



**HAL**  
open science

# Interaction du PEKK et des composites PEKK/FC avec l'eau et le Skydrol

Gwladys Lesimple

► **To cite this version:**

Gwladys Lesimple. Interaction du PEKK et des composites PEKK/FC avec l'eau et le Skydrol. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. HESAM Université, 2023. Français. NNT : 2023HESAE016 . tel-04627245

**HAL Id: tel-04627245**

**<https://pastel.hal.science/tel-04627245>**

Submitted on 27 Jun 2024

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR**  
**Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM)**  
– Campus de Paris

# THÈSE

présentée par : **Gwladys LESIMPLE**

soutenue le : **3 mars 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique et Matériaux**

## **Interaction du PEKK et des composites PEKK/FC avec l'eau et le Skydrol**

THÈSE dirigée par :  
**M. FAYOLLE Bruno**  
et  
**M. ILIOPOULOS Ilias**

**Mme Jannick DUCHET-RUMEAU**, Professeure, IMP, INSA de Lyon

**M. Peter DAVIES**, Chercheur HDR, IFREMER

**Mme Fabienne TOUCHARD**, Directrice de recherche, Institut P', ENSMA

**M. Sébastien JOANNES**, Chargé de recherche HDR, Mines Paris, Université PSL

**M. Bruno FAYOLLE**, Professeur, PIMM, ENSAM

**M. Ilias ILIOPOULOS**, Directeur de recherche, PIMM, CNRS

**M. Thibaut BENETHUILIERE**, Ingénieur de recherche, Hexcel Reinforcements

**M. Stéphane BIZET**, Ingénieur de recherche, Arkema

Jury

Présidente du jury

Rapporteur

Rapporteuse

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

**T  
H  
È  
S  
E**





---

## Remerciements

Commençons par la fin, car c'est grâce à cette étape de la soutenance que la thèse s'achève vraiment. Je souhaite remercier vivement Jannick Duchet-Rumeau, professeure à l'INSA de Lyon, pour avoir présidé ce jury. Je remercie également Fabienne Touchard, Peter Davies ainsi que Sébastien Joannès pour les échanges riches et challengeants que nous avons eus suite à la présentation.

Une thèse ne se réalisant pas sans encadrement, je dédie ces quelques lignes à mes deux directeurs de thèse, Bruno Fayolle et Ilias Iliopoulos. Je n'aurais sincèrement pas pu rêver meilleurs directeurs de thèse. Vous avez été très disponibles, bienveillants et francs et je vous en remercie. Nos discussions n'en ont été que plus riches. Merci pour la confiance que vous avez eue en moi.

Je remercie Hexcel et Arkema pour m'avoir fait confiance dans ces travaux. Je remercie en particulier Thibaut Bénéthuilère et Stéphane Bizet qui ont suivi de près ces travaux de thèse. Merci également à Lucien Fiore, Jean-Paul Moulin, Michel Glotin, Jérôme Pascal, Guillaume Miquelard-Garnier, Gilles Régnier, Sylvie Tencé-Girault et plus généralement le projet HAICoPAS pour les nombreux échanges scientifiques que nous avons eus au labo et lors des TechDays. Merci également à Yannick Prioux, Agnès Gosnet et David Deperrois pour les essais.

Je ne peux pas continuer ces remerciements sans parler de la personne grâce à laquelle j'ai découvert le monde de la recherche. Merci Ornella de m'avoir transmis ta passion de la R&D et pour ton soutien dans mon projet de doctorat.

Un mot pour le PIMM, évidemment ! Quel bonheur de travailler dans un cadre si agréable ! L'ambiance y est incroyable, tant grâce aux doctorants qu'aux permanents. Je remercie en particulier Paulo (je vous souhaite à tous d'avoir un Paulo dans votre labo 😊) mais aussi Isabelle (miss DVS), Jean-Baptiste (merci de m'avoir sauvée pour la corrélation d'images !) et Eric Monteiro (pour la simulation). Merci également à Alain Gaudy, Ana, Anne, Hasina, Laurianne et Ronan. Merci à mes stagiaires : Arnaud, Axel, Julie et Mohamed. Vous avez tous apporté votre patte dans ce travail.

---

Merci aux doctorants et post-doctorants pour les supers moments passés ensemble : Agathe, Alexis C., Alexis T., Antoine, Aynur, Caroline, Corentin (le breton du bout !), Fanon (merci pour ton soutien et tes précieux conseils), Haithem (qui met aussi des composites dans l'eau), Hiba (la future reine de la DVS), Julien (team chats !), Laura, Lucas, Nicolas (Président !), Roxane (la relève du bureau !), Romain, Sara et Simon (les ancêtres !), Xavier (merci pour le one shot !), Zhige et tous les autres.

Petit mot pour Camille (Nuf), ma super co-bureau partie trop tôt ! J'ai adoré nos discussions, plus ou moins scientifiques, ça dépendait de l'humeur. Merci d'avoir été là dans les moments sympas comme dans les plus difficiles. Les co-bureaux ont un rôle de soutien non négligeable.

En parlant de co-bureau, je ne peux pas passer à côté de Raphaël, mon co-thèse. Quel plaisir d'avoir partagé ce projet avec toi ! C'est d'ailleurs la première chose qu'on s'est dite en se rencontrant : on a intérêt à bien s'entendre parce qu'on va passer plus de temps ensemble qu'avec n'importe qui d'autre pendant 3 ans ! On a bien voyagé (Montréal, Lausanne, Serquigny, Les Avenières, etc), en conférences, en déplacements. On a survécu à l'épreuve du synchrotron ! 5 jours de manip non-stop ! Merci également pour tous ce que tu m'as apporté scientifiquement, je crois qu'on a formé un super binôme ☺

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour votre soutien. Vous vous demandez certainement encore ce qui m'a pris de m'être intéressée à un sujet si précis pendant trois ans ! Peut-être comprenez-vous mieux le sujet maintenant la soutenance passée ? Je l'espère !

Finalement, je souhaite remercier Charlène de m'avoir soutenue et supportée depuis le début. Comme j'ai pu déjà te dire, tant qu'il n'y a pas de deuxième thèse, ça devrait aller ! Et pour finir, je remercie mon chat, Shatouille, d'être arrivé dans ma vie pendant la thèse et de m'avoir comblée de douceur.

---

## Résumé

Alléger les avions reste une problématique majeure pour l'industrie aéronautique. Le développement de composites à matrices thermoplastiques, en remplacement des thermodurcissables, permet d'obtenir des matériaux soudables et recyclables, avec une température de service supérieure. Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet PSPC HAICoPAS, porté par Hexcel et Arkema, dont le but est de concevoir des nappes de composites à matrices thermoplastiques hautes performances. L'objectif de cette thèse est d'évaluer l'impact de l'eau et du Skydrol (un fluide hydraulique utilisé en aéronautique) sur les propriétés des composites PEKK/FC (polyéthercétonecétone renforcé en fibres de carbone) et d'identifier les mécanismes responsables des potentielles pertes de propriétés. Pour répondre à cette problématique, l'étude porte à la fois sur la matrice PEKK seule et sur le composite PEKK/FC. Les mécanismes de transport de l'eau dans la matrice ainsi que dans le composite sont mis en évidence par gravimétrie. Les différents paramètres de transport de l'eau sont déterminés dans une gamme de températures de 30°C à 70°C, à la fois en immersion dans l'eau et par DVS pour des humidités relatives entre 10% et 90%. La diffusion de l'eau dans le PEKK seul suit une loi de Fick tandis qu'une déviation de cette loi est observée aux temps long pour le composite PEKK/FC immergé dans l'eau. La solubilité de l'eau dans le PEKK suit une loi d'Henry. Cependant, l'absorption d'eau dans le composite, en fonction de l'humidité relative, est modélisée par une loi d'Henry couplée à une loi de puissance attribuée à un phénomène de « clustering » ayant lieu dans les micro cavités. Les propriétés mécaniques de la matrice et du composite sont peu impactées par l'eau qui induit essentiellement une plastification de la matrice et qui ne semble pas impacter l'interface fibre/matrice. L'immersion de composite PEKK/FC dans le Skydrol révèle une quantité de fluide absorbé par le composite croisé  $[0/90]_{ns}$  dix fois plus importante que pour l'unidirectionnel. Ce résultat est la conséquence de cavités de taille submicronique créées dans le composite  $[0/90]$  sous la forme de décohésions à l'interface fibre/matrice. Ces décohésions sont présentes uniquement au niveau des interplis des composites d'empilements croisés  $(0/90, \pm 45^\circ$  ou quasi-isotropes). Leur formation est attribuée au différentiel de retrait thermique qui existe entre les fibres de carbone et la matrice PEKK, causant un champ de contraintes résiduelles post-consolidation, lors du refroidissement. Ces endommagements, très localisés, n'impactent pas les propriétés mécaniques déterminées en ILSS.

**Mots-clés :** PEKK, composite PEKK/FC, eau, Skydrol, absorption, propriétés mécaniques

---

## Abstract

Lightening aircraft remains a major issue for the aeronautics industry. The development of composites with thermoplastic matrices, replacing thermosetting ones, makes it possible to obtain weldable and recyclable materials, with a higher service temperature. This thesis is part of the PSPC HAICoPAS project, led by Hexcel and Arkema, whose goal is to design high-performance thermoplastic matrix composite tapes. The objective of this thesis is to evaluate the impact of water and Skydrol (a hydraulic fluid used in aeronautics) on the properties of CF/PEKK composites (carbon fiber reinforced polyetherketoneketone) and to identify the mechanisms responsible for potential loss of property. To answer this problem, the study concerns both the PEKK matrix alone and the CF/PEKK composite. The water transport mechanisms in the matrix as well as in the composite are determined by gravimetry. The different water transport parameters are measured in a temperature range of 30°C to 70°C, both in water immersion and by DVS, for relative humidities between 10% and 90%. The diffusion of water in the PEKK alone follows a Fick's law while a deviation from this law is visible at long times for the CF/PEKK composite immersed in water. The solubility of water in PEKK follows Henry's law. However, water absorption in the composite, as a function of relative humidity, is modeled by Henry's law coupled with a power law attributed to a "clustering" phenomenon taking place in the microcavities. The mechanical properties of the matrix and of the composite are little affected by water, which essentially induces plasticization of the matrix and which does not seem to affect the fibre/matrix interface. The immersion of CF/PEKK composite in the Skydrol reveals a quantity of fluid absorbed by the crossed composite  $[0/90]_{ns}$  ten times greater than for the unidirectional layup. This result is the consequence of cavities of submicronic size created in the  $[0/90]$  composite in the form of decohesions at the fibre/matrix interface. These decohesions are present only at the level of the interply of the cross-ply composites ( $0/90$ ,  $\pm 45^\circ$  or quasi-isotropic). Their formation is attributed to the thermal shrinkage differential that exists between the carbon fibers and the PEKK matrix, causing a post-consolidation residual stress field upon cooling. These very localized damages do not affect the resulting mechanical properties in ILSS.

