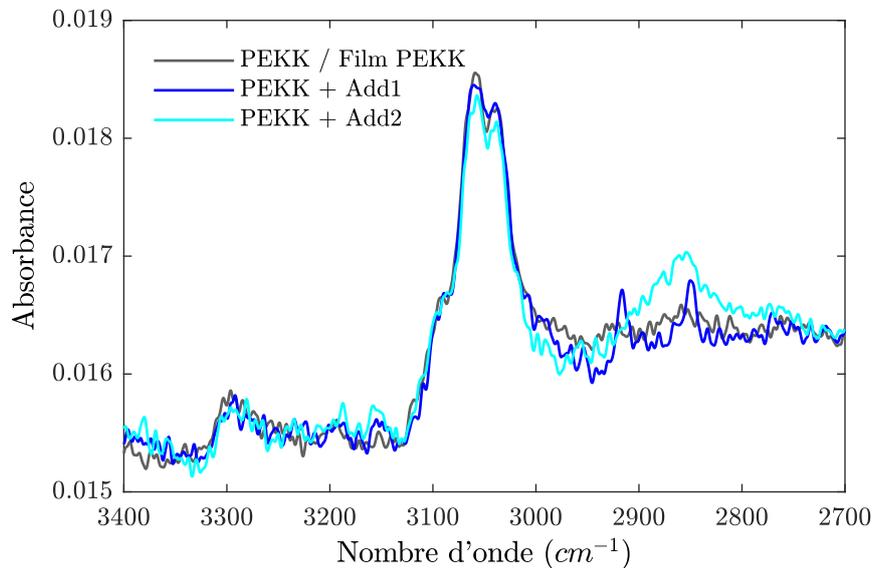


Figure 3.19 – Spectres FTIR de la référence de PEKK, du film de PEKK et des combinaisons PEKK avec additifs 1 et 2

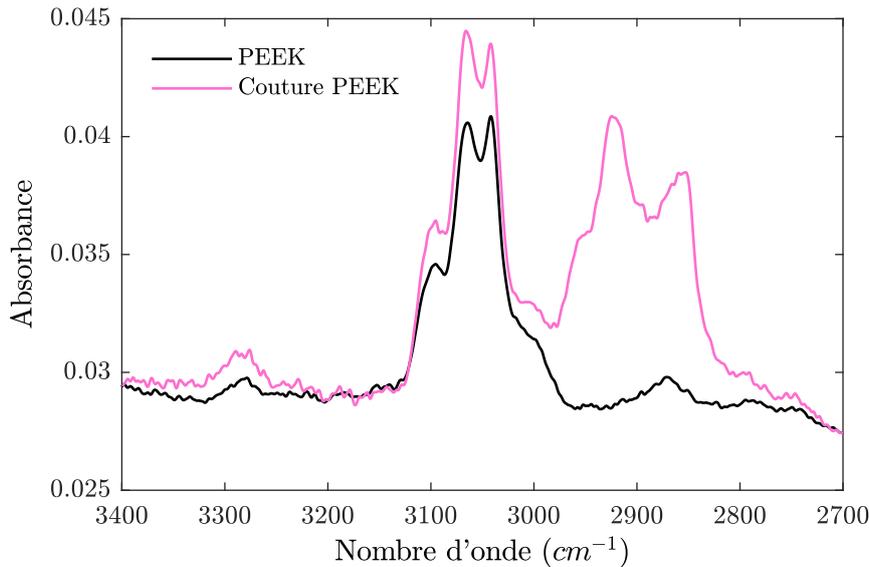


Figure 3.20 – Spectres **FTIR** de la référence de PEEK et de la couture de PEEK

et PEEK. Afin de caractériser l'influence de la nature chimique de l'additif sur l'état macromoléculaire des **PAEK**, la chromatographie d'exclusion stérique (**SEC**) ainsi que la spectroscopie **FTIR** ont été utilisées. Les méthodes de caractérisation sont les mêmes que celles présentées dans le Chapitre 2.

La figure 3.18 présente les distributions de masses molaires obtenues à partir des analyses en **SEC**. Les masses molaires en masse (M_w), en nombre (M_n), de centrifugation (M_z), ainsi que l'indice de polymolécularité (I_p) sont résumés dans la table 3.8. Deux groupes de distribution de masses molaires distincts peuvent être observés, correspondant aux deux types de polymères **PEEK** et **PEKK**. La transformation du **PEEK** en couture ne semble pas avoir modifié la distribution, mise à part une légère diminution de la proportion des masses molaires les plus élevées. Cela se traduit par une faible diminution de M_n et M_w (table 3.8). Le **PEKK** présente une distribution avec la présence de deux petits pics à 2500 et 4000 g mol^{-1} , correspondant à des oligomères. La transformation du **PEKK** en film entraîne également une légère diminution de M_n et M_w . Cependant, aucune modification significative de la distribution des masses molaires n'est observée.

La diminution de la masse molaire observée après transformation en fil ou en film est associée à des scissions de chaînes qui apparaissent au cours de la transformation à l'état fondu. Ce processus a déjà été identifié pour d'autres polymères [Lee+2014; Milana+1998; Shojaeiarani+2019] et concorde avec les effets de l'extrusion-filage constatés précédemment.

Les spectres **FTIR** des différents échantillons de **PEKK** (figure 3.19) montrent qu'il n'y a pas de différence moléculaire entre la référence de **PEKK** et le film. Seule une modification de la zone entre 2800 et 3000 cm^{-1} apparaît pour les combinaisons du **PEKK** avec des additifs (**PEKK** + Add1 et **PEKK** + Add2) correspondant à l'absorption des C-H aliphatiques. Cette bande est large pour le **PEKK** + Add2 et définie en deux bandes d'absorption pour le **PEKK** + Add1.

Pour la couture PEEK (figure 3.20), la même zone d'absorption est modifiée par rapport à la référence PEEK. Ainsi, comme observé précédemment sur les matrices des **NCF**

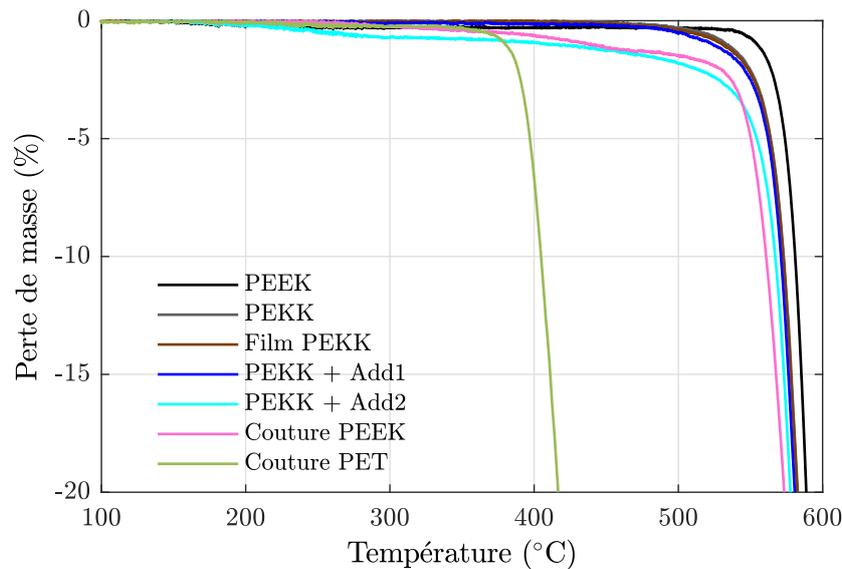


Figure 3.21 – Pertes de masses en fonction de la température à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sous argon, pour les références de **PEEK** et **PEKK**, le film de **PEKK**, les combinaisons **PEKK** avec additifs 1 et 2, les coutures de **PEEK** et **PET**

Table 3.9 – Températures à 5% de perte de masse ($T_{5\%}$) pour les différents échantillons

Échantillon	$T_{5\%}$ (°C)
PEEK	574
PEKK	564
PEKK + Add1	562
PEKK + Add2	554
Film PEKK	564
Couture PEEK	550
Couture PET	397

PEEK/carbone, ces bandes d'absorption sont liées à des espèces chimiques avec des C-H aliphatiques, ajoutées à la référence pour la transformation de l'échantillon : soit de l'ensimage pour le filage ou bien des additifs de formulation comme dans le cas du bain d'imprégnation. La présence de ces espèces d'environnement (ensimage et additifs) est donc bien identifiée par les analyses **FTIR** et ne semblent pas avoir d'effets significatifs sur la distribution des masses molaires.

Ici, le spectre **FTIR** de la couture PET n'est pas présenté car il est très différent de celui du PEKK de par leur nature chimique différente. Ainsi, il n'a pas été possible d'identifier d'agent d'ensimage spécifique au regard de la différence de nature du fil.

3.2.3 Influence de la nature chimique de l'additif sur la cinétique de dégradation

Les conséquences de la présence des additifs, selon leur nature, sur la stabilité thermique des matrices **PAEK** et sur leur cinétique de dégradation, ont ensuite été analysées.

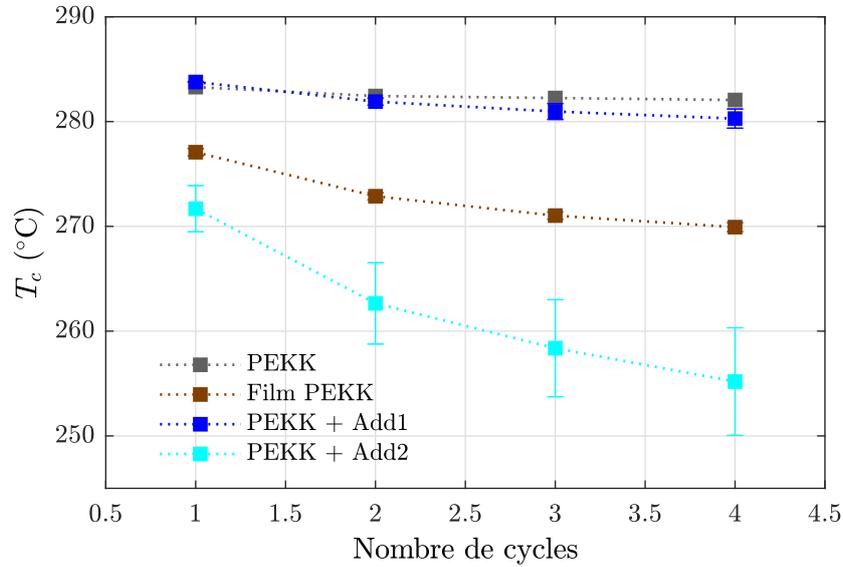


Figure 3.22 – Température de cristallisation T_c (°C) en fonction du nombre de cycles de 20 min à 380°C sous azote, pour la référence de PEKK, le film de PEKK et les combinaisons PEKK avec additifs 1 et 2

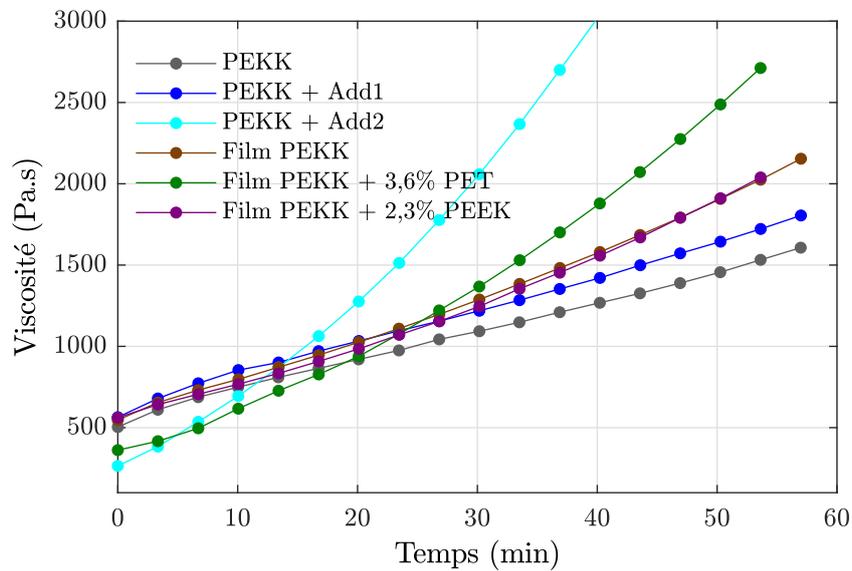


Figure 3.23 – Évolution de la viscosité en fonction du temps à 380°C sous air, pour les références PEKK et PEEK, le film de PEKK, les combinaisons PEKK et additifs 1 et 2 ainsi que les combinaisons entre le film de PEKK et les différentes coutures PEEK et PET

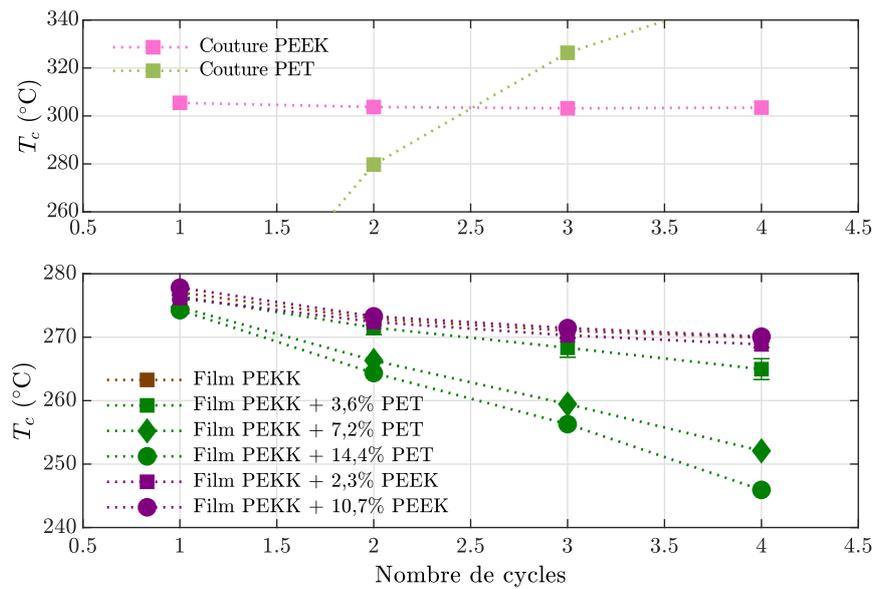


Figure 3.24 – Température de cristallisation T_c (°C) en fonction du nombre de cycles de 20 min à 380°C sous azote, en haut pour les coutures de PEEK et PET, en bas pour le film de PEKK et les combinaisons entre PEKK et différents taux de couture PEEK ou PET

L'impact sur la stabilité thermique a été étudié grâce à de l'ATG, et l'impact sur les propriétés thermiques et rhéologiques a été analysé par DSC et rhéométrie. Les méthodes de caractérisation appliquées sont celles présentées dans le Chapitre 2.

La figure 3.21 présente l'évolution de la perte de masse en fonction de la température enregistrée à partir d'ATG dynamiques à $10^\circ\text{C min}^{-1}$, sous atmosphère inerte. Comme présenté dans les résultats précédents, les matrices PAEK sont stables jusqu'à 500°C. La perte de masse atteint une cinétique maximale à environ 570°C pour le PEEK contre 560°C pour le PEKK. La dégradation du PEKK est donc initiée plus tôt que celle du PEEK, comme l'avaient montré Choupin *et al.* [Choupin2017].

En comparant les valeurs de température à 5% de perte de masse ($T_{5\%}$ (table 3.9)), il apparaît que la transformation du PEKK en film n'a pas eu de conséquence sur sa stabilité thermique, ni l'ajout de l'additif 1 (PEKK + Add1). Cependant l'ajout de l'additif 2 a diminué la stabilité thermique du PEKK, avec une diminution de $T_{5\%}$ de 10°C par rapport à la référence. Une perte de masse progressive à partir de 250°C est également observée et peut être reliée à la dégradation de l'additif 2.

La couture PEEK a une stabilité thermique altérée, avec une perte de masse significative dès 350°C et une $T_{5\%}$ inférieure de 24°C par rapport à la référence PEEK. Son comportement est similaire à celui constaté pour le PEEK du NCF1 étudié au Chapitre 2. La couture PET présente une stabilité thermique bien inférieure à celle des matrices PAEK puisqu'il ne s'agit pas d'un polymère thermostable. Le PET étant un polyester semi-aromatique, il a une stabilité thermique bien inférieure à celle des polymères aromatiques PEEK et PEKK. Sa plage de dégradation est entre 350°C et 400°C, ce qui correspond à la plage de température de mise en œuvre de composites à matrice PAEK.

Pour comprendre l'impact de la présence de ces produits d'environnements sur les propriétés thermiques et rhéologiques des matrices PAEK, des analyses en DSC et rhéologie ont également été réalisées.

Les essais de DSC et de rhéologie ont été réalisés de façon identique à ceux réalisés sur les matrices PEEK à la différence près que la température de palier de 380°C a été appliquée à chaque cycle. La température choisie correspond à une température classique de mise en œuvre de composites à matrice PEKK qui est la matrice majoritaire des semi-produits étudiés. Les résultats de DSC et de rhéologie sont présentés sur les figures 3.22 et 3.23.

La température de cristallisation (T_c) du PEKK de référence diminue très légèrement au cours des 4 cycles d'exposition (2°C après 4 cycles). Cette observation est en adéquation avec les résultats de Choupin *et al.* [Choupin+2018]. Ces derniers ont observé un retard de la cristallisation avec la dégradation, au cours d'un isotherme, ce qui est directement lié à réticulation du polymère. Les résultats de rhéologie, sous air, présentés sur la figure 3.23, montrent que le PEKK a une viscosité qui augmente de façon linéaire contrairement au PEEK.

Pour le premier type de semi-produit, le pré-imprégné, l'ajout d'additifs dans les bains d'imprégnation semble avoir des conséquences différentes selon sa nature, lors de leur exposition à 380°C. L'ajout de l'additif 1 ne semble que légèrement accélérer la dégradation du PEKK, tandis que l'ajout de l'additif 2 l'accélère considérablement. Une diminution de T_c de 10°C est observée dès le premier cycle par rapport à la référence PEKK, et cette diminution est d'autant plus brutale au cours des 4 cycles. Le même effet est observé en rhéologie. L'ajout de l'additif 1 entraîne une légère augmentation de la viscosité par rapport à la référence PEKK : 100 Pa.s de plus, après 55 min à 380°C. En revanche, l'additif 2 accélère la dégradation, avec une augmentation de la viscosité qui devient exponentielle. La viscosité double par rapport à la référence après 40 min.

Les figures 3.22, 3.23 et 3.24 présentent les résultats obtenus par DSC et rhéologie pour le second type de semi-produit. Pour rappel, il s'agit d'un NCF composé de films de PEKK avec couture. L'extrusion à plat des films à partir de la référence PEKK semble avoir initié de la dégradation. En effet, la température de cristallisation a diminué d'environ 6°C dès le premier cycle et une diminution de 7°C est observée entre le premier et le quatrième cycle, ce qui correspond à une différence finale de 12°C entre la référence et le film. De plus, au regard de l'évolution de la viscosité, le film de PEKK se dégrade plus vite que la référence. Cette augmentation reste tout de même nettement inférieure à celle occasionnée par l'ajout de la couture de PET. En effet, après 50 min à 380°C, la viscosité du film de PEKK a augmenté d'environ 500 Pa.s par rapport au PEKK de référence, contre 1000 Pa.s avec la couture PET. En revanche, l'ajout de couture PEEK n'entraîne aucune accélération de la dégradation. En effet, aucune augmentation de la viscosité, ni de diminution de la température de cristallisation n'ont été observées.

Afin de confirmer l'effet de la couture sur la dégradation du PEKK, des essais de DSC ont également été réalisés avec des ratios différents de couture. Le taux initial de 3,6% et 2,3% respectivement de PET et de PEEK correspond au taux de couture dans le semi-produit NCF développé par Chomarar. À une température de 380°C, la couture de PEEK ne subit pas de dégradation car la température de cristallisation (T_c) reste constante, tandis que celle de la couture PET augmente de façon considérable. En effet, la valeur de T_c de la couture PET est de 184,5°C après le premier cycle contre 353°C

après 4 cycles de dégradation de 20 min à 380°C. Un phénomène de scissions de chaînes permet d'améliorer la capacité à cristalliser, ce qui engendre l'augmentation de T_c au cours des cycles de dégradation.

Ainsi, lorsque la couture **PEEK** est combinée au film de **PEKK** aucun effet critique n'est constaté, et ce même en doublant sa proportion. La couture de **PEEK** n'altère pas l'intégrité du **PEKK** car la température d'exposition (380°C) correspond à la plage de température de stabilité thermique du **PEEK**. En revanche, la combinaison de la couture **PET** avec le film **PEKK** diminue l'intégrité de ce dernier. T_c diminue au cours des cycles de dégradation et d'autant plus que la proportion en couture **PET** augmente. Un taux de 3,6% de couture de **PET** fait diminuer T_c d'environ 3°C après 4 cycles, et de 23°C pour un taux de 14,4%. Cette diminution est liée à la réticulation du **PEKK** qui est donc probablement accélérée par la présence de produits de dégradation du **PET**.

Ces deux exemples supplémentaires de semi-produits composites confirment que les espèces d'environnement (ensimage, additifs etc), selon leur nature chimique, leur quantité, couplées aux conditions de transformation (temps et température) peuvent avoir un effet critique sur la dégradation thermo-oxydante des matrices **PAEK**. Le paramètre déterminant pour éviter une accélération de la dégradation des matrices **PAEK** est donc la stabilité thermique des additifs sur la plage de température de mise en œuvre de ces matrices.

3.3 Bilan intermédiaire

L'influence des différentes étapes de l'extrusion-filage sur la stabilité, les propriétés thermiques et rhéologiques du **PEEK** ainsi que sur son processus de dégradation a tout d'abord été analysée grâce à différentes techniques. Pour cela, des fils ont été collectés à différentes étapes du procédé de filage, caractérisés et comparés au matériau brut : les fils extrudés, les fils ensimés et étirés à différents taux d'étirage.

Une dégradation de l'ensemble des fils de **PEEK** a été identifiée. Comme largement décrit dans la littérature et déjà observé dans le Chapitre 2, cette dégradation implique une diminution de la température de cristallisation et une augmentation de la viscosité à l'état fondu. De plus, ce phénomène est irréversible et peut donc être un facteur limitant lors de la transformation de ces fils dans le cas de préformes composites par exemple.

Les résultats montrent que l'extrusion-filage a un effet significatif sur les propriétés du **PEEK**. D'une part, l'extrusion affecte la température de cristallisation et la viscosité à l'état fondu. Le début de la dégradation est également décalé vers des plus basses températures par rapport au matériau brut, mais sans modifier le processus de décomposition. D'autre part, les fils ensimés étirés ont une cinétique de dégradation plus rapide que le matériau brut et les fils extrudés. Les essais d'**ATG** couplés **FTIR** suggèrent que l'ensimage modifie les mécanismes de dégradation. Cela pourrait être dû à une interaction entre les produits de dégradation des additifs et le **PEEK**. Par ailleurs, le taux d'étirage ne semble pas avoir d'effet significatif sur la cinétique de dégradation. Néanmoins, indirectement le taux d'étirage impliquerait des différences de taux d'ensimage entraînant des cinétiques de dégradation différentes.

Plus le taux d'ensimage augmente et plus la dégradation est accélérée. Cependant, d'autres facteurs jouent sur ce phénomène, comme l'environnement. Par exemple, en

milieu confiné cette dégradation est ralentie par rapport à des conditions sous air, où les produits de dégradation des additifs peuvent être évacués en se combinant au dioxygène.

L'influence de la nature des composés organiques ajoutés aux matrices **PAEK** sur leur dégradation a également été étudiée. L'effet d'additifs dans les bains d'imprégnation de pré-imprégnés carbone/**PEKK** et de coutures dans des **NCF** sur l'intégrité d'une matrice **PEKK**, lors de leur transformation à l'état fondu, ont été analysés. Selon la nature chimique, les quantités de ces espèces d'environnement, et les conditions de transformation, les conséquences sur l'intégrité des matrices **PAEK** sont plus ou moins critiques. Il est donc nécessaire de prêter une attention particulière à la sélection des espèces d'environnement, indispensables à la fabrication des semi-produits (ensimage, additifs, couture etc), car elles peuvent entraîner la perte des bénéfices apportés par l'architecture complexe. La stabilité thermique de ces espèces dans la plage de température de mise en œuvre de la matrice est notamment un point crucial. En effet, la formation de produits de dégradation de ces espèces chimiques peut accélérer la dégradation des matrices **PAEK**.

Modélisation de l'imprégnation dans une préforme constituée de fils comêlés avec prise en compte de la dégradation

4

4.1	Revue bibliographique sur la modélisation de la consolidation et de la viscosité avec prise en compte de la dégradation	107
4.1.1	Modélisation de la consolidation de composites thermoplastiques	107
4.1.1.1	Modélisation de l'imprégnation avec une approche de Darcy	107
4.1.1.2	Modélisation de la consolidation de nappes préimprégnées	109
4.1.2	Modèle d'imprégnation pour des architectures comêlés	110
4.1.3	Modèles de viscosité prenant en compte la dégradation	114
4.1.4	Prise en compte de la dégradation dans les modèles d'imprégnation	115
4.2	Construction d'un modèle d'imprégnation avec hypothèse de dégradation	116
4.2.1	Thermodépendance rhéologique du PEEK à l'état fondu	118
4.2.2	Modélisation rhéologique du PEEK à l'état fondu	118
4.2.2.1	Modèle rhéologique du PEEK brut	118
4.2.2.2	Modèle rhéologique appliqué aux fils de PEEK	122
4.2.2.3	Fenêtre de processabilité du point de vue rhéologique	122
4.2.3	Modélisation de l'évolution du taux de porosité au cours de la consolidation	124
4.2.4	Comparaison entre le modèle et les données expérimentales	126
4.2.4.1	Simulation du cycle de consolidation	126
4.2.4.2	Effet du temps de consolidation	126
4.2.4.3	Effet de la pression de consolidation	128
4.2.4.4	Effet de la température de consolidation	129
4.2.5	Fenêtres de processabilité à partir du modèle d'imprégnation	130
4.3	Effet de taille sur l'évolution de la viscosité du PEEK à l'état fondu	132
4.3.1	Positionnement du problème	132
4.3.2	Hypothèses et mise en équation	134
4.3.3	Analyse dimensionnelle	136
4.3.4	Simulation du problème	137
4.3.5	Discussion	146
4.4	Bilan intermédiaire	147

*Les chapitres précédents ont permis de mettre en évidence que l'étape de fabrication et de consolidation de préformes faites de fils comêlés engendre une accélération de la cinétique de dégradation de la matrice **PEEK**, pouvant affecter la consolidation des préformes lors de la fabrication de pièces composites C/**PEEK**. Aussi, si la dégradation des matrices **PAEK** est généralement négligée et considérée comme un phénomène secondaire lors de la modélisation de l'imprégnation des renforts fibreux dans les procédés, l'augmentation rapide de la viscosité du **PEEK** des préformes comêlées ne peut être écartée pour représenter correctement le comportement du matériau et optimiser les conditions de consolidation de ces préformes.*

*L'objectif de ce chapitre est donc d'appréhender l'impact de la dégradation de la matrice sur le processus d'imprégnation au cours d'un cycle de consolidation par thermocompression de préformes faites de fils comêlés C/**PEEK**. Pour cela, un état des lieux des approches de modélisation proposée dans la littérature est d'abord rappelé. Puis, un modèle d'imprégnation semi-analytique prenant en compte la dégradation de la matrice est proposé. Ce modèle est basé sur une approche numérique de la loi de Darcy couplée à une loi visqueuse thermo-cinétique identifiée à partir de résultats expérimentaux. Les niveaux de porosités calculés à partir de ce modèle sont alors confrontés aux résultats expérimentaux de consolidation et discutés.*

*Dans un deuxième temps, l'influence du facteur de forme de la matrice **PEEK** sur la cinétique de dégradation est discutée. Il a en effet été constaté que l'augmentation de la viscosité observée en rhéométrie à l'état fondu dépend de la dimension de la géométrie d'essai. Aussi afin d'expliquer cet effet, une étude préliminaire du couplage entre la diffusion d'oxygène, la thermo-cinétique de dégradation et la viscosité est initiée. Cette étude pose les briques élémentaires d'une étude ultérieure visant à mieux comprendre la cinétique de dégradation dans les procédés de fabrication de composites à matrice **PAEK**.*

4.1 Revue bibliographique sur la modélisation de la consolidation et de la viscosité avec prise en compte de la dégradation

L'optimisation des paramètres de thermocompression est indispensable pour minimiser le taux de porosités final et donc maximiser la qualité de la pièce. Dans de nombreux cas, les auteurs ont cherché à optimiser les paramètres de la consolidation (pression, température et temps de cycles) afin d'évaluer leur impact sur les propriétés induites de la pièce finale [Hou+1998 ; Kim+1989 ; Long+2001 ; Miller+1996a ; Saenz-Castillo+2019 ; Wakeman+1998 ; Ye+1995a ; Ye+1995b ; Ye+1995c]. Des approches numériques différentes ont néanmoins été développées afin de prédire l'imprégnation et la consolidation de composites à matrice thermoplastique [Bernet+1999 ; Chen+2018 ; Gebart1992 ; Gil+2003 ; Groupe+ ; Gutowski+1987a ; Steggall-Murphy+2010 ; Van West+1991 ; Woo Il Lee+1987 ; Ye+1992].

4.1.1 Modélisation de la consolidation de composites thermoplastiques

4.1.1.1 Modélisation de l'imprégnation avec une approche de Darcy

L'imprégnation dépend principalement de l'aptitude de la résine à s'écouler au travers d'un réseau fibreux [Chen+2018]. Ainsi, l'ensemble des modèles développés reposent sur la loi de Darcy (équation 4.1) qui permet de relier la vitesse d'écoulement de la résine (\vec{V} [m s^{-1}]) à sa viscosité (μ [Pa s]), la perméabilité ($[K]$ [m^2]) et la porosité (ϵ) du milieu ainsi que la pression appliquée ($\vec{\nabla}p$ [Pa m^{-1}]). La loi de Darcy permet de décrire l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux, pour un écoulement laminaire ($Re \ll 1$), où le fluide est supposé incompressible et l'écoulement est considéré comme stationnaire. Il s'agit du modèle le plus utilisé dans la littérature pour décrire l'écoulement d'un fluide newtonien, dans un milieu poreux.

$$\vec{V} = -\frac{[K]}{\mu\epsilon}\vec{\nabla}p \quad (4.1)$$

Gutowski *et al.* [Gutowski+1987b] ont tout d'abord proposé un modèle d'imprégnation de renforts unidirectionnels secs par une résine, considérée comme un liquide visqueux. Ce modèle repose sur la loi de Darcy et trois hypothèses principales : la résine s'écoule à travers un réseau poreux ayant un comportement en déformation élastique linéaire et la perméabilité est anisotrope et dépendante de la fraction volumique de fibres (V_f).

La perméabilité K_{ii} [m^2] a été dérivée de l'équation de Carman-Kozeny, qui décrit l'évolution de la perméabilité d'un milieu poreux en fonction du taux volumique de fibres (équation 4.2).

$$K_{ii} = \frac{r_f^2}{4k_{ii}} \frac{(1 - V_f)^3}{V_f^2} \quad (4.2)$$

Avec r_f le rayon de la fibre [m], k_{ii} la constante de Kozeny [sans unité] et $i = x, z$.

La corrélation entre les valeurs de perméabilité obtenues expérimentalement et calculées par des approches théoriques a montré une légère sous-estimation de la perméabilité aux

taux de fibres élevés. Ceci serait dû au réarrangement des fibres qui pourrait bloquer le flux de résine et donc causerait une augmentation de pression. Ainsi, une équation de Carman-Kozeny modifiée (équation 4.3) a été proposée par les auteurs afin de tenir compte de l'évolution de la disposition des fibres.

$$K_{ii} = \frac{r_f^2}{4k'_{ii}} \frac{\left(\sqrt{\frac{V'_\alpha}{V_f}} - 1\right)^3}{\left(\frac{V'_\alpha}{V_f} + 1\right)} \quad (4.3)$$

Avec V'_α la fraction volumique de fibres lorsque le flux est nul.

Dans cette nouvelle équation 4.3, lorsque la perméabilité transverse tend vers zéro, la fraction volumique de fibres tend vers une valeur qui entraîne le blocage du flux, alors que l'équation 4.2 la faisait tendre vers un. Cette nouvelle équation s'approche donc plus de la réalité.

Les travaux de Gutowski *et al.* ont permis de construire et de confirmer un modèle de compressibilité des renforts secs avec des travaux expérimentaux. Ils ont permis de définir des équations de la perméabilité des renforts unidirectionnels secs.

Gebart *et al.* [Gebart1992] ont par la suite proposé une amélioration du modèle de Gutowski *et al.* En effet, le modèle de Gutowski *et al.* est dépendant de la géométrie de la pièce uniquement par le rayon des fibres (r_f^2). De plus, la constante de Kozeny peut varier avec la fraction volumique de fibres.

