

Mesures des variations de volume du PEEK soumis à un traitement thermique sous atmosphère inerte

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

^aLaboratoire de Thermodynamique et Energétique, Département de Physique, Faculté des Sciences, B.P.1014 Rabat, Morocco

^bLaboratoire de mécanique et des matériaux, Faculté des Sciences, B.P.1014, Rabat, Morocco

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

^dDépartement de Génie Chimique, Institut Polytechnique d'Ingénieurs, Université de Saragosse, Saragosse, Spain

Received 15 February 1999; received in revised form 13 August 1999; accepted 13 August 1999

Abstract

The dimensional variations of PEEK with temperature are quantified by the vertical displacement of a load placed on the sample. We introduced a very simple concept which corresponds practically to the scheme that is given by Wendlandt in 1974. In the thermal behavior of the PEEK, the influence of the load applied to the sample as well as the method of preparation of the samples and their pre-treatment are examined. The loads used correspond to the following stress: 0.57×10^3 , 2.5×10^3 , 4.30×10^3 and 5.70×10^3 N/m². Cylindrical samples are prepared from the powder by compression and by thermal treatment up to the temperature of fusion of the substance. Some pellets prepared by compression are treated up to the fusion temperature before studying their deformation.

The results show that under the temperature of fusion of the material, the deformation is weak and not influenced by the mechanical stress used. However, above this temperature, a threefold expansion of PEEK is observed between 350 and 530°C and the deformation becomes influenced by the mechanical stress applied. Otherwise, the deformation of the sample obtained by compression is smaller than the deformation of the sample prepared by heat treatment. Finally, the dimensional variations of the sample pre-treated up to the fusion differ from those of the un-treated sample.

Résumé

Les variations dimensionnelles du PEEK en fonction de la température sont quantifiées à l'aide du déplacement vertical d'une charge déposée sur l'échantillon. Le montage de l'installation, de conception très simple, correspond pratiquement au schéma qui en est donné par Wendlandt en 1974. Dans le comportement du matériau, l'influence de la charge imposée à l'échantillon ainsi que celles de la méthode de préparation des échantillons et de leur pré-traitement sont examinées. Les charges utilisées correspondent aux contraintes suivantes: 0.57×10^3 , 2.5×10^3 , 4.30×10^3 et 5.70×10^3 N/m². Les échantillons, de forme cylindrique, sont préparés à partir de la poudre soit par traitement thermique jusqu'à la température de fusion de la substance, soit par compression mécanique. Certaines pastilles préparées par compression sont traitées jusqu'à la température de fusion avant de suivre leur déformation.

Les résultats montrent qu'avant la température de fusion du matériau, la déformation est faible et pratiquement insensible à la contrainte mécanique utilisée. Cependant, à partir de cette zone, le PEEK triple pratiquement de volume entre 350 et 530°C et la déformation devient sensible à la contrainte mécanique imposée. Par ailleurs, l'échantillon compacté mécaniquement se

* Corresponding author. Fax: +212-07-778973.

déforme moins que l'échantillon compacté thermiquement. Enfin, les variations dimensionnelles de l'échantillon pré-traité jusqu'à la fusion et celles de celui n'ayant subi aucun traitement préalable sont différentes. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: PEEK; Dimensional variations; Mechanical stress; Compression; Dilatation; Contraction

1. Introduction

Le poly (ether-ether-cétone) dénommé PEEK est traité thermiquement aux environs généralement de la température de transition vitreuse, de la température de fusion et parfois à des températures supérieures à celles-ci. Les travaux relatifs à ce sujet indiquent que le PEEK est stable jusqu'à 500°C et que le traitement a des conséquences sur les propriétés physiques et mécaniques du matériau [1–6]. Il en est de même pour ce qui est des traitements répétitifs ou des traitements en cycles [7–9]. Quant aux conséquences du traitement thermique sur la dimension et sur la structure du matériau, elles n'ont fait l'objet que de très peu de travaux [6,7]. D'après Choy et Leung [6], le PEEK subit une expansion volumique lorsqu'il est chauffé en dessous de la température de fusion, qu'il soit amorphe ou cristallin.