**Keywords:** PEKK, CF/PEKK composite, water, Skydrol, absorption, mechanical properties

---

---

---

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>29</b>
<b>Chapitre I : Etat de l'art.....</b>	<b>35</b>
I. Composites pour l'aéronautique .....	37
I.1. Matrices polymères.....	37
I.2. Fibres de carbone.....	41
I.3. Mise en œuvre des composites .....	44
II. Mécanismes de transport des fluides .....	50
II.1. Méthodes de suivi d'absorption de fluide.....	51
II.2. Mécanismes de transport de fluide dans le polymère .....	52
II.3. Absorption de fluide dans le composite .....	65
III. Vieillessement hygrothermique et propriétés mécaniques des composites.....	74
III.1. Matrice .....	74
III.2. Interfaces dans le composite.....	74
IV. Vieillessement dans un fluide hydraulique : cas du Skydrol .....	77
IV.1. Exposition de composites aéronautiques au Skydrol .....	78
IV.2. Hydrolyse du Skydrol.....	79
V. Synthèse et conclusions.....	82
<b>Chapitre II : Matériaux et méthodes.....</b>	<b>85</b>
I. Matériaux.....	87
I.1. Matrices .....	87
I.2. Composites PEKK/FC .....	87
II. Mise en œuvre des composites .....	88
II.1. Consolidation sous bâche.....	89
II.2. Autres modes de consolidation .....	91
III. Caractérisation des matériaux et fluides .....	93
III.1. WAXS .....	93
III.2. RMN.....	93
IV. Expositions des matériaux aux fluides .....	94
IV.1. Etude du transport de fluides.....	94
IV.2. Conditionnement d'éprouvettes de traction .....	96
V. Essais mécaniques.....	98
V.1. Corrélation d'images .....	98
V.2. Traction .....	101
V.3. Traction hors axe .....	101
V.4. Flexion trois points rapprochés (ILSS) .....	104

---

VI.	Techniques d'observation de la porosité .....	105
VI.1.	C-scan .....	105
VI.2.	Microscopie optique.....	106
<b>Chapitre III : Mécanisme de transport d'eau dans la matrice PEKK .....</b>		<b>113</b>
I.	Introduction .....	115
II.	Absorption d'eau par le PEKK .....	116
II.1.	Immersion de PEKK cristallisé dans l'eau .....	116
II.2.	Transport d'eau dans le PEKK amorphe et cristallisé .....	119
II.3.	Comparaison avec le PEEK.....	129
III.	Influence de la polarité sur l'absorption d'eau .....	133
IV.	Propriétés mécaniques du PEKK humide .....	136
V.	Conclusions .....	137
<b>Chapitre IV : Interaction du composite PEKK/FC avec l'eau .....</b>		<b>139</b>
I.	Introduction .....	141
II.	Etude de la microstructure des composites .....	142
II.1.	Composites unidirectionnels (UD).....	142
II.2.	Composites d'orientation croisée .....	145
II.3.	Porosité observée par tomographie aux rayons X .....	147
III.	Mécanismes d'absorption d'eau par le composite PEKK/FC .....	151
III.1.	Géométrie des échantillons.....	151
III.2.	Immersion de composites unidirectionnels et croisés .....	153
III.3.	Diffusion d'eau dans le composite .....	157
III.4.	Mode de consolidation.....	167
III.5.	Interpli .....	169
IV.	Effet de la porosité sur l'absorption d'eau dans le PEKK/FC.....	171
IV.1.	Nappes non consolidées.....	171
IV.2.	Composite consolidé poreux .....	180
V.	Comportement mécanique du PEKK/FC exposé à l'eau .....	182
V.1.	Interface fibre/matrice .....	182
V.2.	Interpli .....	184
VI.	Conclusions .....	188
<b>Chapitre V : Interaction du composite PEKK/FC avec le Skydrol.....</b>		<b>191</b>
I.	Introduction .....	193
II.	Matrice PEKK.....	194
II.1.	Immersion dans le Skydrol .....	194
II.2.	Effet sur les propriétés mécaniques en traction .....	199

---

---

III.	Composite PEKK/FC.....	200
III.1.	Immersion de composite dans le Skydrol.....	200
IV.	Etude de la porosité à l'échelle submicronique .....	210
IV.1.	Choix de la technique de polissage .....	211
IV.2.	Composite unidirectionnel vs d'orientation croisée .....	212
IV.3.	Composite [0/90] consolidé sous presse.....	213
V.	Cartographie du phosphore dans le composite.....	214
V.1.	Composite unidirectionnel (UD).....	214
V.2.	Composite d'orientation croisée .....	216
VI.	Comportement mécanique du PEKK/FC exposé au Skydrol .....	218
VI.1.	Sollicitation de l'interface fibre/matrice .....	218
VI.2.	Sollicitation de l'interpli.....	220
VII.	Conclusions .....	225
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>229</b>
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>237</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>251</b>

---

---

---

## Liste des tableaux

Tableau I-1 Propriétés thermiques des principaux polymères thermoplastiques pour l'aéronautique.....	39
Tableau I-2 Propriétés des grades commerciaux de PEKK Kepstan® (Arkema) et du PEEK 450G (Victrex) [16,26]	40
Tableau I-3 Propriétés mécaniques des fibres HexTow® AS7 d'Hexcel [30] .....	42
Tableau I-4 Procédés de mise en œuvre des composites à matrice thermodurcissable et thermoplastique .....	49
Tableau I-5 Relations pour le calcul du coefficient de diffusion dans la direction transverse aux fibres tirées la littérature .....	71
Tableau II-1 Caractéristiques des différents lots de nappes de composite PEKK/FC .....	88
Tableau II-2 Caractéristiques des échantillons de nappes et des plaques utilisées dans le projet .....	92
Tableau II-3 Propriétés mécaniques des composites unidirectionnels de 1, 2 et 4 plis en traction hors axe à 10° .....	103
Tableau II-4 Cycle de polissage utilisé pour le composite PEKK/FC .....	107
Tableau III-1 Paramètres de transport d'eau en immersion pour le PEKK cristallisé (plaques d'épaisseur 2 mm) .....	117
Tableau III-2 Solubilité (S), énergie d'activation (E <sub>s</sub> ) et constante d'Henry (k <sub>H</sub> ) pour le PEKK à 50°C.....	121
Tableau III-3 Coefficient de diffusion (D) et énergie d'activation (E <sub>D</sub> ) pour les films de PEKK à 50°C.....	128
Tableau III-4 Paramètres de transport d'eau en immersion dans le PEEK cristallisé .....	131
Tableau III-5 Coefficient de diffusion (D), solubilité (S), énergies d'activation associées (E <sub>D</sub> et E <sub>s</sub> ) et constante d'Henry pour le PEEK à 50°C.....	133
Tableau III-6 Contribution molaire (F <sub>i</sub> ) et volume molaire (V <sub>i</sub> ) des groupes phényle (-Ph), cétone (-CO-) et éther (-O-) [80,82,178] .....	134
Tableau III-7 Paramètres de solubilité d'Hansen et paramètre de solubilité total d'Hildebrand pour le PEKK et le PEEK [81,179] .....	135
Tableau IV-1 Coefficient de diffusion apparent (D <sub>app</sub> ) et prise en masse à saturation pour les composites 8 plis et à 3500h d'immersion dans l'eau à 70°C pour les composites 24 plis consolidés en VBO.....	158
Tableau IV-2 Coefficient de diffusion apparent mesuré sur l'ensemble des points (D <sub>app</sub> ) et coefficient de diffusion apparent correspondant à la contribution de la matrice (D <sub>ref</sub> ) pour les différents composites étudiés. Les valeurs données sont estimées à ±0,1 m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> .....	165
Tableau IV-3 Quantité d'eau (w <sub>eau,nappe</sub> ) expérimentale et théorique absorbée en fonction du taux de porosité, à 70°C.....	175
Tableau IV-4 Paramètres k <sub>H</sub> , k <sub>1</sub> et n <sub>1</sub> de la loi modélisant la solubilité de l'eau dans les composites étudiés à 70°C (henry + loi de puissance) et paramètre k <sub>2</sub> et n <sub>2</sub> de la loi de puissance. ....	179
Tableau V-1 Caractéristiques principales des fluides étudiés (eau, phosphate de tributyle (TBP) et éthanol). ..	197
Tableau V-2 Vitesse d'absorption de Skydrol dans le PEKK et les différents empilements de composite PEKK/FC .....	202

# Liste des figures

<i>Figure 0-1 Infographie de la répartition des émissions de gaz à effet de serre par secteur en France en 2019 [2]</i>	30
<i>Figure 0-2 Evolution de la proportion de composite dans les avions de 1970 à aujourd'hui [7]</i>	31
<i>Figure I-1 Structure chimique du PEEK</i>	39
<i>Figure I-2 Structure chimique du monomère de PEKK composé d'une dyade (a) TT et (b) TI</i>	40
<i>Figure I-3 Températures de transition vitreuse (<math>T_g</math>) et de fusion (<math>T_m</math>) du PEKK en fonction du taux d'isomère T [27]</i>	41
<i>Figure I-4 Images AFM et MEB de la surface d'une fibre de carbone sans ensimage (a) et avec une quantité croissante d'oxyde de graphène dans l'ensimage (b à f) [37]</i>	43
<i>Figure I-5 Prévision de l'évolution de l'utilisation des méthodes de consolidation de pièces composites pour l'aéronautique et de la part de composite dans les structures (source : Composites Forecasts &amp; Consulting LLC) [48]</i>	45
<i>Figure I-6 Schéma de dépôt de nappe par la technique de placement de nappe automatisé (ATP) [54]</i>	48
<i>Figure I-7 Schéma du procédé de bêche à vide (VBO)</i>	48
<i>Figure I-8 Coupe d'un empilement de nappes dans différentes orientations formant une pièce composite</i>	49
<i>Figure I-9 Schéma d'un dessiccateur contenant des éprouvettes exposées en humidité et température contrôlées par une solution saline saturée</i>	52
<i>Figure I-10 Représentation schématique d'isothermes de sorption [72]</i>	53
<i>Figure I-11 Représentation schématique de la concentration de fluide absorbé en fonction du paramètre de solubilité du solvant (<math>\delta_f</math>) pour un polymère linéaire (trait plein) et un même polymère réticulé (tirets) [72]</i>	57
<i>Figure I-12 Courbe schématique représentant la variation de masse normalisée en fonction de la racine du temps [86]</i>	58
<i>Figure I-13 Profil de concentration dans l'épaisseur lorsque la concentration aux surfaces est considérée constante (Fick, Cas I) [73]</i>	59
<i>Figure I-14 Représentations a) du profil de concentration typique d'un comportement type Cas II et b) de l'absorption de fluide en fonction du temps correspondant au profil [88]</i>	59
<i>Figure I-15 Absorption d'eau en fonction du temps dans une résine époxy (immersion dans l'eau à 35°C). Représentation de la contribution de l'eau libre (n) et de l'eau liée (N) [91]</i>	61
<i>Figure I-16 Capacité de gonflement d'une résine époxy immergée dans l'eau à 40°C [70]</i>	62
<i>Figure I-17 Représentation schématique de l'absorption de fluide selon plusieurs lois de diffusion décrites dans la littérature [96,97]</i>	62
<i>Figure I-18 Isothermes de sorption du PES, PPSU et PSU à 50°C [89]</i>	63
<i>Figure I-19 Absorption d'eau par un film de PEEK exposé à 60°C/87% HR [113]</i>	65
<i>Figure I-20 Quantité d'eau absorbée en fonction de la racine du temps et de l'angle des plis d'un composite époxy/FC [123]</i>	66