Gebart *et al.* ont donc proposé un modèle tenant compte de la géométrie détaillée des renforts fibreux via un facteur de forme. Ce dernier permet de rendre compte de la forme de la section de la pièce selon la disposition des fibres et de s'affranchir de la constante de Kozeny. Si les fibres ont un arrangement quadratique alors cela correspond à une section carrée, tandis que pour un arrangement hexagonal, cela correspond à une section triangulaire [Gebart1992]. Les équations proposées par Gebart *et al.* pour les perméabilités le long de l'axe des fibres K_{xx} et transverse K_{zz} sont décrites par les équations 4.4 et 4.5.

$$K_{xx} = \frac{8r_{eff}^2 (1 - V_f)^3}{c V_f^2} \quad (4.4)$$

Avec c le facteur de forme le long de l'axe des fibres [sans unité]. De nouveaux modèles de la perméabilité axiale, plus performants ont ensuite été développés par Berdichevsky *et al.* et Bruschke *et al.* [Thai+2017].

$$K_{zz} = C_1 \left(\sqrt{\frac{V_{fmax}}{V_f}} - 1 \right)^{(5/2)} r_{eff}^2 \quad (4.5)$$

Avec C_1 le facteur de forme en sens transverse (arrangement quadratique : $\frac{16}{9\pi\sqrt{2}}$, arrangement hexagonal : $\frac{16}{9\pi\sqrt{6}}$) [sans unité] et V_{fmax} la fraction volumique de fibres maximale (c'est-à-dire quand la perméabilité est nulle : $\frac{\pi}{4}$ et $\frac{\pi}{2\sqrt{3}}$ respectivement pour un arrangement quadratique et hexagonal).

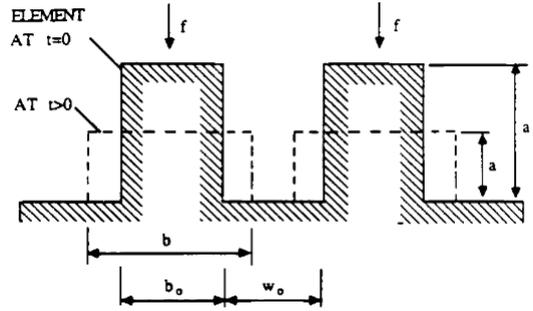


Figure 4.1 – Schéma de créneaux représentant la rugosité des nappes unidirectionnelles. f est la force appliquée sur la nappe, a_0 , b_0 et w_0 correspondent respectivement à la distance entre deux créneaux, la hauteur et la largeur d'un créneau [Woo II Lee+1987]

Pour les deux équations, le rayon effectif r_{eff} [m] des fibres est utilisé. En effet, les auteurs ont observé par microscopie électronique à balayage que les fibres sont organisées en paquets cylindriques et donnent une section elliptique.

Gebart *et al.* ont validé ces modèles pour un procédé d'injection d'une résine polyester avec des renforts unidirectionnels. Une bonne adéquation a été obtenue entre les valeurs expérimentales et théoriques pour les perméabilités transverses et longitudinales. Gebart *et al.* ont donc proposé un modèle plus proche de la réalité. Cependant, en première approximation l'équation de Carman-Kozeny peut être suffisante pour estimer la perméabilité.

4.1.1.2 Modélisation de la consolidation de nappes préimprégnées

Lorsqu'il s'agit de pré-imprégnés dont le niveau d'imprégnation est déjà élevé, la consolidation de composites thermoplastiques consiste essentiellement à assurer l'assemblage des nappes unidirectionnelles au niveau des inter-plies. La modélisation de la consolidation est alors basée sur l'évolution du contact entre les surfaces rugueuses des nappes et l'inter-diffusion des macromolécules au niveau de l'interface. Le premier des deux phénomènes peut être décrit par l'évolution du degré de contact intime D_{ic} et le second par le degré de cicatrisation D_h (h , pour « healing »). Ces représentations du comportement du matériau au niveau des interfaces sont également utilisées afin de décrire le soudage de composites thermoplastiques ou la dépose automatique de nappes unidirectionnelles pré-imprégnées.

Lee *et al.* [Woo II Lee+1987] ont été les premiers à proposer une formulation du D_{ic} sur la base d'une représentation 2D simplifiée de la rugosité de nappes unidirectionnelles de C/PEEK sous forme de créneaux rectangulaires (figure 4.1). Le degré de contact intime est considéré égal à 1 lorsque les deux surfaces sont en contact sur toute la longueur de l'interface. Il est alors défini selon l'équation 4.6.

$$D_{ic} = \frac{b_0}{b_0 + w_0} \left[1 + \frac{5P_{app}}{\eta_{mf}} \left(1 + \frac{w_0}{b_0} \right) \left(\frac{a_0}{b_0} \right)^2 t \right]^{1/5} \quad (4.6)$$

Les constantes géométriques a_0 , b_0 et w_0 correspondent respectivement à la distance entre deux pores, la hauteur et la largeur d'un pore. Ces constantes ont été déterminées par Lee *et al.* à partir d'une micrographie d'un composite C/PEEK.

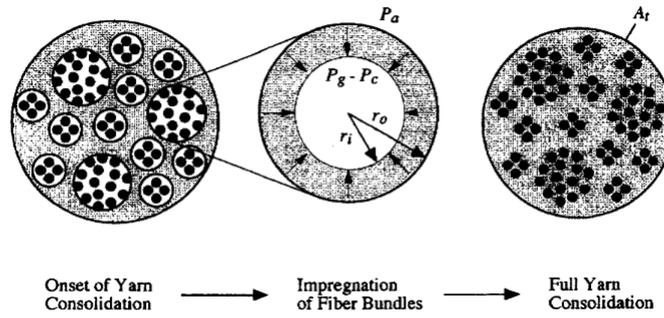


Figure 4.2 – Schéma de l'organisation d'un fil avec différentes tailles de paquets de renforts et la matrice autour, évolution du front de résine et aire finale de la section du fil [Bernet+1999]

Plusieurs variantes de ce modèle ont été proposées depuis lors, avec des représentations de la rugosité de surface plus réalistes. On peut par exemple citer Yang *et al.* qui ont proposé de représenter la surface des créneaux d'épaisseurs variables [Yang+2001] ou bien Gruber *et al.* qui ont utilisé les éléments finis pour décrire plus fidèlement la topologie de surface [Gruber+2012].

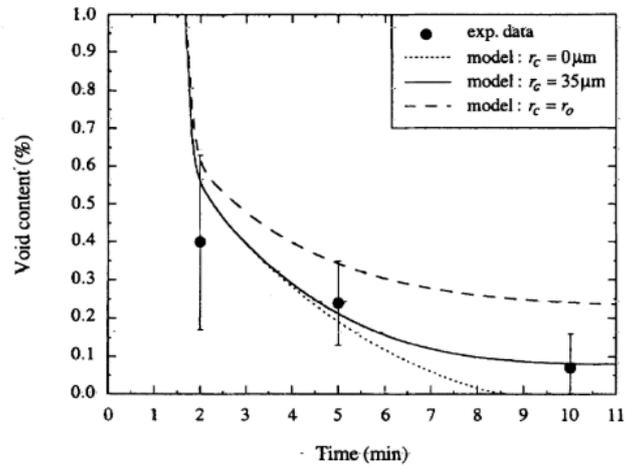
Dès lors que le contact entre les surfaces est assuré, les macromolécules de polymère peuvent diffuser au niveau de l'interface et le degré de cicatrisation D_h est utilisé pour décrire l'avancement de la diffusion. Le D_h est alors généralement défini comme le ratio entre la contrainte à rupture à l'interface et celle de l'interface parfaitement cicatrisée (équation 4.7). Le D_h atteint une valeur maximale lorsque les propriétés de l'interface ont atteint celles du polymère massif. Les représentations de la mobilité moléculaire, qu'il s'agisse de l'approche de Rouse *et al.* [Rouse1953] dans laquelle les macromolécules sont considérées comme un système composé de masses et de ressorts, ou bien celle de la reptation des chaînes proposé par De Gennes *et al.* [De Gennes1971], permettent de montrer que le D_h évolue suivant $(t/t_r)^{1/4}$, où t_r est le temps caractéristique de mouvement des chaînes macromoléculaires.

$$D_h = \frac{\sigma}{\sigma_\infty} \quad (4.7)$$

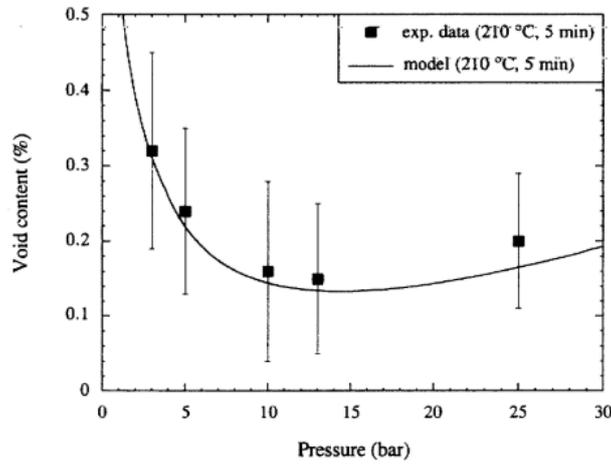
L'identification du D_h est généralement réalisée expérimentalement par des mesures de propriétés mécaniques de l'interface soudée, comme la résistance à la rupture interlaminaire lors d'essais de délaminage. Les temps caractéristiques du contact intime et de la cicatrisation indiquent que l'assemblage par soudage de deux composites thermoplastiques dépend essentiellement du temps de diffusion à l'interface, ce qui permet de négliger le premier phénomène au profit du second.

4.1.2 Modèle d'imprégnation pour des architectures comêlées

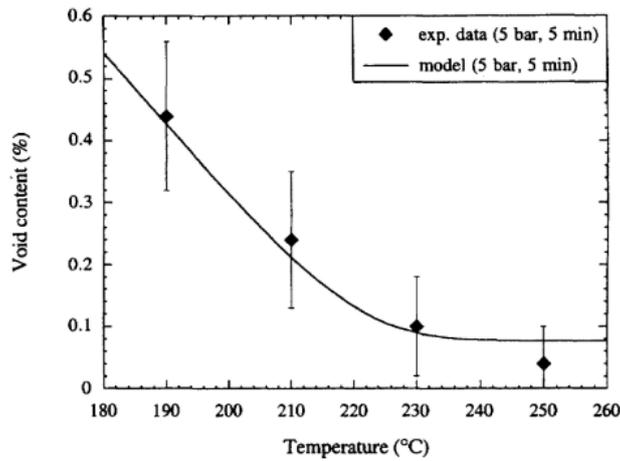
Des modèles adaptés à l'architecture comêlée ont également été développés par plusieurs auteurs. Pour rappel, il s'agit de structures tissées ou non à partir de fils composés de filaments de polymère et de renfort mélangés. Les modèles sont construits en considérant une distribution hétérogène entre filaments de polymère et de renforts, comme cela a



(a) X_v en fonction du temps (conditions : 210°C - 5 bars)



(b) X_v en fonction de la pression



(c) X_v en fonction de la température

Figure 4.3 – Comparaisons du taux de vide X_v expérimental et prédit [Ber-net+1999]

pu être observé expérimentalement. La modélisation repose sur un schéma simple qui consiste en l'imprégnation de groupes de filaments secs entourés de matrice fondue. Ce schéma a notamment été repris par Bernet *et al.* comme présenté dans la figure 4.2.

Ye *et al.* [Ye+1995b; Ye+1995c] ont développé un modèle considérant que l'imprégnation se fait uniquement perpendiculairement à l'axe longitudinal du groupe de fibres sèches. Les auteurs ont considéré que la fraction volumique de fibres est constante. Ye *et al.* ont également défini un paramètre permettant de prendre en compte l'hétérogénéité des fils qui est le degré de comêlage (équation 1.5). Ainsi, à partir de l'équation de Darcy, ainsi que celle de Carman-Kozeny et du degré de comêlage ils ont pu prédire le taux de porosités. Les résultats obtenus donnent de bonnes corrélations avec les données expérimentales mais ce modèle a été affiné, notamment par Bernet *et al.* [Bernet+1999].

Bernet *et al.* [Bernet+1999] ont considéré une distribution de paquets de fibres de différentes tailles, comme présenté dans la figure 4.2. Les auteurs ont formulé plusieurs hypothèses :

- l'étape d'imprégnation des renforts est prépondérante dans le mécanisme de consolidation ;
- tous les fils sont géométriquement identiques et subissent l'imprégnation en même temps ;
- durant l'imprégnation, un fil est composé de paquets de fibres sèches entourées de polymère fondu ;
- la pression est transmise de façon hydrostatique par la matrice aux fibres.

L'imprégnation est gouvernée par la loi de Darcy qui a été simplifiée (équation 4.8), dans le cas où le régime est stationnaire, l'écoulement laminaire et la gravité négligée. u_l et u_s sont les vitesses locales respectivement de la résine et des fibres [m s^{-1}], K_P est le tenseur de perméabilité dans un paquet de fibres dépendant de ν_f la fraction volumique des paquets de fibres sèches, η est la viscosité de la résine et P la pression locale.

$$(1 - \nu_f)(u_l - u_s) = \frac{-K_P}{\eta} \nabla P \quad (4.8)$$

L'imprégnation se fait perpendiculairement à l'axe des fibres car la matrice fondue entoure les fibres sur leur longueur et le moule fermé oblige le flux de résine à aller dans un seul sens. De plus, le comportement contrainte-déformation des renforts en compression est rigide. Quand le paquet de fibres est comprimé, il y a un changement local de pression qui n'entraîne pas de changement significatif de fraction volumique de fibres dans le paquet. La fraction volumique de fibres dans le paquet ν_f est donc constante et dictée par la pression appliquée pendant l'imprégnation. Ainsi, $u_s = 0$ et K_P est constant.

En résolvant l'équation 4.9 ainsi que l'équation de continuité de la phase liquide 4.10, l'avancement du front de résine r_i est décrit par l'équation 4.11. r_0^i est le rayon initial de chaque paquet i et est défini selon l'équation 4.12. P_c , P_a et P_g sont respectivement les pressions capillaire, appliquée pendant la consolidation et de gaz piégé au niveau du front de résine.

$$(1 - \nu_f)u_l = (1 - \nu_f) \frac{dr_i}{dt} = \frac{-K_P}{\eta} \frac{\partial P}{\partial r} \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial(r u_l)}{\partial r} = 0 \quad (4.10)$$

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{K_P}{\eta(1 - \nu_f)r_i \ln\left(\frac{r_i}{r_0^i}\right)} (P_c + P_a - P_g) \quad (4.11)$$

r_0^i correspondant au rayon initial de chaque faisceau i de la population est défini dans l'équation 4.12.

$$r_0^i = \sqrt{\frac{N_f^i R_f^2}{\nu_f}} \quad (4.12)$$

Les auteurs ont pris en compte la pression du gaz piégé dans les porosités du matériau. En effet, au début de l'imprégnation les porosités sont considérées comme ouvertes et donc à pression égale à la pression ambiante P_0 , tandis qu'au cours de l'imprégnation les porosités deviennent fermées par des « ponts » de résine qui se forment et qui piègent le gaz. La solution a donc été décrite dans deux cas. Le premier cas correspond au début de l'imprégnation quand le front de résine r_i est supérieur ou égal au rayon critique de la zone non imprégnée du paquet de fibres r_c (là où le gaz est piégé et donc des zones non imprégnées), et est donné par l'équation 4.13.

$$r_i^2 \left(1 - 2 \ln\left(\frac{r_i}{r_0^i}\right)\right) = (r_0^i)^2 + \frac{4K}{\eta(1 - \nu_f)} (P_0 - P_c - P_a)t \quad (4.13)$$

Le deuxième cas correspond à l'évolution du front de résine après un incrément de temps Δt , lorsque $r_i < r_c$, en négligeant le flux selon la direction des fibres et est donné par l'équation 4.14.

$$\Delta t = \frac{\eta(1 - \nu_f)}{K(P_a + P_c - P_g(r_i))} \left[\frac{r_i^2}{2} \ln\left(\frac{r_i}{r_0^i}\right) - \frac{R_i^2}{2} \ln\left(\frac{R_i}{r_0^i}\right) - \frac{r_i^2}{4} + \frac{R_i^2}{4} \right] \quad (4.14)$$

Avec R_i [m] la position du front de résine après un incrément de temps Δt .

Ainsi, en sommant les incréments de temps et en ajustant la valeur de la pression du gaz, le temps de consolidation total pour un paquet donné peut être obtenu.

La paramètre d'intérêt à suivre et à prédire par le modèle est le taux de porosités dans la pièce X_v . Pour cela, il est nécessaire de généraliser le problème au fil, avec n paquets de fibres de tailles différentes, puis au composite, à tout temps de la consolidation. Dans le cas de deux populations de taille de paquets de fibres de renforts, il y a N_a^1 et N_a^2 paquets de fibres de renforts avec respectivement le plus grand diamètre de la distribution (première population) et avec les plus petits diamètres de la distribution (deuxième population). L'équation généralisée du taux de porosités pour deux populations est alors donnée par l'équation 4.15.

$$X_v = \frac{\pi N_a^1 r_i^2 (1 - \nu_f)}{A_t + \pi N_a^1 r_i^2 (1 - \nu_f)} + \frac{\pi N_a^2 r_i'^2 (1 - \nu_f)}{A_t + \pi N_a^2 r_i'^2 (1 - \nu_f)} \quad (4.15)$$

Avec r_i et r_i' la position du front de résine sur les paquets de fibres de renforts respectivement avec le plus grand diamètre de la distribution et avec les plus petits diamètres de la distribution [m] et A_t l'aire de la section du fil consolidé (après imprégnation) [m²].

Ainsi, en combinant les équations 4.13, 4.14 et 4.15, il est possible de prédire le taux de porosités qui dépend du temps, de la pression de consolidation ainsi que de la viscosité

de la résine. La viscosité est dépendante de la température, il faut donc l'ajuster tout au long de la consolidation.

Ce modèle a été validé expérimentalement par les auteurs, pour un textile comélé **PA12** avec des fibres de carbone en chaîne et de verre en trame. Deux populations de paquets de fibres de renforts du fil comélé ont été considérées. Des mesures en microscopie électronique à balayage leur ont permis d'identifier une distribution de tailles des paquets de renforts carbone. Une population correspond au plus gros diamètre de paquets de renforts et la deuxième population correspond à la moyenne du reste de la distribution. Des essais de consolidation ont été menés en faisant varier la pression, la température et le temps de consolidation. Le taux de porosité a été déterminé expérimentalement. La perméabilité des paquets de fibres a été déterminée selon l'équation de Gebart *et al.* (équation 4.5), en arrangement quadratique.

Les résultats expérimentaux du taux de porosités ont été comparés au modèle en fonction du temps, de la température et de la pression. Le modèle a été construit dans deux cas extrêmes de rayon critique r_c :

- $r_c = 0$: tout le paquet est imprégné il n'y a pas de porosités ;
- $r_c = r_0$: le gaz est piégé au début de l'imprégnation.

Les comparaisons entre résultats expérimentaux et le modèle ont mis en évidence que ces deux cas permettent d'encadrer le cas expérimental (figure 4.3a). De plus, les résultats expérimentaux sont en adéquation avec les prédictions du modèle pour un rayon critique $r_c = 35 \mu\text{m}$, qui est un paramètre ajustable selon la géométrie de départ (figure 4.3).

Les auteurs ont par ailleurs noté que le modèle ne tient pas compte de l'effet éventuel de dissolution dans la matrice du gaz piégé, qui réduirait le taux de porosités. Bernet *et al.* [Bernet+2001 ; Bourban+2001] ont par la suite étoffés leurs résultats et d'autres auteurs ont également confirmé leurs travaux [Gil+2003 ; Thomann+2004].

4.1.3 Modèles de viscosité prenant en compte la dégradation

Afin de rendre compte de la dégradation des matrices **PAEK**, Phillips *et al.* ont proposé un modèle décrivant l'évolution temporelle de la viscosité et la thermodépendance du comportement rhéologique.

Les auteurs ont étudié le comportement du **PEEK** par rhéométrie en cisaillement plan-plan à différentes températures entre 380°C et 420°C sous air. L'évolution du module complexe G^* avec le temps d'exposition du **PEEK** à l'état fondu suivant une augmentation exponentielle, ils ont proposé de modéliser l'effet de la dégradation du **PEEK** au moyen du facteur $\xi(T, t) = |G^*|/|G_0^*|$ et au moyen d'une loi exponentielle (Équation 4.16). Dans cette équation, k_0 est un facteur pré-exponentiel constant, E_a est une énergie d'activation décrivant la sensibilité de la cinétique de dégradation à la température et t désigne le temps.

$$\xi = \frac{|G^*|}{|G_0^*|} = \exp \left(k_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) t \right) \quad (4.16)$$

La relation entre la viscosité et le module complexe G^* étant linéaire ($G^* = i\omega\eta^*$), la viscosité de la matrice peut s'écrire $\eta_{mf} = \eta_{mf}^0 \xi(T, t)$. Le modèle proposé permet de décrire correctement l'évolution du facteur $\xi(T, t)$ engendrée par la dégradation jusqu'à environ 15 min (Figure 4.4).

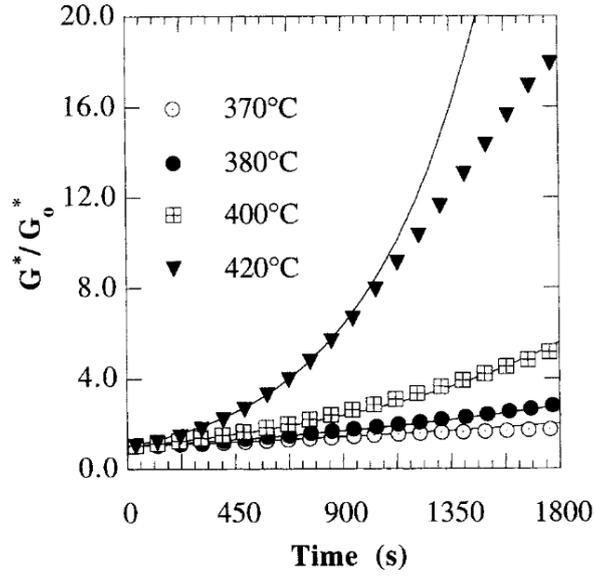


Figure 4.4 – Évolution du module complexe normalisée du composite C/PEEK exposé en fonction du temps pour différentes températures et comparaison avec le modèle de Phillips *et al.* (1 Hz, 2% de déformation) [Phillips+1997]

4.1.4 Prise en compte de la dégradation dans les modèles d'imprégnation

Bien que de nombreux modèles de prédiction de la consolidation soient proposés dans la littérature, peu d'auteurs ont pris en compte la dégradation de la matrice au travers d'une loi rhéologique. Phillips *et al.* ont les premiers introduit une loi d'évolution de la viscosité du PEEK dans les modèles de consolidation. Pour cela, ils ont généralisé le modèle rhéologique de l'Équation 4.16 afin de rendre compte de l'évolution de la viscosité en conditions anisothermes grâce à un facteur de glissement a_T . Ce facteur est défini par l'Équation 4.17 dans laquelle E_a désigne l'énergie d'activation de la viscosité au temps initial, T_{ref} désigne une température de référence et T est la température considérée.

$$a_T = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) t \right] \quad (4.17)$$

Par cette approche, la viscosité $\eta_{mf}(t, T)$ a pu être représentée par l'Équation 4.18 dans laquelle Δt désigne chaque incrément de temps à une température T .

$$\eta_{mf}(t, T) = \eta_{mf}^0(T_{ref}) \times \xi = \eta_{mf}^0(T_{ref}) \exp \left(k_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT_{ref}} \right) \sum_{i=0}^n \frac{\Delta t}{a_T(T)} \right) \quad (4.18)$$

En introduisant ce modèle de viscosité dans le calcul du degré de contact intime D_{ic} (Équation 4.6), Phillips *et al.* [Phillips+1997] ont construit une modélisation de la consolidation permettant de prédire le comportement en consolidation de pré-imprégnés composites C/PEEK. Ils ont ainsi pu calculer le niveau de consolidation au travers du D_{ic} en prenant en compte l'effet de l'exposition thermique sous air et de la dégradation.

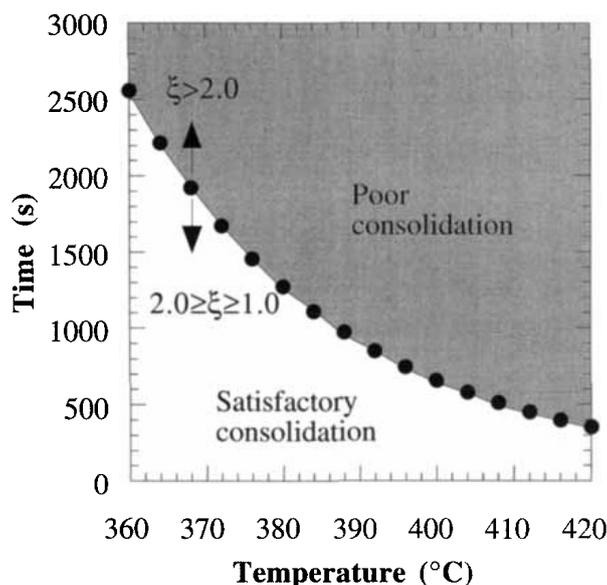


Figure 4.5 – Courbe limite de thermo-dégradation ($\xi = 2$) permettant de définir les conditions en temps et en température garantissant une bonne consolidation d'un pré-imprégné C/PEEK sous une pression de 20 bars [Phillips+1997]

Connaissant la pression appliquée P_{app} et le temps de consolidation t , il est possible de prédire le degré de contact intime, soit de connaître le temps nécessaire à l'obtention d'un contact intime parfait, tout en tenant compte de la dégradation initiale de la matrice.

En confrontant leur modèle avec des résultats expérimentaux, Phillips *et al.* ont proposé une limite de processabilité pour $\xi = 2$, c'est-à-dire lorsque la viscosité de la matrice thermo-oxydée est égale à deux fois celle de la matrice non-oxydée (figure 4.5). Ils estiment qu'au-delà de cette limite, la matrice est dégradée de façon trop importante pour permettre une consolidation satisfaisante quelque soit les paramètres temps et température utilisés.

4.2 Construction d'un modèle d'imprégnation avec hypothèse de dégradation

Afin d'aller plus loin dans l'analyse de l'influence de la dégradation de la matrice PEEK sur le processus d'imprégnation, un modèle analytique a été développé. Ce dernier permet de prédire le taux de porosité obtenu en fonction des conditions de consolidation appliquées. Pour cela un modèle de l'évolution de la viscosité de la matrice prenant en compte sa dégradation a été construit et intégré au modèle d'imprégnation dans des semi-produits comelés de Bernet *et al.* [Bernet+1999]. Ce modèle a été confronté aux essais expérimentaux de consolidation des préformes faites de fils comelés continus (NCF1), présentés dans le Chapitre 2.

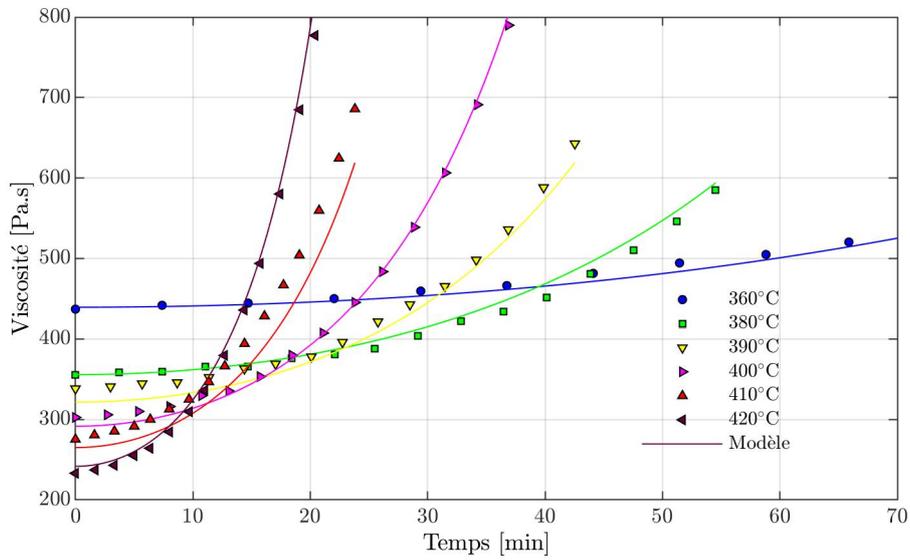


Figure 4.6 – Évolution de la viscosité du PEEK brut en fonction du temps pour différentes températures et comparaison avec le modèle

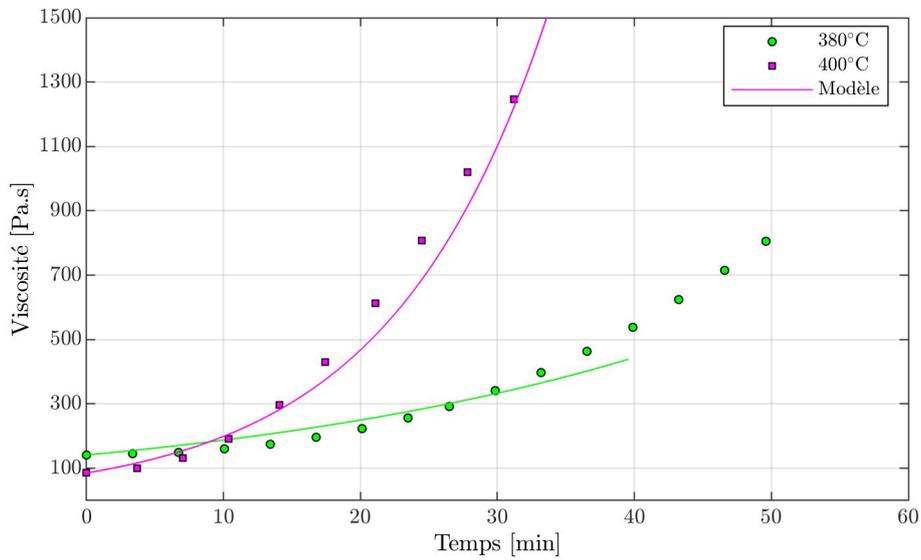


Figure 4.7 – Évolution de la viscosité des fils de PEEK (NCF) en fonction du temps pour différentes températures et comparaison avec le modèle

4.2.1 Thermodépendance rhéologique du PEEK à l'état fondu

L'imprégnation des renforts dépend de la viscosité de la matrice comme décrit par la loi de Darcy. De plus, la viscosité des thermoplastiques a une forte dépendance à la température. Plus la température est élevée et plus la viscosité sera faible. Par ailleurs, comme vu précédemment pour le PEEK, la température joue également sur l'intégrité de la matrice. En effet, au-delà d'une certaine température couplée à un temps d'exposition, des phénomènes de réticulation apparaissent et induisent une augmentation de la viscosité. Ainsi, la combinaison de ces deux paramètres temps et température est un point crucial pour la consolidation.

Afin de construire un modèle de l'évolution de la viscosité du PEEK, des essais de rhéologie ont été menés. La viscosité a été déterminée grâce à des essais isothermes, sous air, au cours du temps et pour différentes températures, au-dessus de la température de fusion. La méthodologie expérimentale de caractérisation rhéologique est présentée en détail dans la section 2.4.1.3.

La figure 4.6 présente l'évolution de la viscosité au cours du temps du PEEK brut à différentes températures. Les essais ont été menés pour des températures comprises entre 370°C et 420°C sous air. En revanche, seulement deux températures, 380°C et 400°C, ont été testées pour la matrice issue des semi-produits en raison de la difficulté d'extraire les filaments de la préforme comêlée (figure 4.7). Ces deux températures correspondent néanmoins à des températures usuelles de mise en œuvre. De plus, il a été choisi de ne pas explorer les températures supérieures à 400°C car la dégradation intervient trop rapidement, comme cela a été montré précédemment dans le Chapitre 2. La dégradation de l'échantillon aurait été initiée dès la phase de chauffage et les résultats obtenus durant le palier isotherme auraient été faussés.

Pour les deux matériaux la viscosité initiale décroît avec la température ce qui est en adéquation avec la thermodépendance des polymères. Puis, pour l'ensemble des températures, la viscosité augmente rapidement et cette évolution est d'autant plus rapide que la température est élevée. Cela correspond à la dégradation de la matrice par réticulation et ce phénomène est donc irréversible [Jonas+1991]. De plus, comme vu précédemment, la viscosité initiale des fils de PEEK est inférieure à celle du PEEK brut en raison de l'effet lubrifiant généré par les produits d'ensimage. En revanche, l'augmentation de la viscosité est plus rapide pour les fils par rapport au PEEK brut du fait de l'accélération de la dégradation engendrée par l'ensimage.