Les variations dimensionnelles sont mesurées dans des installations où la déformation causée par le traitement thermique est généralement décelée par un système mécanique. Le système fonctionne souvent en mode de traction et connaissant les caractéristiques mécaniques du matériau, la contrainte imposée à l'échantillon doit être faible de façon à éviter toute déformation mécanique [6,10]. Connaître l'évolution des variations dimensionnelles du PEEK à l'aide de telles installations est possible mais uniquement à des températures inférieures à la température de fusion. La contrainte mécanique imposée à l'échantillon conduirait à une striction de celui-ci si le traitement thermique est poursuivi jusqu'à la fusion. Puisque nous cherchons à suivre les variations dimensionnelles du PEEK de la température ambiante à 700°C et pour pallier à la striction du matériau, nous avons choisi un autre type d'installation, habituellement employée pour les substances élastiques [11]. La déformation y est également décelée par un système mécanique, représenté par une charge déposée au dessus de l'échantillon. De même, les caractéristiques mécaniques de la substance sont prises en considération dans le choix de la charge à appliquer.

Dans ces installations, l'effet de la charge employée pour quantifier les déformations de la substance sollicitée thermiquement n'est pas très abordé. A notre connaissance, Gupta et Salovey [7] sont les seuls à évoquer l'effet de la charge dans les mesures des déformations du PEEK. En effet, ils précisent que pour des échantillons de PEEK de 0.025 et 0.075 cm d'épaisseur, une charge de 2 g permet de suivre la déformation du matériau au cours de la cristallisation, alors que la charge pénètre dans la substance lors de son ramollissement et de sa fusion.

En utilisant des dimensions d'échantillons et des charges plus importantes que celles précitées, nous examinons les conséquences du traitement thermique en atmosphère inerte sur les dimensions du PEEK de la température ambiante à 700°C et l'influence de la contrainte mécanique, de la méthode de préparation des échantillons et du pré-traitement du PEEK jusqu'à la température de fusion sur les variations dimensionnelles dans une installation montée par Belkbir selon le schéma qui en est donné dans la référence [12].

2. Partie expérimentale

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

Les mesures de perte de masse sont faites dans une thermobalance "TA Instruments 2000 Thermal Analysis" au laboratoire du Professeur J. Arauzo de l'Université de Saragosse, Espagne. Ces mesures sont effectuées en régime dynamique avec une vitesse de montée en température de 10°C/min et sous un courant d'azote de 20 cm³/min. La masse de l'échantillon traité est d'environ 6.5 mg.

Les mesures des variations dimensionnelles sont faites sur des pastilles cylindriques préparées à partir de la poudre. Les déformations du matériau sont suivies sur des pastilles élaborées à l'aide d'une pastilleuse sous une pression de 370 MPa. Certaines

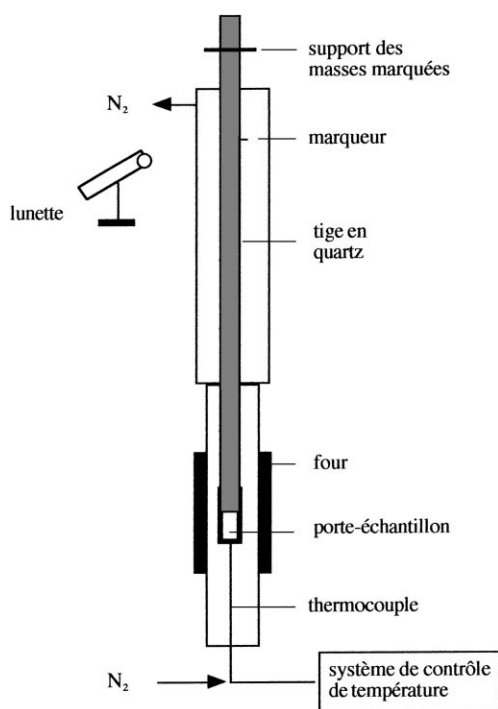


Fig. 1. Schéma du dispositif de mesures des variations dimensionnelles.

pastilles n'ont subi aucun traitement alors que d'autres sont préalablement traitées jusqu'à la fusion. Les pastilles pèsent environ 0.1 g, leur diamètre est d'environ 6 mm et leur hauteur est de 2.80 à 2.90 mm. Les déformations sont également mesurées sur des pastilles obtenues par traitement thermique de la poudre de PEEK jusqu'à la température de fusion.