---

Figure I-21 Concentration en eau absorbée en fonction de la racine du temps et de la pression de l'eau pour un composite époxy/FC. La courbe rouge correspond à un échantillon immergé à 100 bars [125,126] .....	67
Figure I-22 Isotherme de sorption d'un composite époxy/FC modélisé par une loi de puissance [109] .....	68
Figure I-23 Chemins de diffusion d'un fluide selon la direction des fibres [132] .....	69
Figure I-24 Rapport entre $D_T$ et $D_L$ en fonction de la fraction volumique de fibres et pour différentes valeurs de $\theta$ (soit différent degrés de hasard dans l'emplacement des fibres) [133] .....	72
Figure I-25 Quantité d'eau absorbée par un composite époxy/FC immergé dans l'eau à 45°C, 60°C, 75°C et 90°C [142]. .....	73
Figure I-26 Absorption d'eau par un composite époxy/FC à 80°C à 90% HR et en immersion (« wet ») en fonction de la racine du temps. Les données sont modélisées par une diffusion de Langmuir en deux étapes. [118].....	73
Figure I-27 Modes de fissuration pour les essais de délaminage de composite [147] .....	75
Figure I-28 Absorption d'eau en fonction du temps par un composite époxy/FC exposé jusqu'à 2 ans à 60°C/90% HR [150] .....	76
Figure I-29 Principaux constituants du Skydrol : phosphate de tributyle (a), phosphate de dibutyle phényle (b), phosphate de diphenyle butyle (c) [151] .....	77
Figure I-30 Processus de dégradation par hydrolyse d'un ester de phosphate .....	79
Figure I-31 Spectre infrarouge en transmission (FTIR) d'échantillons de Skydrol à différents degrés de contamination par l'eau [151] .....	80
Figure I-32 Neutralisation d'un ester de phosphate par l'époxyde [159] .....	80
Figure I-33 Evolution du nombre d'acide (1) et de la concentration en époxyde (2) à 150°C dans le fluide hydraulique Exxon HyJet VI-A [160]. .....	81
Figure II-1 Schéma des différents empilements de composites utilisés.....	89
Figure II-2 Empilement de nappes et fer à souder .....	90
Figure II-3 Photo du montage de consolidation sous bâche à vide et de l'étuve utilisés au PIMM.....	90
Figure II-4 Cycle d'humidité relative appliqué et variation de masse enregistrée par DVS, ici pour le PEKK cristallisé à 30°C .....	96
Figure II-5 Montage des éprouvettes de traction dans le mélange Skydrol/eau (photo prise à 50°C).....	97
Figure II-6 Mouchetis réalisés (a) à la main, (b,c,d) à la bombe de peinture .....	98
Figure II-7 Eprouvettes de traction hors axe (A) sans traitement, (B) avec couche de peinture noire mat et (C) après application du mouchetis blanc.....	99
Figure II-8 Montage de corrélation d'images pour la traction hors axe montrant l'objectif, le panneau LED et une éprouvette montée dans les mors de traction .....	99
Figure II-9 Images (a) de référence, (b) après déformation. Les carrés rouges représentent deux sous-ensembles et la distance désignée par les flèches jaunes représente le pas entre sous-ensembles.....	100
Figure II-10 Schéma et dimensions caractéristiques d'une haltère ISO 527 1BA .....	101
Figure II-11 Valeur normalisée du cisaillement en fonction de l'angle des fibres [148].....	102

---

---

Figure II-12 Schéma d'une éprouvette de traction hors axe ( $10^\circ$ ). Deux fibres sont représentées en jaune, les zones insérées dans les mors sont rayées, la zone observée par la caméra est représentée en bleu. ....	102
Figure II-13 Schéma du montage de flexion 3 points rapprochés (gauche) et image du montage avec barreau de PEKK/FC (droite).....	104
Figure II-14 Représentation de la qualité de consolidation mesurée par C-scan en fonction de l'épaisseur (gauche) et de l'amplitude du signal (droite) .....	106
Figure II-15 Schéma de la zone polie (en rouge) à l'aide d'une polisseuse ionique.....	109
Figure II-16 Photographie (a) de l'échantillon de composite et de la fraise en diamant (en bas à droite de l'image) et (b) de la pointe découpée dans le composite à l'aide d'une micropolisseuse .....	110
Figure III-1 Prise en masse du PEKK cristallisé immergé dans l'eau à $30^\circ\text{C}$ , $50^\circ\text{C}$ et $70^\circ\text{C}$ en fonction de la racine du temps corrigée de l'épaisseur des échantillons. Les tirets représentent la modélisation par la loi de Fick. ...	116
Figure III-2 Graphique d'Arrhenius du pourcentage massique d'eau absorbée tiré de la littérature pour le PEEK cristallisé en immersion dans l'eau. Les valeurs déterminées dans le cadre des travaux actuels sont ajoutées [107,109–111].....	118
Figure III-3 Graphique d'Arrhenius des coefficients de diffusion tirés de la littérature pour le PEEK cristallisé en immersion dans l'eau. Les valeurs déterminées dans le cadre des travaux actuels sont ajoutées [107,109–111,173].....	119
Figure III-4 Courbes typiques de prise en masse en fonction de l'humidité relative, mesuré par DVS (ici pour un film de PEKK amorphe à $30^\circ\text{C}$ ) .....	120
Figure III-5 Prise en eau en fonction de l'humidité relative pour le PEKK amorphe et cristallisé à $30^\circ\text{C}$ ( $\square$ ), $50^\circ\text{C}$ ( $\Delta$ ), $70^\circ\text{C}$ (o) et $23^\circ\text{C}/64\%$ HR (+) .....	120
Figure III-6 Courbes d'absorption et de désorption d'un film de PEKK amorphe mesurée par DVS à $30^\circ\text{C}/70\%$ HR puis $0\%$ HR, en fonction de la racine du temps corrigée de l'épaisseur .....	122
Figure III-7 Courbe d'absorption d'eau d'un film de PEKK amorphe de $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur exposé en DVS à $50^\circ\text{C}$ et $70\%$ HR.....	124
Figure III-8 Prise en masse d'un film de PEKK amorphe de $50\ \mu\text{m}$ à $50^\circ\text{C}/70\%$ HR en fonction de la racine du temps mesurée par DVS. La modélisation par la loi de Fick (tirets noirs) ne tient pas compte des points expérimentaux aux temps courts. ....	125
Figure III-9 Courbes d'absorption d'eau de films de PEKK amorphe de (a) $150\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et (b) $250\ \mu\text{m}$ d'épaisseur exposés en DVS à $50^\circ\text{C}$ et $70\%$ HR.....	126
Figure III-10 Courbes d'absorption d'eau de films de PEKK amorphe de (a) $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, (b) $150\ \mu\text{m}$ et (c) $250\ \mu\text{m}$ d'épaisseur exposés en DVS à $50^\circ\text{C}$ et $70\%$ HR.....	127
Figure III-11 Coefficients de diffusion des films de PEKK amorphe de $50\ \mu\text{m}$ , $150\ \mu\text{m}$ et $250\ \mu\text{m}$ en fonction de l'humidité relative, déterminé par DVS à $50^\circ\text{C}$ .....	128
Figure III-12 Graphique d'Arrhenius des coefficients de diffusion mesurés en immersion pour le PEKK cristallisé et en DVS pour le PEKK amorphe et cristallisé, à $30^\circ\text{C}$ , $50^\circ\text{C}$ et $70^\circ\text{C}$ . Les énergies d'activation correspondantes ( $E_D$ ) sont indiquées pour chaque courbe. ....	129

---

---

<i>Figure III-13</i> Prise en masse du PEEK cristallisé immergé dans l'eau à 30°C, 50°C et 70°C en fonction de la racine du temps corrigée de l'épaisseur des échantillons. Les tirets représentent la modélisation par la loi de Fick ...	130
<i>Figure III-14</i> Prise en eau en fonction de l'humidité relative pour le PEEK amorphe et cristallisé à 30°C (□), 50°C (Δ) et 70°C (o).....	131
<i>Figure III-15</i> Graphique d'Arrhenius des coefficients de diffusion mesurés en immersion pour le PEKK cristallisé et en DVS pour le PEKK amorphe et cristallisé, à 30°C, 50°C et 70°C. Les énergies d'activation correspondantes ( $E_D$ ) sont indiquées pour chaque courbe. ....	132
<i>Figure III-16</i> Module élastique et contrainte maximale a) nominaux mesurés à 23°C et 80°C et b) normalisés mesurés à 80°C, du PEKK neuf, après saturation à 70°C/85% HR et après désorption .....	136
<i>Figure IV-1</i> Micrographie de toute l'épaisseur d'un composite UD de 4 plis consolidé en VBO .....	142
<i>Figure IV-2</i> Micrographie d'un composite UD de 24 plis consolidé en VBO (~5 plis visibles sur les 24) .....	143
<i>Figure IV-3</i> Micrographie a) de toute l'épaisseur et b) d'une zone poreuse d'un composite unidirectionnel de 24 plis consolidé en VBO avec un cycle court .....	143
<i>Figure IV-4</i> Micrographie représentative d'un composite UD de 24 plis consolidé en autoclave .....	144
<i>Figure IV-5</i> Micrographie d'un composite [45/135] de 24 plis consolidé en VBO .....	145
<i>Figure IV-6</i> Micrographie d'un composite [0/90] a) 8 plis et b) 24 plis consolidés en VBO .....	145
<i>Figure IV-7</i> Micrographie d'un composite [0/90] 24 plis consolidé en autoclave .....	146
<i>Figure IV-8</i> Micrographies a) de toute l'épaisseur et b) des plis au cœur d'un composite [0/90] 8 plis consolidé sous presse à 10 bars .....	146
<i>Figure IV-9</i> Micrographies a) de toute l'épaisseur et b) des plis au cœur d'un composite [0/90] 8 plis consolidé sous presse à 30 bars .....	147
<i>Figure IV-10</i> Image réalisée par tomographie aux rayons X d'un composite 0/90 24 plis consolidé en autoclave .....	148
<i>Figure IV-11</i> Images réalisées par tomographie aux rayons X d'un composite [45/135] 24 plis consolidé en VBO a) dans le plan XY et b) dans le plan XZ. La croix jaune pointe le même endroit. ....	149
<i>Figure IV-12</i> Images réalisées par nanotomographie aux rayons X d'un composite a) UD 1 pli consolidé sous presse et b) QI 24 plis consolidé en autoclave (scans à 180°) .....	149
<i>Figure IV-13</i> Image réalisée par nanotomographie aux rayons X d'une nappe (lot de nappe 2) non consolidée (scan à 360°) .....	150
<i>Figure IV-14</i> Schéma des échantillons de PEKK/FC UD 4 plis immergés dans l'eau à 70°C .....	152
<i>Figure IV-15</i> Prise en masse des composites UD 4 plis découpés dans la direction longitudinale et dans la direction transversale aux fibres, immergés dans l'eau à 70°C.....	152
<i>Figure IV-16</i> Prise en masse de composites 24 plis UD et croisés consolidés en VBO immergés dans l'eau à 70°C .....	154
<i>Figure IV-17</i> Prise en masse de composites unidirectionnels de 4, 8 et 24 plis consolidés en VBO, immergés dans l'eau à 70°C .....	156

---

Figure IV-18 Prise en masse de composites [0/90] de 8 et 24 plis consolidés en VBO, immergés dans l'eau à 70°C .....	156
Figure IV-19 Schéma d'un carré suiveur de composite UD et des coefficients de diffusion transverse ( $D_T$ ) et longitudinal ( $D_L$ ) .....	159
Figure IV-20 Vue en coupe partielle d'un échantillon de composite a) unidirectionnel, b) empilé à 0/90, c) empilé à $\pm 45^\circ$ .....	160
Figure IV-21 Prise en eau normalisée d'un composite époxy/FC pour différents empilements .....	160
Figure IV-22 Modélisation des courbes d'absorption d'eau en immersion à 70°C par la loi de Fick pour le composite unidirectionnel a) 4 plis et b) 8 plis .....	161
Figure IV-23 Modélisation des courbes d'absorption d'eau en immersion à 70°C par la loi de Fick pour le composite [0/90] 8 plis.....	162
Figure IV-24 Modélisation des courbes d'absorption d'eau en immersion à 70°C par la loi de Fick pour le composite 24 plis a) unidirectionnel, b) empilé à 0/90, c) empilé à $\pm 45^\circ$ pour $w_\infty = 0,31\%$ .....	164
Figure IV-25 Modélisation des courbes d'absorption d'eau en immersion à 70°C par la loi de Fick pour le composite a) UD 4 plis, b) UD 8 plis, c) 0/90 8 plis pour $w_\infty = 0,31\%$ .....	165
Figure IV-26 Prise en masse de composites UD de 24 plis consolidés en VBO et autoclave immergés dans l'eau à 70°C.....	167
Figure IV-27 Prise en masse de composites [0/90] de 24 plis consolidés en VBO et autoclave immergés dans l'eau à 70°C.....	168
Figure IV-28 Prise en masse de composites [0/90] de 8 plis consolidés en VBO et sous presse à 10 et 30 bars, immergés dans l'eau à 70°C.....	168
Figure IV-29 Prise en masse de composites [0/90] de 24 plis consolidés en autoclave avec et sans films de PEKK entre plis immergés dans l'eau à 70°C. Les données « corrigées » correspondent à la correction du « surplus » de PEKK présent dans les composites avec films.....	170
Figure IV-30 Micrographies d'un composite 0/90 de 24 plis avec films de PEKK 50 $\mu\text{m}$ entre plis, consolidé en autoclave en grossissement a) x50 et b) x100 .....	171
Figure IV-31 Taux de porosité des nappes consolidées et non consolidées mesurés par analyse d'image.....	172
Figure IV-32 Prise en masse de la a) nappe 1, b) nappe 2 et c) nappe 3 en immersion dans l'eau à 30°C, 50°C et 70°C. Les tirets gris indiquent le taux de porosité de la nappe.....	172
Figure IV-33 Prise en masse du monopli (1 pli consolidé) en immersion dans l'eau à 30°C, 50°C et 70°C .....	173
Figure IV-34 Quantité d'eau absorbée à saturation par les nappes de composite non consolidées et consolidée sous presse (monopli) immergées dans l'eau à 30°C, 50°C et 70°C.....	173
Figure IV-35 Goutte d'eau déposée sur une plaque de PEKK de 2 mm d'épaisseur .....	175
Figure IV-36 Schéma d'une goutte de fluide de tension de surface $\gamma$ au contact d'un capillaire de rayon R dans lequel réside une pression $P_c$ .....	176
Figure IV-37 Images de tomographie aux rayons X du monopli et des trois nappes étudiées. Les taux de porosité mesurés par microscopie optique sont indiqués entre parenthèses. ....	176