4.2.2 Modélisation rhéologique du PEEK à l'état fondu

4.2.2.1 Modèle rhéologique du PEEK brut

Afin de modéliser l'évolution du comportement rhéologique de la matrice PEEK au cours du temps et pour chaque température, une approche similaire à celle proposée par Phillips *et al.* a été développée. Les courbes de viscosité suivent en effet une évolution exponentielle d'autant plus rapide que la température est élevée causée par la dégradation, tandis que la viscosité initiale est d'autant plus faible que la température d'isotherme est élevée, ce qui est en accord avec la thermodépendance conventionnelle de la viscosité des polymères. Ce constat a donc permis de distinguer les contributions

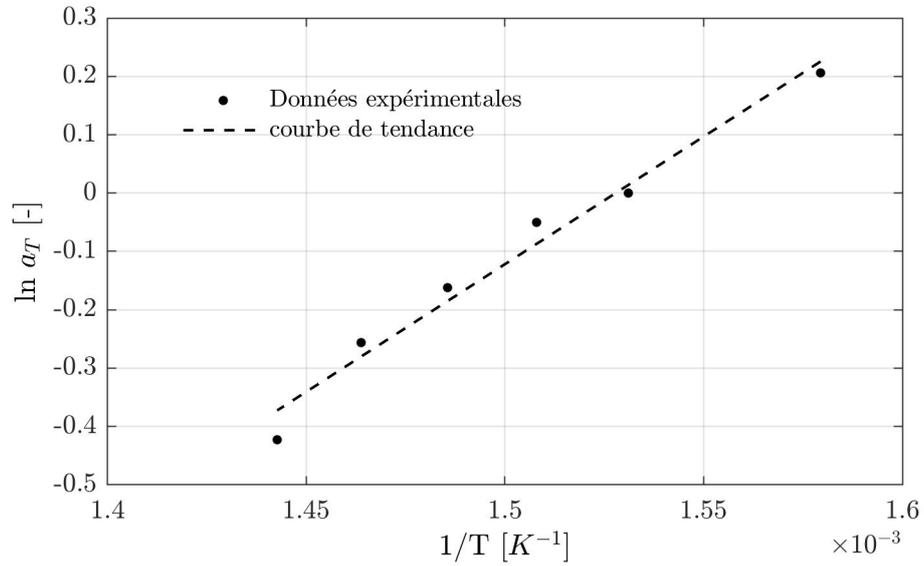


Figure 4.8 – Diagramme d'Arrhenius du facteur de glissement a_T de la viscosité initiale

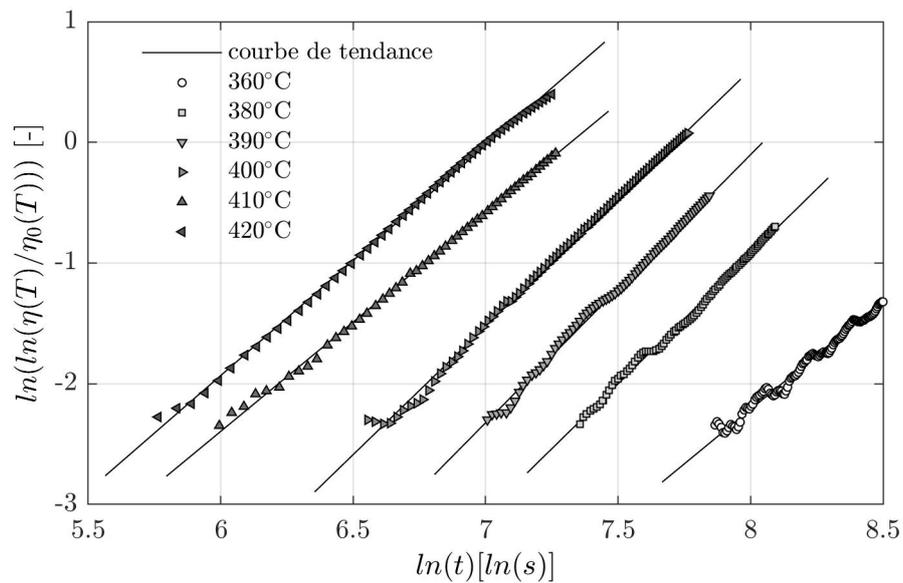


Figure 4.9 – Identification du facteur exponentiel B

Table 4.1 – Identification de la pente des droites représentées sur la figure 4.9 et correspondant au facteur B de l'équation 4.21, pour chaque température

Température [°C]	Pente (B)
360	1,81
380	2,15
390	2,22
400	2,13
410	1,81
420	1,91

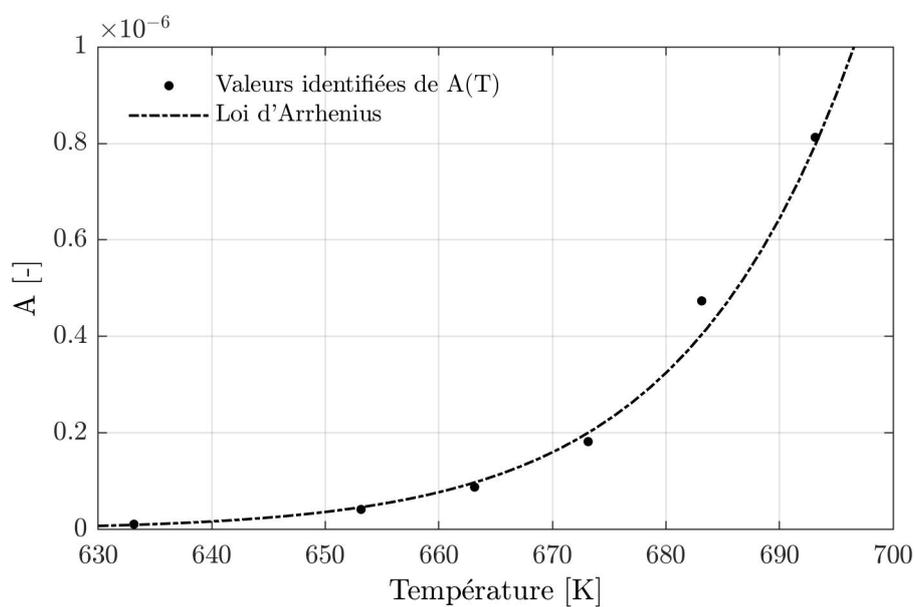


Figure 4.10 – Ajustement des valeurs $A(T)$ identifiées avec un modèle d'Arrhenius

de la température d'une part sur la viscosité initiale et d'autre part sur l'augmentation de la viscosité au cours du temps.

Ainsi, la viscosité initiale, $\eta_0(T)$, a été modélisée avec une loi d'Arrhenius selon l'équation 4.19 où a_T est le facteur de glissement de la viscosité initiale, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits et T_0 est la température de référence choisie (ici 380°C). Comme présenté dans la figure 4.8, la droite obtenue en traçant $\ln(a_T)$ en fonction de $1/T$ confirme que la dépendance de la viscosité initiale à la température est en accord avec une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation identifiée est d'environ 36 kJ mol⁻¹, ce qui est en accord avec la littérature [Khan+2010 ; Shekar+2010]. Les courbes normalisées $\eta(T)/\eta_0(T)$ ont ensuite été considérées pour l'identification de la partie du modèle décrivant la cinétique de dégradation.

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_0)a_T = \eta_0(T_0) \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (4.19)$$

La cinétique de dégradation a ensuite été décrite par une fonction exponentielle du temps et de la température selon l'équation 4.20, où $A(T)$ est un paramètre qui ne dépend que de la température et t est le temps. Cette loi exponentielle a déjà été utilisée dans la littérature pour décrire l'évolution de la viscosité engendrée par la réticulation [Malkin+1991 ; Phillips+1997].

$$\eta(t, T) = \eta_0(T) \exp(A(T) \times t) \quad (4.20)$$

Comme montré dans la figure 4.9, le tracé de $\ln(\ln(\eta(T)/\eta_0(T)))$ en fonction de $\ln(t)$ permet d'obtenir des droites ce qui indique que la cinétique de dégradation peut être modélisée par une exponentielle du produit de deux facteurs correspondant respectivement au temps et à la température. Cependant, contrairement aux études précédentes, la régression linéaire en fonction de $\ln(t)$ donne des pentes différentes de l'unité. Aussi, une puissance du temps est requise pour décrire correctement la dépendance de la viscosité au temps. L'exposant B a donc été ajouté à l'équation 4.20 pour obtenir l'équation 4.21.

$$\eta(t, T) = \eta_0(T) \exp(A(T) \times t^B) \quad (4.21)$$

La table 4.1 récapitule les valeurs de $B(T)$ pour les différentes températures. Ces valeurs sont comprises entre 1,81 et 2,22, sans qu'il ne semble y avoir de dépendance en température. Ainsi, en première approximation une moyenne de ces valeurs a été utilisée pour l'équation 4.21, et la valeur constante de 2 a été obtenue pour B .

Dans le but d'améliorer la définition du modèle, les coefficients $A(T)$ ont été actualisés pour $B = 2$. La figure 4.10 montre la dépendance à la température du coefficient A . L'évolution de A avec la température correspond à une fonction exponentielle. Ainsi, une loi d'Arrhenius comme décrit dans l'équation 4.22 a pu être utilisée.

$$A(T) = A_0 \exp\left(\frac{-E_a^c}{RT}\right) \quad (4.22)$$

Comme présenté dans la figure 4.10 la loi d'Arrhenius permet de prédire correctement l'évolution de A avec la température. Les valeurs identifiées du facteur pré-exponentiel

Table 4.2 – Identification des paramètres du modèle pour le PEEK brut et le fil du produit semi-fini NCF

Paramètres	Valeurs du PEEK brut	Valeurs des fils de NCF	Unités
T_0	380	380	°C
E_a	36,4	92,0	kJ mol ⁻¹
B	2	1	s ⁻¹
A_0	$1,18 \times 10^{14}$	$4,15 \times 10^{12}$	-
E_a^c	267,6	199,6	kJ mol ⁻¹

A_0 et de l'énergie d'activation E_a^c sont respectivement $1,18 \times 10^{14}$ et 267,6 kJ mol⁻¹. Cette valeur d'énergie d'activation est en accord avec la littérature [Khan+2010].

Le modèle proposé permet ainsi de déterminer l'évolution de la viscosité au cours du temps pour différentes températures au-dessus de la température de fusion avec seulement 4 paramètres (équation 4.23) : l'énergie d'activation du facteur de décalage (E_a), l'énergie d'activation de la dégradation chimique thermo-activée (E_a^c) et deux constantes A_0 et B . Comme le montre la figure 4.6, les valeurs de viscosité prédites sont en adéquation avec les résultats expérimentaux en terme de viscosité initiale et d'évolution de la viscosité due à la dégradation au cours du temps.

$$\eta(t, T) = \eta_0(T_0) \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \exp\left(A_0 \exp\left(\frac{-E_a^c}{RT}\right) \times t^B\right) \quad (4.23)$$

4.2.2.2 Modèle rhéologique appliqué aux fils de PEEK

De la même façon, le modèle a été identifié pour la matrice du semi-produit à base de fils comêlés NCF1. Les paramètres identifiés du modèle sont présentés dans la table 4.2. L'énergie d'activation E_a^c liée à la réticulation est inférieure à celle du PEEK brut. Il faut donc moins d'énergie pour dégrader la matrice du NCF comparée au PEEK brut. Ce résultat est logique au regard des tests rhéologiques où la viscosité augmente plus rapidement pour la matrice NCF que pour le PEEK brut.

Contrairement au cas du PEEK pur, le modèle ne suit pas parfaitement les données expérimentales sur toute la durée des essais. Cet écart entre résultats expérimentaux et modèle pourrait être dû au manque de données expérimentales puisque seules deux températures ont été étudiées (380 et 400°C). Seules ces deux conditions ont en effet été testées du fait de la difficulté à extraire des filaments en quantité importante pour fabriquer un échantillon de rhéologie et du fait de la dégradation très rapide de ces échantillons à des températures au-delà de 400°C. Une bonne corrélation du modèle avec les données expérimentales est tout de même observée jusqu'à 40 min, puis la prédiction du modèle diverge sensiblement des résultats expérimentaux. Aussi, dans la mesure où les temps de consolidation des semi-produits NCF étudiés ne dépassent pas 30 min de plateau isotherme, l'identification des paramètres du modèle a été optimisée sur une fenêtre temporelle allant de 0 à 40 min.

4.2.2.3 Fenêtre de processabilité du point de vue rhéologique

Grâce au modèle décrit précédemment, les courbes d'iso-viscosité au-dessus de la température de fusion ont pu être représentées. La figure 4.11 montre les courbes d'iso-

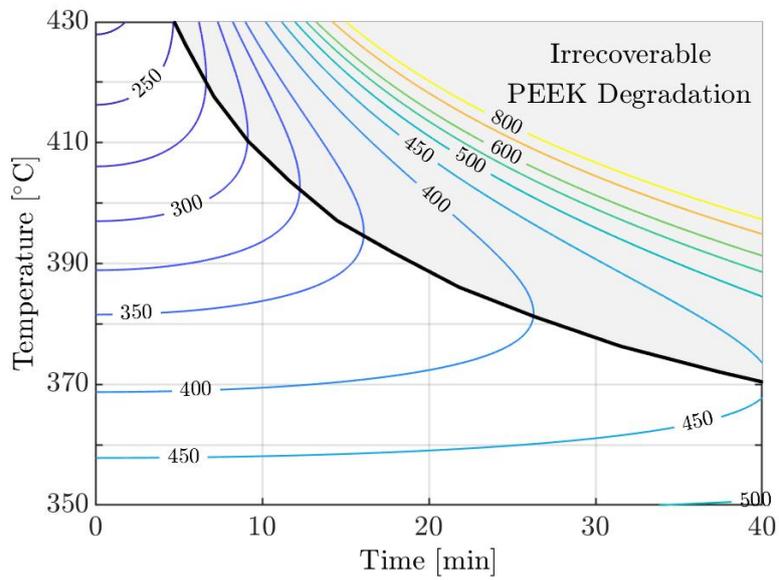


Figure 4.11 – Courbes d'iso-viscosité et limite de dégradation irréversible du PEEK brut

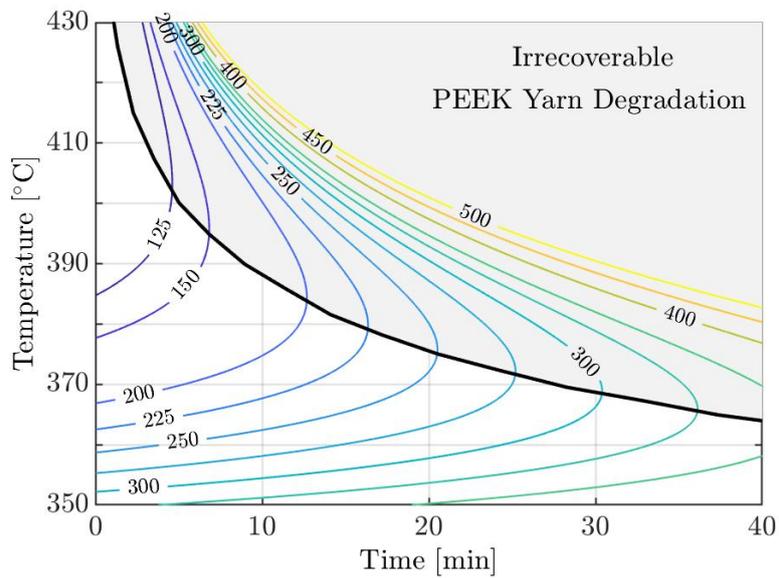


Figure 4.12 – Courbes d'iso-viscosité et limite de dégradation irréversible des fils de PEEK

Table 4.3 – Caractéristiques et propriétés des matériaux utilisés dans le modèle

Abréviation	Paramètre	Valeur
Matériau		
R_f	Rayon des fibres de carbone	3,5 μm
X_f	Fraction volumique de fibres dans un fil comêlé	0,56
Modèle		
r_c	Rayon critique	35 μm
N_f^1	Nombre de fibres pour la 1 ^{re} taille de faisceau	3000
R_b^1	Ratio de la 1 ^{re} taille de faisceau	0,5
N_f^2	Nombre de fibres pour la 2 ^e taille de faisceau	6000
R_b^2	Ratio de la 2 ^e taille de faisceau	0,5

viscosité pour le **PEEK** brut. Pour tous les niveaux de viscosité, une asymptote verticale est observée pour un temps spécifique, temps d'autant plus long que la température est faible. Jusqu'à ce point particulier, le changement de viscosité dû à la thermo-oxydation peut être compensé par l'application d'une température plus élevée. Cependant, au-delà de ce temps maximum, la variation de viscosité est irréversible et la viscosité du polymère augmente avec le temps. La ligne reliant la valeur maximale du temps de chaque niveau de viscosité représente donc une limite de transformabilité du **PEEK** du point de vue rhéologique.

Les courbes d'iso-viscosité des fils de **PEEK** ont également été tracées dans la figure 4.12. Le même type de profil est observé mais la limite au-delà de laquelle la dégradation est irréversible est décalée vers des temps plus courts pour chaque température. Par exemple, à 400°C la limite est atteinte au bout de 12 min pour le **PEEK** brut contre 5 min pour les fils. Cela illustre bien le comportement observé expérimentalement selon lequel les fils de **PEEK** sont plus sensibles à la dégradation que le **PEEK** brut. En revanche, les iso-viscosités ont des valeurs inférieures à celles du **PEEK** brut du fait de la présence d'ensimage jouant le rôle de lubrifiant.

4.2.3 Modélisation de l'évolution du taux de porosité au cours de la consolidation

Afin de rendre compte de l'effet de la dégradation lors de la consolidation de préformes faites de fils comêlés, le modèle de viscosité décrit précédemment a ensuite été intégré au modèle d'imprégnation proposé par Bernet *et al.* pour les structures comêlées [Bernet+1999]. L'hypothèse principale du modèle est que tous les fils de la préforme sont géométriquement équivalents et subissent l'imprégnation simultanément. Ainsi, le modèle est basé uniquement sur une unité représentative de l'ensemble du composite, qui est un fil comêlé.

Le comêlage au sein d'un fil est considéré comme hétérogène. Un fil est alors supposé composé de plusieurs populations de mèches de tailles différentes, comme présenté sur la Figure 4.2. Dans le cas du semi-produit NCF1, deux populations ont été considérées car, comme le montre la figure 2.1b, le produit semi-fini est composé de fils qui sont

plus juxtaposés que réellement mélangés aux renforts fibreux. Comme présenté dans la table 4.3, la première population est composée de 3000 fibres de carbone, qui correspond à un fil de carbone AS4 utilisé pour la fabrication du semi-produit avec le polymère fondu autour. La deuxième population est composée de deux fils de 3000 filaments, c'est à dire 6000 filaments, qui correspond au cas où les fils de carbone sont juxtaposés.

Ainsi, le modèle rhéologique développé a été implémenté au modèle de Bernet *et al.* décrit dans la section 4.1.2. La viscosité newtonienne η a été calculée grâce au modèle proposé précédemment, qui prend en compte le phénomène de dégradation. Cependant, afin d'évaluer le comportement du PEEK pendant le processus de consolidation totale, le modèle a été utilisé pour simuler le changement de viscosité pendant les cycles thermiques représentatifs du processus de thermo-compression. Comme le modèle de viscosité est explicite, la forme différentielle de l'équation 4.23 a été utilisée pour calculer le changement de viscosité pendant des incréments de temps isothermes ainsi que non isothermes Δt . La viscosité a été simulée avec l'équation 4.24, où \dot{T} est la vitesse de chauffage ou de refroidissement pendant l'incrément de temps Δt .

$$\begin{aligned} \eta(t, T(t)) &= \eta(t - \Delta t, T(t - \Delta t)) + \Delta t \frac{d\eta(t, T(t))}{dt} \\ &= \eta(t - \Delta t, T(t - \Delta t)) + \Delta t \left[\eta_0(T_0) \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \right. \\ &\quad \exp\left(A_0 \exp\left(\frac{-E_a^c}{RT}\right) t^B\right) \left(\frac{-E_a}{RT^2} \dot{T} + \frac{A_0 E_a^c}{RT^2} |\dot{T}| \exp\left(\frac{-E_a^c}{RT}\right) t^B \right. \\ &\quad \left. \left. + A_0 \exp\left(\frac{-E_a^c}{RT}\right) B t^{B-1}\right) \right] \end{aligned} \quad (4.24)$$

À partir du rayon calculé $r_i(t)$ décrit par l'équation 4.11 d'un faisceau de chaque population, il a été possible de calculer le taux de porosités macroscopique à partir des surfaces de section transversale des faisceaux de fibres en m^2 selon l'équation 4.25, où A_p , A_f et A_m sont les surfaces associées respectivement aux porosités, aux fibres et à la matrice dans la représentation 2D du matériau comêlé, définies respectivement par les équations 4.26, 4.27 et 4.28.

$$\phi = \frac{A_p}{A_p + A_f + A_m} \quad (4.25)$$

$$A_p = (1 - \nu_f) \pi \sum_{i=1}^n r_i^2 R_b^i \quad (4.26)$$

$$A_f = \pi R_f^2 \sum_{i=1}^n N_f^i R_b^i \quad (4.27)$$

$$A_m = (1 - X_f) \frac{A_f}{X_f} \quad (4.28)$$

Les paramètres des matériaux et du modèle utilisés sont résumés dans la table 4.3. La fraction volumique des fibres dans les faisceaux de fibres sèches, ν_f , a été ajustée en fonction de la pression considérée, comme décrit par Bernet *et al.* [Bernet+1999]. Pour des pressions inférieures à 15 bars, ν_f était de 0,762, entre 15 et 20 bars ν_f était de 0,767, entre 20 et 25 bars ν_f était de 0,768 et au-dessus de 45 bars ν_f était de 0,769.

Par ailleurs, la pression capillaire (P_c dans l'équation 4.11), qui a un effet positif sur l'imprégnation et sur le taux de porosité, a ici été négligée devant la pression appliquée. En effet, la pression capillaire est estimée à quelques kPa [Michaud+2001].

4.2.4 Comparaison entre le modèle et les données expérimentales

L'influence des conditions de mise en œuvre a pu être analysée grâce au modèle d'imprégnation en simulant l'évolution de la viscosité et du taux de porosité. Les données expérimentales de température et de pression relevées durant les cycles de consolidation présentés au Chapitre 2 ont été utilisées comme données d'entrée de la simulation. Les résultats numériques obtenus en fonction de la configuration de viscosité considérée ont ainsi pu être confrontés aux résultats expérimentaux.

4.2.4.1 Simulation du cycle de consolidation

Un exemple de cycle de consolidation avec une viscosité et une porosité simulées est présenté sur la figure 4.13. La température et la pression sont les données enregistrées durant un cycle de consolidation expérimental tandis que la viscosité et la porosité sont les valeurs simulées. La simulation de la viscosité a été démarrée à partir de 343°C, c'est-à-dire dès lors que le pic de fusion est passé, et interrompue à 310°C, température de cristallisation constatée par DSC. Différents cas de prédiction basés sur les données de fils de PEEK sont présentés : (a) la dégradation n'est pas prise en compte dans le modèle de viscosité et (b) le modèle de viscosité inclut la dégradation.

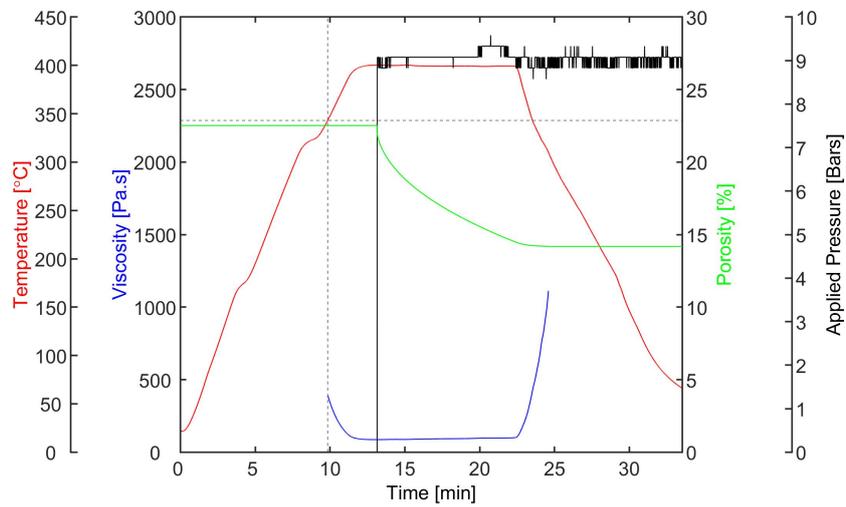
La thermodépendance de la viscosité est distincte durant la phase de chauffage et durant le refroidissement quelle que soit la configuration de modélisation. En effet, avant le début du plateau isotherme, la viscosité diminue systématiquement, de même qu'elle augmente rapidement lors du refroidissement. Lorsque le modèle ne prend pas en compte la dégradation, la viscosité reste stable le long du plateau isotherme. Au contraire, lorsque la dégradation est prise en compte, la viscosité augmente durant le plateau isotherme.

Concernant la porosité, le niveau initial affiché correspond à l'état compacté sous la pression de consolidation avant le démarrage d'imprégnation. Sa valeur diminue donc dès que la pression est appliquée jusqu'à atteindre son niveau minimal. Le taux de porosité final le plus faible est ainsi obtenu pour le cas de viscosité le plus favorable, à savoir celui du modèle où la dégradation n'est pas prise en compte. À l'inverse, lorsque la dégradation de la matrice est prise en compte, la diminution de la porosité sous l'effet de la pression est plus lente et le taux de porosité final est plus élevé.

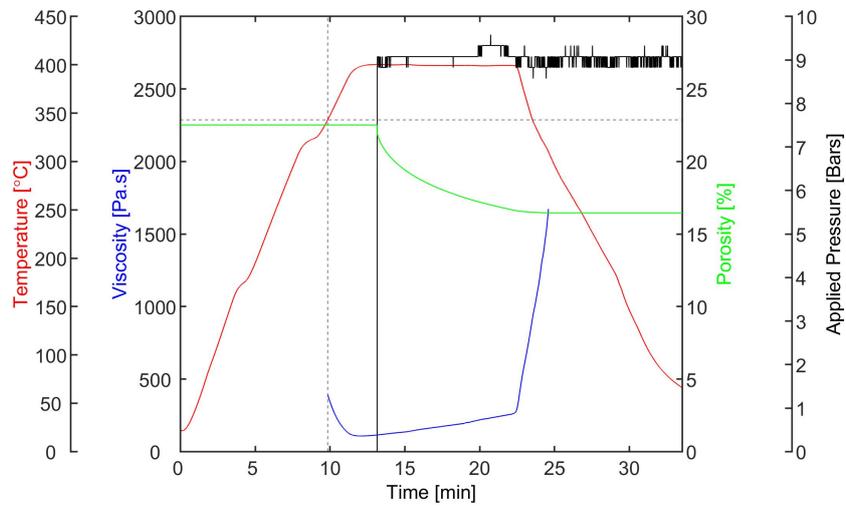
4.2.4.2 Effet du temps de consolidation

La figure 4.14 compare le taux de porosités final obtenu expérimentalement pour une température de consolidation de 400°C et sous une pression de 25 bars en fonction du temps de consolidation aux résultats de la simulation pour les différentes conditions de viscosité : en considérant la viscosité du PEEK brut ou des fils et avec ou sans prise en compte de la dégradation de la matrice.

Les résultats simulés montrent qu'en l'absence de dégradation, les taux de porosités calculés avec les fils sont plus faibles que ceux pour le PEEK brut. Ce phénomène est dû à l'effet lubrifiant de l'ensimage présent à la surface du fil qui bénéficie à l'imprégnation.



(a)



(b)

Figure 4.13 – Simulation des cycles de thermocompression où l'identification du modèle est basé sur les fils de PEEK pour des conditions de traitement de 400°C, 10 min et 15 bars (a) sans dégradation (b) avec dégradation

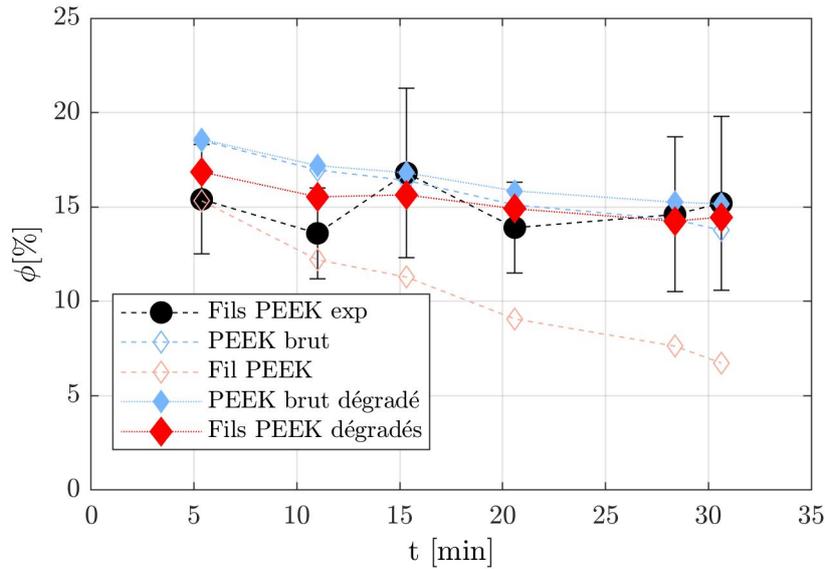


Figure 4.14 – Comparaison entre les taux de porosités expérimentaux et simulés en considérant un modèle de viscosité du PEEK brut ou des fils et avec ou sans dégradation, pour des conditions de traitement de 400°C et 25 bars

En revanche lorsque la dégradation n'est pas prise en compte une diminution continue du taux de porosités est observée. Dans le cas du PEEK brut cette différence entre les deux cas est moins marquée car la cinétique de dégradation est plus lente que pour les fils.

Une bonne adéquation est observée entre les taux de porosités déterminés expérimentalement et la prédiction obtenue à partir du comportement rhéologique déterminé pour les fils de PEEK. En effet, du fait de la dégradation par réticulation, la viscosité augmente et stoppe l'imprégnation. Ainsi, le taux de porosités reste stable lorsque le temps de consolidation augmente. Le comportement constaté expérimentalement peut ainsi être attribué à l'effet de la dégradation rapide des fils ensimés constituant l'architecture comblée du semi-produit NCF1.

4.2.4.3 Effet de la pression de consolidation

L'effet de la pression sur le taux de porosités est présenté dans la figure 4.15 pour une température de 400°C et une pression de 10 bars. Il apparaît que le modèle tenant compte de la dégradation des fils est en adéquation avec les résultats expérimentaux pour les pressions de 5, 20 et 25 bars. En revanche, pour une pression de 50 bars, la simulation surestime le taux de porosités. Lorsque la pression augmente, d'après l'équation de Darcy 4.1, l'imprégnation est favorisée.

L'utilisation d'une pression élevée favorise donc une imprégnation rapide dans les premiers temps de l'écoulement avant que la dégradation n'affecte significativement le comportement rhéologique. Il est donc possible que l'application de fortes pressions favorise la fermeture des canaux poreux, limitant ainsi l'apport d'oxygène au sein du composite. Ce dernier étant un vecteur de dégradation, la pression aurait alors pour conséquence de préserver la matrice d'une dégradation rapide.

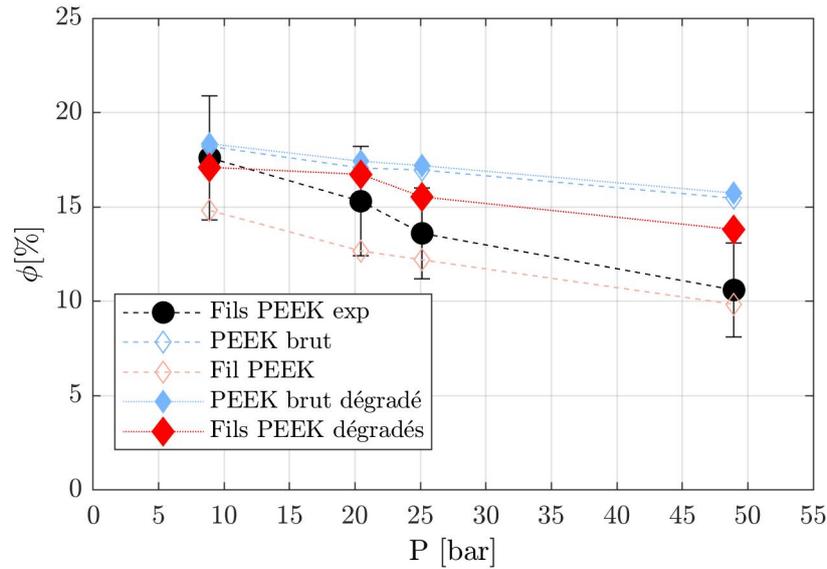


Figure 4.15 – Comparaison entre les taux de porosités expérimentaux et simulés en considérant un modèle de viscosité du PEEK brut ou des fils et avec ou sans dégradation, pour des conditions de traitement de 400°C et 10 min

4.2.4.4 Effet de la température de consolidation

La température est le paramètre ayant le plus d'impact sur la dégradation de la matrice PEEK, il est donc intéressant d'étudier son effet sur la consolidation. La simulation du taux de porosité à partir du comportement des fils se dégradant confirme bien que l'évolution rapide de la viscosité entraîne une augmentation nette du taux de porosités (figure 4.16). L'augmentation de la température engendre une augmentation d'autant plus rapide de la viscosité et affecte d'autant plus l'imprégnation. Au-delà de 410°C, la simulation suggère que la cinétique de dégradation prend le dessus sur le bénéfice apporté par la faible viscosité initiale.

Cependant les résultats expérimentaux divergent de cette prédiction. En effet, expérimentalement, il apparaît que le taux de porosités reste stable jusqu'à 420°C, puis diminue lorsque la température augmente. Pour des températures comprises entre 380°C et 420°C, la viscosité initiale est élevée, l'imprégnation est donc lente et la dégradation s'ajoute pour ralentir l'imprégnation. Les résultats observés expérimentalement restent donc globalement cohérents avec un scénario couplant la cinétique de dégradation à l'avancement de l'imprégnation. En revanche, il semble que la dégradation n'a plus qu'un effet limité sur l'imprégnation. Le bénéfice de la thermodépendance de la viscosité initiale semble permettre d'atteindre un taux de porosités faible avant que la limite de dégradation ne soit atteinte.