Les différents éléments qui constituent l'appareil utilisé pour mesurer les changements des dimensions du PEEK sous l'effet de la température sont indiqués sur le schéma de la Fig. 1. Dans cette installation, la pastille est placée dans un porte-échantillon cylindrique de 6 mm de diamètre et 10 mm de hauteur. La baguette en quartz a un diamètre de 5.8 mm, une hauteur de 25 mm et ses deux extrémités sont plates. L'une des extrémités repose sur la surface de l'échantillon, l'autre est munie d'un support de masses marquées. La masse totale de la baguette et de ses accessoires est de 10 g. Les masses utilisées pour faire varier la contrainte mécanique imposée à l'échantillon sont: 40, 70 et 100 g. Ces masses correspondent respectivement aux contraintes suivantes: 2.5×10^3 ,

4.30×10^3 et 5.70×10^3 N/m². A température ambiante, ces contraintes ne provoquent pas de compression de l'échantillon. La tige est maintenue verticalement par des anneaux dont l'un se trouve en aval du porte-échantillon et l'autre en amont du support de masses marquées. Sur la tige en quartz se trouve également un marqueur dont le déplacement, provoqué par un mouvement de la tige et par conséquent par une modification de la dimension de l'échantillon sollicité, est contrôlé par une lunette située en face du marqueur.

Le porte-échantillon est placé au centre du four et les essais sont réalisés dans des conditions opératoires identiques à celles qui sont utilisées en thermobalance, notamment le débit d'azote et la vitesse de montée en température.

Précisons que nous négligeons les frottements entre la tige et les anneaux et qu'il n'y a pas d'allongement transversal, l'échantillon épousant la forme du contenant. De plus, nous admettons que la déformation mesurée n'est pas seulement la déformation longitudinale mais la déformation globale et par conséquent la variation de volume du matériau.

La variation volumique d'un solide sollicité par une contrainte mécanique ou thermique ou par les deux à la fois peut être représentée par le Jacobien de la transformation. Le Jacobien est le rapport du volume de l'échantillon à un instant donné (V) au volume initial (V_0). En mécanique des milieux continus, le Jacobien s'écrit comme suit:

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

$$J = 1 + \text{div} \cdot \mathbf{u} = 1 + u_{i,i},$$

où \mathbf{u} est le vecteur déplacement.

L'utilisation de J dans la quantification des variations dimensionnelles et le détail et les explications des démonstrations aboutissant à l'expression de J sont données dans la référence [13].

3. Résultats et interprétations

3.1. Caractéristiques de la pyrolyse du PEEK

Les tracés de perte de masse et de la perte de masse dérivée sont donnés sur la Fig. 2. Les résultats montrent que le PEEK est stable jusqu'à 530°C. L'essentiel

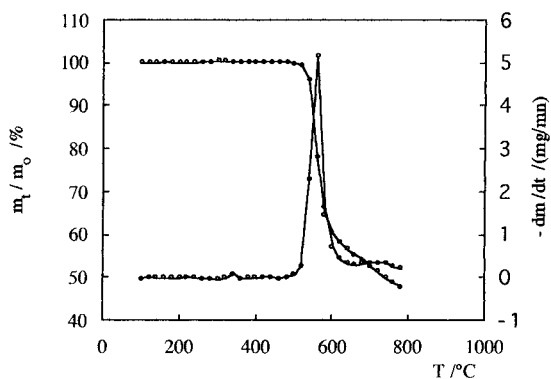


Fig. 2. Tracés ATG et DTG du PEEK.

de la perte de masse se produit entre 530 et 680°C, et le pourcentage du résidu est de 56% alors qu'au delà de 680°C, la perte est très faible. Dans l'intervalle de température où la perte de masse est active, le tracé de perte de masse dérivée présente un seul pic, ce qui indiquerait que la réaction s'effectue en une seule étape. La vitesse de la réaction est maximale à 580°C.

3.2. Conséquences de la pyrolyse sur les dimensions du PEEK

Le Jacobien de la transformation du PEEK, quantifié à partir des mesures faites sur des pastilles de PEEK compactées mécaniquement et traitées dans l'installation schématisée sur la Fig. 1, en fonction de la température sont données sur la Fig. 3.