---

Figure IV-38 Quantité d'eau absorbée à saturation mesurée par DVS à 70°C en fonction de l'humidité relative pour les nappes non consolidées (1 et 3), le monopli consolidé et 2 plis UD consolidés. Les premiers points sont modélisés avec une loi d'Henry (tirets). Les valeurs pour le PEKK cristallisé sont corrigées pour correspondre au taux de matrice du composite.....	177
Figure IV-39 Modélisation de la prise en eau à saturation en fonction de l'humidité par la loi de puissance et la loi d'Henry couplée à une loi de puissance pour a) le monopli consolidé, b) la nappe 1 de 3,8% de porosité et la nappe 3 de 7,1% de porosité. Les tirets bleus représentent la loi d'Henry modélisant la solubilité de l'eau dans le PEKK.....	178
Figure IV-40 Prise en masse de composites UD de 24 plis consolidés en VBO avec un cycle normal ou court immergés dans l'eau à 70°C.....	180
Figure IV-41 Module de cisaillement et contrainte de cisaillement déterminés par traction hors axe à l'état sec (Ref) et après 1000h d'immersion dans l'eau à 70°C, mesurés à 23°C.....	183
Figure IV-42 Résistance au cisaillement interlaminaire des composites UD, [0/90] et QI à l'état sec et après 3500h d'immersion dans l'eau à 70°C, testés à 23°C.....	184
Figure IV-43 Résistance au cisaillement interlaminaire après 3500h d'immersion dans l'eau à 70°C, testés à 23°C normalisée par la valeur avant exposition des composites UD, [0/90] et QI.....	185
Figure IV-44 Courbes de flexion trois points (ILSS) à l'état sec (Ref) et après immersion 3500h dans l'eau à 70°C des composites a) UD, b) [0/90] et c) QI consolidés en autoclave.....	186
Figure IV-45 Courbes de flexion trois points (ILSS) à l'état sec (Ref) et après immersion 3500h dans l'eau à 70°C du composite [45/135] consolidé en VBO.....	187
Figure V-1 Schéma de la courbe de sorption (suivant Fick) avec en ordonnée a) la prise en masse effective et b) la prise en masse divisée par la prise en masse à saturation pour deux matériaux possédant la même vitesse d'absorption mais deux plateaux de saturation différents.....	195
Figure V-2 Prise en masse du PEKK immergé dans le Skydrol à 70°C et dans l'eau à 70°C en fonction a) du temps et b) de la racine du temps divisée par l'épaisseur de la plaque (2 mm).....	195
Figure V-3 Prise en masse du PEKK immergé dans le Skydrol à 70°C, le phosphate de tributyle (TBP) à 70°C et l'éthanol à 25°C (les symboles pleins $\Delta$ , $\circ$ , $\square$ correspondent aux trois échantillons sur lesquels sont réalisées les mesures). Les lignes pointillées indiquent la pente sur laquelle est mesurée la vitesse de diffusion.....	198
Figure V-4 a) Module élastique nominal et b) contrainte maximale du PEKK à l'état sec (Ref) et exposé jusqu'à 3000h dans le Skydrol à 70°C, testé à 23°C.....	199
Figure V-5 Prise en masse de composites 24 plis UD et croisés consolidés en VBO immergés dans le Skydrol à 70°C jusqu'à 3500h a) en fonction du temps et b) en fonction de la racine du temps divisée par l'épaisseur de l'échantillon. Deux traits orange rappellent la quantité de Skydrol absorbée par le PEKK pur (corrigé pour le taux de PEKK du composite) à 1000h et 7000h d'immersion.....	200
Figure V-6 Prise en masse d'un composite PEEK/FC d'empilement quasi-isotrope de 16 plis (échantillon "T") immergé dans un fluide hydraulique à température ambiante [194].....	201

---

---

<i>Figure V-7</i> Prise en masse de composites 8 plis et 24 plis UD et [0/90] consolidés en VBO immergés dans le Skydrol à 70°C a) en fonction du temps et b) en fonction de la racine du temps divisée par l'épaisseur de l'échantillon.....	203
<i>Figure V-8</i> Prise en masse d'un pli consolidé sous presse immergé dans le Skydrol à 70°C et dans l'éthanol à 25°C. Les lignes pointillées tracées entre les points expérimentaux sont un visuel.....	204
<i>Figure V-9</i> Prise en masse de composites 8 plis [0/90] consolidés en VBO immergés dans le Skydrol à 70°C et dans l'éthanol à 25°C. Les lignes pointillées tracées entre les points expérimentaux sont un guide visuel. ....	205
<i>Figure V-10</i> Prise en masse de composites 8 plis [0/90] consolidés en VBO, en autoclave ou sous presse à 10 ou 30 bars, immergés dans l'éthanol à 25°C.....	207
<i>Figure V-11</i> Schéma représentatif des contraintes résiduelles à l'interpli entre deux plis croisés à 0° et 90°. Les flèches et points rouges indiquent la direction des contraintes. Le graphique représente l'amplitude de ces contraintes en fonction de la distance à l'interpli. ....	208
<i>Figure V-12</i> Image MEB d'un composite QI consolidé en autoclave préparé par polissage mécanique.....	208
<i>Figure V-13</i> Prise en masse de composite 24 plis [0/90] avec films de PEKK (50 µm) entre plis consolidé en autoclave, immergé dans l'éthanol à 25°C. Les résultats sont présentés tels quels et avec correction du taux de PEKK. Les données obtenues pour le composite [0/90] 8 plis consolidé en autoclave et l'UD 4 plis sont donnés à titre de comparaison. ....	210
<i>Figure V-14</i> Images MEB (Cerdato) d'un composite [0] <sub>8</sub> consolidé en VBO préparé par a) polissage mécanique et b) polissage ionique.....	211
<i>Figure V-15</i> Image MEB de l'interpli d'un composite [0/90] 8 plis consolidé en VBO a) non traitée b) avec colorisation des décohésions fibres/matrice en rouge.....	212
<i>Figure V-16</i> Image MEB de l'interpli d'un composite [0/90] 8 plis consolidé sous presse à 30 bars a) non traitée b) avec colorisation des décohésions fibres/matrice en rouge .....	213
<i>Figure V-17</i> Image MEB d'un composite [0/90] 8 plis consolidé sous presse à 30 bars. Les dimensions des décohésions sont indiquées en rouge sur le « zoom » à droite. Des fissures au sein de la matrice sont indiquées par des flèches jaunes. ....	214
<i>Figure V-18</i> a) Image MEB d'un composite [0] <sub>8</sub> consolidé en VBO et cartographies EDX b) du carbone, c) de l'oxygène et d) du phosphore.....	215
<i>Figure V-19</i> Image MEB d'un composite [0/90] 8 plis consolidé sous presse à 30 bars a) avant exposition au Skydrol et b) après 15h d'immersion dans le Skydrol à 70°C.....	217
<i>Figure V-20</i> a) Image MEB d'un composite [0/90] 8 plis consolidé sous presse à 30 bars et b) cartographie EDX du phosphore .....	217
<i>Figure V-21</i> Module de cisaillement et contrainte de cisaillement déterminés par traction hors axe à l'état sec (Ref) et après 1000h d'immersion dans le Skydrol à 70°C, mesurés à 23°C .....	219
<i>Figure V-22</i> Courbes de traction hors axe du composite [0] <sub>4</sub> testé à 23°C a) dans le repère de la sollicitation et b) en cisaillement .....	219

---

---

Figure V-23 Résistance au cisaillement interlaminaire a) réelle et b) normalisée, des composites UD, [0/90] et QI à l'état sec et après 3500h d'immersion dans le Skydrol à 70°C, testés à 23°C .....	221
Figure V-24 Courbes de flexion trois points (ILSS) à l'état sec (Ref) et après immersion 3500h dans le Skydrol à 70°C des composites a) UD, b) [0/90] et c) QI consolidés en autoclave .....	222
Figure V-25 Courbes de flexion trois points (ILSS) à l'état sec (Ref) et après immersion 3500h dans le Skydrol à 70°C du composite $\pm 45^\circ$ consolidé en VBO.....	223
Figure V-26 Schéma d'une décohésion fibre/matrice a) à l'état initial et b) après vieillissement dans le Skydrol. La fibre est représentée en gris, la matrice en jaune, la décohésion en noir. La flèche rouge indique la largeur de la décohésion et la ligne bleue la portion de surface de la fibre qui n'est plus en contact avec la matrice. ....	224
Figure B-1 Prise en eau du a) PEKK et b) PEEK cristallisés, mesurée par immersion dans l'eau .....	252
Figure C-1 Spectre de diffraction WAXS d'une plaque de PEKK cristallisé de 2 mm d'épaisseur .....	253
Figure C-2 Spectre de diffraction WAXS d'un film de PEKK cristallisé de 50 $\mu\text{m}$ d'épaisseur .....	254
Figure C-3 Spectre de diffraction WAXS d'une plaque de PEEK cristallisé de 2 mm d'épaisseur .....	254
Figure C-4 Spectre de diffraction WAXS d'un film de PEEK cristallisé de 50 $\mu\text{m}$ d'épaisseur.....	255
Figure C-5 Spectres SAXS des films 50 $\mu\text{m}$ non traités et recuits a) de PEKK et b) de PEEK.....	255
Figure E-1 C-scans des plaques 0/90 et UD de 24 plis consolidées en autoclave a) en fonction de l'épaisseur et b) en fonction de l'amplitude du signal retour .....	261
Figure E-2 C-scans des plaques 0/90 8 plis consolidées en autoclave et sous presse et de la plaque 0/90 24 plis avec films de PEKK entre les plis, en fonction de l'amplitude du signal retour .....	261
Figure F-1 Courbes de traction hors axe du composite $[0]_4$ testé à 23°C a) dans le repère de la sollicitation et b) en cisaillement .....	262
Figure F-2 Images MEB des faciès de rupture de traction hors axe a) à l'état sec (Ref) avant exposition et b) après exposition 1000h dans l'eau à 70°C.....	262
Figure F-3 Champs de déformation déterminés juste avant la rupture selon a) xx, b) yy et c) xy et d) image après la rupture de l'éprouvette .....	263
Figure G-1 Images de la tranche du barreau de composite UD consolidé en VBO pour l'ILSS a) à t = 0 et b) à la fin de l'essai.....	264
Figure G-2 Images de la tranche du barreau de composite [0/90] consolidé en VBO pour l'ILSS a) à t = 0 et b) à la fin de l'essai.....	264
Figure G-3 Images de la tranche du barreau de composite QI consolidé en autoclave pour l'ILSS a) à t = 0 et b) à la fin de l'essai.....	265