Le changement brutal de taux de porosités pour des températures supérieures à 420°C implique un changement de cinétique de dégradation. Ce phénomène peut être dû à différents facteurs. Une des hypothèses pourrait être la volatilisation des espèces d'ensimage présentes à la surface des fils à plus hautes températures. L'ensimage ayant été identifié comme facteur d'accélération de la dégradation, sa suppression pourrait engendrer un ralentissement de la dégradation et donc une meilleure imprégnation à

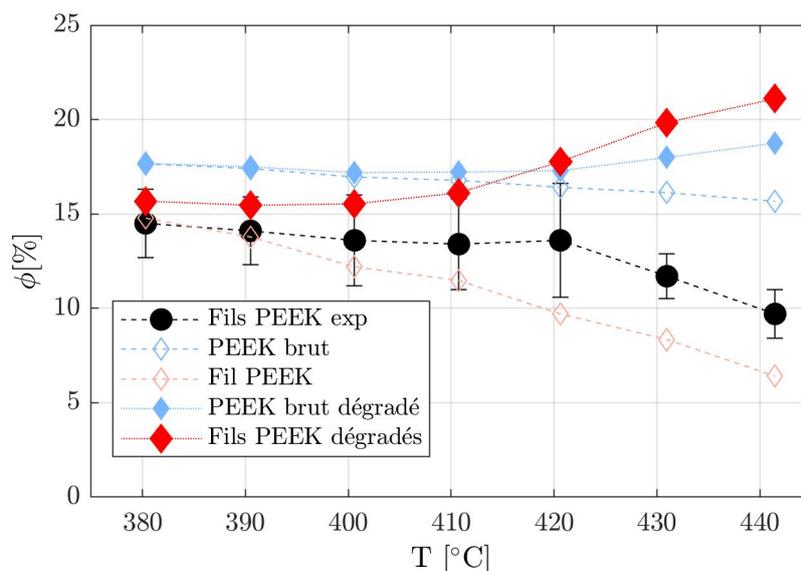


Figure 4.16 – Comparaison entre les taux de porosités expérimentaux et simulés en considérant un modèle de viscosité du PEEK brut ou des fils et avec ou sans dégradation, pour des conditions de traitement de 10 min et 25 bars

haute température. Il est également possible que le changement de comportement soit lié à une modification de la disponibilité en oxygène en fonction de la température. L'atmosphère est en effet un facteur ayant un grand impact sur la dégradation. Comme vu précédemment l'oxygène est une espèce réactive prenant part aux mécanismes de dégradation et la cinétique de dégradation est donc directement liée à la disponibilité en oxygène. Comme pour la pression, il est donc possible que la faible viscosité initiale à haute température favorise une imprégnation rapide dans les premiers instants de la consolidation jusqu'à fermeture des canaux poreux, et que cela engendre un ralentissement de la cinétique de dégradation.

Pascual *et al.* [Pascual+2019] ont également montré qu'au-delà de 400°C la dégradation s'opère plus rapidement que la diffusion de l'oxygène, et qu'une couche dégradée, imperméable à l'oxygène se forme par réticulation en surface de l'échantillon. Il est donc possible qu'une couche protectrice se forme à la surface de la préforme à haute température, ayant pour conséquence d'empêcher la diffusion de l'oxygène jusqu'au cœur de l'échantillon et de permettre une meilleure imprégnation.

4.2.5 Fenêtres de processabilité à partir du modèle d'imprégnation

Des fenêtres de processabilité peuvent être définies à partir des courbes d'iso-porosités simulées grâce au modèle d'imprégnation. Les figures 4.17 et 4.18 présentent ces courbes pour deux pressions de consolidation : 25 et 50 bars. Les courbes d'iso-porosités colorées correspondent au cas où la dégradation est prise en compte tandis que les courbes en pointillés gris représentent le cas où elle n'est pas considérée. La limite de dégradation définie précédemment pour les courbes d'iso-viscosité devient ici une limite de processabilité, c'est à dire une limite de la capacité d'imprégnation.

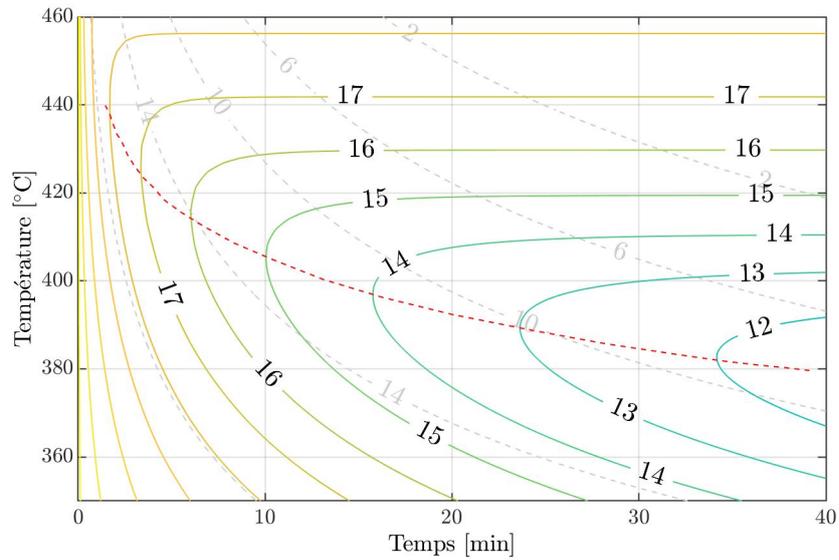


Figure 4.17 – Courbes d'iso-porosités et limite de processabilité des fils de PEEK pour une pression de 25 bars. Les pointillés correspondent au cas où la dégradation n'est pas prise en compte

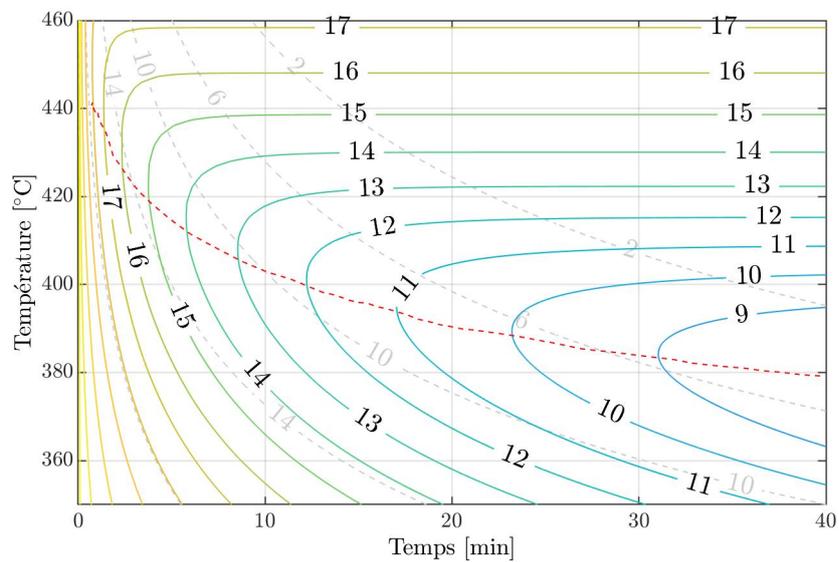


Figure 4.18 – Courbes d'iso-porosités et limite de processabilité des fils de PEEK pour une pression de 50 bars. Les pointillés correspondent au cas où la dégradation n'est pas prise en compte

Pour des températures faibles, en augmentant le temps de consolidation la porosité diminue graduellement. Les courbes d'iso-porosités sont alors pratiquement superposées à celles lorsque la dégradation n'est pas prise en compte. Ainsi, c'est principalement la viscosité initiale η_0 qui gouverne l'imprégnation. Puis, progressivement en augmentant la température, les courbes divergent du cas sans dégradation, puisque la réticulation fait augmenter dramatiquement la viscosité stoppant l'imprégnation. Ainsi, la limite de processabilité correspond au moment où le modèle tenant compte de la dégradation diverge de celui où elle n'est pas considérée. Au-delà de cette limite et pour une température donnée, la porosité ne décroît plus et se stabilise. Cette limite définit donc également le moment où l'imprégnation est stoppée.

En augmentant la pression de 25 à 50 bars, aucun élargissement de la fenêtre de processabilité n'est observé. Ce phénomène est directement lié au fait que la limite de processabilité dépend principalement de la viscosité. Néanmoins, avant d'atteindre la limite, un taux de porosité inférieur est obtenu lorsque la pression augmente. Le taux de porosité reste cependant toujours très élevé et donc ne permet pas d'obtenir une qualité de consolidation adaptée pour des applications aéronautiques. D'après ces figures, le taux de porosité minimal est obtenu pour un temps de consolidation supérieur à 30 min à 380°C. En revanche, expérimentalement la meilleure consolidation a été obtenue en 20 min à 430°C sous 50 bars. Ainsi cela met en évidence que d'autres paramètres et mécanismes sont mis en jeu et doivent être pris en compte pour mieux rendre compte de l'imprégnation de ce type de matériau.

Comme vu précédemment en comparant la simulation aux résultats expérimentaux, le modèle ne rend pas correctement compte des effets de la température au-delà de 410°C et de la pression à partir de 50 bars. Ces conditions permettraient d'obtenir de plus faibles taux de porosités. Ainsi, la limite de dégradation du point de vue rhéologique n'engendre pas forcément une limite de processabilité.

Afin d'améliorer le modèle et de définir des fenêtres de processabilité, les mécanismes de disponibilité en oxygène doivent être clarifiés. Par ailleurs, ce modèle est construit à partir des essais de rhéologie sur des disques qui n'ont pas la même dimension que les fils comelés. Ainsi, la quantité et les mécanismes d'apport d'oxygène peuvent être différents.

4.3 Effet de taille sur l'évolution de la viscosité du PEEK à l'état fondu

La simulation du taux de porosités présentée précédemment a montré qu'un facteur de forme pourrait avoir un impact sur les mécanismes d'apport d'oxygène et donc de dégradation de la matrice. L'objectif de cette section est ainsi d'appréhender les phénomènes d'apport d'oxygène dans la matrice PEEK à l'état fondu selon la taille de l'échantillon. La démarche consiste à proposer des pistes de modélisation à partir d'un modèle couplé diffusion/rhéologie afin d'expliquer l'effet de l'oxygène sur la dégradation de la matrice PEEK.

4.3.1 Positionnement du problème

Comme vu dans les chapitres précédents, en présence d'oxygène et à l'état fondu, les PAEKs se dégradent rapidement. La dégradation se traduit principalement par une

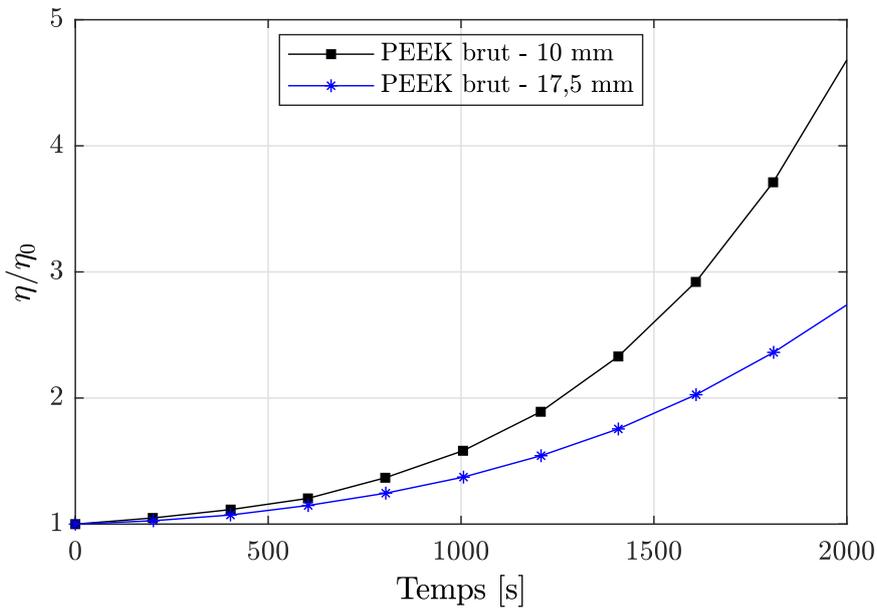


Figure 4.19 – Comparaison de l'évolution de la viscosité normée à l'état fondu (400°C) du PEEK pour deux rayons de géométries plan-plan $R_d^1 = 10$ mm et $R_d^2 = 17,5$ mm

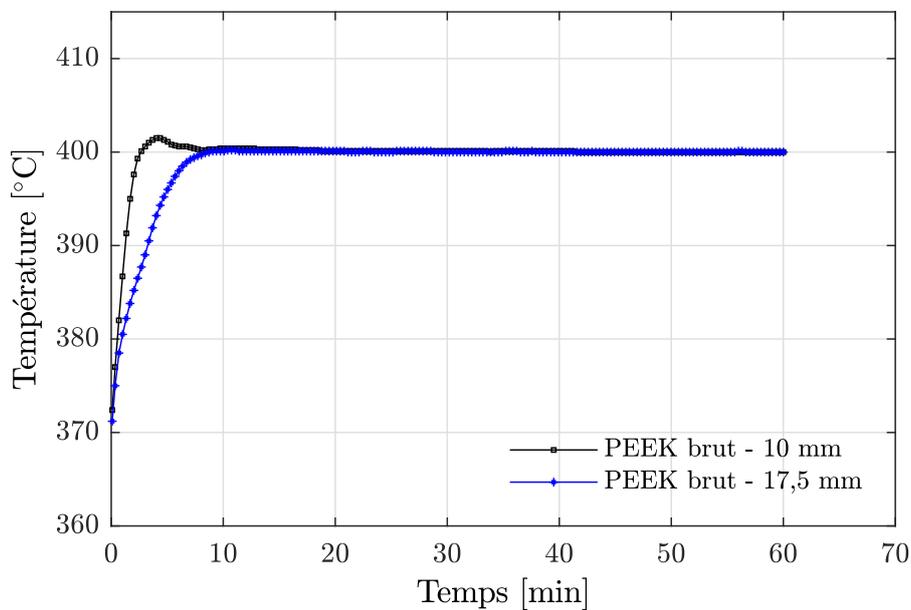


Figure 4.20 – Comparaison de l'évolution de la température de l'échantillon au cours de l'essai de rhéologie pour deux rayons de géométries plan-plan $R_d^1 = 10$ mm et $R_d^2 = 17,5$ mm

réticulation des chaînes polymères. Ce phénomène peut être caractérisé par rhéométrie en cisaillement en suivant l'évolution de la viscosité au cours du temps en condition isotherme, comme vu dans le Chapitre 2. En effet, la viscosité du PEEK augmente de façon exponentielle au cours du temps pour des isothermes au-dessus de 380°C, signe que la mobilité moléculaire diminue. Le polymère a un comportement qui devient proche de celui d'un thermodurcissable en réticulant. Ce phénomène est en revanche fortement inhibé lorsque les essais sont réalisés avec un balayage à l'argon, ce qui indique que le comportement est directement influencé par la présence d'oxygène.

Les essais de rhéologie réalisés sur le PEEK sous air font de plus apparaître des cinétiques de dégradation significativement différentes selon si l'essai est réalisé avec une géométrie de rayon $R_d^1 = 10$ mm ou de rayon $R_d^2 = 17,5$ mm (figure 4.19). En effet, la viscosité du PEEK brut augmente plus rapidement lorsque le diamètre diminue. La viscosité double en environ 21 min pour la géométrie de rayon 10 mm contre 27 min pour la géométrie de rayon 17,5 mm.

Un écart de température entre les deux échantillons pourrait être à l'origine de ce phénomène. Lorsque l'on suit l'évolution de la température de l'échantillon au cours de l'essai (figure 4.20), il apparaît qu'une différence de température est bien visible entre les deux échantillons au cours de la phase de chauffage avant d'atteindre la température de l'isotherme à 400°C. L'échantillon de rayon 10 mm atteint plus rapidement la consigne que l'échantillon de rayon 17,5 mm. Ainsi, l'échantillon le plus petit a été exposé moins longtemps à de hautes températures durant la phase de chauffage jusqu'à 400°C et devrait donc être moins affecté par cette phase préliminaire. Or, c'est l'échantillon le plus petit qui présente une dégradation la plus marquée, et ce, dès le début de l'essai. L'écart de température au court du chauffage ne peut donc pas être à l'origine de ce phénomène.

Une autre hypothèse serait le phénomène de diffusion dans l'échantillon. En effet, la différence entre les deux rayons laisse à penser que la cinétique de dégradation du matériau dépend directement de la surface en contact avec l'atmosphère environnante et qu'elle est donc liée à la diffusion de l'oxygène au sein du matériau. D'autre part, cela impliquerait qu'un échantillon de petite taille comme un filament pourrait avoir un comportement en dégradation bien plus rapide que celui constaté lors d'un essai de rhéologie.

Dans la littérature de nombreux travaux ont été menés sur la thermo-oxydation contrôlée par la diffusion [Audouin+1994 ; Celina+2018 ; Colin+2006 ; COLIN+2021 ; Cunniffe+1982 ; François-Heude+2015a ; François-Heude+2015b ; Furneaux+1981 ; Kiryushkin+1989 ; Klinger+2009 ; Seguchi+1981 ; Zimmerman1960]. Les auteurs ont utilisé un modèle construit sur la base d'un problème de diffusion-réaction entre l'oxygène et le polymère, à partir d'équations aux dérivées partielles. Ici, le même type de modèle sera utilisé. Une approche similaire a ainsi été développée dans ces travaux.

4.3.2 Hypothèses et mise en équation

En première approche, les hypothèses suivantes ont été posées :

- H1** L'oxygène est la seule espèce qui diffuse et de façon radiale
- H2** Le coefficient de diffusion D de l'oxygène dans le PEEK est constant dans le temps et dans le rayon

Table 4.4 – Paramètres physiques du modèle [Celina+2018; Courvoisier2017]

Paramètres	Valeurs	Unités
k_0	1×10^{-14}	s^{-1}
k_1	$2,13 \times 10^{-6}$	s^{-1}
k_2	1×10^5	$m^3 s^{-1} mol^{-1}$
k_3	61×10^{-3}	$m^3 s^{-1} mol^{-1}$
k_4	1×10^9	$m^3 s^{-1} mol^{-1}$
k_5	4×10^7	$m^3 s^{-1} mol^{-1}$
k_6	5×10^2	$m^3 s^{-1} mol^{-1}$
$[O_2]_i$	1,37	$mol m^{-3}$
$[P]_i$	0	$mol m^{-3}$
$[PH]_i$	53×10^3	$mol m^{-3}$
$[PO_2]_i$	0	$mol m^{-3}$
$[POOH]_i$	1×10^{-2}	$mol m^{-3}$
$[X]_i$	0	$mol m^{-3}$
$[Pol]_i$	13×10^3	$mol m^{-3}$
D	1×10^{-9}	$m^2 s^{-1}$
h_d	1	mm
M_{w_0}	91 193	$g mol^{-1}$
Ip_0	2,2	-

H3 Seule la surface latérale est en contact avec l'oxygène

H4 L'échantillon est un cylindre de longueur infinie et de rayon R_d

L'oxygène est considéré comme le seul élément qui diffuse, car les autres espèces sont des radicaux libres qui réagissent quasi-instantanément [Richaud+2010]. En première approche, le coefficient de diffusion est considéré comme constant tout au long de l'essai. L'échantillon sous forme de disque étant pris entre deux géométries plan plan en aluminium, seule la surface latérale de l'échantillon est considérée comme étant en contact avec l'oxygène. La cinétique d'oxydation serait alors contrôlée par la diffusion-réaction de l'oxygène selon l'équation 4.29 en coordonnées cylindriques. R est le taux de consommation d'oxygène dû aux réactions de thermo-oxydation.

$$\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial[O_2]}{\partial r} \right) - R \quad (4.29)$$

Les mécanismes de dégradation du PEEK présentés dans la section 1.3.3, peuvent être résumés sous forme d'un schéma mécanistique simplifié selon Courvoisier *et al.* [Courvoisier2017].

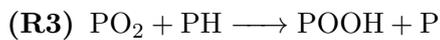
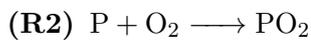
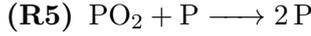
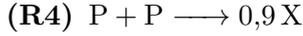


Table 4.5 – Temps caractéristiques en secondes de l'équation 4.30

Rayon	t_D	t_{k_2}	t_{k_6}
$R_d^1 = 10,0$ mm	$1,00 \times 10^5$	$7,30 \times 10^{-6}$	$1,46 \times 10^{-3}$
$R_d^2 = 17,5$ mm	$3,06 \times 10^5$	$7,30 \times 10^{-6}$	$1,46 \times 10^{-3}$



PH sont les sites réactifs, P les radicaux alkyles, PO₂ les radicaux peroxy, POOH les hydroperoxydes et X les réticulations.

À partir des mécanismes réactionnels, il apparaît que l'oxygène est impliqué uniquement dans les réactions **R2** et **R6**. Ainsi, l'équation 4.30 donne la forme complète de l'équation de diffusion-réaction de l'oxygène.

$$\frac{\partial[\text{O}_2]}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial[\text{O}_2]}{\partial r} \right) - k_2[\text{P}][\text{O}_2] + k_6[\text{PO}_2]^2 \quad (4.30)$$

k_2 et k_6 sont les constantes cinétiques des réactions **R2** et **R6**. En première approximation, les constantes cinétiques déterminées par Courvoisier *et al.* [Courvoisier2017] à 320°C ont été réutilisées. Les constantes cinétiques k_1 et k_3 ont été recalculées selon l'équation d'Arrhenius également définie par Courvoisier *et al.* En ce qui concerne le coefficient de diffusion D , la littérature nous a permis d'identifier une valeur donnant un ordre de grandeur dans le cas d'un polymère à l'état fondu [Sarrabi2009; Zhang+2020]. Cette valeur pourrait néanmoins être plus élevée à 400°C en extrapolant à partir du cas d'autres polymères. Les concentrations initiales de chaque espèce ont également été tirées de la thèse d'Émilie Courvoisier [Courvoisier2017]. La table 4.4 résume l'ensemble des paramètres physiques constants utilisés dans le modèle. L'ensemble de ces paramètres est nécessaire pour résoudre le système d'équations aux dérivées partielles correspondant à chaque réaction du mécanisme de dégradation.

4.3.3 Analyse dimensionnelle

Afin de déterminer les temps caractéristiques de chaque terme de l'équation 4.30 et de connaître la prépondérance d'un phénomène sur un autre, l'équation a été adimensionnée. Pour cela on pose les équations 4.31, 4.32, 4.33, 4.34 et 4.35. Ainsi, l'équation 4.36 est obtenue.

$$[\text{O}_2]^* = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_i} \quad (4.31)$$

$$[\text{P}]^* = \frac{[\text{P}]}{[\text{O}_2]_i} \quad (4.32)$$

$$[\text{PO}_2]^* = \frac{[\text{PO}_2]}{[\text{O}_2]_i} \quad (4.33)$$

$$t^* = \frac{t}{T} \quad (4.34)$$

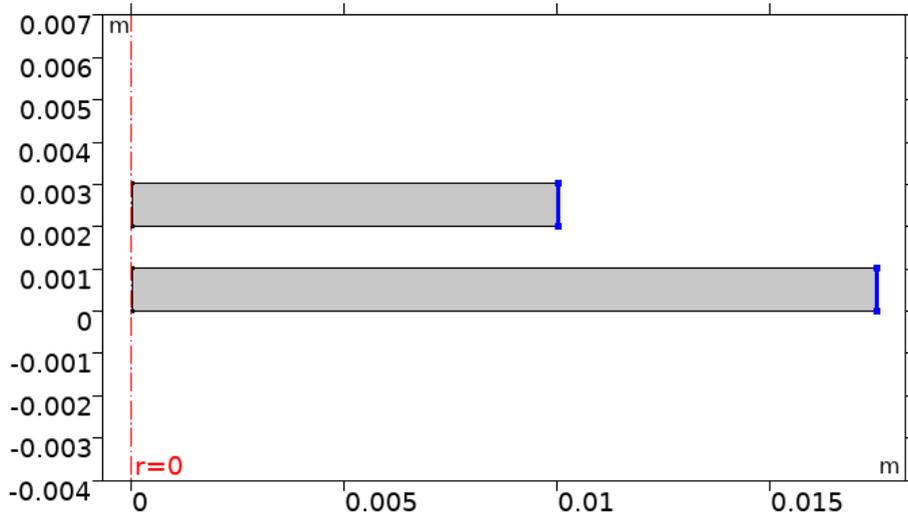


Figure 4.21 – Géométries rectangles et définition des conditions aux limites

$$r^* = \frac{r}{R_d} \quad (4.35)$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial [O_2]^*}{\partial t^*} = \frac{D}{(R_d)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial [O_2]^*}{\partial r^*} \right) - k_2 [P]^* [O_2]^* [O_2]_i + k_6 [PO_2]^*{}^2 [O_2]_i \quad (4.36)$$

Les temps caractéristiques sont donc : T pour la variation temporelle de la concentration en oxygène, $t_D = \frac{(R_d)^2}{D}$ pour le terme de diffusion, $t_{k_2} = \frac{1}{k_2 [O_2]_i}$ pour le terme correspondant à la réaction de propagation (**R2**) et $t_{k_6} = \frac{1}{k_6 [O_2]_i}$ pour le terme correspondant à la réaction de terminaison (**R6**).

Les temps caractéristiques de l'équation 4.30, calculés à partir des paramètres résumés dans la table 4.4, sont présentés dans la table 4.5.

Ainsi, selon cette première approximation, il apparaît que la diffusion est un phénomène très lent par rapport à la réaction de thermo-oxydation. De plus, au vu de ces temps caractéristiques, la réaction de terminaison **R6** est négligeable devant la réaction **R2**. Par ailleurs, si le rayon de l'échantillon diminue, le temps de diffusion sera réduit. Dans le cas d'un fil de 20 μm par exemple, le temps de diffusion sera de l'ordre de 4×10^{-5} s. Ainsi la diffusion sera quasi instantanée arrivant au cœur du fil très rapidement, et la viscosité effective d'un filament de **PEEK** est donc probablement sous-estimée par la rhéométrie plan-plan au regard de l'influence du rayon des plateaux de rhéologie.

4.3.4 Simulation du problème

Les concentrations en oxygène et en réticulations ont été simulées à partir des mécanismes réactionnels. Puis, l'augmentation de viscosité étant liée à la réticulation, une relation entre la viscosité η et la concentration en réticulation $[X]$ a été utilisée.

Le logiciel de calcul éléments finis COMSOL Multiphysics[®] a été utilisé pour simuler le phénomène de diffusion-réaction de l'oxygène dans le **PEEK** à l'état fondu. Pour cela,

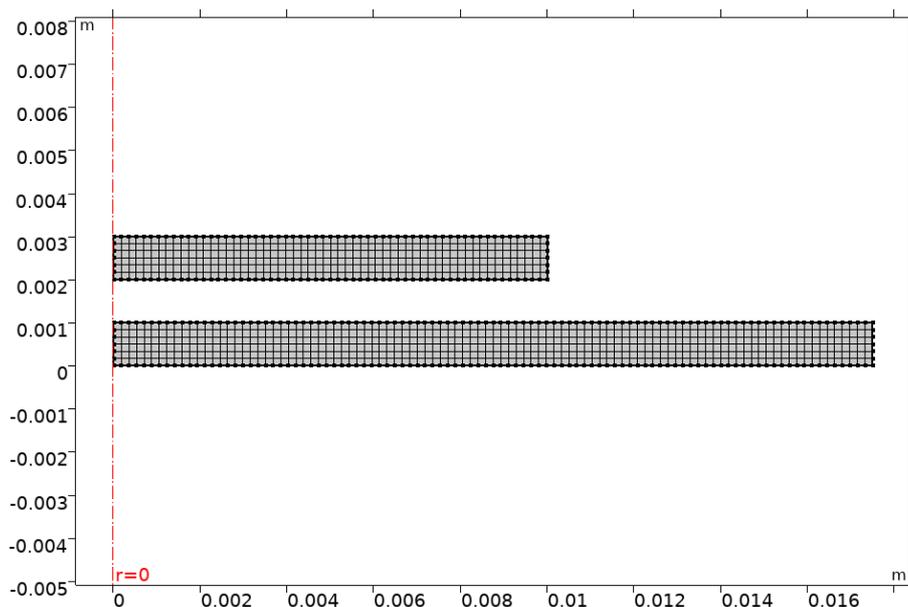
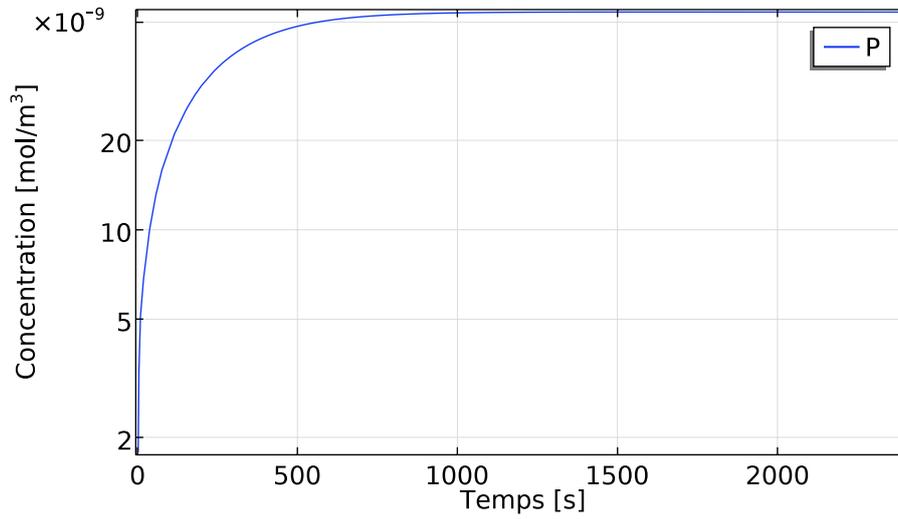


Figure 4.22 – Maillage des géométries

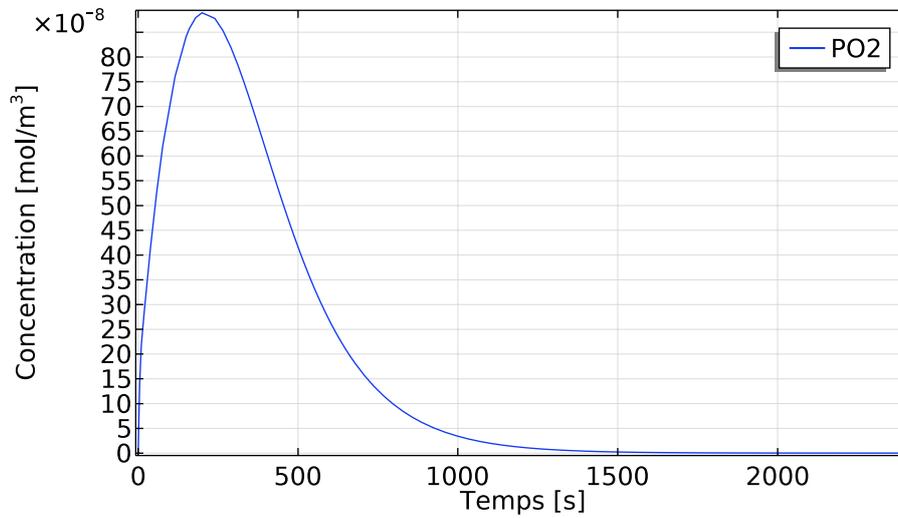
deux géométries 2D axisymétriques ont été créées. Afin de simuler les deux géométries testées expérimentalement, deux rectangles ont été représentés, chacun correspondant à un échantillon soit de rayon $R_d^1 = 10\text{mm}$ soit $R_d^2 = 17,5\text{mm}$ (figure 4.21). Le maillage a été construit avec 948 éléments quadrangulaires comme présentés sur la figure 4.22.

La fonction « Génie réactionnel » a tout d'abord permis d'implémenter l'ensemble des mécanismes réactionnels de thermo-oxydation et de résoudre les équations différentielles illustrant les variations locales de concentrations des différentes espèces (figure 4.23). Les concentrations en polymère et sites réactifs PH restent quasiment stables au cours du temps et ne sont donc pas représentées ici. En revanche, les radicaux alkyles P augmentent rapidement puisqu'ils sont formés lors de l'étape d'initiation puis semblent atteindre une limite. Les radicaux peroxy PO_2 augmentent également très rapidement lors de l'étape de propagation mais diminuent aussitôt puisqu'ils sont consommés lors des étapes de terminaison. Les hydroperoxydes POOH augmentent lentement pour atteindre une limite, tandis que l'oxygène est consommé en parallèle pour former les radicaux peroxy PO_2 . Enfin, le nombre de réticulations augmente tout au long du mécanisme puisqu'elles sont formées lors de l'étape de terminaison.