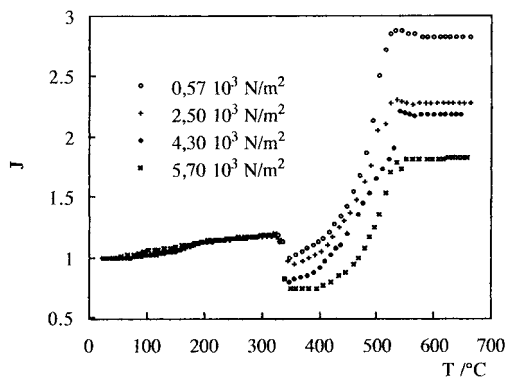


Fig. 3. Influence de la contrainte mécanique sur le Jacobien de la transformation de pastilles de PEEK compactées mécaniquement.

Le tracé relatif aux mesures faites avec la tige seule présente des zones où le matériau augmente de volume et d'autres où la matériau diminue de volume.

La faible dilatation constatée de 60 à 340°C peut être attribuée aux réarrangements moléculaires qui se font dans la partie amorphe du matériau. Cette expansion concorde avec les résultats des travaux de Choy et Leung [6] et avec ceux de Gupta et Salovey [7]. Le PEEK utilisé dans ce travail est semi-cristallin et d'après Choy et Leung [6], la dilatation du PEEK aux faibles températures serait liée à la mobilité des molécules de la phase amorphe. La mobilité dépend des liaisons entre la phase amorphe et la phase cristalline. Les molécules directement liées aux cristallites ont une mobilité plus faible que celles qui sont peu liées aux cristallites [6]. La dilatation du PEEK ne s'accroît que vers la température de transition vitreuse puisque la mobilité des molécules bloquées par les cristallites est favorisée.

Le matériau diminue de volume à partir de 330°C. La contraction est pratiquement équivalente à l'élongation précédant la fusion. Un résultat similaire est mentionné par Gupta et Salovey [7]. Cette contraction peut être due au changement de phase solide-liquide comme l'ont également noté Choy et Leung [6] et Chaussin [11].

L'étape précédente est suivie d'une forte dilatation du polymère dont le volume est trois fois plus élevé que celui de la pastille de départ. Cette augmentation de volume résulterait de réarrangements qui se produisent dans la structure et caractériserait la formation et le développement d'une phase plastique par cavitation comme l'indiquent les concepts de la mécanique de la rupture [13–16]. Les bases essentielles à la caractérisation de la phase plastique sont données dans nos travaux antérieurs [17,18]. A notre connaissance, des travaux similaires n'ont pas été effectués sur des polymères synthétiques. Par contre, Mirasol [19] a signalé une augmentation de volume lors du traitement thermique de la lignine, polymère naturel, que l'auteur a extrait du bois. Dans leurs travaux, Kifani-Sahban et al. [20] ont quantifié l'expansion volumique de plusieurs polymères naturels. Ils ont montré que la lignine quadruple de volume entre 200 et 400°C. De plus, Kifani-Sahban et al. [20] se sont basés sur les concepts de la mécanique de la rupture pour expliquer le gonflement de la lignine.

Une faible contraction a lieu entre 520 et 580°C coïncidant avec la zone où la perte de masse est active serait la conséquence de la dépolymérisation du matériau. Au delà de 580°C et jusqu'à 700°C, le Jacobien reste constant.

3.2.1. Influence de la contrainte mécanique sur Le Jacobien de la transformation du PEEK

Les tracés du Jacobien de la transformation du PEEK relatifs aux différentes contraintes mécaniques examinées, en fonction de la température, sont regroupés sur la Fig. 3.