---

---

<i>Figure G-4 Images de la tranche du barreau de composite [45/135] consolidé en VBO pour l'ILSS a) à t = 0 et b) à la fin de l'essai.....</i>	<i>265</i>
<i>Figure H-1 Module élastique nominal et contrainte maximale du PEKK à l'état sec (Ref) et exposé jusqu'à 3000h dans le mélange Skydrol/eau à 50°C, testé à 23°C.....</i>	<i>266</i>
<i>Figure I-1 Schéma explicatif des différents produits d'hydrolyse issus des trois esters de phosphate composant le Skydrol.....</i>	<i>268</i>
<i>Figure I-2 Skydrol neuf, spectre <sup>31</sup>P dans le CDCl<sub>3</sub> .....</i>	<i>269</i>
<i>Figure I-3 Spectres <sup>31</sup>P du Skydrol neuf (bleu), du Skydrol vieilli 3000h à 70°C (rouge) et 1 an (8400h) à 70°C (vert), dans le CDCl<sub>3</sub>.....</i>	<i>270</i>
<i>Figure I-4 Spectre du proton (<sup>1</sup>H) du Skydrol neuf (bleu) et du Skydrol vieilli 1 an à 70°C (vert). Zoom sur les pics correspondants à l'époxyde, dans le CDCl<sub>3</sub> .....</i>	<i>270</i>
<i>Figure I-5 Formule développée de l'époxyde présent dans la composition du Skydrol .....</i>	<i>271</i>
<i>Figure I-6 Spectres <sup>31</sup>P du Skydrol neuf (bleu), de la phase Skydrol provenant d'un mélange Skydrol/eau vieilli 3000h à 50°C (rouge) et de la phase Skydrol d'un mélange Skydrol/D<sub>2</sub>O vieilli 1 an à 70°C (vert), dans le CDCl<sub>3</sub> .....</i>	<i>272</i>
<i>Figure I-7 Spectre <sup>31</sup>P du Skydrol vieilli 1 an au contact de D<sub>2</sub>O à 70°C, du TBP et de deux produits de l'hydrolyse des esters de phosphates composant le Skydrol, dans le CDCl<sub>3</sub>.....</i>	<i>272</i>
<i>Figure I-8 Spectre <sup>31</sup>P du Skydrol neuf (bleu), du Skydrol vieilli 1 an au contact du D<sub>2</sub>O à 70°C (vert) et du TBP vieilli 1 an au contact du D<sub>2</sub>O à 70°C (rouge), dans le CDCl<sub>3</sub> .....</i>	<i>273</i>
<i>Figure I-9 Spectre du proton (<sup>1</sup>H) du Skydrol neuf (bleu) et du Skydrol vieilli 1 an au contact du D<sub>2</sub>O à 70°C (vert). Zoom sur les pics correspondants à l'époxyde, dans le CDCl<sub>3</sub> .....</i>	<i>274</i>

---

---

## Liste des annexes

<i>Annexe A : Barres d'erreur</i> .....	252
<i>Annexe B : Erreur dans les mesures de gravimétrie</i> .....	252
<i>Annexe C : Mesures SAXS-WAXS sur le PEKK et le PEEK</i> .....	253
<i>C.1. Mesure du taux de cristallinité par WAXS</i> .....	253
<i>C.2. Spectres SAXS des films de PEKK et PEEK</i> .....	255
<i>Annexe D : Calcul du coefficient de diffusion avec humidité relative variable</i> .....	256
<i>D.1. Programme principal OPTIMISATION</i> .....	256
<i>D.2. Fonction SYSTEME_DIFFERENTIEL_RH</i> .....	257
<i>D.3. Fonction SYSTEME_DIFFERENTIEL_CST</i> .....	257
<i>D.4. Fonction SOLUTION_THEORIQUE_RH</i> .....	258
<i>D.5. Fonction SOLUTION_THEORIQUE_CST</i> .....	259
<i>D.6. Fonction GRAPHES</i> .....	259
<i>Annexe E : C-scans des plaques de composites étudiés</i> .....	261
<i>Annexe F : Traction hors axe à 10°</i> .....	262
<i>Annexe G : Profil des barreaux de flexion trois points rapprochés (ILSS)</i> .....	264
<i>Annexe H : Effet du mélange Skydrol/eau sur le PEKK</i> .....	266
<i>Annexe I : Hydrolyse du Skydrol</i> .....	268
<i>I.1. Effet de la température sur le Skydrol neuf</i> .....	268
<i>I.2. Skydrol au contact de l'eau</i> .....	271

---

## Liste des abréviations

[0/45/90/135] <sub>ns</sub>	Composite QI de 8n plis
[0/90] <sub>ns</sub>	Composite 0/90 de 4n plis
[0/film/90/film] <sub>3s</sub>	Composite 24 plis 0/90 avec films de PEKK entre plis
[0/film] <sub>6s</sub>	Composite 24 plis UD avec films de PEKK entre plis
[0] <sub>m</sub>	Composite UD de m plis
[45/135] <sub>ns</sub>	Composite ±45° de 4n plis
<sup>1</sup> H	RMN du proton
<sup>31</sup> P	RMN du phosphore
AFP	« Automated fibre placement »
ATL	« Automated tape laying »
ATP	« Automated tape placement »
CDCl <sub>3</sub>	Chloroforme deutéré
D <sub>2</sub> O	Oxyde de deutérium
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DVS	« Dynamic Vapor Sorption » ou gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau
FC	Fibre de carbone
HLU	« Hand layup »
HR	Humidité relative
ILSS	« Interlaminar Shear Strength » ou résistance au cisaillement interlaminaire
MEB	Microscopie à Balayage Electronique
MEB-EDX	Microscopie à Balayage Electronique couplé à l'analyse par dispersion des rayons X
OOA	« Out-of-autoclave »
PAEK	Polyaryléthercétone ou « polyaryletherketone » en anglais
PEEK	Polyéthercétonecétone ou « polyetherketoneketone » en anglais
PEEK/FC	Composite à matrice PEEK renforcé par des fibres de carbone continues
PEI	Polyétherimide
PEKK	Polyéthercétonecétone ou « polyetherketoneketone » en anglais
PEKK/FC	Composite à matrice PEKK renforcé par des fibres de carbone continues
PPS	Poly(sulfure de phénylène)
PPS/FC	Composite à matrice PPS renforcé par des fibres de carbone continues
QI	Quasi-isotrope
RAF	Fraction rigide amorphe ou « Rigid Amorphous Fraction » en anglais
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RTM	« Resin transfer molding »
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
T/I	Ratio isomère téréphtaloyle/isomère isophtaloyle
TBP	Phosphate de tributyle
UD	Unidirectionnel
VBO	« Vacuum-Bag-Only » ou consolidation sous bâche à vide
WAXS	Diffraction des rayons X aux grands angles

## Glossaire

---

$A_a$	Somme des intensités des pics correspondant à la phase amorphe
$A_c$	Somme des intensités des pics correspondant à la phase cristalline
$C$	Concentration en fluide
$\mathbf{C}$	Tenseur des déplacements
$C^*$	Fonction test
$C_0$	Facteur pré-exponentiel de la concentration
$C_\infty$	Concentration en fluide à saturation
$C_{ini}$	Concentration d'eau initiale dans l'échantillon
$D$	Coefficient de diffusion
$D_0$	Facteur pré-exponentiel de la diffusion
$D_1$	Coefficient de diffusion du 1 <sup>er</sup> processus fickien d'une diffusion Dual-Fick
$D_2$	Coefficient de diffusion du 2 <sup>ème</sup> processus fickien d'une diffusion Dual-Fick
$D_{app}$	Coefficient de diffusion apparent
$D_c$	Coefficient de diffusion apparent d'un fluide dans un composite
$D_{expérimental}$	Coefficient de diffusion mesuré expérimentalement
$D_f$	Coefficient de diffusion d'un fluide dans les fibres
$d_{hkl}$	Distance entre plans
$D_L$	Coefficient de diffusion dans la direction longitudinale aux fibres
$D_m$	Coefficient de diffusion d'un fluide dans la matrice
$D_{ref}$	Coefficient de diffusion apparent en considérant $w_\infty = 0,31\%$
$D_{simulation}$	Coefficient de diffusion déterminé numériquement
$D_T$	Coefficient de diffusion dans la direction transverse aux fibres
$e$	Epaisseur
$\mathbf{E}$	Tenseur des déformations de Lagrange
$E$	Module élastique
$E_c$	Energie d'activation de la concentration en fluide absorbée
$E_{coh}$	Energie de cohésion
$E_D$	Energie d'activation de la diffusion
$E_s$	Chaleur de dissolution de l'eau
$E_v$	Chaleur de vaporisation
$F_i$	Constante d'attraction molaire du groupe chimique i
$F_{max}$	Force maximale appliquée
$G_{12}$	Module de cisaillement
$I$	Tenseur identité
$J$	Vecteur du flux de diffusion
$k_1, n_1, k_2, n_2$	Constantes
$k_H$	Constante d'Henry
$L$	Longueur de l'éprouvette/échantillon
$l$	Largeur de l'éprouvette/échantillon
$L_0$	Longueur utile
$m$	Masse de l'échantillon au temps t
$m_0$	Masse initiale de l'échantillon

---

---

$m_{\infty}$	Masse de l'échantillon à saturation
$M_{\text{eau}}$	Masse molaire de l'eau
$M_f$	Masse molaire du fluide
$n$	Nombre de molécules d'eau libre
$n_{\Gamma_c}$	Vecteur normal au contour $\Gamma_c$
$p$	Pression partielle d'un fluide
$p_0$	Facteur pré-exponentiel de la pression partielle d'un fluide
$P_c$	Pression capillaire
$p_{\text{sat}}$	Pression de vapeur saturante de l'eau
$p_{\text{vap}}$	Pression de vapeur l'air
$q$	Densité de courant de particules
$R$	Constante universelle des gaz parfaits
$R_c$	Rayon d'un capillaire
$S$	Coefficient de solubilité du fluide
$S_0$	Facteur pré-exponentiel de la solubilité
$T$	Température
$t$	Temps
$T_f$	Température de fusion
$T_g$	Température de transition vitreuse
$T_{\gamma}$	Température de transition de la relaxation gamma
$V_i$	Volume molaire du groupe chimique i
$w$	Pourcentage massique de fluide absorbé
$w_{\infty}$	Pourcentage massique de fluide absorbé à saturation/au plateau
$w_{\infty,1}$	Plateau de saturation du 1 <sup>er</sup> processus fickien d'une diffusion Dual-Fick
$w_{\infty,2}$	Plateau de saturation du 2 <sup>ème</sup> processus fickien d'une diffusion Dual-Fick
$w_{\infty,\text{corrigé}}$	Pourcentage massique de fluide absorbé ramené au taux de matrice
$w_{\infty,\text{PEKK}}$	Pourcentage massique d'eau absorbée à saturation par le PEKK
$w_{c\infty}$	Pourcentage massique de fluide absorbé à saturation par un composite
$w_{\text{eau,nappe}}$	Pourcentage massique d'eau absorbée par la nappe
$w_{\text{eau,PEKK}}$	Pourcentage massique d'eau absorbée par le PEKK
$w_{\text{eau,porosité}}$	Pourcentage massique d'eau absorbée par les porosités
$w_{f\infty}$	Pourcentage massique de fluide absorbé à l'équilibre par les fibres
$w_{m\infty}$	Pourcentage massique de fluide absorbé à l'équilibre par la matrice
$x$	Position dans l'épaisseur de l'échantillon
$X$	Pourcentage de porosité
$\alpha$	Coefficient de dilatation thermique
$\beta$	Paramètre exprimant le degré de hasard de la disposition des fibres
$\gamma$	Tension superficielle d'un fluide
$\Gamma_c$	Contour de la surface de l'échantillon
$\Gamma_q$	Contour intérieur de l'échantillon
$\delta_d$	Paramètre de solubilité lié aux forces de dispersion entre molécules
$\delta_h$	Paramètre de solubilité lié aux liaisons hydrogène entre molécules