Dans un deuxième temps, un modèle avec dépendance spatiale a été généré. La simulation prend alors en compte la chimie des mécanismes réactionnels couplée au transport d'espèces. Les paramètres physiques du modèle n'ont pas pu être déterminés expérimentalement. Ainsi en première approximation, ils ont été fixés à des valeurs de la littérature comme présentés dans la table 4.4. Les coefficients de diffusion des autres espèces ont été fixés à des valeurs très faibles ($1 \times 10^{-20} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$), néanmoins non nulles afin d'éviter les problèmes d'instabilités numériques. Les concentrations initiales ont également été implémentées comme présentées dans la table 4.4. De plus, aux extrémités en contact avec l'air (figure 4.21, traits bleus), la concentration en oxygène a également été considérée comme égale à la concentration initiale, à l'équilibre, c'est à dire à saturation dans l'air. Au-dessus de la température de transition vitreuse la loi d'Henry (équation 4.37) peut être appliquée, permettant de calculer la concentration

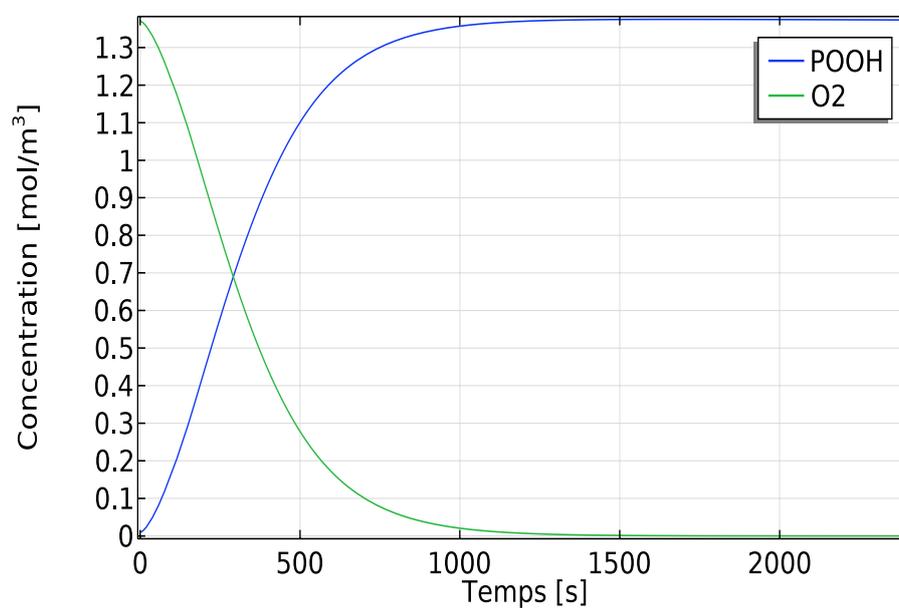


(a)

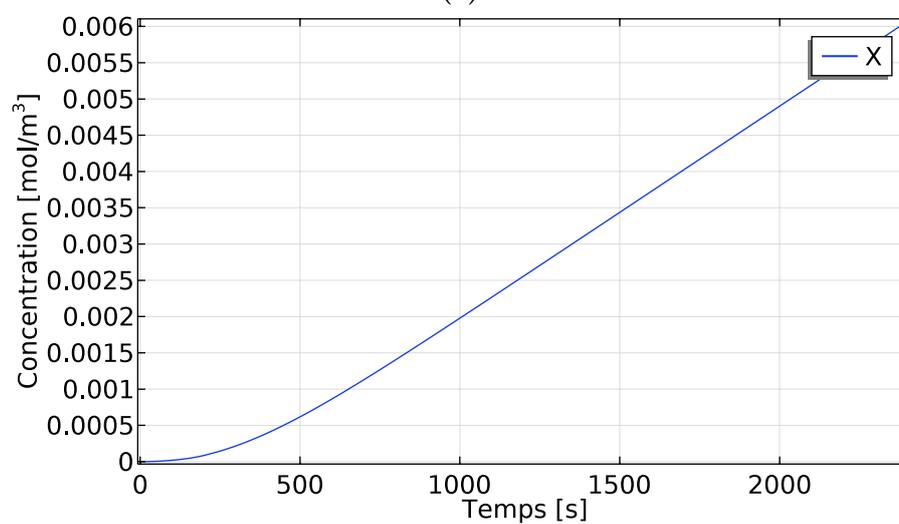


(b)

Figure 4.23 – Concentrations locales des (a) radicaux alkyles (b) radicaux peroxy, en fonction du temps

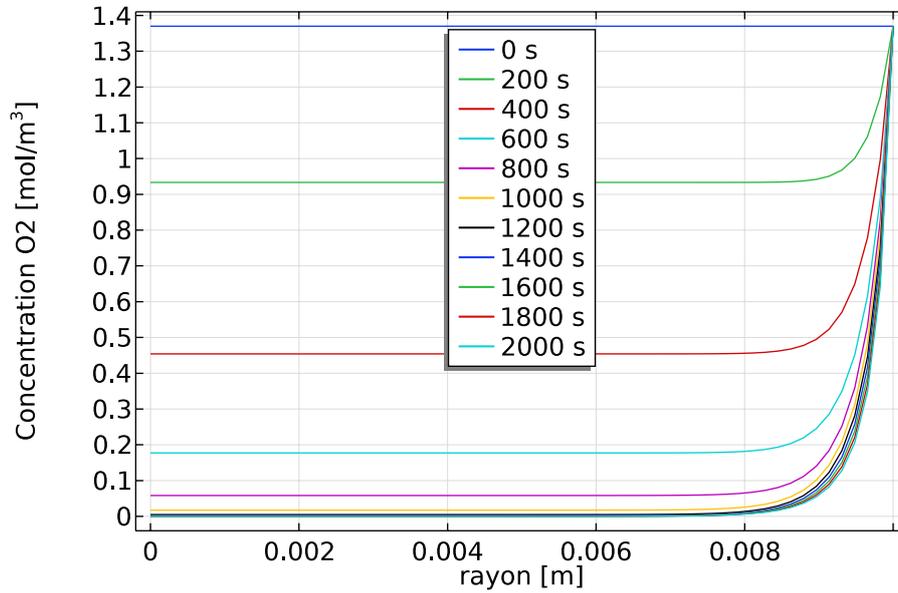


(a)

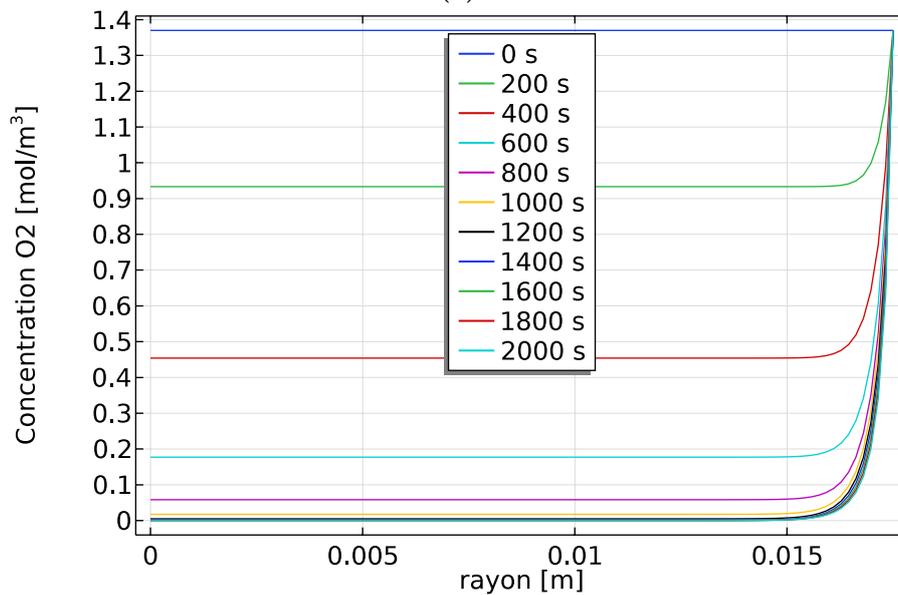


(b)

Figure 4.24 – Concentrations locales des (a) hydroperoxydes et dioxygène (b) réticulations, en fonction du temps

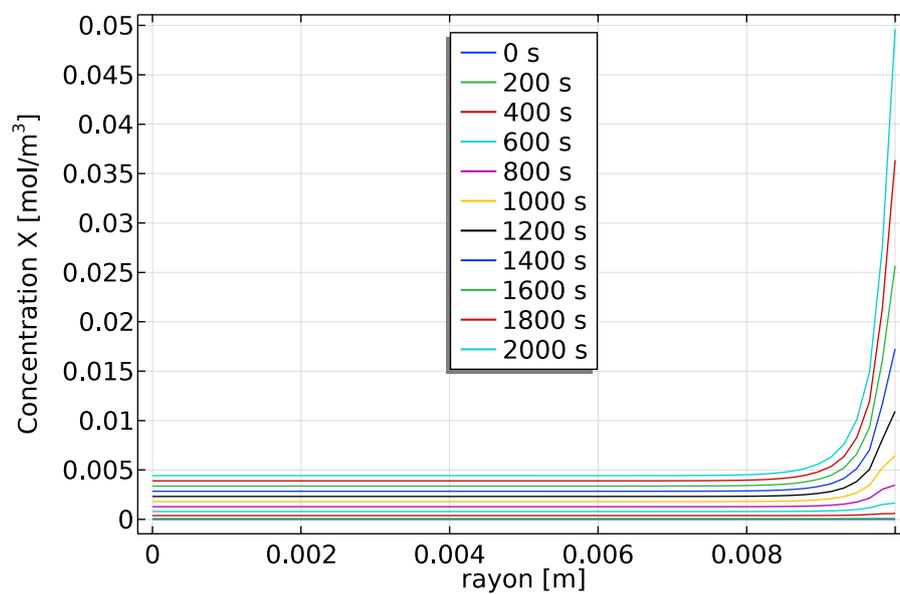


(a)

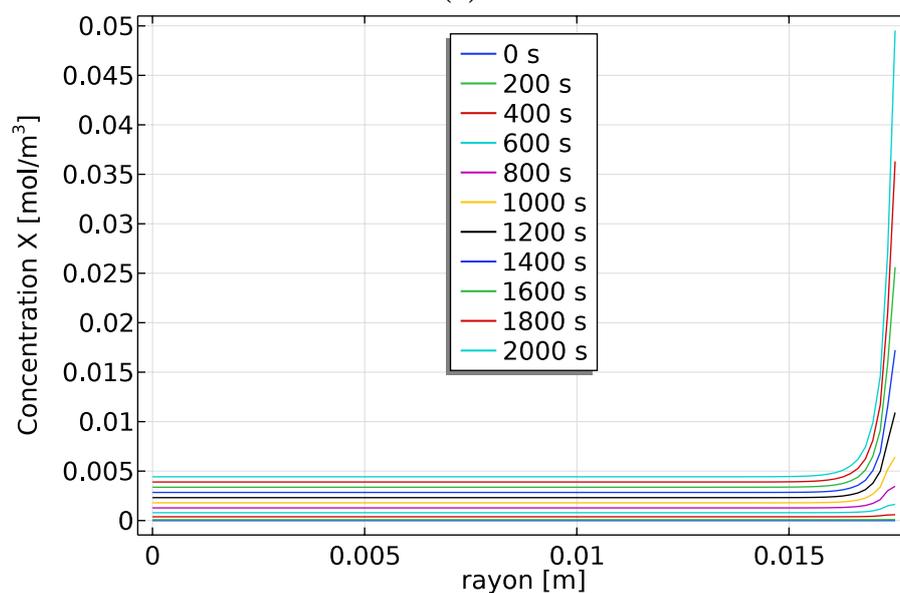


(b)

Figure 4.25 – Profils de concentrations en oxygène pour la géométrie de rayon (a) 10 mm et (b) 17,5 mm. Les différentes couleurs représentent différents temps. De haut en bas, le temps augmente



(a)



(b)

Figure 4.26 – Profils de concentrations en réticulations pour la géométrie de rayon (a) 10 mm et (b) 17,5 mm. Les différentes couleurs représentent différents temps. De bas en haut, le temps augmente

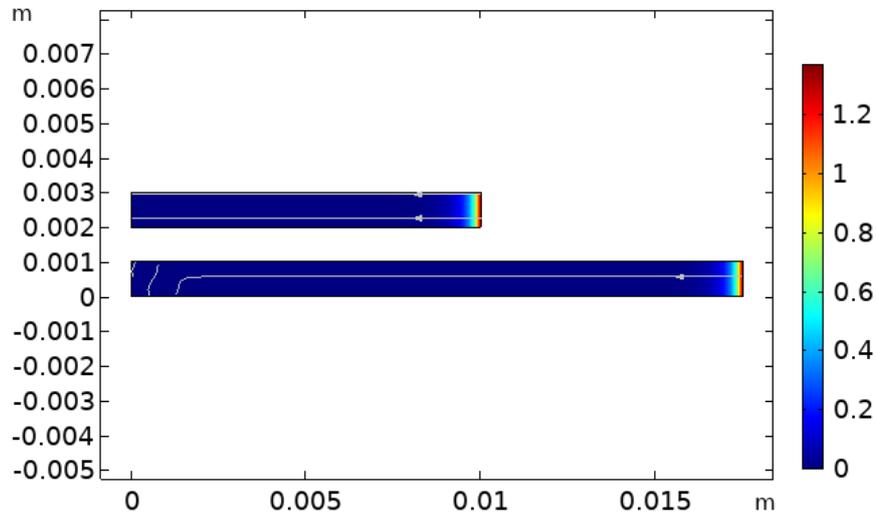


Figure 4.27 – Profils de concentrations en oxygène pour les géométries de rayon 10 mm et 17,5 mm au bout de 2000 s

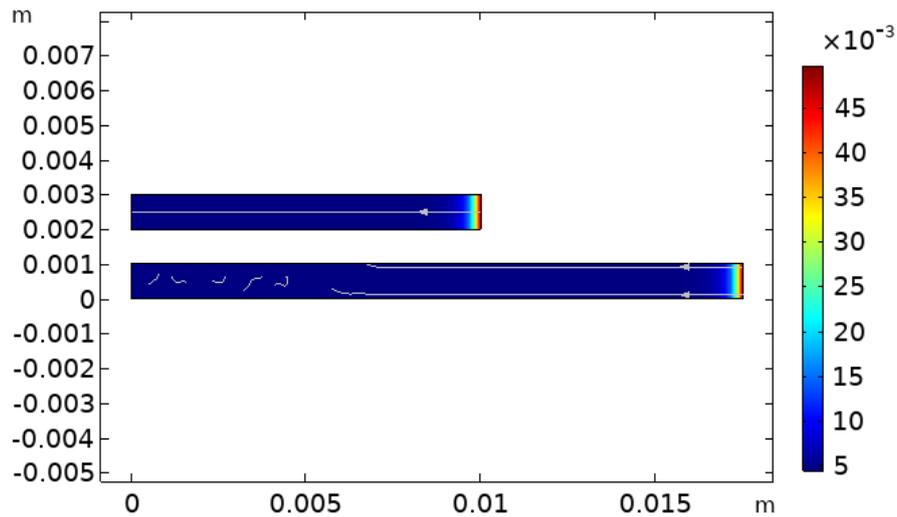
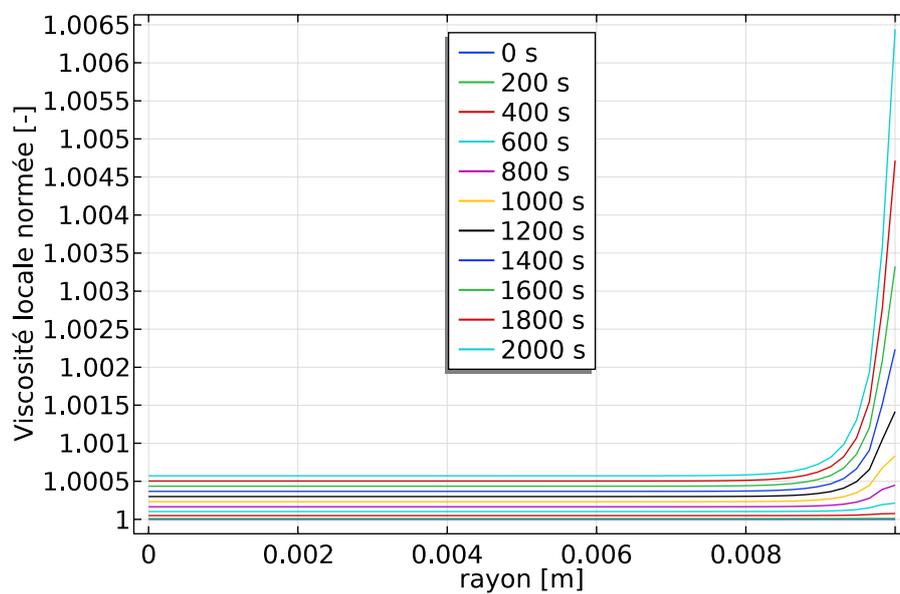
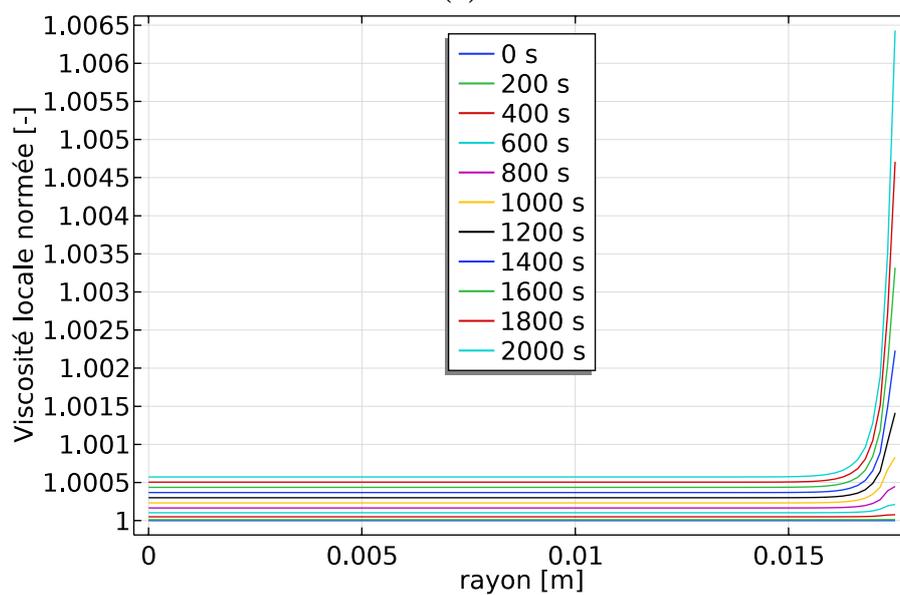


Figure 4.28 – Profils de concentrations en réticulations pour les géométries de rayon 10 mm et 17,5 mm au bout de 2000 s



(a)



(b)

Figure 4.29 – Viscosités normées locales pour la géométrie de rayon (a) 10 mm et (b) 17,5 mm. Les différentes couleurs représentent différents temps. De bas en haut, le temps augmente

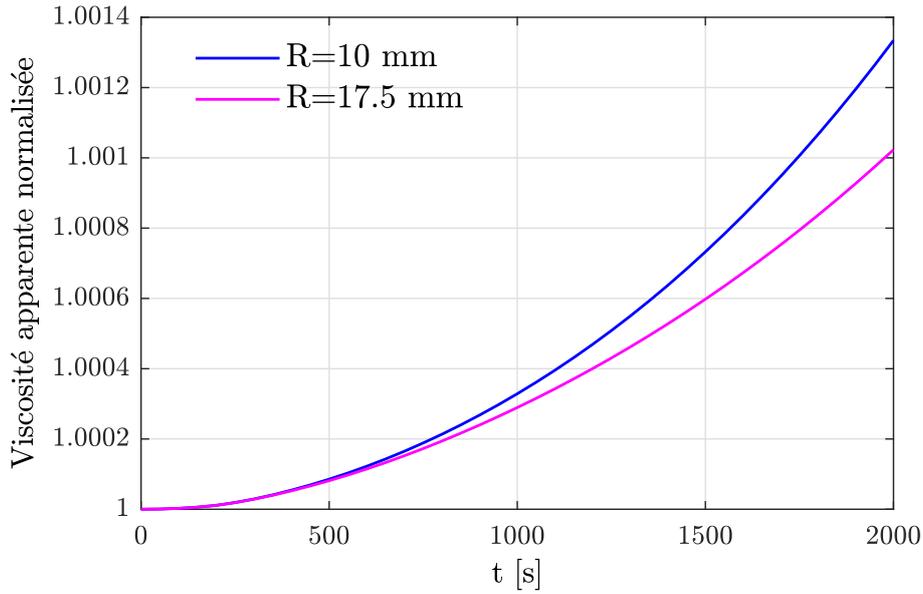


Figure 4.30 – Viscosités apparentes normées pour les échantillons de rayon 10 mm et 17,5 mm

en oxygène à saturation [Klopffer+2001]. La pression partielle d'oxygène P_{O_2} vaut $2,1 \times 10^4$ Pa et le coefficient de solubilité de l'oxygène dans le polymère PEEK est égal à $S_{O_2} = 6,5 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ Pa⁻¹ [Courvoisier2017].

$$C_s = P_{O_2} \times S_{O_2} \quad (4.37)$$

Au niveau des bords hauts et bas des échantillons le flux d'espèces est nul car l'échantillon est emprisonné entre les plateaux en aluminium. Les espèces diffusent donc dans le rayon et non pas dans l'épaisseur.

Ainsi, les profils de concentrations en oxygène et en réticulations ont pu être tracés pour les deux géométries (figures 4.25 et 4.26). Au cours du temps, la concentration en oxygène diminue puisqu'il est consommé, tandis que le nombre de réticulations augmente. Un gradient de concentration est également observé de l'extérieur vers le cœur de l'échantillon, comme représenté sur les figures 4.27 et 4.28. Les couleurs correspondent à des iso-concentrations. Il apparaît donc que la concentration en oxygène et donc en réticulations augmente du cœur vers la surface de l'échantillon. Le cœur de l'échantillon est donc préservé par rapport à la surface extérieure. Le cœur de l'échantillon de 35 mm a une concentration plus faible en réticulations que celui de 20 mm. En effet, la distance à parcourir par l'oxygène est plus grande pour le plus grand diamètre et permet donc de mieux préserver le cœur de l'échantillon.

La viscosité normée par rapport à la viscosité initiale et locale a ensuite été déduite à partir du nombre de réticulations $[X]$. Pour cela l'équation 1.9 développée par Nicodeau *et al.* a été utilisée [Nicodeau2005] pour simuler la viscosité normalisée par rapport à la viscosité initiale à partir du nombre d'actes de réticulations n (équation 4.38). Ce dernier est égal à la concentration en réticulations divisée par la masse volumique ρ . M_{w_0} et I_{p_0} sont respectivement la masse molaire en poids et l'indice de polydispersité du PEEK brut étudié au Chapitre 3 dont les valeurs sont résumées dans la table 4.4. L'équation 1.9

de Nicodeau *et al.* a été définie à partir de la composante visqueuse de la viscosité mais Choupin *et al.* l'ont par la suite modifiée en la redéfinissant à partir de la viscosité [Choupin+2018]. Ici, la viscosité sera donc simulée à partir de l'équation 4.38.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{[X]}{\rho} \frac{M_{w0}}{I_{p0}}\right)^{-3,4} \quad (4.38)$$

Les profils de viscosité dans le rayon et au cours du temps ont donc pu être tracés (figure 4.29). Comme cela était prévisible, la viscosité augmente au cours du temps et avec le rayon : la viscosité augmente d'autant plus rapidement que l'on s'approche de la surface de l'échantillon en contact avec l'atmosphère.

La viscosité apparente normée de l'échantillon a été tracée au cours du temps en intégrant la viscosité locale sur la géométrie selon l'équation 4.39 (figure 4.30). Cette équation a été déduite de la relation entre le couple de rotation du rhéomètre et la viscosité en configuration plan-plan. La démonstration est présentée en Annexe E. Il apparaît que le modèle permet de simuler la tendance observée expérimentalement. Néanmoins, l'évolution est trop lente et ne permet pas de simuler fidèlement la réalité. Les valeurs de viscosité sont trop faibles par rapport à celles obtenues expérimentalement. Par exemple, pour la géométrie de rayon 17,5 mm, expérimentalement la viscosité atteinte au bout de 2000 s est environ égale à 3 fois la viscosité initiale, contre 1,00102 fois avec la simulation.

$$\eta_{app} = \frac{1}{R^4} \sum_{i=1}^n \eta_i (r_i^4 - r_{i-1}^4) \quad (4.39)$$

4.3.5 Discussion

L'écart de viscosité observé entre les deux échantillons de rayon différent pourrait être dû au phénomène de diffusion de l'oxygène dans le polymère. L'oxygène pénétrant l'échantillon, diffuse dans celui-ci mais réagit également en l'oxydant. Le modèle de diffusion-réaction proposé dans la littérature peut alors être utilisé pour simuler ce phénomène. Cela implique de connaître les paramètres physiques du modèle qui sont les constantes de cinétique de dégradation, les concentrations des différentes espèces et le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le PEEK à l'état fondu. La détermination de ces paramètres n'a pas pu être réalisée dans le cadre de cette thèse et les paramètres utilisés ont été extraits de la littérature. Cela a permis en première approche d'obtenir l'évolution des concentrations en oxygène et en réticulations au cours du temps et en fonction du rayon dans l'échantillon.

Ensuite, la relation développée par Nicodeau *et al.* a été utilisée afin de calculer la viscosité locale en fonction de la concentration en réticulations. Enfin, la viscosité apparente de l'échantillon a été déterminée selon la relation entre couple de rotation du rhéomètre et viscosité en configuration plan-plan.

Globalement, il apparaît que la tendance d'évolution de la viscosité correspond à l'observation expérimentale. Néanmoins, les valeurs de viscosité normalisée sont trop éloignées de l'expérimentation.

Afin de pouvoir vérifier l'origine de cet écart entre l'évolution de la viscosité selon la taille de l'échantillon plusieurs taches sont nécessaires. Tout d'abord, une analyse fine des paramètres physiques du problème est à prévoir afin de simuler plus fidèlement la

réalité. Pour cela une étude cinétique à l'état fondu serait nécessaire pour déterminer l'ensemble des constantes de vitesse de réactions des mécanismes de dégradation. Dans un deuxième temps, il faudrait déterminer expérimentalement le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le PEEK à l'état fondu. Par ailleurs, le coefficient de diffusion a été considéré comme constant tout au long de l'essai mais il serait nécessaire de vérifier cette hypothèse sur des échantillons au cours de leur réticulation. En effet, le taux de réticulation entraînerait une diminution de ce dernier [Klopffer+2001]. Il faudrait alors pouvoir mesurer le coefficient de diffusion tout au long de l'essai à l'état fondu.

De plus, un moyen de mesure permettant de connaître la concentration en oxygène localement serait idéal.

D'autre part, la relation de Nicodeau *et al.* utilisée devrait être vérifiée dans ce cas de figure. En effet, celle-ci est définie pour des chaînes de polymère linéaires, or dans ce cas le polymère commence à réticuler et change donc de configuration. De plus, la masse molaire et l'indice de polymolécularité considérés correspondent à l'état initial et donc non dégradé du PEEK. Il faudrait alors vérifier par chromatographie d'exclusion stérique leur valeur à différents taux de réticulations pour pouvoir prendre en compte leur évolution. La masse volumique du PEEK au cours de l'essai devrait également être déterminée.

La simulation de la viscosité a permis de montrer qu'une sensibilité au diamètre de l'échantillon est bien à prendre en compte car le facteur d'aspect surface/volume a très certainement un impact majeur sur le comportement de la matrice PEEK durant la consolidation de préformes composites. Cet effet pourrait être dû à un problème de diffusion-réaction, mais une analyse plus précise des paramètres physiques est indispensable pour valider cette hypothèse.

Par ailleurs, il est également possible que l'effet barrière décrit par Pascual *et al.* [Pascual+2019] ait joué un rôle dans la différence de viscosité observée. En effet, autour de 400°C les auteurs ont montré que le polymère s'oxyde plus vite que l'oxygène ne diffuse, ce qui entraîne la formation d'une couche réticulée imperméable à l'oxygène. Cette couche protège alors le cœur de l'échantillon. Comme observé précédemment, l'échantillon avec le plus petit diamètre atteint plus vite la température de palier isotherme à 400°C, ainsi la couche barrière pourrait se former plus rapidement. La couche réticulée jouerait le rôle de protection contre la diffusion de l'oxygène mais pourrait également entraîner l'augmentation de la viscosité locale et donc de la viscosité apparente. Le même effet se produirait pour l'échantillon de plus grand diamètre mais avec un temps de latence, entraînant un retard de l'augmentation de la viscosité. Ainsi, il serait intéressant de mesurer l'épaisseur des couches barrières qui sont observées expérimentalement (couche marron foncée) et de déterminer le taux de réticulation associé pour différents temps de palier isotherme. L'épaisseur de la couche barrière pourrait alors être reliée au taux de réticulation et à la viscosité mesurée, afin d'évaluer l'impact de cette couche sur la mesure de la viscosité en rhéométrie plan-plan.

4.4 Bilan intermédiaire

Les difficultés d'imprégnation observées dans le Chapitre 2 et expliquées par la dégradation de la matrice PEEK ont pu être modélisées à partir d'un modèle de viscosité prenant en compte la dégradation et intégré au modèle d'imprégnation de préformes

comêlées de Bernet *et al.* [Bernet+1999]. Ce modèle a permis de simuler l'évolution de la viscosité lorsque la matrice se dégrade et de pouvoir prédire le taux de porosités obtenu pour les plaques composites fabriquées. Les tendances obtenues expérimentalement pour l'effet de la pression et du temps de consolidation ont pu être reproduites mais une amélioration serait à apporter concernant l'effet de la température. En effet, pour de hautes températures la simulation surestime le taux de porosités. Une rupture de tendance a été observée expérimentalement à partir d'environ 400 °C qui pourrait s'expliquer par un régime d'apport en oxygène différent. Un effet protecteur dû à la formation d'une couche barrière pourrait notamment en être à l'origine. Cette couche se formerait à haute température par réticulation et serait imperméable à l'oxygène, préservant le cœur de l'échantillon.

La compréhension des mécanismes d'apport de l'oxygène à l'état fondu et selon la forme de l'échantillon est donc primordiale.

La simulation du couplage diffusion-réaction de l'oxygène d'un échantillon de rhéologie a permis de mettre en évidence un fort gradient de concentration en oxygène et en réticulations entre le cœur et la surface de l'échantillon. L'évolution de la viscosité associée à celle du nombre de réticulations a permis de reproduire la forme des courbes de viscosité mais n'a pas permis de retrouver les valeurs expérimentales. Afin de vérifier l'hypothèse de l'effet de la diffusion-réaction sur la viscosité de la matrice, la simulation doit notamment être améliorée avec :

- l'adaptation des constantes cinétiques de thermo-oxydation ainsi que du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le PEEK à l'état fondu
- la mesure locale des concentrations en oxygène
- l'adaptation de l'équation reliant la viscosité au nombre de réticulations, en tenant compte par exemple de l'évolution de la masse molaire en poids.

Par ailleurs, l'effet de la couche barrière formée lors de la dégradation sur ce phénomène de diffusion-réaction et donc la détermination de la viscosité doivent être évalués.

Conclusion générale et perspectives

Alors que les mécanismes de dégradation thermique à l'état caoutchoutique et fondu des matrices thermostables **PAEK** sont aujourd'hui identifiés dans la littérature, ainsi que les conséquences directes (augmentation des masses molaires, création de sous-produits de dégradation) et indirectes (augmentation de la viscosité, abaissement de la température de cristallisation) sur les propriétés physiques et mécaniques de ces polymères thermoplastiques, l'impact de cette dégradation sur la consolidation des composites carbone/**PAEK** n'a que rarement été étudiée. Les travaux de Phillips *et al.* menés dans les années 1990 ont pourtant révélé qu'une dégradation pouvait avoir un effet critique sur la processabilité des composites [Phillips+1997]. Ces travaux de thèse visait donc à identifier l'impact de la sensibilité des matrices **PAEK** à la dégradation à l'état fondu sur la consolidation des composites carbone/**PAEK**.

Dans ces travaux sur la stabilité thermique de matrices thermostables et plus particulièrement du **PEEK**, l'effet de la dégradation sur la processabilité des composites a été mis en évidence par la comparaison de la consolidation de préformes textiles **NCF** réalisées à partir de fils comêlés avec celle d'un semi-produit poudré. En effet, contrairement aux résultats présentés dans la littérature, la distribution homogène des filaments de **PEEK** au sein des renforts dans les semi-produits comêlés n'a pas permis d'atteindre une imprégnation optimale avec un temps de consolidation réduit. Au contraire, le semi-produit poudré s'est avéré plus aisé à consolider alors que les mèches de carbone 3k composant ce produit sont totalement sèches avant consolidation. La caractérisation des matrices a permis d'attribuer cette différence de comportement à un état initial différent de la matrice **PEEK** dans les différents semi-produits. En particulier, une diminution faible mais significative de la masse molaire a été observée par **SEC** pour les matrices des produits **NCF**, signifiant que les étapes de préparation des préformes comêlées engendre des modifications chimiques de la matrice, qui peuvent être associées au mécanisme de scission de chaînes constituant la première étape du processus de dégradation des **PAEK** décrit dans la littérature.

L'analyse de la stabilité thermique des différentes matrices a par ailleurs révélé que les fils des semi-produits **NCF** comêlés se dégradent bien plus rapidement que le **PEEK** brut non transformé, et que ces évolutions marquées de la température de cristallisation et de la viscosité avec le temps d'exposition dans un environnement oxydant à haute température à l'état fondu sont liées principalement à la présence d'ensimage sur les fils de **PEEK**. Aussi, même si les scissions de chaînes constatées par **SEC** peuvent expliquer en partie une dégradation plus rapide des matrices **PEEK** sous forme de fil, les résultats obtenus sur les fils désensimés révèlent que c'est la solution d'ensimage déposée sur les fils dans le procédé d'extrusion-filage qui est responsable de la cinétique rapide de dégradation de la matrice des semi-produits **NCF**.

Cet effet de l'ensimage a été confirmé au travers de l'étude de fils produits par extrusion-filage par l'IFTH dans des conditions contrôlées, mais les résultats de DSC et de rhéologie obtenus sur les filaments prélevés à différentes étapes du procédé ont également permis de discriminer l'impact des différents paramètres de l'extrusion-filage. Indépendamment du filage et de l'ensimage, il a été confirmé que la transformation par extrusion a un impact sur l'intégrité du PEEK et qu'elle entraîne une diminution des masses molaires et un décalage vers les plus basses températures des mécanismes de dégradation. L'étude des fils, notamment par ATG couplée FTIR, a de plus confirmé que l'ensimage est le principal facteur d'accélération de la dégradation et que la cinétique de formation de sous-produits de dégradation est modifiée en présence d'ensimage. Ceci suggère que les mécanismes de dégradation sont altérés en présence d'ensimage (réactions et/ou constantes de réaction), et qu'ils sont susceptibles d'évoluer en fonction de la nature et de la stabilité des additifs. Les résultats obtenus sur les systèmes PEKK+Additifs utilisés dans le procédé de fabrication de nappes préimprégnées indiquent en effet que la stabilité des additifs est un facteur critique de la dégradation des matrices. Aussi, dans la mesure où les additifs sont indispensables à la production de semi-produits composites, ils doivent être sélectionnés avec soin afin de minimiser leur interaction avec la matrice. La stabilité thermique des additifs dans la gamme en température de mise en œuvre des matrices PAEK pourrait alors être un des paramètres principaux de sélection.