Les tracés de la Fig. 3 sont pratiquement semblables mais le Jacobien de la transformation dépend de la contrainte mécanique imposée à l'échantillon sollicité thermiquement. Cette dépendance, faible aux basses températures, prend de l'importance à partir de 330°C. En effet, en dessous de cette température, la contrainte mécanique imposée à l'échantillon n'a pratiquement aucune influence sur le Jacobien de la transformation. En revanche, au dessus de 330°C et jusqu'à la fin de la réaction, le Jacobien de la transformation diminue pratiquement de 50% lorsqu'on multiplie la contrainte de départ par un facteur 10. De plus, en augmentant la contrainte mécanique, l'étape de la fusion s'étend sur un intervalle de température important. Certaines matières plastiques impures présentent en effet un intervalle de fusion assez étendu [11] mais ce n'est pas le cas du PEEK qui a une structure linéaire bien organisée. Le PEEK a un point de fusion à quelques degrés au dessus du point de ramollissement [11] et l'intervalle de fusion observé est la conséquence de la compression exercée par la contrainte mécanique sur un matériau dont les propriétés mécaniques sont affaiblies par l'effet de la chaleur [21]. Il est ainsi difficile de connaître avec précision la déformation causée par le traitement thermique seul même si les charges utilisées n'engendrent pas de déformations du PEEK à température ambiante. L'utilisation de la tige seule pour suivre les variations dimensionnelles semble conduire à des résultats satisfaisants. Toutefois, la déformation due aux différentes contraintes mécaniques testées reste plus faible que la déformation thermique puisque le matériau subit une expansion après la fusion, zone où le matériau a des propriétés mécaniques faibles.

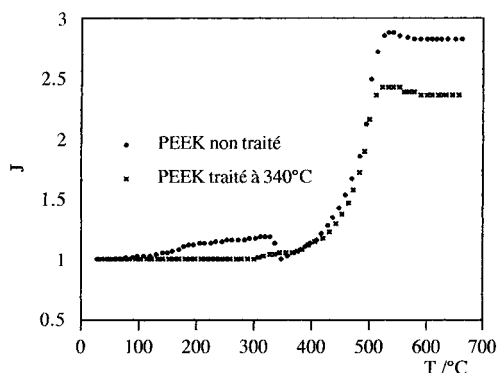


Fig. 4. Effet du traitement thermique sur le Jacobien de la transformation de pastilles de PEEK compactées mécaniquement.

3.2.2. Influence du pré-traitement du PEEK sur le Jacobien de la transformation

Les tracés du Jacobien de la transformation du PEEK non traité et du PEEK préalablement traité jusqu'à la fusion sont donnés sur la Fig. 4 en fonction de la température.

Les tracés présentent des différences et des similitudes. La dilatation et la contraction qui se produisent de 60 à 340°C avec le matériau non traité n'apparaissent pas sur le tracé du matériau pré-traité. Aux environs de la température de fusion, les deux échantillons ont pratiquement le même volume et les deux tracés ont ensuite une allure semblable. Ils se confondent entre 340 et 500°C et se séparent à partir de 500°C. Le Jacobien de la transformation du PEEK non traité est plus élevé que celui du matériau traité, dont le Jacobien est pratiquement équivalent à celui obtenu avec la contrainte mécanique de $25 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$ (Fig. 3). Le pré-traitement du PEEK semble ainsi affecter de façon non négligeable les variations dimensionnelles.

3.2.3. Influence de la méthode de préparation des échantillons sur les variations dimensionnelles du PEEK

La Fig. 5 montre l'évolution, en fonction de la température, du Jacobien de la transformation de pastilles du PEEK dont l'une est préparée à l'aide d'une pastilleuse et l'autre par traitement de la poudre jusqu'à la température de fusion du matériau.

Les résultats indiquent que l'allure des tracés est semblable mais que le Jacobien de la transformation de la pastille préparée thermiquement est plus faible

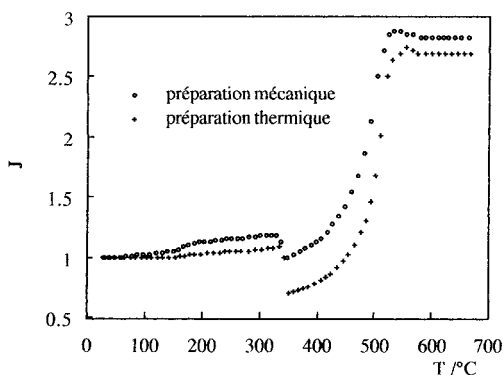


Fig. 5. Influence de la méthode de préparation des échantillons sur le Jacobien de la transformation du PEEK.

que celui de la pastille obtenue par compression mécanique. Ceci serait lié au fait que la préparation mécanique des échantillons renforcerait les caractéristiques mécaniques du matériau qui se déforme par conséquent moins, comparé à l'échantillon façonné thermiquement.