---

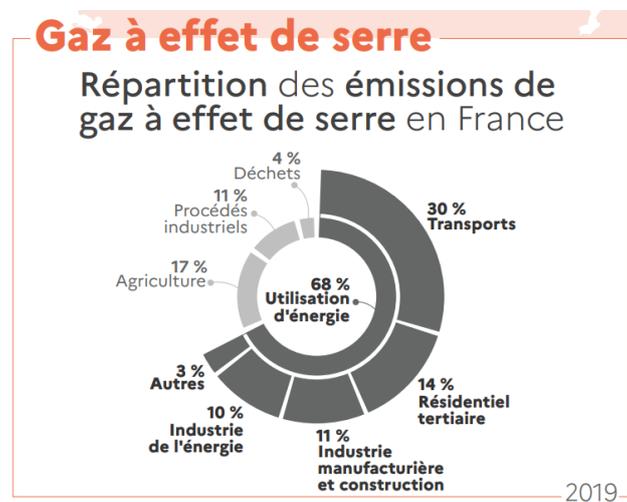
---

$\Delta H_{PEKK}$	Enthalpie de fusion du PEKK
$\Delta H_{total}$	Enthalpie de fusion totale
$\delta_p$	Paramètre de solubilité lié aux forces polaires entre molécules
$\delta_{PEEK}$	Paramètre de solubilité du PEEK
$\delta_{PEKK}$	Paramètre de solubilité du PEKK
$\delta_t$	Paramètre de solubilité d'Hildebrand
$\epsilon_{12}$	Déformation en cisaillement
$\epsilon_{xx}$	Déformation dans la direction x
$\epsilon_{xy}$	Déformation en cisaillement
$\epsilon_{yy}$	Déformation dans la direction y
$\theta$	Angle des fibres par rapport à la direction de sollicitation mécanique
$\vartheta_{hkl}$	Angle de Bragg
$\lambda$	Longueur d'onde
$v_f$	Fraction volumique de fibres
$v_m$	Fraction volumique de matrice
$v_{PEKK}^m$	Fraction massique de PEKK
$v_{PEKK}^v$	Fraction volumique de PEKK
$\rho_{eau}$	Densité de l'eau
$\rho_{fibre}$	Densité des fibres de carbone
$\rho_m$	Densité de la matrice
$\rho_p$	Densité du polymère
$\rho_{PEKK}$	Densité du PEKK
$\sigma_{max}$	Contrainte maximale
$\sigma_x$	Contrainte dans la direction de sollicitation
$\sigma_y$	Contrainte au seuil
$\tau_{12}$	Contrainte en cisaillement
$\chi_c$	Taux de cristallinité
$\chi_c^m$	Taux de cristallinité massique
$\Omega$	Domaine étudié



# Introduction générale

Alléger les avions reste une problématique majeure pour l'industrie aéronautique. Chaque kilo gagné sur la structure permet de diminuer la consommation d'énergie. Plus qu'un avantage économique, c'est désormais une priorité alors que le dernier volet du rapport du GIEC (sorti le 4 avril 2022) tire à nouveau la sonnette d'alarme [1]. Le secteur des transports représente 30% des émissions de gaz à effet de serre (GES) en France en 2019 selon le dernier rapport du Ministère de la Transition Ecologique (Figure 0-1) [2]. Néanmoins, la proportion correspondant aux transports aériens (2,8%) reste une donnée contestée puisqu'elle ne comptabilise que les trajets nationaux. Cette proportion serait multipliée par six (13,7%) si elle tenait compte des trajets hors France effectués par les français [3].

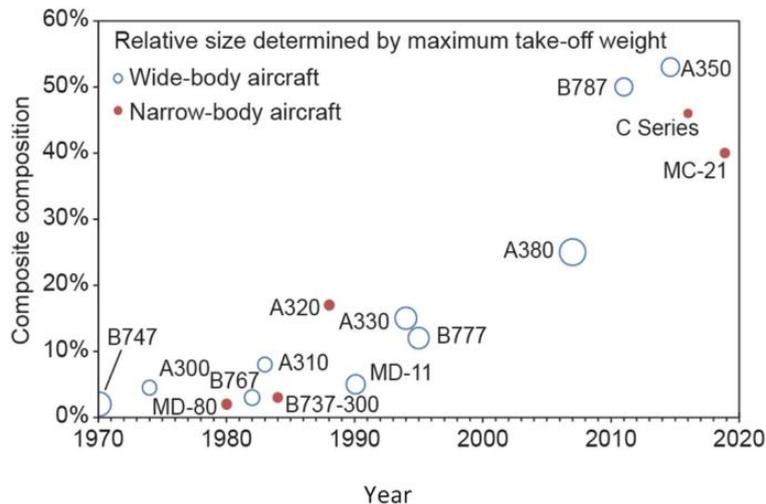


**Figure 0-1 Infographie de la répartition des émissions de gaz à effet de serre par secteur en France en 2019 [2]**

Les matériaux composites ouvrent la voie à une réduction de la masse des avions en remplaçant des pièces jusqu'alors fabriquées en métaux (acier, aluminium). Les premières pièces en composites sont implantées dès les années 1950. Mais du fait des exigences importantes en termes de sécurité, elles sont d'abord tertiaires (parties intérieures, parois, coffres à bagages). C'est vers la fin des années 1960 que démarre la fabrication de parties secondaires d'avions en matériaux composites : gouvernail, ailerons, etc.

La première pièce de structure primaire en composite, un stabilisateur horizontal, est certifiée en 1982 pour le Boeing 737 [4]. Depuis, le nombre de pièces structurales d'avions entièrement fabriquées en composite (stabilisateurs, ailes, fuselage) ne cesse d'augmenter (Figure 0-2). Aujourd'hui, l'A350 et le Boeing 787, deux avions commerciaux, sont constitués

de matériaux composites à plus de 50% en masse. Dans le cas du Boeing 787, la réduction de masse totale de l'avion est de l'ordre de 20% générant une réduction de consommation de kérosène du même ordre [5]. Les alliages métalliques ainsi que le titane sont encore largement utilisés pour leur forte conductivité thermique et leur résistance mécanique [6].



**Figure 0-2 Evolution de la proportion de composite dans les avions de 1970 à aujourd'hui [7]**

Les matériaux composites offrent de nombreux avantages sur les métaux. Outre une densité plus faible pour des performances mécaniques souvent meilleures, les composites ne sont pas sensibles à la corrosion comme peuvent l'être les alliages d'aluminium [6]. Leur résistance à la fatigue est bien plus importante que celle des métaux, réduisant ainsi les coûts de maintenance des avions. La mise en œuvre des composites, bien que plus coûteuse que celle des métaux, permet d'obtenir des structures d'un seul tenant et de s'affranchir d'assemblages.

Depuis les années 1980, les matrices thermoplastiques ont été proposées pour concurrencer les matrices jusqu'alors majoritairement thermodurcissables (type époxy ou bismaléimide). Les thermoplastiques permettent de rendre la mise en œuvre des composites moins coûteuse et plus rapide que dans le cas de thermodurcissables. Par ailleurs, ces derniers ont l'inconvénient d'avoir une gamme de températures d'utilisation restreinte (100-180°C) limitant l'usage de ces matrices dans les pièces n'atteignant pas de fortes températures. Les matrices thermoplastiques ouvrent donc de nouvelles utilisations aux composites dans le secteur aéronautique.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet HAICoPAS (PSPC, financé par BPI France dans le cadre du programme d'investissement d'avenir) qui a pour objectif le développement de nouveaux matériaux composites ainsi que de leurs technologies de mise en œuvre et de soudage. Ce consortium rassemble à la fois des fournisseurs de matière première (Arkema, Hexcel), des spécialistes de la mise en œuvre de matériaux composites (Institut de Soudure, Ingecal, Coriolis Composites, PEI) ainsi que deux laboratoires académiques (PIMM (CNRS - Arts et Métiers ParisTech - le Cnam) et LTEN (CNRS - Université de Nantes)).

Le projet HAICoPAS vise à développer, entre autres, le composite à matrice PEKK (polyéthercétonecétone) renforcée par des fibres de carbone continues (PEKK/FC) pour la fabrication de pièces composites à destination du secteur aéronautique. L'objectif de cette thèse est de déterminer l'effet de l'exposition de ce composite à certains fluides, en particulier l'eau et le Skydrol. D'une part, les matériaux composites à matrices thermodurcissables sont sensibles à l'eau. Il est donc important de connaître l'effet de l'humidité sur le composite PEKK/FC et les phénomènes de dégradation pouvant en découler. D'autre part, le Skydrol est un fluide hydraulique largement utilisé dans le secteur aéronautique et particulièrement agressif pour un certain nombre de polymères [8]. Les nouvelles pièces composites peuvent entrer en contact avec ce fluide en cas de fuite pendant la maintenance des avions mais aussi en phase de vol. Il est donc indispensable de connaître les effets du Skydrol sur les propriétés du composite PEKK/FC.

Ce manuscrit de thèse se construit autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre offre un résumé de la littérature existante au sujet des matériaux composites à fibres de carbone, en particulier pour l'aéronautique. Les différents types de matrices ainsi que les procédés de mise en œuvre y sont décrits. Par la suite, une revue des mécanismes de transport des fluides (solubilité, diffusion) dans les polymères est réalisée, avec un focus sur le cas des matériaux composites et les mécanismes de vieillissement hygrothermique en fin de partie. Un état de l'art sur l'hydrolyse du Skydrol est abordé en fin de chapitre.

Le second chapitre fournit des précisions sur les matériaux utilisés dans l'étude ainsi que sur les différentes techniques de mise en œuvre. Les protocoles de caractérisation des matériaux,

---

des expositions aux fluides, des essais mécaniques ainsi que pour les observations y sont détaillés.

Le chapitre 3 concerne l'exposition du PEKK à l'humidité et dans l'eau liquide. Cette partie sert à établir les paramètres de transport d'eau dans le PEKK pur en termes de diffusion et de solubilité. La détermination de ces paramètres, indisponibles dans la littérature, est fondamentale pour discuter des résultats obtenus sur les composites au chapitre suivant. La question de la polarité du polymère est aussi traitée par une comparaison avec le PEEK (polyétheréthercétone), polymère proche du PEKK et qui a été largement étudié dans la littérature. Finalement, l'effet de l'eau sur les propriétés mécaniques en traction du PEKK est établi.

Le chapitre suivant (chapitre 4) concerne, cette fois, le composite PEKK/FC. L'objectif est de déterminer les mécanismes de transport de l'eau dans le composite PEKK/FC en faisant varier différents paramètres : nature de l'empilement, type de mise en œuvre, etc. Par ailleurs, l'impact de la porosité dans le composite est évalué sur des composites monopli non consolidés et consolidés afin de déterminer dans quelles proportions la porosité microscopique joue sur l'absorption d'eau. Le comportement mécanique du PEKK/FC avant et après exposition dans l'eau est évalué par des essais de traction et de flexion.

Finalement, le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit concerne l'impact du Skydrol sur les propriétés du composite PEKK/FC. Des expositions de PEKK pur et de composite PEKK/FC sont réalisées, cette fois, dans le Skydrol. Une méthode spécifique d'observation est mise en œuvre afin d'établir la localisation du fluide dans le matériau composite. Le comportement mécanique des différentes interfaces du composite exposé au Skydrol est établi en fin de chapitre.