Afin de proposer un outil d'optimisation de la mise en œuvre des préformes composites, un modèle d'imprégnation prenant en compte la dégradation de la matrice au cours de sa mise en œuvre a été développé. Ce modèle d'imprégnation intègre une loi d'évolution thermo-cinétique de la viscosité du PEEK représentative de la dégradation et basée sur les résultats expérimentaux de rhéologie en cisaillement. Le modèle a permis de définir une limite intrinsèque de processabilité du PEEK basée sur un critère de « viscosité non recouvrable » : cette limite temporelle correspond au temps pour lequel un niveau de viscosité ne peut être maintenu constant par une augmentation de la température. Cette limite sur la viscosité se traduit par une limite de processabilité en imprégnation, qui contrairement à la proposition de Phillips *et al.*, ne découle pas d'une limite arbitraire sur le niveau de viscosité [Phillips+1997].

La confrontation des résultats de simulation avec les résultats expérimentaux de porosités obtenus en fonction des conditions de mise en œuvre montre que le modèle reproduit correctement l'effet du temps sur la consolidation. En raison de l'avancement de la dégradation, l'augmentation du temps ne s'avère pas bénéfique à l'imprégnation. De même, le modèle retranscrit l'effet de la pression sur la consolidation. En revanche, le modèle développé ne permet pas d'expliquer les faibles taux de porosités obtenus à haute température. Une étude plus approfondie de la cinétique de dégradation durant la mise en œuvre des composites est nécessaire pour expliquer cette divergence du modèle à haute température.

Une des hypothèses les plus probables est la modification des conditions environnementales durant la consolidation. L'oxygène est en effet un facteur déterminant de la cinétique de dégradation. Il est donc possible qu'à haute température, la disponibilité de l'oxygène soit rapidement modifiée dès l'application de la pression de consolidation grâce à l'écoulement rapide de la matrice aux premiers instants du cycle de consolidation : l'écoulement rapide pourrait favoriser la fermeture des canaux poreux et ainsi modifier le mécanisme d'apport d'oxygène. L'apport d'oxygène passerait alors d'un processus

de convection à un mécanisme de diffusion. Cette hypothèse est cohérente avec les différences de cinétique de dégradation constatées en rhéologie en fonction du diamètre de la géométrie plan-plan utilisée. Ces résultats révèlent d'ailleurs que le facteur de forme de l'échantillon a un impact important sur la cinétique de dégradation et il est donc probable que le comportement constaté par rhéométrie sous-estime la cinétique réelle de dégradation des filaments de la préforme comêlée. Afin de poser les bases d'une étude du couplage entre la diffusion de l'oxygène et l'évolution de la viscosité de la matrice **PEEK**, une première piste de recherche a été initiée au travers d'un couplage diffusion-réaction. Cette étude préliminaire du couplage entre la diffusion d'oxygène et la réaction de réticulation n'a pas permis de reproduire les données expérimentales de viscosité, mais montre des tendances cohérentes par rapport aux résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus concernant une dégradation de la matrice de préformes composites pourraient ainsi être transposés à d'autres types de procédés de mise en œuvre comme par exemple l'**ATP** ou l'**AFP**. En effet, bien que les temps d'exposition soient plus courts dans ces procédés, des températures supérieures à 400°C sont généralement atteintes et sous air [Dolo+2017; Martín+2018]. Par ailleurs, la mise en œuvre du composite comprend non seulement les étapes de fabrication de la préforme et de consolidation mais aussi des étapes ultérieures d'estampage ou encore de soudage. Cela implique ainsi de nouvelles transformations à de hautes températures pour lesquelles la dégradation cumulée à chaque étape peut avoir des conséquences sur la maîtrise des étapes ultérieures.

Néanmoins, il est nécessaire d'aller plus loin dans la compréhension de la dégradation des matrices **PAEK** lors de leur mise en œuvre pour maîtriser ces phénomènes et les conséquences engendrées sur les propriétés des composites. Aussi, le développement de codes de simulation plus fins prenant en compte les mécanismes et les phénomènes de dégradation permettrait d'améliorer les connaissances et d'optimiser les procédés de fabrication.

Ces travaux de thèse ouvrent ainsi de nombreuses perspectives d'investigation.

Une étude de l'effet du type d'additifs sur la cinétique de dégradation des **PAEK** permettrait d'identifier les mécanismes de dégradation en fonction de leur nature, de leur stabilité thermique et des produits de dégradation. Pour cela, des analyses chimiques comme l'**ATG/FTIR** ou plus fines comme de la **RMN** devraient être menées.

Par ailleurs, l'influence des renforts sur la dégradation de la matrice devrait être étudiée afin de compléter l'analyse et de se rapprocher du cas du composite. En effet, lorsqu'un ensimage est appliqué à la surface des renforts fibreux, une interaction de celui-ci avec la matrice **PAEK** est possible au cours de la dégradation. Comme l'avait identifié Denault *et al.*, l'ensimage à la surface des renforts pourraient dans certaines conditions accélérer la dégradation des matrices **PAEK** [Denault+1992]. Néanmoins, l'ensimage est également indispensable pour assurer une bonne interface entre les fibres et la matrice mais également la processabilité des **PAEK** dans le cas particulier de l'extrusion-filage. Ainsi, un travail d'optimisation et de compromis est nécessaire afin d'assurer une bonne interface fibre/matrice et de maximiser la stabilité thermique de l'ensimage dans la plage de température de transformation de la matrice.

Les investigations concernant l'effet de l'environnement et de son évolution sur la dégradation au cours de la consolidation doivent être approfondies. En effet, à haute température un changement de comportement a été observé conduisant à penser qu'un changement de mécanisme d'apport d'oxygène a eu lieu. Des essais sous bache à vide

et/ou interrompus couplés à de l'analyse d'image et la détermination du taux de porosités complèteraient les résultats et permettraient une meilleure compréhension des mécanismes d'apport d'oxygène. L'effet du moment d'application de la pression devrait également être considéré afin de vérifier l'hypothèse de fermeture de canaux d'oxygène au moment où la pression est appliquée et son influence sur la consolidation. Des analyses SEC dans différentes zones des plaques consolidées pourraient également apporter des précisions sur l'influence des paramètres de consolidation sur la distribution de masse molaire et donc le niveau de dégradation de la matrice localement.

Afin d'améliorer la compréhension de ces mécanismes d'apport d'oxygène et de proposer des leviers d'amélioration de la consolidation, la notion de facteur de forme doit également être prise en compte notamment dans la modélisation de l'imprégnation. En effet, ce paramètre semble avoir un effet significatif sur la cinétique de dégradation de la matrice PEEK. Une étude rhéologique plus approfondie selon la taille de l'échantillon serait nécessaire afin d'identifier le type de mécanisme mis en jeu dans la dégradation de la matrice. En effet, la diffusion de l'oxygène a été considérée mais les produits de dégradation pourraient également jouer un rôle. De plus, l'effet barrière mis en évidence par Pascual *et al.* pourrait également intervenir et engendrer une modification de l'apport d'oxygène [Pascual+2019]. Ainsi, de nouvelles techniques expérimentales devraient être développées pour étudier la diffusion à l'état fondu et identifier localement des produits de dégradation et/ou de réticulation. Il serait également nécessaire d'adapter le protocole de chauffage lors des essais de rhéologie afin de limiter la dégradation durant cette phase. Un inertage de l'enceinte du rhéomètre serait donc à envisager pour caractériser la viscosité sans dégrader la matrice lors de la phase de chauffage des filaments étudiés. Ainsi, il serait possible de caractériser à plus hautes températures ce qui se passe pendant la consolidation. Ces données permettraient notamment d'affiner la modélisation de l'évolution de la viscosité et donc de l'imprégnation.

Annexes

Pilote de thermocompression EDyCO

A

Le pilote de thermocompression EDyCO, signifiant élaboration dynamique des composites organiques, a été utilisé pour consolider les semi-produits étudiés dans la thèse et pour fabriquer les échantillons de rhéologie. Cet outil permet de fabriquer et de mettre en forme des pièces composites à matrice organique en appliquant un cycle en température et pression. Ce pilote permet de réduire les temps de cycle du fait de vitesses de chauffage et de refroidissement très rapides.

Le pilote est constitué :

- d'une presse hydraulique verticale de compression d'une capacité de 1000 kN ;
- d'un moule 3iTech[®] de $400 \times 400 \text{ mm}^2$ chauffé par un système de chauffage à induction ;
- d'un générateur de puissance de 200 kW ;
- d'un système de refroidissement pouvant délivrer 150 L min^{-1} ;
- d'un système de contrôle des paramètres du pilote.

La pression appliquée est contrôlée grâce à un capteur de force, sous forme de jauges de déformation, placé dans l'actionneur de la presse. Un capteur électrique inductif de déplacements linéaires (LVDT) permet de contrôler la position de la presse.

Le moule 3iTech[®] de Roctool est chauffé par un réseau formé de 12 canaux inductifs parallèles et régulièrement espacés. Ils sont placés à mi hauteur de chaque partie du moule (haut et bas). Le système de refroidissement est composé de canaux de 10 mm de diamètre de part et d'autre du moule et perpendiculaires aux canaux inductifs. Un système de régulation en température est également intégré au-dessus et en-dessous du moule. Il est composé de 8 canaux de régulation dans lesquels circule un fluide. Le contrôle en température du moule se fait grâce à un thermocouple placé à quelques millimètres de la surface du moule et au centre de celui-ci.

Le système de refroidissement du pilote est composé d'un réservoir d' 1 m^3 et d'un échangeur de chaleur d'une capacité de 200 kW. Des collecteurs avec électrovannes permettent de distribuer le débit dans les canaux de refroidissement et de basculer la circulation d'eau des canaux de régulation vers le réseau de refroidissement.

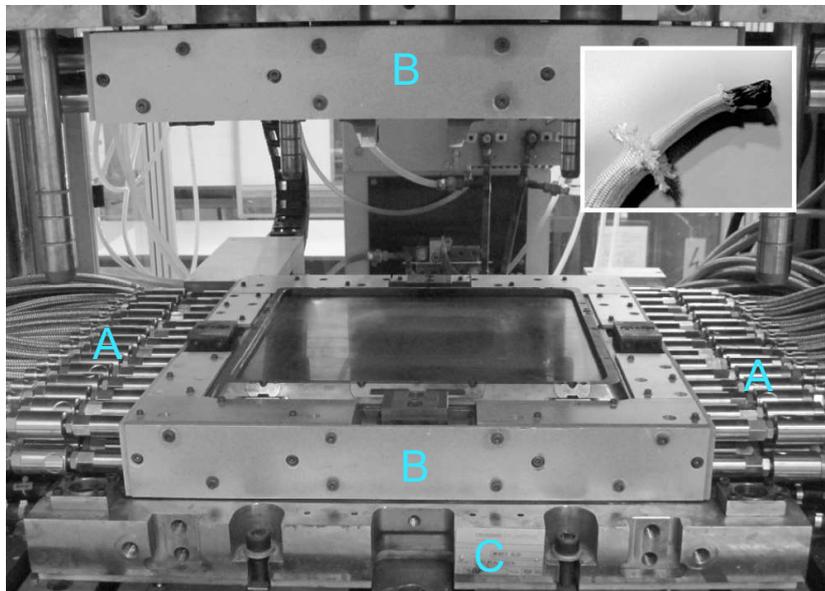


Figure A.1 – Moule 3iTech[®] chauffé par induction et inducteur en fil de cuivre tressé. A : canaux de refroidissement, B : localisation du système inductif, C : localisation du système de régulation

Résultats de consolidation

B

L'ensemble des combinaisons de paramètres testées avec le taux de porosités obtenu est présenté sur la figure [B.1](#) pour le NCF1 et figure [B.2](#) pour le NCF2.

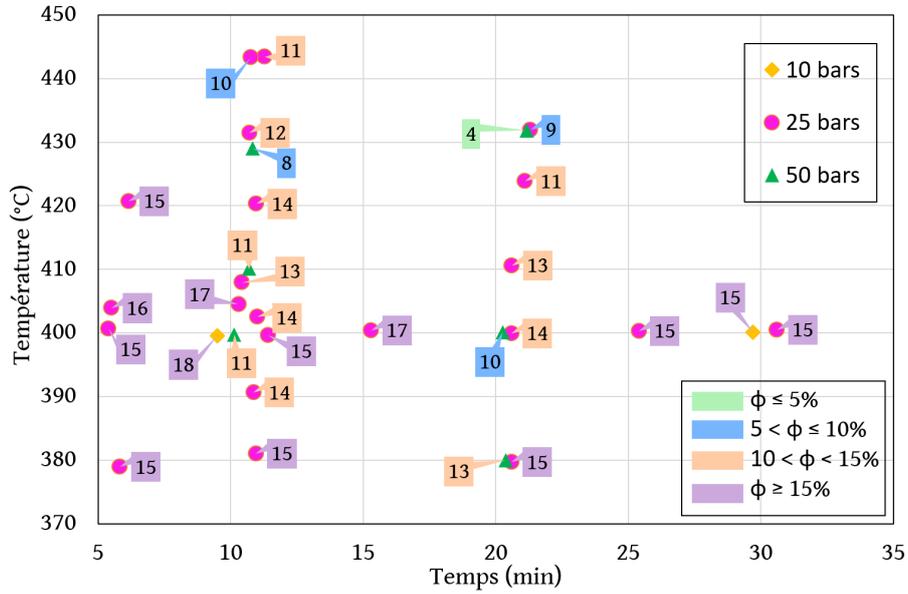


Figure B.1 – Bilan des taux de porosités de l’ensemble des plaques composites fabriquées à partir des semi-produits NCF1 en fonction des conditions de mise en œuvre. Les taux de porosités sont exprimés en pourcentage

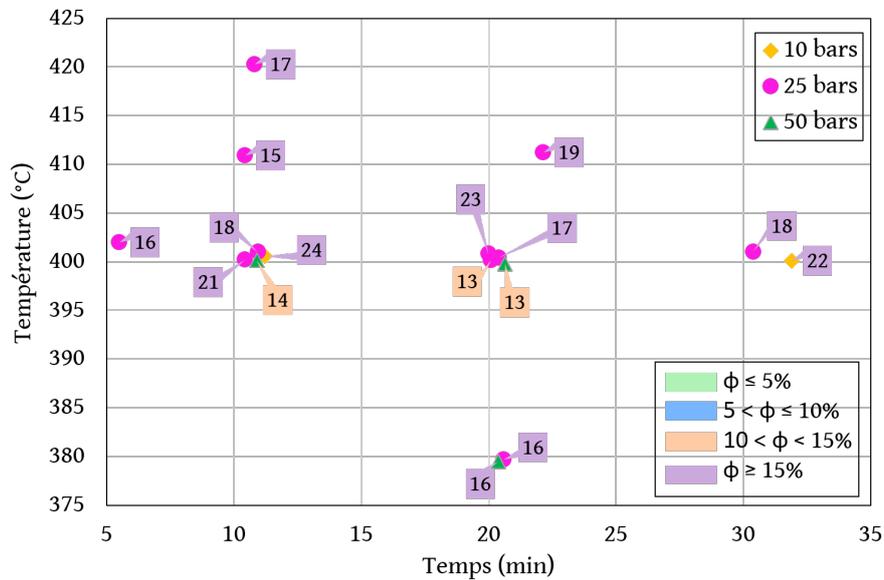


Figure B.2 – Bilan des taux de porosités de l’ensemble des plaques composites fabriquées à partir des semi-produits NCF2 en fonction des conditions de mise en œuvre. Les taux de porosités sont exprimés en pourcentage

Principe du Soxhlet

C

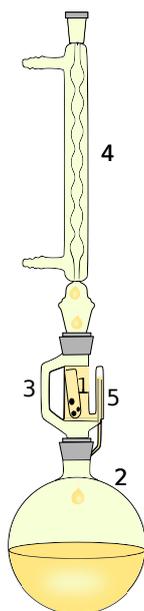


Figure C.1 – Schéma d'une extraction Soxhlet

Le schéma de la méthode est présenté sur la figure C.1. Elle consiste à placer un échantillon dans une cartouche poreuse dans la zone d'extraction (1), placé au-dessus d'un ballon rempli de solvant et porté à ébullition (2). Le solvant va alors s'évaporer en passant par un tube d'adduction (3), puis il va se condenser dans le réfrigérant (4), placé au-dessus de la zone d'extraction. Les gouttes du solvant vont alors tomber dans la cartouche où les espèces à extraire vont se solubiliser dans le solvant. Le solvant s'accumule peu à peu, jusqu'à déborder dans le siphon (5) et retomber dans le ballon chargé en extractibles. Le solvant va alors de nouveau s'évaporer et repasser à travers la cartouche, il s'agit d'un nouveau cycle. Ce nombre de cycles dépend de la nature des espèces à extraire. Ici, l'extraction a été réalisée avec de l'éther diéthylique pendant 4 h. Puis, le solvant a été évaporé et les résidus ont été pesés afin d'estimer le taux d'ensimage.

Principe de la rhéométrie en rotation plan-plan

D

L'essai, présenté dans la Figure D.1, consiste à placer un échantillon de matrice sous forme de pastille entre deux géométries jetables montées sur deux mors (1 et 2). Le système est constitué d'un four (3) et d'un moteur afin de mettre en rotation le mors relié à la géométrie du haut (1), et d'exercer une force sur l'échantillon. Le matériau est soumis à un cisaillement, dû à la rotation de la géométrie du haut (1), entraînée par un moteur, alors que la géométrie du bas est fixe (2).

La rotation imposée est harmonique afin d'obtenir des informations concernant les propriétés visco-élastiques du matériau. Ce cisaillement correspond à une déformation imposée, sinusoïdale $\varepsilon(t)$ d'amplitude ε_0 et de pulsation ω . La contrainte sinusoïdale résultante $\sigma(t)$ est obtenue à partir de la mesure du couple transmis par l'échantillon. Ainsi, $\sigma(t)$ est déphasé d'un angle θ par rapport à la déformation $\varepsilon(t)$ (équations D.1 et D.2).

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (\text{D.1})$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (\text{D.2})$$

Afin de calculer la viscosité complexe η^* , une grandeur complexe est nécessaire mathématiquement : G^* , appelée module complexe. Ce dernier s'écrit selon l'équation D.3, et la viscosité complexe η^* est alors déduite de l'équation D.4. G_S , la partie réelle de G^* , est le module de conservation qui caractérise le comportement élastique du matériau. G_L , la partie imaginaire de G^* , est le module de perte qui caractérise le comportement

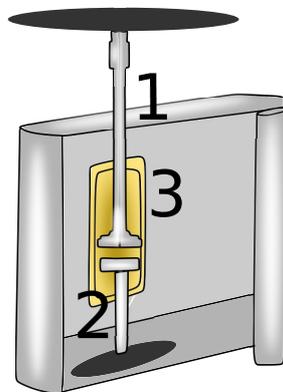


Figure D.1 – Schéma du rhéomètre utilisé

visqueux du matériau. La viscosité complexe η^* est égale à la viscosité en cisaillement en régime permanent pour des petites déformations [Cox+1958].

$$G^*(\omega) = G_S(\omega) + iG_L(\omega) \quad (\text{D.3})$$

$$\eta^*(\omega) = \frac{|G^*|}{\omega} \quad (\text{D.4})$$

Démonstration de la relation entre le couple de rotation et la viscosité dans un rhéomètre en configuration plan-plan

E.1	Équation de Stokes d'un polymère supposé newtonien	163
E.2	Expression du champ de vitesse	163
E.3	Équation de Stokes projetée	164
E.4	Conditions aux limites	164
E.5	Hypothèse de champ de vitesse et résolution	164
E.6	Identification complète du champ de vitesse	165
E.7	Loi de comportement	165
E.8	Expression du tenseur des contraintes	165
E.9	Expression du couple de rotation	166
E.10	Contribution de chaque tranche de rayon sur le couple	166

E.1 Équation de Stokes d'un polymère supposé newtonien

L'équation de Navier-Stokes pour un fluide newtonien incompressible s'écrit sous sa forme vectorielle :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho (\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}) = -\mathbf{grad} p + \rho \mathbf{g} + \eta \Delta \mathbf{v} \quad (\text{E.1})$$

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées dans le cas d'un écoulement de polymère fondu avec une viscosité η supérieure à 100 Pas :

- gravité négligeable donc $\rho \mathbf{g} \simeq 0$;
- écoulement rampant car $\mathbf{Re} \ll 1$ donc $\rho (\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}) \simeq 0$.

En considérant un écoulement en régime stationnaire, on obtient alors l'équation de Stokes d'un polymère visqueux :

$$\mathbf{grad} p = \eta \Delta \mathbf{v} \quad (\text{E.2})$$

E.2 Expression du champ de vitesse

L'écoulement d'un polymère dans une géométrie plan-plan d'un viscosimètre (repère cylindrique $0, r, \theta, z$) peut être supposé purement orthoradial. Le champ de vitesse s'écrit

alors simplement $\mathbf{v} = (0, v_\theta(r, z), 0)$. L'équation de continuité donne alors simplement :

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{E.3})$$

ce qui revient à écrire que l'écoulement est axisymétrique avec une indépendance de \mathbf{V} en θ . L'hypothèse d'une invariance en θ est d'ailleurs une hypothèse valable dans la configuration d'un viscosimètre plan-plan présentant une symétrie de révolution, indépendamment du résultat de l'équation de continuité.

E.3 Équation de Stokes projetée

En considérant les hypothèses précédentes et par projection suivant les axes r , θ et z , l'équation vectorielle de Stokes devient :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial p}{\partial r} &= 0 && / \mathbf{e}_r \\ 0 &= \eta \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_\theta) \right) \right) + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} && / \mathbf{e}_\theta \\ -\frac{\partial p}{\partial z} &= 0 && / \mathbf{e}_z \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

E.4 Conditions aux limites

Dans ce problème d'écoulement entre disques en rotation, les conditions limites s'écrivent :

$$v_\theta(r, 0) = 0 \quad (\text{E.5})$$

$$v_\theta(r, h) = r\omega \quad (\text{E.6})$$

E.5 Hypothèse de champ de vitesse et résolution

Du fait de la dépendance de la vitesse v_θ en r et en z , la vitesse orthoradiale peut être supposée dépendre de ces variables telles que :

$$v_\theta = z f(r) \quad (\text{E.7})$$

L'équation de Stokes sur \mathbf{e}_θ s'écrit alors :

$$\begin{aligned} &\eta \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r z f(r)) \right) \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} (z f(r)) = 0 \\ \Rightarrow &z \eta \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r f(r)) \right) \right) = 0 \\ \Rightarrow &\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r f(r)) = A \quad \text{A étant une constante} \\ \Rightarrow &r f(r) = \frac{Ar^2}{2} + B \quad \text{B étant une constante} \\ \Rightarrow &f(r) = \frac{Ar}{2} + \frac{B}{r} \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

Or, comme en $r = 0$, cette fonction $f(r)$ est non définie, on a naturellement $B = 0$. Il vient alors :

$$v_\theta = zf(r) = \frac{A}{2}rz \quad (\text{E.9})$$

E.6 Identification complète du champ de vitesse

Les conditions limites permettent d'identifier la constante A :

$$v_\theta(r, h) = r\omega = \frac{A}{2}rh \Rightarrow A = \frac{2\omega}{h} \quad (\text{E.10})$$

Le champ de vitesse complet s'exprime alors :

$$\mathbf{v} = \left(0, r\omega \frac{z}{h}, 0\right) \quad (\text{E.11})$$

E.7 Loi de comportement

Si le polymère est sollicité à faible vitesse de déformation ou que son comportement est peu rhéofluidifiant, son comportement peut être considéré comme newtonien. Le tenseur des contraintes s'écrit alors :

$$\bar{\sigma} = -p\bar{I} + 2\eta\dot{\bar{\epsilon}} \quad (\text{E.12})$$

E.8 Expression du tenseur des contraintes

Le champ de vitesse ne comportant qu'un seul terme orthoradial, le tenseur des vitesses de déformation s'exprime :

$$\dot{\bar{\epsilon}} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r}\right) & 0 \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r}\right) & 0 & \frac{1}{2}\frac{\partial v_\theta}{\partial z} \\ 0 & \frac{1}{2}\frac{\partial v_\theta}{\partial z} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{E.13})$$

Or, du fait de l'expression de $v_\theta(r, z)$:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r\omega \frac{z}{h}\right) - \frac{r\omega z}{r h}\right) = 0 \quad (\text{E.14})$$

$$\text{et} \quad \frac{1}{2}\frac{\partial v_\theta}{\partial z} = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial z}\left(r\omega \frac{z}{h}\right) = \frac{r\omega}{2h} \quad (\text{E.15})$$

Le tenseur des contraintes se réduit alors à :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & \eta \frac{r\omega}{h} \\ 0 & \eta \frac{r\omega}{h} & -p \end{pmatrix} \quad (\text{E.16})$$

E.9 Expression du couple de rotation

Le moment s'exprime :

$$\mathbf{C} = \iint_S \overrightarrow{OM} \wedge \overrightarrow{\mathbf{T}}(M \in S) dS \quad (\text{E.17})$$

le vecteur $\overrightarrow{\mathbf{T}}$ désignant le vecteur contrainte sur la surface S défini par :

$$\overrightarrow{\mathbf{T}}(M \in S) = \overline{\overline{\sigma}}(M \in S) \cdot \vec{n} \quad (\text{E.18})$$

et \vec{n} étant la normale sortante à la surface considérée.

Dans le cas du viscosimètre plan-plan, le point M appartient à la surface supérieure définie par $(r, 0, h)$ et seule la composante autour de l'axe z , c'est-à-dire $\mathcal{C}_z = \mathbf{C} \cdot \mathbf{e}_z$ est affectée par la viscosité du polymère. Le couple \mathcal{C}_z est alors défini par :

$$\mathcal{C}_z = \mathbf{C} \cdot \mathbf{e}_z = \int_0^{2\pi} \int_0^R \begin{pmatrix} r \\ 0 \\ h \end{pmatrix} \wedge \left(\overline{\overline{\sigma}}(r, 0, h) \cdot \mathbf{e}_z \right) r dr d\theta \quad (\text{E.19})$$

$$\mathcal{C}_z = \int_0^{2\pi} \int_0^R \begin{pmatrix} r \\ 0 \\ h \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ \eta \frac{r\omega}{h} \\ -p(r, h) \end{pmatrix} r dr d\theta \cdot \mathbf{e}_z \quad (\text{E.20})$$

Soit après calculs :

$$\mathcal{C}_z = 2\pi \int_0^R \eta \frac{\omega r^3}{h} dr = \frac{\eta \pi \omega R^4}{2h} \quad (\text{E.21})$$

E.10 Contribution de chaque tranche de rayon sur le couple

Si l'on considère que l'échantillon de polymère dans la géométrie plan-plan est composé de n tranches annulaires d'épaisseur dr de viscosité potentiellement différente η_i , il est possible d'estimer l'incrément de couple associé à chaque tranche dr selon :

$$\begin{aligned} d\mathbf{C} &= \overrightarrow{OM} \wedge \overrightarrow{\mathbf{T}}(r, z = h) dS \\ d\mathcal{C}_z &= 2\pi \int_{r_{i-1}}^{r_i} \eta_i \frac{\omega r^3}{h} dr = \frac{\eta_i \pi \omega}{2h} (r_i^4 - r_{i-1}^4) \end{aligned} \quad (\text{E.22})$$

Le couple total dans la géométrie plan-plan du rhéomètre peut donc être exprimé par une somme des incréments de différentes tranches :

$$\mathcal{C}_z = \frac{\pi \omega}{2h} \sum_{i=1}^n \eta_i (r_i^4 - r_{i-1}^4) \quad (\text{E.23})$$

Par cette méthode, il est donc possible d'exprimer la viscosité apparente à partir de l'évolution de la viscosité dans chaque tranche annulaire de l'échantillon de rhéologie. La viscosité apparente s'exprime alors :

$$\eta_{app} = \frac{1}{R^4} \sum_{i=1}^n \eta_i (r_i^4 - r_{i-1}^4) \quad (\text{E.24})$$

Bibliographie

- [Agassant+2014] J.-F. Agassant, P. Avenas, J.-Ph. Sergent, B. Vergnes et M. Vincent. *Mise en forme des polymères*. Lavoisier, 2014, p. 844 (cf. p. 71).
- [Agilent Technologies2015] Agilent Technologies. *Polyether Ether Ketones on Agilent PLgel MIXED-B with Gel Permeation Chromatography*. 2015 (cf. p. 24).
- [Aucher2009] Jérémie Aucher. “Etude comparative du comportement de composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable”. Thèse de doct. Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2009 (cf. p. 7).
- [Audouin+1994] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu et J. C.M. de Bruijn. *Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects*. 1994 (cf. p. 134).
- [Barbaux2018] Yann Barbaux. *L’annuaire des projets de l’Aerospace Valley*. 2018 (cf. p. 1).
- [Bardonnnet1992] Pierre Bardonnnet. “Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés”. In: *Techniques de l’Ingénieur* (1992) (cf. p. 10).
- [Beehag+1996] Andrew Beehag et Lin Ye. “Role of cooling pressure on interlaminar fracture properties of commingled CF/PEEK composites”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 27A.3 (1996), p. 175-182 (cf. p. 13, 42).
- [Bernet+1999] N. Bernet, V. Michaud, P.-E. Bourban et J.-A. E. Manson. “An impregnation Model for the Consolidation of Thermoplastic Composites Made from Commingled Yarns”. In: *Journal of Composite Materials* 33 (1999), p. 751-772 (cf. p. 2, 13, 14, 50, 107, 110-112, 116, 124, 125, 148).
- [Bernet+2001] N Bernet, V Michaud, P E Bourban et J A E Manson. “Commingled yam composites for rapid processing of complex shapes”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 32.11 (2001), p. 1613-1626 (cf. p. 13, 16-18, 114).
- [Bessard2012] Emeline Bessard. “Matériaux composites structuraux à base de PEEK élaborés par thermo-compression dynamique relation procédé-propriétés”. Thèse de doct. Université de Toulouse, 2012 (cf. p. 1, 10, 11, 13, 29).
- [Bigg+1988] D M Bigg, D F Histock, J R Preston et E J Bradbury. “High Performance Thermoplastic Matrix Composites”. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 1 (1988), p. 146-160 (cf. p. 1).
- [Bouchard2013] Jonas Bouchard. “Développement de nouvelles fibres thermostables fonctionnelles chargées en nanotubes de carbone pour des matériaux composites structuraux dans des applications aéronautiques et ferroviaires”. Thèse de doct. Université de Lille, 2013 (cf. p. 7).

- [Bourban+2001] P. E. Bourban, N. Bernet, J. E. Zanetto et Jan Anders E. Månson. “Material phenomena controlling rapid processing of thermoplastic composites”. In: *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing* 32.8 (2001), p. 1045-1057 (cf. p. 12, 14, 18, 114).
- [Celina+2018] Mathew C. Celina et Adam Quintana. “Oxygen diffusivity and permeation through polymers at elevated temperature”. In: *Polymer* 150 (2018), p. 326-342 (cf. p. 134, 135).
- [Chan+1986] C.-M Chan et S. Venkatraman. “Crosslinking of poly(arylene ether ketone)s 1. Rheological behavior of the melt and mechanical properties of cured resin”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 32.7 (1986), p. 5933-5943 (cf. p. 63, 66, 83).
- [Chen+2018] Junlin Chen, Kai Wang, Anqi Dong, Xuekuan Li, Xing Fan et Yan Zhao. “A comprehensive study on controlling the porosity of CCF300/PEEK composites by optimizing the impregnation parameters”. In: *Polymer Composites* 39.10 (2018), p. 3765-3779 (cf. p. 2, 18, 19, 21, 53, 107).
- [Chivers+1994] R.A. Chivers et D.R. Moore. “The effect of molecular weight and crystallinity on the mechanical properties of injection moulded poly(aryl-ether-ether-ketone) resin”. In: *Polymer* 35.1 (1994), p. 110-116 (cf. p. 10).
- [Choi+1999] B-D Choi, O Diestel et P Offermann. “Commingled CF/PEEK Hybrid Yarns for Use in Textile Reinforced High Performance Rotors”. In: *12th International Conference on Composite Materials (ICCM)*. Paris, 1999, p. 796-806 (cf. p. 13).
- [Choupin+2018] T. Choupin, B. Fayolle, G. Régnier, C. Paris, J. Cinquin et B. Brulé. “Macromolecular modifications of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer at the melting state”. In: *Polymer Degradation and Stability* 155 (2018), p. 103-110 (cf. p. 2, 26, 53, 60, 74, 83, 101, 146).
- [Choupin2017] Tanguy Choupin. “Mechanical performances of PEKK thermoplastic composites linked to their processing parameters”. Thèse de doct. Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2017 (cf. p. 7, 100).
- [Cole+1992] K. C. Cole et I. G. Casella. “Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation in films of poly(etheretherketone)”. In: *Thermochimica Acta* 211 (1992), p. 209-228 (cf. p. 32, 35).
- [Cole+1993] K.C. Cole et I.G. Casella. “Fourier transform infra-red spectroscopic study of thermal degradation in poly(ether ether ketone)-carbon composites”. In: *Polymer* 34.4 (1993), p. 740-745 (cf. p. 2, 24, 32, 58).
- [Colin+2006] Xavier Colin et Jacques Verdu. “Polymer degradation during processing”. In: *Comptes Rendus Chimie* 9.11-12 (2006), p. 1380-1395 (cf. p. 134).
- [COLIN+2021] Xavier COLIN, Fatima ESSATBI, Justine DELOZANNE et Gurvan MOREAU. “A new analytical model for predicting the thermal oxidation kinetics of composite organic matrices. Application to diamine cross-linked epoxy”. In: *Polymer Degradation and Stability* 186 (2021), p. 109513 (cf. p. 134).
- [Colin2000] Xavier Colin. “Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques”. Thèse de doct. 2000 (cf. p. 7).