4. Conclusion

Dans ce travail, le PEEK est traité thermiquement sous atmosphère inerte de la température ambiante à 700°C.

La masse de l'échantillon reste insensible au traitement thermique jusqu'à 520°C alors que son volume change en fonction de la température. La perte de masse de l'échantillon entre 520 et 680°C est de 44% et le volume atteint par le matériau à 520°C est trois fois plus élevé que le volume de départ. Une faible expansion a lieu aux basses températures, suivie d'une contraction dans la zone de la fusion.

Les variations dimensionnelles accompagnant le traitement thermique du matériau dépendent de la contrainte mécanique du système de mesure, de la méthode de préparation des échantillons et de leur prétraitement.

Les conséquences du traitement thermique sur les dimensions de l'échantillon sont délicates à quantifier exactement, mais la méthode de mesure employée renseigne sur l'évolution de la déformation du matériau. Les charges examinées ne provoquent pas de déformation du matériau à température ambiante mais

pendant le traitement thermique, les charges utilisées semblent influencer la déformation thermique du matériau essentiellement à partir de la température de fusion. Dans cette zone, des contraintes même très faibles limitent la déformation thermique du matériau indiquant ainsi que les propriétés mécaniques du matériau sont altérées par la température. La déformation mesurée dans ces conditions est la résultante de la contrainte thermique et de la contrainte mécanique.

References

- [1] J.C. Seferis, *Polym. Compos.* 7(3) (1986) 158.
- [2] W.I. Lee, M.F. Talbott, G.S. Springer, L. A. Berglund, *Proc. Am. Soc.; Comp., 1st Tech. Conf.*, vol. 119, 1986.
- [3] J.M. Iaconis, *Int. SAMPE Symp. Exhib.* 32 (1987) 104.
- [4] A.A. Ogale, R.L. MC Cullough, *Compos. Sci. Technol.* 30 (1987) 137.
- [5] L.H. Lee, J.J. Vanselow, N.S. Schneider, *Polym. Eng. Sci.* 28 (1988) 181.
- [6] C.I. Choy, W.P. Leung, *J. Polym. Sci. B (Polym. Phys.)* 28 (1990) 1965–1977.
- [7] H. Gupta, R. Salovey, *Polym. Eng. Sci.* 30 (1990) 453–458 (reprint).
- [8] Y. Lee, R.S. Porter, *Amer. Chem. Soc.* 21 (1988) 2770–2776.
- [9] M. Day, T. Suprunchuk, Y. Deslandes, D.M. Wiles, 34th International SAMPE Symposium Eshib, 1989.
- [10] T. Hirata, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 23 (1992) 175–193.
- [11] Chaussin, *Plastique*, Dunod, Paris, 1961.
- [12] Wesley W.M. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, 2nd ed., Wiley, 1974.
- [13] A. Kifani, *Cours de Mécanique des milieux continus*, Bibliothèque Générale 445/97, Rabat, Maroc.
- [14] K. Friedrich, *Advances in Polymer Science* 52/53, *Crazing in Polymers*, Springer, Berlin, 1983.
- [15] G.M. Swallowe, P.C. Dawson, T.B. Tang, Q.L. Xu, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 3853.
- [16] F.X. De Charentenay, J.B. Rieunier, *Rapport Interne*, Université de Technologie de Compiègne, France, November 1979.
- [17] M. Yaouiss, F. Kifani-Sahban, A. Zeriuoh, L. Belkbir, T. Cordero, *Société Ouest Africaine de Chimie*, Accepté sous la référence PHY 26, sous presse.
- [18] M. Yaouiss, F. Kifani-Sahban, A. Kifani, A. Zeriuoh, L. Belkbir, T. Cordero, J. Arauzo, *Ilèmes Journées sur les Polymères Organiques et leurs applications Industrielles*, 27–28 Avril 1999, Kénitra, Maroc.
- [19] J.R. Mirasol, *Ph D thesis*, Faculté des Sciences, Université de Malaga, 1991.
- [20] F. Kifani-Sahban, A. Kifani, L. Belkbir, A. Zoulalion, J. Arauzo, T. Cordero, *Thermochim. Acta* 298 (1997) 199–204.
- [21] P.R. Blankenhorn, D.E. Kline, F.C. Beall, *Carbon* 11 (1973) 603–611.