# Chapitre I : Etat de l'art

## Sommaire

<b>I. Composites pour l'aéronautique.....</b>	<b>37</b>
I.1. Matrices polymères .....	37
I.2. Fibres de carbone.....	41
I.2.1. Obtention des fibres de carbone.....	42
I.2.2. Notion d'ensimage .....	42
I.3. Mise en œuvre des composites .....	44
I.3.1. Composites à matrice thermodurcissable.....	45
I.3.2. Composites à matrice thermoplastique .....	47
<b>II. Mécanismes de transport des fluides.....</b>	<b>50</b>
II.1. Méthodes de suivi d'absorption de fluide .....	51
II.2. Mécanismes de transport de fluide dans le polymère.....	52
II.2.1. Solubilité.....	53
II.2.2. Paramètre de solubilité .....	56
II.2.3. Diffusion de Fick .....	57
II.2.4. Lois de diffusion non fickienne .....	60
II.2.5. Transport d'eau dans les époxyes et les PAEK .....	63
II.3. Absorption de fluide dans le composite.....	65
II.3.1. Quantité de fluide absorbée à saturation .....	65
II.3.2. Coefficient de diffusion .....	68
<b>III. Vieillessement hygrothermique et propriétés mécaniques des composites.....</b>	<b>74</b>
III.1. Matrice .....	74
III.2. Interfaces dans le composite .....	74
<b>IV. Vieillessement dans un fluide hydraulique : cas du Skydrol.....</b>	<b>77</b>
IV.1. Exposition de composites aéronautiques au Skydrol.....	78
IV.2. Hydrolyse du Skydrol.....	79
<b>V. Synthèse et conclusions.....</b>	<b>82</b>

# I. Composites pour l'aéronautique

Les années 1970-1980 marquent l'arrivée des composites en remplacement des pièces aéronautiques structurales jusqu'alors métalliques. Ces composites sont d'abord à matrice thermodurcissable, typiquement en époxy, renforcée par des fibres de carbone. Ils concurrencent les métaux par leur excellente résistance mécanique pour une faible densité finale ainsi que par leur résistance à la corrosion. Ces dernières décennies, les matrices thermoplastiques dites « hautes performances » gagnent du marché pour remplacer les matrices thermodurcissables. Les thermoplastiques apportent à la fois la possibilité de souder les pièces composites entre elles mais offrent aussi une possible recyclabilité en fin de vie.

L'état de l'art relaté dans ce chapitre concerne uniquement les composites à matrice polymère renforcée par des fibres de carbone. L'objectif est d'abord de décrire précisément les constituants d'un matériau composite et les technologies de mise en œuvre associées. Ce travail de thèse concernant le vieillissement dans les fluides, les mécanismes de diffusion et d'absorption de fluide dans les polymères et les composites sont ensuite décrits. Les conséquences de l'exposition à l'eau mais aussi au Skydrol décrites dans la littérature sont reportées en fin de chapitre.

## I.1. Matrices polymères

L'époxy est la matrice thermodurcissable la plus communément utilisée pour la fabrication de pièces aéronautiques. La gamme de températures d'utilisation de ces polymères varie de  $-60^{\circ}\text{C}$  à environ  $180^{\circ}\text{C}$  pour les grades dits « hautes performances » [9]. Néanmoins, de nouvelles formulations encore non commercialisées permettent désormais d'atteindre des températures de transition vitreuse de l'ordre de  $250^{\circ}\text{C}$  [10]. D'autres thermodurcissables comme des composés phénoliques, les bismaleimides, des esters de cyanate ou encore le polyimide permettent d'atteindre des températures de service d'environ  $200^{\circ}\text{C}$ , jusqu'à  $250^{\circ}\text{C}$  pour les composés phénoliques [9].

Le marché des thermoplastiques pour la fabrication de pièces composites est en forte croissance ces dernières décennies. Leurs températures de transition vitreuse sont supérieures à celles des thermodurcissables (Tableau I-1), permettant leur utilisation pour de

nouvelles pièces aéronautiques, en particulier celles expérimentant une température de service particulièrement élevée (moteurs, freins). Par ailleurs, contrairement aux thermodurcissables, il n'y a pas de contrainte de stockage des thermoplastiques. En effet, les préimprégnés de composite à matrice thermodurcissable ne sont pas encore réticulés. Les conditions de température ( $T < 0^{\circ}\text{C}$ ) et d'humidité doivent être contrôlées durant la phase de stockage afin de ne pas modifier l'état de réticulation de la matrice avant la mise en œuvre de la pièce composite finale. Cette contrainte de stockage n'existe pas dans le cas des préimprégnés à matrice thermoplastique dont cette dernière est déjà polymérisée et donc stable à température ambiante. Par ailleurs, les segments comportant des groupements aromatiques qui composent les PAEK (voir plus loin la définition précise) leur confèrent une grande résistance chimique, généralement meilleure que celle des thermodurcissables, ainsi qu'une résistance à l'impact et au feu [9,11].

Les thermoplastiques les plus utilisés aujourd'hui dans les pièces composites pour l'aéronautique sont :

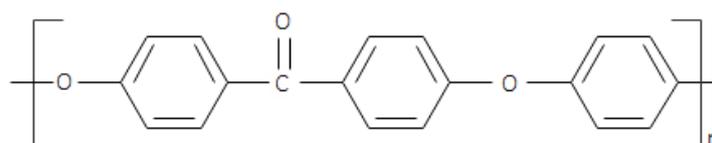
- Le polyétherimide (PEI) pour sa stabilité thermique,
- Le poly(sulfure de phénylène) (PPS) pour sa stabilité thermique et dimensionnelle, sa résistance aux fluides et son excellente résistance au feu,
- Le polyétheréthercétone (PEEK) pour sa stabilité thermique (jusqu'à  $260^{\circ}\text{C}$ ) et chimique, sa résistance aux radiations, sa résistance à l'abrasion et la faible émission de fumée et de gaz toxiques.

Les polyarylates, le polyimide thermoplastique, les polysulfones ainsi que le polyéthercétonecétone (PEKK) sont aussi utilisés dans une moindre mesure [9]. Les polyarylates sont particulièrement adaptés pour les intérieurs car ils répondent aux exigences sur les dégagements de fumées. Le polyimide thermoplastique, quant à lui, est utilisé pour sa stabilité thermique grâce à sa température de transition vitreuse élevée (environ  $300^{\circ}\text{C}$ , selon la structure chimique du monomère). Les polysulfones sont retrouvés dans les intérieurs d'avions. Finalement, le PEKK, commercialisé récemment, est reconnu pour sa résistance au feu, sa stabilité en température et ses propriétés mécaniques, proches de celles du PEEK (Tableau I-1).

**Tableau I-1 Propriétés thermiques des principaux polymères thermoplastiques pour l'aéronautique**

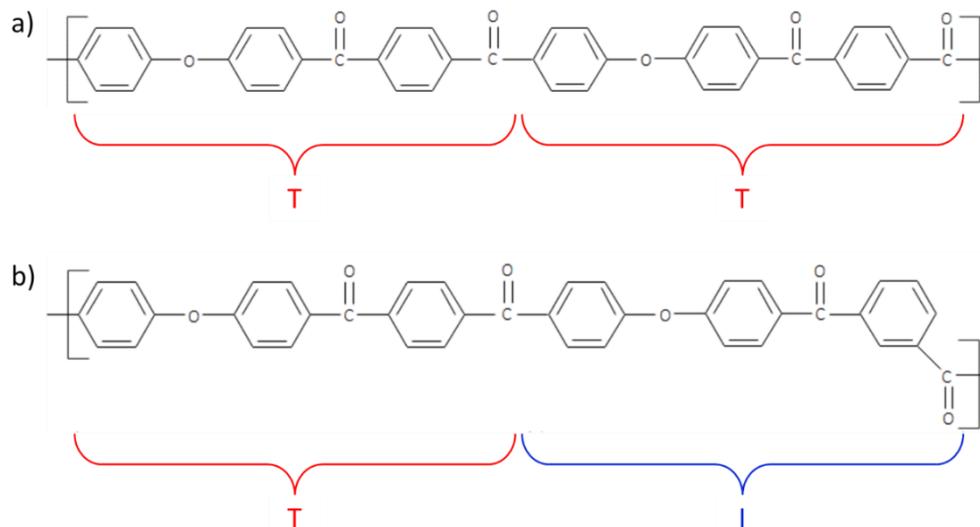
Polymère	Morphologie	$X_c$	$T_g$	$T_f$
PEEK	Semi-cristallin	0-40%	143°C [12]	343°C [12]
PEI	Amorphe	X	217°C [13]	X
PPS	Semi-cristallin	10-60%	90°C [14]	280°C [14]
PEKK	Semi-cristallin	0-34% [15,16]	160°C -165°C [16]	305°C -358°C [16]

Les polyaryléthercétones (PAEK) dont le polymère le plus développé commercialement est le PEEK (commercialisé en 1981 par la société Imperial Chemical Industries (ICI), cf Figure I-1), ainsi que le PEI et le PPS sont dit « hautes performances » de par leurs excellentes stabilité thermique et résistance chimique [9,17–20]. Ces derniers sont principalement utilisés pour la fabrication de pièces structurelles des avions. Certains auteurs montrent une meilleure stabilité thermique du PEEK par rapport au PPS qui a la capacité de réticuler dans certaines conditions thermiques [20,21]. Les PAEK ont une excellente résistance à l'oxydation que n'ont pas les époxy. Le PEI offre, quant à lui, une haute résistance thermique et mécanique mais est particulièrement sensible aux fluides tels que l'eau, le dégivrant et les fluides hydrauliques du fait de sa nature amorphe [22,23]. En effet, la phase cristalline des thermoplastiques semicristallins améliore la résistance chimique mais aussi la dureté et agrandit la gamme des températures d'utilisation vers de plus hautes valeurs.

**Figure I-1 Structure chimique du PEEK**

Dans cette thèse et plus généralement dans le projet HAICoPAS, nous nous intéressons au PEKK, polymère de la famille des PAEK, concurrent du PEEK depuis la dernière décennie. Leurs caractéristiques mécaniques, thermiques et chimiques sont comparables. Néanmoins, la structure chimique du PEKK offre la possibilité de modifier sa température de fusion ( $T_f$ ) tout en conservant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) quasi constante et supérieure à celle du PEEK (Tableau I-2). Le PEKK est obtenu par polycondensation entre le diphenyléther

et le chlorure de téréphtaloyle et/ou isophtaloyle, catalysée par un acide de Lewis (ici le chlorure d'aluminium,  $AlCl_3$ ). La liaison cétone est formée par une réaction d'acylation de Friedel-Crafts. Il en résulte deux types d'isomères (T ou I) selon la position de la fonction cétone (*para* ou *meta* respectivement, Figure I-2) [15,24,25].



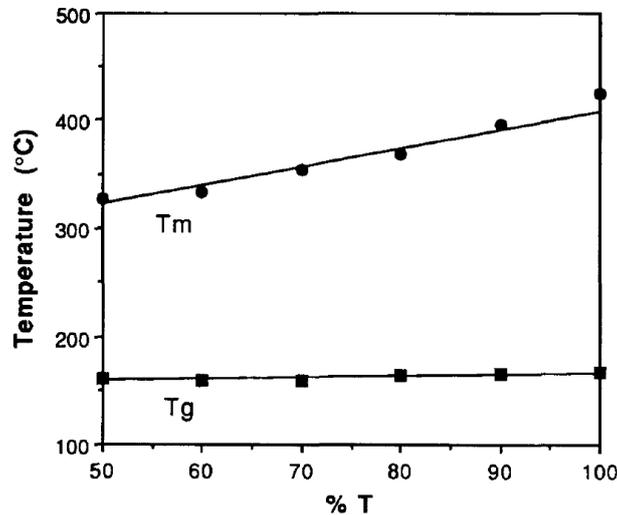
**Figure I-2 Structure chimique du monomère de PEKK composé d'une dyade (a) TT et (b) TI**

Le PEKK est donc considéré comme un copolymère de dyades TT et TI dont les propriétés diffèrent en fonction du ratio T/I qu'il contient. Les grades actuellement commercialisés par Arkema sous la marque Kepstan<sup>®</sup> possèdent des ratios T/I de 60/40 (série 6000), 70/30 (série 7000) et 80/20 (série 8000) [16]. Leurs propriétés thermiques et mécaniques principales sont présentées dans le Tableau I-2.