-
- [Colquhoun+2009] Howard M Colquhoun, Philip Hodge, P V Paoloni, P Terry Mcgrail et Paul Cross. “Reversible , Nondegradative Conversion of Crystalline Aromatic Poly (ether ketone) s into Organo-Soluble Poly (ether dithioketal) s”. In: *Macromolecules* 42.6 (2009), p. 1955-1963 (cf. p. 24).
- [Courrech2010] Sébastien Courrech. *ASTech Paris Region - Lancement du projet COMPTINN (COMPosites TIèdes et INNovants)*. 2010 (cf. p. 1).
- [Courvoisier+2018] Emilie Courvoisier, Yoann Bicaba et Xavier Colin. “Multi-scale and multi-technique analysis of the thermal degradation of poly(ether ether ketone)”. In: *Polymer Degradation and Stability* 151 (2018), p. 65-79 (cf. p. 2, 8, 24, 29, 32-34, 58, 60, 80, 83, 91).
- [Courvoisier2017] Emilie Courvoisier. “Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l’absorption d’eau”. Thèse de doct. École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2017 (cf. p. 57, 135, 136, 145).
- [Cox+1958] W. P. Cox et E. H. Merz. “Correlation of dynamic and steady flow viscosities”. In: *Journal of Polymer Science* 28.118 (1958), p. 619-622 (cf. p. 162).
- [Cunliffe+1982] A. V. Cunliffe et A. Davis. “Photo-oxidation of thick polymer samples—Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins”. In: *Polymer Degradation and Stability* 4.1 (1982), p. 17-37 (cf. p. 134).
- [Da Cunha Vasconcelos+2014] Gibran Da Cunha Vasconcelos, Rogério Lago Mazur, Bruno Ribeiro, Edson Coccieri Botelho et Michelle Leali Costa. “Evaluation of Decomposition Kinetics of Poly (Ether-Ether-Ketone) by Thermogravimetric Analysis”. In: *Materials Research* 17.1 (2014), p. 227-235 (cf. p. 2, 75).
- [Dandy+2015] L. O. Dandy, G. Oliveux, J. Wood, M. J. Jenkins et G. A. Leeke. “Accelerated degradation of Polyetheretherketone (PEEK) composite materials for recycling applications”. In: *Polymer Degradation and Stability* 112 (2015), p. 52-62 (cf. p. 2, 24, 31).
- [Daoust+1994a] D. Daoust, P. Godard, J. Devaux, R. Legras et C. Strazielle. “Chemical modification of poly(ether ether ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 1. Absolute molecular-mass determination for sulfonated PEEK”. In: *Polymer* 35.25 (1994), p. 5491-5497 (cf. p. 24).
- [Daoust+1994b] D. Daoust, P. Godard, J. Devaux, R. Legras et C. Strazielle. “Chemical modification of poly(ether ether ketone) for size exclusion chromatography at room temperature: 2. On the reliability of the derivatization procedure for PEEK molecular-mass determination-application to PEEK-carbon fibre composite”. In: *Polymer* 35.25 (1994), p. 5498-5503 (cf. p. 24).
- [Day+1988] M Day, T Suprunchuk, J D Cooney et D M Wiles. “Thermal Degradation of Poly(aryl-Ether-Ether-Ketone) (PEEK): A Differential Scanning Calorimetry Study”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 36.28274 (1988), p. 1097-1106 (cf. p. 24-26, 53, 62, 80).
- [Day+1989] M Day, J D Cooney et D M Wiles. “The thermal stability of poly(aryl-ether ether-ketone) as assessed by thermogravimetry”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 38.29850 (1989), p. 323-337 (cf. p. 30, 35, 90).

- [Day+1990a] M Day, D Sally, D M Wiles et Division Chemistry. “[Thermal Degradation of Poly\(aryl-Ether-Ether-Ketone\) : Experimental Evaluation of Crosslinking Reactions](#)”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 40.30271 (1990), p. 1615-1625 (cf. p. [2](#), [23](#), [24](#), [26](#), [32](#)).
- [Day+1990b] M. Day, J. D. Cooney et D. M. Wiles. “[The thermal degradation of poly\(aryl-ether-ether-ketone\) \(PEEK\) as monitored by pyrolysis-GC/MS and TG/MS](#)”. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 18.31856 (1990), p. 163-173 (cf. p. [24](#), [30-32](#), [35](#)).
- [De Gennes1971] P. G. De Gennes. “[Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles](#)”. In: *The Journal of Chemical Physics* 55.2 (1971), p. 572-579 (cf. p. [110](#)).
- [Deignan+2017] A. Deignan, W. F. Stanley et M. A. McCarthy. “[Insights into wide variations in carbon fibre/polyether-ether-ketone rheology data under automated tape placement processing conditions](#)”. In: *Journal of Composite Materials* (2017), p. 1-16 (cf. p. [16](#), [17](#)).
- [Denault+1992] J Denault et T. Vu-Khanh. “[Crystallization and fiber/matrix interaction during the molding of PEEK/carbon composites](#)”. In: *Polymer Composites* 13.5 (1992), p. 361-371 (cf. p. [63](#), [68](#), [151](#)).
- [Díaz+2003] Jorge Díaz et Luis Rubio. “[Developments to manufacture structural aeronautical parts in carbon fibre reinforced thermoplastic materials](#)”. In: *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003), p. 342-346 (cf. p. [1](#)).
- [Díez-Pascual+2012] Ana M. Díez-Pascual, Jingwen Guan, Benoit Simard et Marián A. Gómez-Fatou. “[Poly\(phenylene sulphide\) and poly\(ether ether ketone\) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper: I - Structure, thermal stability and crystallization behaviour](#)”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 43.6 (2012), p. 997-1006 (cf. p. [17](#)).
- [Dolo+2017] Guillaume Dolo, Julien Férec, Denis Cartié, Yves Grohens et Gilles Ausias. “[Model for thermal degradation of carbon fiber filled poly\(ether ether ketone\)](#)”. In: *Polymer Degradation and Stability* 143 (2017), p. 20-25 (cf. p. [2](#), [24](#), [29](#), [32](#), [151](#)).
- [Dubois+1995] Jean-claude Dubois et Guy Rabilloud. “[Polymères hétérocycliques thermostables Polymères hétérocycliques thermostables](#)”. In: *Techniques de l'ingénieur* (1995) (cf. p. [7](#)).
- [Elmaleh2013] Julien Elmaleh. *[L'A350 XWB, premier Airbus avec plus de 50 % de composites](#)*. 2013 (cf. p. [1](#)).
- [Feigenblum+] J Feigenblum et J Fritsch. “[Cost effective and advanced fiber reinforced thermoplastic processing for performance applications](#)”. In: *SAMPE 2013. Proceedings of a conference held Long Beach*, p. 11 (cf. p. [45](#)).
- [Folkes+1993] M. J. Folkes, G. Kalay et A. Ankara. “[The effect of heat treatment on the properties of peek and APC2](#)”. In: *Composites Science and Technology* 46.1 (1993), p. 77-83 (cf. p. [2](#), [9](#), [10](#), [24](#)).
- [François-Heude+2015a] Alexandre François-Heude, Emmanuel Richaud, Alain Guinault, Eric Desnoux et Xavier Colin. “[Impact of oxygen transport properties on polypropylene thermal oxidation, part 1: Effect of oxygen solubility](#)”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 132.5 (2015), p. 1-16 (cf. p. [134](#)).

-
- [François-Heude+2015b] Alexandre François-Heude, Emmanuel Richaud, Alain Guinault, Eric Desnoux et Xavier Colin. “Impact of oxygen transport properties on the kinetic modeling of polypropylene thermal oxidation. II. Effect of oxygen diffusivity”. In: *Journal of Applied Polymer Science* 132.6 (2015) (cf. p. 134).
- [Fujihara+2004] K. Fujihara, Zheng Ming Huang, S. Ramakrishna et H. Hamada. “Influence of processing conditions on bending property of continuous carbon fiber reinforced PEEK composites”. In: *Composites Science and Technology* 64.16 (2004), p. 2525-2534 (cf. p. 12, 13).
- [Furneaux+1981] G. C. Furneaux, K. J. Ledbury et A. Davis. “Photo-oxidation of thick polymer samples—Part I: The variation of photo-oxidation with depth in naturally and artificially weathered low density polyethylene”. In: *Polymer Degradation and Stability* 3.6 (1981), p. 431-442 (cf. p. 134).
- [Gao+2000] Shang-Lin Gao et Jang-Kyo Kim. “Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 31 (2000), p. 517-530 (cf. p. 15).
- [Gao+2001] Shang Lin -L Gao et Jang -K Kyo Kim. “Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part III: Impact damage performance”. In: *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing* 32 (2001), p. 775-785 (cf. p. 15).
- [Gaymans+1998] R.J. Gaymans et E. Wevers. “Impregnation of a glass fibre roving with a polypropylene melt in a pin assisted process”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29.5-6 (1998), p. 663-670 (cf. p. 11).
- [Gebart1992] B. R. Gebart. “Permeability of Unidirectional Reinforcements for RTM”. In: *Journal of Composite Materials* 26.8 (1992), p. 1100-1133 (cf. p. 2, 74, 107, 108).
- [Gil+2003] R. Garcia Gil, A. C. Long, M. J. Clifford et P. Harrison. “Modelling of isothermal consolidation in glass-polypropylene commingled composite”. In: *Plastics, Rubber and Composites* 32.2 (2003), p. 47-56 (cf. p. 2, 107, 114).
- [Giraud2011] Isabelle Giraud. “Elaboration d’ensimages thermoplastiques thermostables : Influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / Fibres de carbone”. Thèse de doct. Université de Toulouse, 2011 (cf. p. 8-10).
- [Goud+2019] Vijay Goud, Ramasamy Alagirusamy, Apurba Das et Dinesh Kalyanasundaram. “Influence of various forms of polypropylene matrix (fiber, powder and film states) on the flexural strength of carbon-polypropylene composites”. In: *Composites Part B: Engineering* 166.May 2018 (2019), p. 56-64 (cf. p. 13).
- [Grouve+] W.J.B. Grouve et R. Akkerman. “A Consolidation Process Model for Film-Stacking Glass / Pps Laminates”. In: () (cf. p. 2, 107).
- [Grouve+2012] W. J. B. Grouve et R. Akkerman. “Consolidation process model for film stacking glass/PPS laminates”. In: *Plastics, Rubber and Composites* 39.3-5 (2012), p. 208-215 (cf. p. 13).
- [Gruber+2012] Mark B. Gruber, Ira Z. Lockwood, Tracy L. Dolan, Steven B. Funck, John J. Tierney, Pavel Simacek, John W. Gillespie, Suresh G. Advani, Brian J. Jensen, Roberto J. Cano et Brian W. Grimsley. “Thermoplastic in situ placement requires better impregnated tapes and tows”. In: *International SAMPE Technical Conference*. 2012 (cf. p. 110).

- [Gupta+1997] V.B. Gupta et V.K. Kothari. *Manufactured Fibre Technology*. 1^{er} éd. Springer, Dordrecht, 1997 (cf. p. 59, 72).
- [Gutowski+1987a] T.G. Gutowski, Z. Cai, S. Bauer, D. Boucher, J Kingery et S. Wineman. “Consolidation Experiments for Laminate Composites”. In: *Journal of Composite Materials* 21 (1987), p. 650-669 (cf. p. 2, 107).
- [Gutowski+1987b] Timothy G. Gutowski, Tadahiko Morigaki et Zhong Cai. “The Consolidation of Laminate Composites”. In: *Journal of Composite Materials* 21.2 (1987), p. 172-188 (cf. p. 107).
- [Hartness1988] Timothy Hartness. “Thermoplastic Powder Technology for Advanced Composites”. In: *Materials and Processing Report* 3.2 (1988), p. 2-2 (cf. p. 13).
- [Hay+1987] J. N. Hay et D. J. Kemmish. “Thermal decomposition of poly(aryl ether ketones)”. In: *Polymer* 28.12 (1987), p. 2047-2051 (cf. p. 2, 24, 26, 30-32, 34, 35).
- [Hiscock+1989] D. F. Hiscock et D. M. Bigg. “Long-fiber-reinforced thermoplastic matrix composites by slurry deposition”. In: *Polymer Composites* 10.3 (1989), p. 145-149 (cf. p. 11).
- [Hou+1998] M Hou, L Ye, H J Leeb et Y W Maib. “Manufacture of a Carbon-Fabric-Reinforced Polyetherimide (CF / PEI) Composite Material”. In: *Composites Science and Technology* 58 (1998), p. 181-190 (cf. p. 18, 20, 21, 51, 53, 107).
- [Jespersen+2008] S. T. Jespersen, M. D. Wakeman, V. Michaud, D. Cramer et J. A.E. Månson. “Film stacking impregnation model for a novel net shape thermoplastic composite preforming process”. In: *Composites Science and Technology* 68.7-8 (2008), p. 1822-1830 (cf. p. 13, 74).
- [Jonas+1991] A. Jonas et R. Legras. “Thermal stability and crystallization of poly(aryl ether ether ketone)”. In: *Polymer* 32.15 (1991), p. 2691-2706 (cf. p. 2, 23, 24, 26, 29, 30, 35, 54, 60, 62, 80, 83, 90, 118).
- [Katsiropoulos+2009] Ch V. Katsiropoulos, Sp G. Pantelakis et B. C. Meyer. “Mechanical behavior of non-crimp fabric PEEK/C thermoplastic composites”. In: *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 52.2 (2009), p. 122-129 (cf. p. 12, 13, 17).
- [Khan+2010] Muhammad Amir Khan, Peter Mitschang et Ralf Schledjewski. “Identification of some optimal parameters to achieve higher laminate quality through tape placement process”. In: *Advances in Polymer Technology* 29.2 (2010), p. 98-111 (cf. p. 121, 122).
- [Khondker+2005] Omar A. Khondker, Umaru S. Ishiaku, Asami Nakai et Hiroyuki Hamada. “Fabrication Mechanical Properties of Unidirectional Jute/PP Composites Using Jute Yarns by Film Stacking Method”. In: *Journal of Polymers and the Environment* 13.2 (2005), p. 115-126 (cf. p. 13).
- [Kim+1989] T. W. Kim, E. J. Jun, M. K. Um et W. I. Lee. “Effect of pressure on the impregnation of thermoplastic resin into a unidirectional fiber bundle”. In: *Advances in Polymer Technology* 9.4 (1989), p. 275-279 (cf. p. 107).
- [Kiryushkin+1989] S. G. Kiryushkin et Yu A. Shlyapnikov. “Diffusion-controlled polymer oxidation”. In: *Polymer Degradation and Stability* 23.2 (1989), p. 185-192 (cf. p. 134).

-
- [Klinger+2009] Markus Klinger, Lars Poulsen Tolbod, Kurt V. Gothelf et Peter R. Ogilby. “Effect of polymer cross-links on oxygen diffusion in glassy PMMA films”. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 1.3 (2009), p. 661-667 (cf. p. 134).
- [Klopffer+2001] M H Klopffer et B Flaconnèche. “Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review”. In: *Oil & Gas Science and Technology* 56.3 (2001), p. 223-244 (cf. p. 145, 147).
- [Koerdt+2016] M. Koerdt, P. Schiebel, O. Focke et A. Herrmann. “Hybrid textiles - The other way of forming high-performance thermoplastic composites for primary structure”. In: *ECCM 2016 - Proceeding of the 17th European Conference on Composite Materials*. June. 2016, p. 26-30 (cf. p. 53).
- [Ledru2009] Johann Ledru. “Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques”. Thèse de doct. 2009, p. 230 (cf. p. 16-18).
- [Lee+2014] Kyung Hwan Lee, Seung Joon Lim et Woo Nyon Kim. “Rheological and thermal properties of polyamide 6 and polyamide 6/glass fiber composite with repeated extrusion”. In: *Macromolecular Research* 22.6 (2014), p. 624-631 (cf. p. 57, 97).
- [Long+2001] A. C. Long, C. E. Wilks et C. D. Rudd. “Experimental characterisation of the consolidation of a commingled glass/polypropylene composite”. In: *Composites Science and Technology* 61.11 (2001), p. 1591-1603 (cf. p. 107).
- [Ma+2011] Pibo Ma, Hong Hu, Lvtao Zhu, Baozhong Sun et Bohong Gu. “Tensile behaviors of co-woven-knitted fabric reinforced composites under various strain rates”. In: *Journal of Composite Materials* 45.24 (2011), p. 2495-2506 (cf. p. 13).
- [Malkin+1991] A. Ya Malkin et S. G. Kulichikhin. “Rheokinetics of curing”. In: *Advances in Polymer Science* 101 (1991), p. 216-257 (cf. p. 121).
- [Marissen+2000] R Marissen, L Th. van der Drift et J Sterk. “Technology for rapid impregnation of fibre bundles with a molten thermoplastic polymer”. In: *Composites Science and Technology* 60.10 (2000), p. 2029-2034 (cf. p. 11).
- [Martín+2018] M. I. Martín, F. Rodríguez-Lence, A. Güemes, A. Fernández-López, L. A. Pérez-Maqueda et A. Perejón. “On the determination of thermal degradation effects and detection techniques for thermoplastic composites obtained by automatic lamination”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 111 (2018), p. 23-32 (cf. p. 2, 24, 26, 27, 30, 32, 81, 151).
- [Mayer+1998] C. Mayer, X. Wang et M. Neitzel. “Macro- and micro-impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29.7 (1998), p. 783-793 (cf. p. 15, 16, 22).
- [McLauchlin+2014] A. R. McLauchlin, O. R. Ghita et L. Savage. “Studies on the reprocessability of poly(ether ether ketone) (PEEK)”. In: *Journal of Materials Processing Technology* 214.1 (2014), p. 75-80 (cf. p. 2).
- [Mehdikhani+2019] Mahoor Mehdikhani, Larissa Gorbatikh, Ignaas Verpoest et Stepan V. Lomov. “Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance”. In: *Journal of Composite Materials* 53.12 (2019), p. 1579-1669 (cf. p. 18).

- [Meyer+2009] B. C. Meyer, Ch V. Katsiropoulos et Sp G. Pantelakis. “Hot forming behavior of non-crimp fabric peek/c thermoplastic composites”. In: *Composite Structures* 90.2 (2009), p. 225-232 (cf. p. 13, 17, 43).
- [Michaud+2001] V. Michaud et A. Mortensen. “Infiltration processing of fibre reinforced composites: Governing phenomena”. In: *Composites - Part A: Applied Science and Manufacturing* 32.8 (2001), p. 981-996 (cf. p. 126).
- [Milana+1998] M. R. Milana, M. Denaro, L. Arrivabene, A. Maggio et L. Gramiccioni. “Gel permeation chromatography (GPC) of repeatedly extruded polyethylene terephthalate (PET)”. In: *Food Additives and Contaminants* 15.3 (1998), p. 355-361 (cf. p. 57, 97).
- [Miller+1996a] A Miller, C Wei et A G Gibson. “Manufacture of polyphenylene sulfide (PPS) matrix composites via the powder impregnation route”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 27A (1996), p. 49-56 (cf. p. 13, 17, 107).
- [Miller+1996b] A. Miller et A. G. Gibson. “Impregnation techniques for thermoplastic matrix composites”. In: *Polymers and Polymer Composites* 4.7 (1996), p. 459-481 (cf. p. 12).
- [Moddeman+1986] W. E. Moddeman, W. C. Bowling, E. E. Tibbitts et R. B. Whitaker. “Thermal stability and compatibility of polyetheretherketone (PEEK) with an oxidizer and pyrotechnic blend”. In: *Polymer Engineering and Science* 26.21 (1986), p. 1469-1477 (cf. p. 24, 30).
- [Morita+1997] Hideo Morita et P. H. Wilson Tsang. “Soft Body Impact Damage on CF/PEEK Laminates using Gelatin Projectile”. In: *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 16.14 (1997), p. 1330-1341 (cf. p. 11).
- [Mylläri+2015] Ville Mylläri, Tero Petri Ruoko, Jyrki Vuorinen et Helge Lemmetyinen. “Characterization of thermally aged polyetheretherketone fibres - Mechanical, thermal, rheological and chemical property changes”. In: *Polymer Degradation and Stability* 120 (2015), p. 419-426 (cf. p. 2, 24, 26, 29, 30, 32, 63, 81).
- [Nicodeau2005] C. Nicodeau. “Continuous welding modeling of thermoplastic matrix”. Thèse de doct. 2005 (cf. p. 28, 145).
- [Nygard+2004] Per Nygard et Claes-Goran Gustafson. “Continuous Glass Fiber-Polypropylene Composites Made by Melt Impregnation: Influence of Processing Method”. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 17.2 (2004), p. 167-184 (cf. p. 11).
- [Ogale+2008] Vinayak Ogale et R. Alagirusamy. “Properties of GF/PP Commingled Yarn Composites”. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 21.6 (2008), p. 511-523 (cf. p. 13).
- [Pascual+2019] Alfons Pascual, Michael Toma, Panayota Tsotra et Markus C. Grob. “On the stability of PEEK for short processing cycles at high temperatures and oxygen-containing atmosphere”. In: *Polymer Degradation and Stability* 165 (2019), p. 161-169 (cf. p. 2, 26, 83, 130, 147, 152).
- [Patel+2010] Parina Patel, T. Richard Hull, Richard W. McCabe, Dianne Flath, John Grasmeyer et Mike Percy. “Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies”. In: *Polymer Degradation and Stability* 95.5 (2010), p. 709-718 (cf. p. 26, 30, 32-34, 61, 90, 91).

-
- [Patel+2011] Parina Patel, T. Richard Hull, Richard E. Lyon, Stanislav I. Stoliarov, Richard N. Walters, Sean Crowley et Natallia Safronava. “Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites”. In: *Polymer Degradation and Stability* 96.1 (2011), p. 12-22 (cf. p. 2).
- [Phillips+1997] Richard Phillips, Thierry Glauser et Jan Anders E. Månson. “Thermal stability of PEEK/carbon fiber in air and its influence on consolidation”. In: *Polymer Composites* 18.4 (1997), p. 500-508 (cf. p. 2, 14, 23, 24, 26, 27, 36, 37, 39, 63, 81, 115, 116, 121, 149, 150).
- [PIE2019] PIE. *Average Resin Prices*. 2019 (cf. p. 7).
- [Rae+2007] P. J. Rae, E. N. Brown et E. B. Orler. “The mechanical properties of poly(ether-ether-ketone) (PEEK) with emphasis on the large compressive strain response”. In: *Polymer* 48.2 (2007), p. 598-615 (cf. p. 10).
- [Ramgobin+2020] Aditya Ramgobin, Gaëlle Fontaine et Serge Bourbigot. “A Case Study of Polyether Ether Ketone (I): Investigating the Thermal and Fire Behavior of a High-Performance Material”. In: *Polymers* 12.8 (2020), p. 1789 (cf. p. 90-92).
- [Rath+1998] M. Rath, S. Kreuzberger et G. Hinrichsen. “Manufacture of aramid fibre reinforced nylon-12 by dry powder impregnation process”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29.8 (1998), p. 933-938 (cf. p. 13).
- [Regis+2017] Marco Regis, Anuj Bellare, Tommaso Pascolini et Pierangiola Bracco. “Characterization of thermally annealed PEEK and CFR-PEEK composites: Structure-properties relationships”. In: *Polymer Degradation and Stability* 136 (2017), p. 121-130 (cf. p. 24, 29, 32).
- [Richaud+2010] Emmanuel Richaud, Paulo Ferreira, Ludmila Audouin, Xavier Colin, Jacques Verdu et Carole Monchy-Leroy. “Radiochemical ageing of poly(ether ether ketone)”. In: *European Polymer Journal* 46.4 (2010), p. 731-743 (cf. p. 135).
- [Rijswijk+2007] K. van Rijswijk et H. E.N. Bersee. “Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites - An overview”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 38.3 (2007), p. 666-681 (cf. p. 11).
- [Rival+2019] G. Rival, T. Paulmier et E. Dantras. “Influence of electronic irradiations on the chemical and structural properties of PEEK for space applications”. In: *Polymer Degradation and Stability* 168 (2019), p. 108943 (cf. p. 24, 29, 80).
- [Rocher+2015] Jean Emile Rocher, Samir Allaoui, Gilles Hivet, Jean Gillibert et Eric Blond. “Experimental characterization and modeling of GF/PP commingled yarns tensile behavior”. In: *Journal of Composite Materials* 49.21 (2015), p. 2609-2624 (cf. p. 13).
- [Rouse1953] Prince E. Rouse. “A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers”. In: *The Journal of Chemical Physics* 21.7 (1953), p. 1272-1280 (cf. p. 110).
- [Russo+2017] Pietro Russo, Antonio Langella, Ilaria Papa, Giorgio Simeoli et Valentina Lopresto. “Thermoplastic polyurethane/glass fabric composite laminates: Low velocity impact behavior under extreme temperature conditions”. In: *Composite Structures* 166 (2017), p. 146-152 (cf. p. 13).

- [Saenz-Castillo+2019] D. Saenz-Castillo, M.I. Martín, S. Calvo, F. Rodriguez-Lence et A. Güemes. “Effect of processing parameters and void content on mechanical properties and NDI of thermoplastic composites”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 121 (2019), p. 308-320 (cf. p. 18, 107).
- [Saffar2020] Florence Saffar. “Etude de la consolidation interpli de stratifiés thermoplastiques PEKK / fibres de carbone en conditions de basse pression”. Thèse de doct. 2020 (cf. p. 16-18).
- [Sala+1996] G. Sala et D. Cutolo. “Heated chamber winding of thermoplastic powder-impregnated composites: Part 1. Technology and basic thermochemical aspects”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 27.5 (1996), p. 387-392 (cf. p. 13).
- [Sarrabi2009] Salah Sarrabi. “Vers une approche mécanistique du vieillissement thermique du polypropylène à l’état fondu au cours du rotomoulage”. Thèse de doct. 2009 (cf. p. 136).
- [Schäfer+2016] Jens Schäfer, Oleg Stolyarov, Rana Ali, Christoph Greb, Gunnar Seide et Thomas Gries. “Process–structure relationship of carbon/ polyphenylene sulfide commingled hybrid yarns used for thermoplastic composites”. In: *Journal of Industrial Textiles* 45.6 (2016), p. 1661-1673 (cf. p. 13).
- [Seguchi+1981] Tadao Seguchi, Shoji Hashimoto, Kazuo Arakawa, Naohiro Hayakawa, Waichiro Kawakami et Isamu Kuriyama. “Radiation induced oxidative degradation of polymers—I: Oxidation region in polymer films irradiated in oxygen under pressure”. In: *Radiation Physics and Chemistry (1977)* 17.4 (1981), p. 195-201 (cf. p. 134).
- [Seo+1991] Jeong Wook Seo et Wooil Lee. “A Model of the Resin Impregnation in Thermoplastic Composites”. In: *Journal of Composite Materials* 25.9 (1991), p. 1127-1142 (cf. p. 74).
- [Shekar+2010] R. Indu Shekar, P.M. Damodhara Rao, Siddaramaiah, V.C. Padaki, Nam Hoon Kim et Joong Hee Lee. “Fibre-Fibre Hybrid Composites for Aerospace Applications”. In: *Advanced Materials Research* 123-125 (2010), p. 1231-1234 (cf. p. 13, 121).
- [Shih1997] Po-Jen Shih. “On-line consolidation of thermoplastic composites using laser scanning”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (1997) (cf. p. 17).
- [Shojaeiarani+2019] Jamileh Shojaeiarani, Dilpreet S. Bajwa, Chad Rehovsky, Sreekala G. Bajwa et Ghazal Vahidi. “Deterioration in the physico-mechanical and thermal properties of biopolymers due to reprocessing”. In: *Polymers* 11.1 (2019), p. 1-17 (cf. p. 57, 97).
- [Simeoli+2019] G. Simeoli, L. Sorrentino, F. Touchard, D. Mellier, M. Oliviero et P. Russo. “Comparison of falling dart and Charpy impacts performances of compatibilized and not compatibilized polypropylene/woven glass fibres composites”. In: *Composites Part B: Engineering* 165 (2019), p. 102-108 (cf. p. 13).
- [Sorrentino+2018] Luigi Sorrentino, Davi Silva de Vasconcellos, Marco D’Auria, Jacopo Tirillò et Fabrizio Sarasini. “Flexural and low velocity impact characterization of thermoplastic composites based on PEN and high performance woven fabrics”. In: *Polymer Composites* 39.8 (2018), p. 2942-2951 (cf. p. 13).

-
- [Steggall-Murphy+2010] Claire Steggall-Murphy, Pavel Simacek, Suresh G. Advani, Shridhar Yarlagadda et Shawn Walsh. “A model for thermoplastic melt impregnation of fiber bundles during consolidation of powder-impregnated continuous fiber composites”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41.1 (2010), p. 93-100 (cf. p. 2, 13, 18, 107).
- [Svensson+1998] N. Svensson, R. Shishoo et M. Gilchrist. “Manufacturing of Thermoplastic Composites from Commingled Yarns-A review”. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 11 (1998) (cf. p. 13, 42).
- [Tabatabaei+2015] Seyed Ahmad Tabatabaei, Yentl Swolfs, Haoran Wu et Stepan V. Lomov. “Full-field strain measurements and meso-FE modelling of hybrid carbon/self-reinforced polypropylene”. In: *Composite Structures* 132 (2015), p. 864-873 (cf. p. 13).
- [Talbot+1987] Margaret F. Talbot, George S. Springer et Lars A. Berglund. “The Effects of Crystallinity on the Mechanical Properties of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK”. In: *Journal of Composite Materials* 21.11 (1987), p. 1056-1081 (cf. p. 10).
- [Tanaka+2008] K. Tanaka, T. Katayama et K. Uno. “Eco-efficient Manufacturing Process For Fibre Reinforced Thermoplastic”. In: *WIT Transactions on The Built Environment* 97 (2008), p. 203-210 (cf. p. 45).
- [Tanaka+2014] K Tanaka, H Miyabe, T Katsura, T Katayama et & K Uno. “Impact performance of jute fabric reinforced polylactic acid composites”. In: *WIT Transactions on State of the Art in Science and Engineering* 87 (2014), p. 1755-8336 (cf. p. 45).
- [Tang+1997] Longgui Tang, Lin Li, Xiaosu Yi et Zuren Pan. “Aqueous powder slurry manufacture of continuous fiber reinforced polyethylene composite”. In: *Polymer Composites* 18.2 (1997), p. 223-231 (cf. p. 11).
- [Tardif+2014] Xavier Tardif, Baptiste Pignon, Nicolas Boyard, Jörn W.P. Schmelzer, Vincent Sobotka, Didier Delaunay et Christoph Schick. “Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter”. In: *Polymer Testing* 36 (2014), p. 10-19 (cf. p. 80).
- [Thai+2017] M. Q. Thai, F. Schmidt, G. Dusserre, A. Cantarel et L. Silva. “BEM computation of 3D Stokes flow including moving front”. In: *International Journal of Material Forming* 10.4 (2017), p. 567-580 (cf. p. 108).
- [Thomann+2004] Urs I. Thomann et Paolo Ermanni. “The influence of yarn structure and processing conditions on the laminate quality of stamp-formed carbon and thermoplastic polymer fiber commingled yarns”. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 17.3 (2004), p. 259-283 (cf. p. 114).
- [Tsai+1997] C. J. Tsai, L. H. Perng et Y. C. Ling. “A study of thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) using stepwise pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry”. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 11.18 (1997), p. 1987-1995 (cf. p. 2, 34, 91, 92).
- [Van West+1991] B. P. Van West, R. Byron Pipes et S. G. Advani. “The consolidation of commingled thermoplastic fabrics”. In: *Polymer Composites* 12.6 (1991), p. 417-427 (cf. p. 2, 13, 107).

- [Vergnes+2002] Bruno Vergnes et Stéphan Puissant. “Extrusion - Extrusion monovis (partie 1)”. In: *Techniques de l'ingénieur* (2002) (cf. p. 71).
- [Verrey+2006] J. Verrey, M. D. Wakeman, V. Michaud et J. A.E. Månson. “Manufacturing cost comparison of thermoplastic and thermoset RTM for an automotive floor pan”. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37.1 (2006), p. 9-22 (cf. p. 17).
- [Victrex2018a] Victrex. *Properties Guide*. 2018 (cf. p. 10).
- [Victrex2018b] Victrex. *Victrex® peek 150P*. 2018 (cf. p. 8).
- [Villoutreix+2013] Josiane Villoutreix, Jean-dominique Acetarin et Service Relation Client. “Polyétheréthercétone (PEEK)”. In: *Technique de l'Ingenieur* 33 (2013) (cf. p. 8).
- [Vu-Khanh+1991] T. Vu-Khanh et J. Denault. “Processing-Structure-Property Relations in PEEK/Carbon Composites Made from Comingled Fabric and Prepreg”. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 4.4 (1991), p. 363-376 (cf. p. 11, 18, 21).
- [Wakeman+1998] M D Wakeman, T A Cain, C D Rudd, R Brooks et A C Long. “Compression moulding of glass and polypropylene composites for optimised macro-and micro-mechanical properties—1 commingled glass and polypropylene”. In: *Composites Science and Technology* 58.12 (1998), p. 1879-1898 (cf. p. 13, 15, 17, 18, 107).
- [Wang+1997] Xiaoming Wang, Christoph Mayer et Manfred Neitzel. “Some issues on impregnation in manufacturing of thermoplastic composites by using a double belt press”. In: *Polymer Composites* 18.6 (1997), p. 701-710 (cf. p. 11).
- [Weidmann2010] Daniel Weidmann. *Textiles techniques aide-mémoire*. Dunod, 2010 (cf. p. 13).
- [White+2013] Kevin L. White, Lin Jin, Nangelie Ferrer, Minhao Wong, Tim Bremner et Hung Jue Sue. “Rheological and thermal behaviors of commercial poly(aryletherketone)s”. In: *Polymer Engineering and Science* 53.3 (2013), p. 651-661 (cf. p. 24, 26, 30).
- [Wiegand+2017] Niclas Wiegand et Edith Mäder. “Commingled Yarn Spinning for Thermoplastic/Glass Fiber Composites”. In: *Fibers* 5.3 (2017), p. 26 (cf. p. 13).
- [Wittich+1988] H. Wittich et K. Friedrich. “Interlaminar Fracture Energy of Laminates Made of Thermoplastic Impregnated Fiber Bundles”. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 1.3 (1988), p. 221-231 (cf. p. 13).
- [Wolff-Fabris2015] Felipe Wolff-Fabris. “Curing Technologies”. In: *Composite Technology*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2015, p. 115-134 (cf. p. 45).
- [Wong+2018] Joanna CH Wong, Javier Molina Blanco et Paolo Ermanni. “Filament winding of aramid/PA6 commingled yarns with in situ consolidation”. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 31.4 (2018), p. 465-482 (cf. p. 13).
- [Woo Il Lee+1987] Woo Il Lee et G. S. Springer. “A Model of the Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites”. In: *Journal of Composite Materials* 21 (1987), p. 1017-1055 (cf. p. 2, 107, 109).

-
- [Wu+2000] G. M. Wu et J. M. Schultz. “Processing and properties of solution impregnated carbon fiber reinforced polyethersulfone composites”. In: *Polymer Composites* 21.2 (2000), p. 223-230 (cf. p. 11).
- [Xu+2019] Zhiping Xu, Mei Zhang, ShuoHui Gao, Guibin Wang, Shuling Zhang et Jiashuang Luan. “Study on mechanical properties of unidirectional continuous carbon fiber-reinforced PEEK composites fabricated by the wrapped yarn method”. In: *Polymer Composites* 40.1 (2019), p. 56-69 (cf. p. 1, 11-13, 21).
- [Yang+2001] F. Yang et R. Pitchumani. “A fractal Cantor set based description of interlaminar contact evolution during thermoplastic composites processing”. In: *Journal of Materials Science* 36.19 (2001), p. 4661-4671 (cf. p. 110).
- [Yang+2017] Liuqing Yang, Yoshimichi Ohki, Naoshi Hirai et Shugo Hanada. “Aging of poly(ether ether ketone) by heat and gamma rays — Its degradation mechanism and effects on mechanical, dielectric and thermal properties”. In: *Polymer Degradation and Stability* 142 (2017), p. 117-128 (cf. p. 24, 29, 30, 32).
- [Ye+1992] L. Ye, V. Klinkmuller et K. Friedrich. “Impregnation and Consolidation in Composites Made of GF/PP Powder Impregnated Bundles”. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 5.1 (1992), p. 32-48 (cf. p. 1, 2, 13, 107).
- [Ye+1995a] L. Ye et K. Friedrich. “Processing of Thermoplastic Composites from Powder/Sheet-Fibre Bundles”. In: *Journal of Materials Processing Technology* 48 (1995), p. 317-324 (cf. p. 107).
- [Ye+1995b] Lin Ye, Klaus Friedrich et Joachim Kästel. “Consolidation of GF / PP Commingled Yarn Composites”. In: *Applied Composite Materials* 1 (1995), p. 415-429 (cf. p. 13, 107, 112).
- [Ye+1995c] Lin Ye, Klaus Friedrich, Joachim Kästel et Yiu Wing Mai. “Consolidation of unidirectional CF/PEEK composites from commingled yarn prepreg”. In: *Composites Science and Technology* 54.4 (1995), p. 349-358 (cf. p. 13, 17-19, 22, 53, 107, 112).
- [Ye+2002] Lin Ye, Meng Lu et Yiu-Wing Mai. “Thermal de-consolidation of thermoplastic matrix composites - I. Growth of voids”. In: *Composites Science and Technology* 62.16 (2002), p. 2121-2130 (cf. p. 17).
- [Zhang+1993] Zhiyi Zhang et Hanmin Zeng. “Effects of thermal treatment on poly(ether ether ketone)”. In: *Polymer* 34.17 (1993), p. 3648-3652 (cf. p. 2, 24).
- [Zhang+2018] Danning Zhang, Dirk Heider et John W Gillespie. “Characterization of interlayer air permeability of thermoplastic prepreg stacks”. In: *Journal of Composite Materials* 52.6 (2018), p. 731-745 (cf. p. 11).
- [Zhang+2020] Danning Zhang, Dirk Heider et John W. Gillespie. “Design and optimization of oven vacuum bag (OVB) processing for void air removal in high-performance thermoplastic composites”. In: *Journal of Thermoplastic Composite Materials* (2020) (cf. p. 136).
- [Zimmerman1960] Joseph Zimmerman. “Degradation and crosslinking in irradiated polyamides and the effect of oxygen diffusion”. In: *Journal of Polymer Science* 46.147 (1960), p. 151-162 (cf. p. 134).

Glossaire

- ACD** Analyse Calorimétrique Différentielle 8, 185
- ADE** Spectrométrie Diélectrique 23, 29
- AFP** Automated Fiber Placement, Placement automatisé de fibres 151
- ATG** Analyse Thermogravimétrique 23, 30, 31, 35, 74, 75, 84, 90, 92, 94, 98, 100, 102, 149, 151, 187, 188, 193
- ATP** Automated Tape Placement, Placement automatisé de pré-imprégnés 151
- ATR** Attenuated Total Reflection, Réflexion Totale Atténuée 57
- CMO** Composites à Matrice Organique 1
- CPG** Chromatographie en Phase Gazeuse 31
- DMA** Dynamic Mechanical Analysis, Analyse Mécanique Dynamique 8, 23, 28, 185
- DSC** Differential Scanning Calorimetry 8, 10, 23, 26, 43, 59, 62, 66, 67, 77, 81, 83, 84, 92, 94, 98, 100, 101, 126, 149, 185
- FID** Détecteur à Ionisation de Flamme 75, 84, 90, 193, 194
- FTIR** Fourier Transform InfraRed Spectroscopy, Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 23, 29, 31, 32, 54, 57, 58, 67, 74, 75, 84, 90, 95, 97, 98, 102, 149, 151, 188, 193
- GC-MS** Gas Chromatography-Mass Spectrometry 23, 31, 32, 75, 84, 90
- HPLC** High Pressure Liquid Chromatography 23, 31
- IFTTH** Institut Français du Textile et de l'Habillement 71, 149
- MS** Mass Spectrometry, spectrométrie de masse en français 84, 193, 194
- NCF** Non-Crimp Fabric, textile multiaxial 10, 13, 43, 94, 95, 97, 101, 102, 122, 149, 185
- PA12** Polyamide 12 7, 114
- PA6** Polyamide 6 7
- PAEK** Polyaryletherlketone, polyaryléthercétone 1–3, 6, 7, 38, 39, 70, 77, 83, 94, 95, 98, 100, 102, 106, 114, 132, 149, 151
- PEEK** Polyetheretherketone, Polyéthéréthercétone 2, 3, 6–8, 10, 11, 18, 21, 23, 26, 28–32, 34–36, 38, 39, 42, 43, 48, 51, 54, 57, 59–63, 66–68, 70–72, 74, 75, 77, 80, 81, 83, 84, 90–92, 94, 95, 97, 98, 100–102, 106, 109, 114–116, 118, 122, 124–126, 128, 129, 132, 134, 135, 137, 138, 145–150, 152, 185–190, 193

- PEG** Poly-éthylène-glycol 58, 90
- PEI** Polyétherimide 7, 18, 21, 185
- PEKK** Polyetherketoneketone, polyéthercétonecétone 7, 26, 95, 97, 98, 100–102, 149, 188
- PET** Polythéréphtalate d'éthylène 95, 98, 101, 102, 188
- PP** Polypropylène 7
- PPS** Polyphenylenesulphide ou polysulfure de phénylène 7
- RID** Détecteur d'indice de réfraction 55, 56
- RMN** Résonance Magnétique Nucléaire 23, 32, 151
- SAXS** Diffusion des rayons X aux petits angles 23, 29
- SDM** Spectroscopie De Masse 31
- SEC** Chromatographie d'Exclusion Stérique ou chromatographie sur gel perméable 23, 54, 55, 57, 67, 95, 97, 149, 151, 193, 194
- WAXD** Diffusion des rayons X aux grands angles 23, 29
- XPS** X-ray Photoelectron Spectroscopy, Spectroscopie photoélectronique à rayons X 23, 32

Table des figures

1.1	Formule chimique du PEEK	8
1.2	Spectre d'analyse mécanique dynamique (DMA) du PEEK à une fréquence de $62,8 \text{ rad s}^{-1}$, pour une déformation de $0,01\%$ à $2,5^\circ\text{C min}^{-1}$.	9
1.3	Thermogramme d'analyse calorimétrique différentielle à $10^\circ\text{C min}^{-1}$ (ACD, DSC). Le pic de cristallisation froide est présent car le polymère a été trempé dans l'azote liquide à partir de son état fondu, il a donc cristallisé au cours du chauffage	9
1.4	Viscosité à l'état fondu et température de mise en œuvre de différents polymères	11
1.5	Schéma des différents semi-produits thermoplastiques	12
1.6	Schéma d'un NCF	12
1.7	Exemple schématique d'un cycle de consolidation de composites thermoplastiques	14
1.8	Exemple de cliché obtenu par tomographie	16
1.9	Évolution du taux de porosité (X_v) et du degré d'imprégnation (D_{imp}) en fonction des paramètres de thermo-compression (t,T,p) pour des composites carbone/PEEK	19
1.10	Évolution du taux de porosité (X_v) en fonction des paramètres de thermo-compression (t,T,P) pour un composite carbone/PEI	20
1.11	Évolution du taux de porosité (X_v) en fonction du degré de comelage (D_{com}) et des paramètres de thermo-compression (t et T) pour un composite carbone/PEEK	22
1.12	Suivi de différents paramètres en DSC ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) après expositions sous air (symboles pleins) ou sous azote (symboles vides) à 380°C (\circ), 400°C (\square) et 420°C (\triangle) pour différents temps d'exposition	25
1.13	Module complexe de cisaillement en fonction du temps d'un pré-imprégné carbone/PEEK pour différentes conditions isothermes sous air (1 Hz, 2% de déformation)	27
1.14	Viscosité complexe du PEEK (450G) en fonction du temps pour différentes conditions isothermes sous air ($0,2 \text{ Hz}$, $0,2\%$ de déformation)	27
1.15	Analyses thermogravimétriques à $10^\circ\text{C min}^{-1}$, (a) sous air et (b) sous azote, du PEEK pur, du PEEK renforcé à 30% en fibres de verre (GL30) et du PEEK renforcé à 30% en fibres de carbone (CA30)	30

1.16	Résumé des mécanismes de dégradation du PEEK selon Patel <i>et al.</i> et Courvoisier <i>et al.</i>	33
1.17	Dérivée de la perte de masse par rapport à la température $\frac{d\alpha}{dT}$ pour différentes vitesses de chauffage β (a) sous air et (b) sous azote	35
1.18	Logarithme des vitesses de chauffage β en fonction de $1000/T$, avec T la température, afin de déterminer l'énergie d'activation selon la méthode d'Ozawa-Flynnb-Wall	35
1.19	Microstructures et degré de contact intime (D_{ic}) prédit d'un composite laminé de carbone/PEEK 8 plis, à 0°, qui ont subis une exposition préalable sous air de (a) 0 s (b) 300 s (c) 600 s à 420°C, et ont ensuite été consolidé à 380°C sous 20 bars pendant 5 s	37
2.1	Vue macroscopique et micrographie transversale du semi-produit AS4/PEEK NCF1. Les disques blancs d'un diamètre d'environ 25 μm sont les filaments de PEEK et les filaments de carbone sont en gris avec un diamètre d'environ 7 μm	43
2.2	Vue macroscopique et micrographie transversale du semi-produit comêlé AS4/PEEK NCF2. Les disques blancs d'un diamètre d'environ 20 μm sont les filaments de PEEK et les filaments de carbone sont en gris avec un diamètre d'environ 7 μm	44
2.3	Vue macroscopique et micrographies transversales du tissu poudré carbone/PEEK	44
2.4	Vue d'ensemble du pilote de thermocompression EDyCO et vue approchée du moule de $400 \times 400 \text{ mm}^2$	45
2.5	Schéma d'une plaque composite avec les points de mesures d'épaisseur symbolisés par des croix, les pointillés en gras représentent les lignes de découpe de la plaque	46
2.6	Enregistrement des paramètres de consolidation : temps, température et pression appliquée au cours d'un cycle de thermocompression consigné à 400°C sous 10 bars pendant 10 min	48
2.7	Micrographies optiques $\times 10$ des différents semi-produits	49
2.8	Taux de porosités (ϕ) des plaques composites, fabriquées par thermocompression à 400°C et 10 bars pendant 10 min, à partir des différents semi-produits, obtenus selon la méthode des mesures d'épaisseurs (trait plein) et par dissolution chimique (trait pointillé)	50
2.9	Évolution du taux de porosités (ϕ) en fonction de la pression de consolidation pour $t=10 \text{ min}$ et $T=400^\circ\text{C}$	51
2.10	Évolution du taux de porosités (ϕ) en fonction du temps de consolidation pour $P=25 \text{ bars}$ et $T=400^\circ\text{C}$	52
2.11	Évolution du taux de porosités (ϕ) en fonction de la température de consolidation pour $P=25 \text{ bars}$ et $t=20 \text{ min}$	52

2.12	Exemple de mesure de diamètres sur un filament du semi-produit NCF1, observé au MEB de table avec un grossissement $\times 2000$	55
2.13	Distribution des masses molaires normalisées pour les différents échantillons, avec W_n la fraction massique normalisée	56
2.14	Spectres FTIR : en haut les matrices des semi-produits (NCF1 et NCF2) et le PEEK non transformé (Ref-PEEK-Victrex), en bas les produits d'ensimage des filaments de matrice du NCF1 et NCF2	58
2.15	Pertes de masses en fonction de la température à $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sous argon, pour le PEEK non transformé (Ref-PEEK-Victrex) et les matrices du NCF1 et NCF2	61
2.16	Température de cristallisation T_c ($^\circ\text{C}$) en fonction du nombre de cycles de 20 min à 400°C sous azote, pour les matrices du NCF1 et NCF1-d, respectivement avec et sans ensimage et le PEEK non transformé (Ref-PEEK-Victrex)	62
2.17	Température de cristallisation T_c ($^\circ\text{C}$) en fonction du nombre de cycles de 20 min à 400°C sous azote, pour la matrice du NCF2 avec ensimage et le PEEK non transformé (Ref)	63
2.18	Évolution de la viscosité en fonction du temps à 400°C sous air, pour le PEEK non transformé (Ref-PEEK-Victrex), les filaments ensimés de matrice NCF1 et NCF2 et les filaments désensimés (NCF1-d)	64
2.19	Exemple d'évolution des modules de conservation (G_S) et de perte (G_L) en fonction du temps à 400°C pour le NCF1 et le PEEK non transformé (Ref). Les étoiles indiquent le point croisement entre (G_S) et (G_L)	64
2.20	Évolution de la viscosité en fonction du temps à 400°C pour le PEEK non transformé (Ref-PEEK-Victrex) et les filaments de matrice ensimés et désensimés (NCF1 et NCF1-d) sous air et sous argon	65
2.21	Évolution de la viscosité en fonction du temps à 400°C pour le PEEK non transformé (Ref-PEEK-Victrex) et les filaments de matrice ensimés (NCF2) sous air et sous argon	66
3.1	Schéma du procédé de filage	71
3.2	Schéma détaillé du procédé de filage	72
3.3	Masse résiduelle en fonction de la température pour les différents échantillons, au cours d'une ATG à $10^\circ\text{C min}^{-1}$, sous argon	76
3.4	Évolution du pic de fusion au cours de cycles de dégradation (numérotés de 1 à 5) à 400°C pendant 20 min, sous azote, pour le matériau brut et les fils étirés $DR = 3,75$	78
3.5	Évolution du pic de cristallisation au cours de cycles de dégradation à 400°C pendant 20 min, sous azote, pour le matériau brut et les fils étirés $DR = 3,75$	78
3.6	Température de cristallisation T_c ($^\circ\text{C}$) en fonction du nombre de cycles de 20 min à 400°C , sous azote, pour les différents échantillons	79

3.7	Évolution de l'enthalpie de cristallisation au cours de cycles de dégradation à 400°C pendant 20 min, sous azote, pour les différents échantillons . . .	79
3.8	Évolution de la viscosité des différents échantillons en fonction du temps, à 400°C, sous air. Les halos de couleur représentent les valeurs minimales et maximales de viscosité	82
3.9	Modules de conservation (G_S) et de perte (G_L) en fonction du temps au cours d'un isotherme à 400°C sous air. Les étoiles (légende : cr) indiquent le point croisement entre (G_S) et (G_L) résumés dans la table 3.4. Pour plus de clarté, seuls les fils étirés $DR = 1$ ont été représentés puisque le même point de croisement a été obtenu pour $DR = 2$ et $DR = 3,75$. .	82
3.10	Évolution de la masse résiduelle d'échantillon au cours d'un palier isotherme à 440°C et courbes de tendance (cercles vides)	84
3.11	Valeurs des constantes de dégradation (k) pour chaque échantillon, déterminées par ATG isothermes à 440°C sous air	85
3.12	Spectres d'absorbance FTIR des gaz émis lors d'une ATG à 10°C min ⁻¹ , sous atmosphère inerte. (a) Matériau brut et fils extrudés dont les spectres sont identiques (b) Ensimage et (c) Fils étirés quelque soit le taux d'étirage.	86
3.13	Chromatogrammes des fils extrudés et des fils étirés, obtenus par pyrolyse couplée à de la chromatographie gazeuse	87
3.14	Chromatogramme de l'ensimage, obtenu par pyrolyse couplée à de la chromatographie gazeuse	87
3.15	Profils d'absorbance des liaisons associées aux (a) Phénols, (b) Monoxydes de carbone et (c) Dioxydes de carbone, au cours du programme ATG à 10°C min ⁻¹ , sous azote	89
3.16	Évolution de la masse résiduelle des différents échantillons ré-ensimés en comparaison avec les autres fils, au cours d'un palier isotherme à 440°C. Les cercles correspondent aux courbes de tendances	93
3.17	Température de cristallisation T_c (°C) en fonction du nombre de cycles de 20 min à 400°C, sous azote, pour les différents échantillons ré-ensimés en comparaison avec les autres fils	93
3.18	Distribution des masses molaires normalisées pour les références PEEK et PEKK, la couture PEEK et le film PEKK, avec W_n la fraction massique normalisée	96
3.19	Spectres FTIR de la référence de PEKK, du film de PEKK et des combinaisons PEKK avec additifs 1 et 2	96
3.20	Spectres FTIR de la référence de PEEK et de la couture de PEEK . . .	97
3.21	Pertes de masses en fonction de la température à 10°C min ⁻¹ sous argon, pour les références de PEEK et PEKK, le film de PEKK, les combinaisons PEKK avec additifs 1 et 2, les coutures de PEEK et PET	98
3.22	Température de cristallisation T_c (°C) en fonction du nombre de cycles de 20 min à 380°C sous azote, pour la référence de PEKK, le film de PEKK et les combinaisons PEKK avec additifs 1 et 2	99

3.23	Évolution de la viscosité en fonction du temps à 380°C sous air, pour les références PEKK et PEEK, le film de PEKK, les combinaisons PEKK et additifs 1 et 2 ainsi que les combinaisons entre le film de PEKK et les différentes coutures PEEK et PET	99
3.24	Température de cristallisation T_c (°C) en fonction du nombre de cycles de 20 min à 380°C sous azote, en haut pour les coutures de PEEK et PET, en bas pour le film de PEKK et les combinaisons entre PEKK et différents taux de couture PEEK ou PET	100
4.1	Schéma de créneaux représentant la rugosité des nappes unidirectionnelles. f est la force appliquée sur la nappe, a_0 , b_0 et w_0 correspondent respectivement à la distance entre deux créneaux, la hauteur et la largeur d'un créneau	109
4.2	Schéma de l'organisation d'un fil avec différentes tailles de paquets de renforts et la matrice autour, évolution du front de résine et aire finale de la section du fil	110
4.3	Comparaisons du taux de vide X_v expérimental et prédit	111
4.4	Évolution du module complexe normalisée du composite C/PEEK exposé en fonction du temps pour différentes températures et comparaison avec le modèle de Phillips <i>et al.</i> (1 Hz, 2% de déformation)	115
4.5	Courbe limite de thermo-dégradation ($\xi = 2$) permettant de définir les conditions en temps et en température garantissant une bonne consolidation d'un pré-imprégné C/PEEK sous une pression de 20 bars	116
4.6	Évolution de la viscosité du PEEK brut en fonction du temps pour différentes températures et comparaison avec le modèle	117
4.7	Évolution de la viscosité des fils de PEEK (NCF) en fonction du temps pour différentes températures et comparaison avec le modèle	117
4.8	Diagramme d'Arrhenius du facteur de glissement a_T de la viscosité initiale	119
4.9	Identification du facteur exponentiel B	119
4.10	Ajustement des valeurs $A(T)$ identifiées avec un modèle d'Arrhenius . .	120
4.11	Courbes d'iso-viscosité et limite de dégradation irréversible du PEEK brut	123
4.12	Courbes d'iso-viscosité et limite de dégradation irréversible des fils de PEEK	123
4.13	Simulation des cycles de thermocompression où l'identification du modèle est basé sur les fils de PEEK pour des conditions de traitement de 400°C, 10 min et 15 bars (a) sans dégradation (b) avec dégradation	127
4.14	Comparaison entre les taux de porosités expérimentaux et simulés en considérant un modèle de viscosité du PEEK brut ou des fils et avec ou sans dégradation, pour des conditions de traitement de 400°C et 25 bars	128
4.15	Comparaison entre les taux de porosités expérimentaux et simulés en considérant un modèle de viscosité du PEEK brut ou des fils et avec ou sans dégradation, pour des conditions de traitement de 400°C et 10 min	129

4.16	Comparaison entre les taux de porosités expérimentaux et simulés en considérant un modèle de viscosité du PEEK brut ou des fils et avec ou sans dégradation, pour des conditions de traitement de 10 min et 25 bars	130
4.17	Courbes d'iso-porosités et limite de processabilité des fils de PEEK pour une pression de 25 bars. Les pointillés correspondent au cas où la dégradation n'est pas prise en compte	131
4.18	Courbes d'iso-porosités et limite de processabilité des fils de PEEK pour une pression de 50 bars. Les pointillés correspondent au cas où la dégradation n'est pas prise en compte	131
4.19	Comparaison de l'évolution de la viscosité normée à l'état fondu (400°C) du PEEK pour deux rayons de géométries plan-plan $R_d^1 = 10$ mm et $R_d^2 = 17,5$ mm	133
4.20	Comparaison de l'évolution de la température de l'échantillon au cours de l'essai de rhéologie pour deux rayons de géométries plan-plan $R_d^1 = 10$ mm et $R_d^2 = 17,5$ mm	133
4.21	Géométries rectangles et définition des conditions aux limites	137
4.22	Maillage des géométries	138
4.23	Concentrations locales des (a) radicaux alkyles (b) radicaux péroxy, en fonction du temps	139
4.24	Concentrations locales des (a) hydroperoxydes et dioxygène (b) réticulations, en fonction du temps	140
4.25	Profils de concentrations en oxygène pour la géométrie de rayon (a) 10 mm et (b) 17,5 mm. Les différentes couleurs représentent différents temps. De haut en bas, le temps augmente	141
4.26	Profils de concentrations en réticulations pour la géométrie de rayon (a) 10 mm et (b) 17,5 mm. Les différentes couleurs représentent différents temps. De bas en haut, le temps augmente	142
4.27	Profils de concentrations en oxygène pour les géométries de rayon 10 mm et 17,5 mm au bout de 2000 s	143
4.28	Profils de concentrations en réticulations pour les géométries de rayon 10 mm et 17,5 mm au bout de 2000 s	143
4.29	Viscosités normées locales pour la géométrie de rayon (a) 10 mm et (b) 17,5 mm. Les différentes couleurs représentent différents temps. De bas en haut, le temps augmente	144
4.30	Viscosités apparentes normées pour les échantillons de rayon 10 mm et 17,5 mm	145
A.1	Moule 3iTech® chauffé par induction et inducteur en fil de cuivre tressé. A : canaux de refroidissement, B : localisation du système inductif, C : localisation du système de régulation	156

B.1	Bilan des taux de porosités de l'ensemble des plaques composites fabriquées à partir des semi-produits NCF1 en fonction des conditions de mise en œuvre. Les taux de porosités sont exprimés en pourcentage	158
B.2	Bilan des taux de porosités de l'ensemble des plaques composites fabriquées à partir des semi-produits NCF2 en fonction des conditions de mise en œuvre. Les taux de porosités sont exprimés en pourcentage	158
C.1	Schéma d'une extraction Soxhlet	159
D.1	Schéma du rhéomètre utilisé	161

Liste des tableaux

1.1	Exemple de propriétés mécaniques, physico-chimiques et prix des principaux polymères thermostables et de quelques thermoplastiques techniques et de commodité. E : module en traction, σ : contrainte à rupture, T_g : température de transition vitreuse	7
1.2	Propriétés mécaniques du PEEK Victrex 150P	8
1.3	Principales méthodes de caractérisation de la dégradation du PEEK utilisées dans la littérature. (i) pour méthode indirecte et (d) pour méthode directe. ΔH_r , ΔH_c , ΔH_f : : enthalpies de réticulation, fusion et cristallisation, T_g , T_f , T_c : températures de transition vitreuse, fusion et cristallisation	24
1.4	Modifications des bandes d'absorption FTIR lors de la dégradation du PEEK, [a] pour apparaît et [d] pour diminue, pour l'ensemble des bandes d'absorption il s'agit de vibrations de valence	31
2.1	Résultats de SEC : Masse molaire en masse (M_w), masse molaire en nombre (M_n), masse molaire de centrifugation (M_z) et l'indice de polymolécularité (I_p) de la référence de PEEK non transformé et des matrices des semi-produits NCF1 et NCF2	55
2.2	Températures à 5% de perte de masse ($T_{5\%}$) pour les différents échantillons	61
2.3	Temps au point de croisement (t_{cr}) entre G_S et G_L déterminés comme présenté sur la figure 2.19 pour la référence, et les matrices des NCFs ensimés et désensimés, lors d'essais de rhéométrie à 400°C sous air . . .	65
3.1	Zone de prélèvement, nom des différents fils, présence ou non d'ensimage et taux d'étirage (DR)	73
3.2	Température associée à une perte de masse de 5% ($T_{5\%}$) et incertitude de répétabilité	76
3.3	Taux d'ensimage calculés à partir d'extractions Soxhlet et incertitudes de répétabilité	77
3.4	Temps au point de croisement (t_{cr}) entre G_S et G_L déterminés comme présenté sur la figure 3.9 et incertitudes de répétabilité pour les différents échantillons, lors d'essais de rhéométrie à 400°C, sous air	83
3.5	Molécules associées aux bandes d'absorption FTIR détectées au cours d'essais ATG/FTIR. Le + signifie qu'il y a un double pic et (e) signifie que ces espèces sont observées pour l'ensimage uniquement	84

3.6	Molécules détectées par les détecteurs MS/FID et identifiées à partir de la base de données NIST (2017), pour chaque pic des chromatogrammes des fils	85
3.7	Molécules détectées par les détecteurs MS/FID et identifiées à partir de la base de données NIST (2017), pour les pics les plus intenses du chromatogramme de l'ensimage	88
3.8	Résultats de SEC : Masse molaire en masse (M_w), masse molaire en nombre (M_n), masse molaire de centrifugation (M_z) et l'indice de polymolécularité (I_p)	95
3.9	Températures à 5% de perte de masse ($T_{5\%}$) pour les différents échantillons	98
4.1	Identification de la pente des droites représentées sur la figure 4.9 et correspondant au facteur B de l'équation 4.21, pour chaque température	120
4.2	Identification des paramètres du modèle pour le PEEK brut et le fil du produit semi-fini NCF	122
4.3	Caractéristiques et propriétés des matériaux utilisés dans le modèle . . .	124
4.4	Paramètres physiques du modèle	135
4.5	Temps caractéristiques en secondes de l'équation 4.30	136

Résumé

Stabilité des matrices thermostables et conséquences sur la consolidation des préformes composites comêlées

L'utilisation de préformes carbone/PAEK pour l'élaboration de composites à matrice thermostable permet de pallier la difficulté d'imprégnation des renforts fibreux. Néanmoins, la mise en oeuvre de ces préformes nécessite d'appliquer des températures élevées pouvant activer des mécanismes de dégradation par scissions de chaînes et réticulations.

Ainsi, ces travaux de thèse portent sur l'influence de la dégradation des matrices PAEK, et plus particulièrement PEEK, sur la consolidation de composites structuraux à partir de préformes comêlées. Ces préformes sont constituées d'un assemblage homogène de multi filaments polymères distribués au sein des mèches de renfort. La stabilité du PEEK a été analysée aux différents stades de fabrication, du produit brut jusqu'à la préforme, afin d'établir la relation entre les transformations successives dans les procédés, l'intégrité de la matrice et le comportement durant la consolidation.

Tout d'abord, la consolidation par thermocompression de semi-produits constitués de fils comêlés carbone/PEEK a été étudiée. Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées afin de déterminer les modifications subies par la matrice des préformes. L'impact de ces modifications sur sa cinétique de dégradation à l'état fondu ont été caractérisées et ont permis de mettre en évidence une forte influence de l'étape de filage nécessaire à la préparation des préformes comêlées.

Des fils de PEEK ont alors été fabriqués afin d'étudier l'influence des différentes étapes clés du procédé sur l'intégrité du PEEK lors de sa transformation à l'état fondu. L'analyse de fils prélevés à différents stades du procédé a permis de révéler l'effet majeur des additifs ajoutés lors de la transformation sur la stabilité des matrices. Afin de rendre compte de l'effet de la dégradation sur la consolidation des préformes carbone/PEEK, un modèle d'imprégnation intégrant une loi de comportement visqueuse thermo-cinétique a ensuite été développé. Ce modèle permet de prédire l'évolution du taux de porosité durant la consolidation des préformes faites de fils comêlés, tout en intégrant la dégradation de la matrice PEEK. Enfin, une étude préliminaire du couplage entre la diffusion d'oxygène et la réaction de réticulation du PEEK dans un rhéomètre a été initiée. Cette analyse discute l'impact du facteur de forme de la matrice PEEK à l'état fondu sur la cinétique de dégradation.

MOTS-CLÉS : Dégradation, PEEK, Préformes composites, Consolidation, Fils comêlés, Ensimage.

Abstract

Stability of thermostable matrices and consequences on the consolidation of commingled composite preforms

The use of carbon/PAEK preforms for the elaboration of composites with high performance thermoplastic matrix allows to overcome the difficulty of impregnation of fibrous reinforcements. Nevertheless, the preform consolidation requires high processing temperatures that can activate degradation mechanisms by chain scissions and crosslinking.

Thus, this PhD thesis work focuses on the influence of the degradation of PAEK matrices, and more particularly PEEK, on the consolidation of structural composites from commingled preforms. Such preforms consist of a homogeneous assembly of polymeric multi-filaments distributed within the reinforcing yarns. The stability of the PEEK matrix was analyzed at different manufacturing steps, from the raw product to the preform, in order to establish the relationship between the successive transformations in the processes, the integrity of the matrix and the behavior during consolidation.

The consolidation by thermocompression of semi-finished products made of carbon/PEEK commingled yarns was first studied. Various characterization techniques were used to determine the modifications of the preform matrix. The impact of these modifications on PEEK degradation kinetics in the molten state were characterized and allowed to highlight a strong influence of the melt-spinning operation required for the preparation of the commingled preforms.

PEEK yarns were thus manufactured by melt-spinning in order to study the influence of the different key steps of the process on the integrity of PEEK during its transformation in the molten state. The analysis of yarns taken at different steps of the process revealed the major effect of the additives added during processing on the matrices stability. In order to account for the effect of degradation on the consolidation of carbon/PEEK preforms, an impregnation model integrating a thermo-kinetic viscous constitutive law was then developed. This model allows to predict the evolution of the porosity rate during the consolidation of commingled-based preforms, while integrating the degradation of the PEEK matrix. Finally, a preliminary study of the relationship between oxygen diffusion and the crosslinking reaction of PEEK in a rheometer has been initiated. This analysis discusses the impact of the form factor of the PEEK matrix in the molten state on the degradation kinetics.

KEYWORDS: Degradation, PEEK, Composite preforms, Consolidation, Commingled yarns, Sizing.