**Tableau I-2 Propriétés des grades commerciaux de PEKK Kepstan<sup>®</sup> (Arkema) et du PEEK 450G (Victrex) [16,26]**

	Série 6000	Série 7000	Série 8000	PEEK 450G
$T_g$ (°C)	160	162	165	143
$T_f$ (°C)	300-305	331-334	357-360	343
Module d'Young (GPa)	2,9	3,8	3,8	3,7
Résistance à la traction (MPa)	88	70-110	105-112	100
Allongement à la rupture (%)	> 80	2-20	20-30	45

L'augmentation de la quantité d'isomère (T) par rapport à l'isomère (I) permet de moduler la cristallinité [20] mais aussi d'augmenter la température de fusion du PEKK tout en conservant une température de transition vitreuse quasi constante [16,27]. Le ratio T/I permet donc de moduler les propriétés thermiques du PEKK (Figure I-3).



**Figure I-3** Températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de fusion ( $T_m$ ) du PEKK en fonction du taux d'isomère T [27]

Selon Gardner *et al.* [27], un PEKK contenant uniquement des isomères en position *para* (T/I = 100/0) possède une température de fusion trop proche de sa température de dégradation (environ 400°C), rendant sa mise en œuvre très compliquée.

Dans le cadre du projet HAICoPAS, le PEKK Kepstan® 7002 est sélectionné pour ses propriétés thermiques ainsi que sa vitesse de cristallisation plus importante que celle des PEKK de la série 6000. Dans une série, plusieurs grades existent en fonction de leur indice de fluidité (« melt volume flow rate » en anglais), indiqué par le dernier chiffre (notation de type 700X). Plus ce chiffre est grand, plus l'indice de fluidité est grand. Le PEKK Kepstan® 7002 est donc particulièrement adapté à la mise en œuvre de matériaux composites avec un indice de fluidité de 35 cm<sup>3</sup>/10 min (sous 5 kg à 380°C, ISO 1133) et des températures de transition vitreuse et de fusion de 162°C et 331°C respectivement [28].

## 1.2. Fibres de carbone

Les fibres de carbone se présentent sous forme de mèches enroulées en bobine. Dans l'industrie, ces bobines sont différenciées par le nombre de filaments contenus dans une

mèche, qui peut varier entre 3K et 48K filaments par mèche [29]. Les fibres de carbone sont commercialisées en différents semi-produits fibreux : fibres de carbone unidirectionnelles, tissés 2D (plan) ou 3D (tube).

### 1.2.1. Obtention des fibres de carbone

Les fibres de carbone utilisées dans le projet HAICoPAS sont les fibres de carbone HexTow® AS7 (grade aéronautique) fournies par Hexcel, composées de 12000 filaments [30]. Ces fibres sont produites à partir de polyacrylonitrile (ex-PAN). Ce précurseur est d'abord filé pour créer la fibre qui est ensuite carbonisée à haute température (1000 à 1700°C) pour ne conserver que les atomes de carbone [31,32]. L'utilisation de PAN en tant que précurseur permet d'obtenir des fibres ayant une excellente résistance mécanique, un haut module élastique ainsi qu'une très bonne stabilité thermique tout en gardant une faible densité [30,33]. Une étape de graphitisation à haute température (jusqu'à 3000°C) peut être ajoutée afin d'augmenter la proportion de carbone et améliorer encore les propriétés finales des fibres (module d'Young longitudinal) [32]. Les fibres de carbone sont distinguées en deux types : les fibres haut module (HM) ou haute résistance (HS). Les propriétés des fibres AS7 (HS) sont fournies dans le Tableau I-3.

**Tableau I-3 Propriétés mécaniques des fibres HexTow® AS7 d'Hexcel [30]**

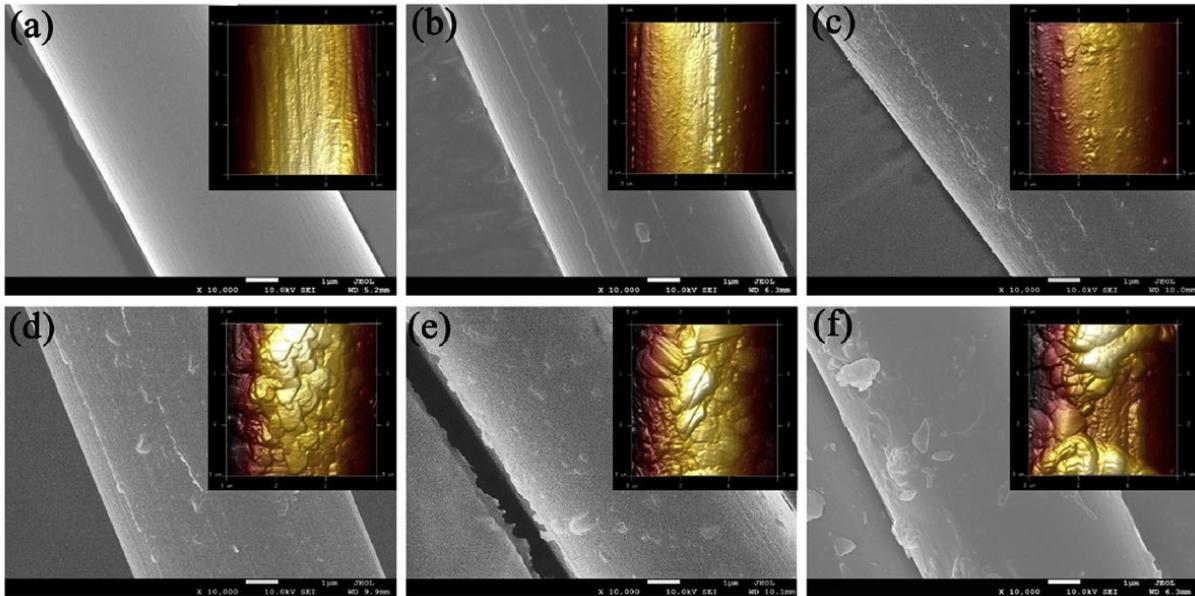
<b>Module d'Young (GPa)</b>	<b>Résistance à la traction (MPa)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>	<b>Densité (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Diamètre du filament (µm)</b>
243	4930	1,8	1,79	6,9

### 1.2.2. Notion d'ensimage

Il a été montré que la qualité de l'adhésion fibre/matrice joue un rôle essentiel dans les propriétés mécaniques du composite en particulier dans l'amorce et la propagation de la délamination [34,35].

Les fibres de carbone possèdent une surface initialement très lisse. L'ensimage, sous forme d'une couche de polymère, les modifications chimiques, le traitement ozone, plasma ou thermique permettent d'augmenter la rugosité de surface des fibres et/ou de les fonctionnaliser [36–39]. Ces traitements protègent la fibre lors de sa manipulation, par

exemple dans la phase d'épanouissement pour la fabrication des préimprégnés, en maintenant les filaments dans la mèche. Par ailleurs, ils permettent aussi d'améliorer l'adhésion entre la fibre et la matrice. L'interface fibre/matrice est un enjeu majeur puisque les techniques d'amélioration de l'adhésion dépendent du type de fibre (carbone, verre, aramide, etc) et de la matrice (thermodurcissable ou thermoplastique).



**Figure I-4 Images AFM et MEB de la surface d'une fibre de carbone sans ensimage (a) et avec une quantité croissante d'oxyde de graphène dans l'ensimage (b à f) [37]**

En ce qui concerne les fibres de carbone, il est d'usage d'utiliser un ensimage compatible avec la matrice ou bien de fonctionnaliser directement la surface de la fibre afin de créer suffisamment de liaisons de van der Waals et/ou de liaisons hydrogène avec les groupements polaires contenus dans la matrice [36]. L'ensimage peut être additionné de particules pour augmenter la rugosité de la fibre de carbone. Par exemple, Chen *et al.* [27] ajoutent de l'oxyde de graphène dans un ensimage de PEI pour améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice dans un composite à matrice PEEK renforcé par des fibres de carbone (Figure I-4).

Pour les composites à matrice thermodurcissable type époxy, l'emploi d'ensimage de même nature que la matrice est répandu. Au contraire, les composites à matrices thermoplastiques empêchent l'utilisation de ce type d'ensimage au vu des hautes températures nécessaires à leur mise en œuvre qui risquent de fortement le dégrader. C'est pourquoi les ensimages développés pour les composites à matrice PAEK renforcée par des fibres de carbone sont

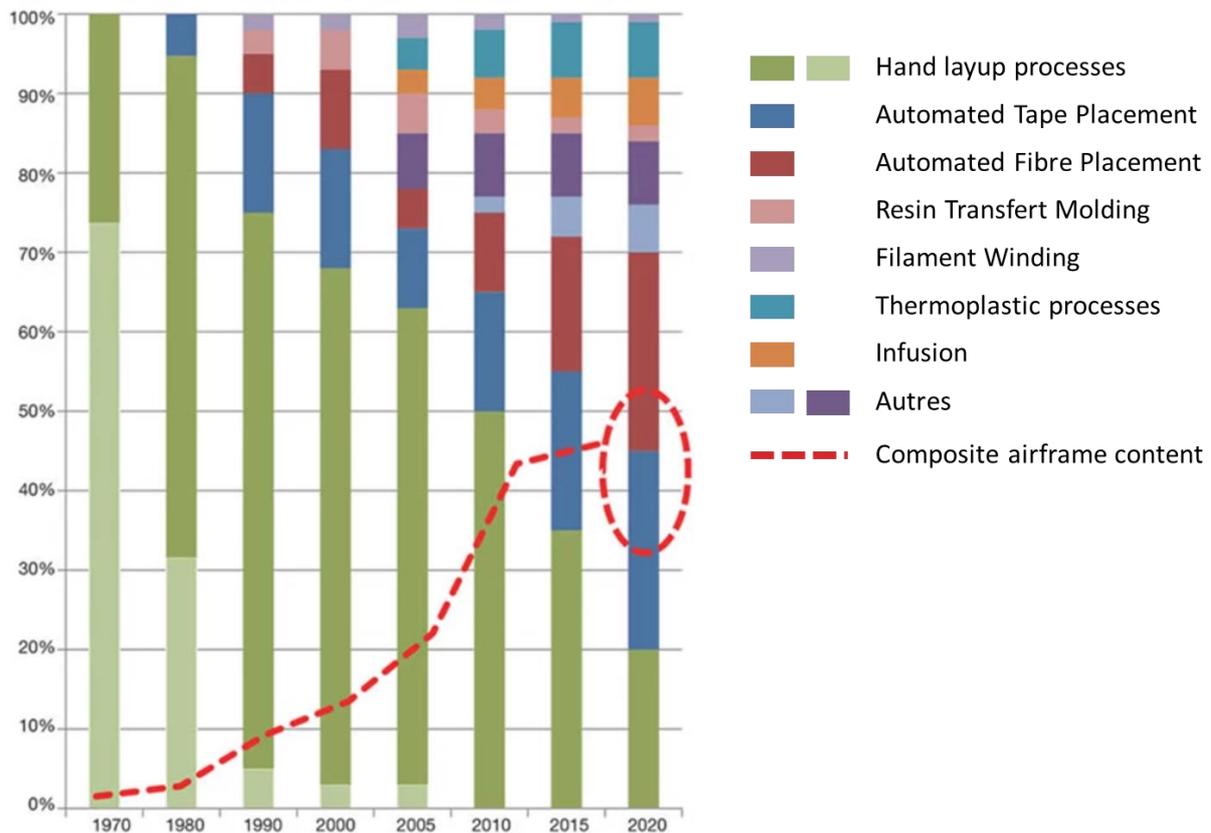
généralement à base d'oligomères de thermoplastique ou de thermoplastique modifié chimiquement afin de conserver une stabilité thermique [40–43]. La surface des fibres est d'abord activée afin de pouvoir créer une liaison chimique avec l'ensimage thermoplastique. L'affinité entre l'ensimage et la matrice se fait alors par enchevêtrement des chaînes et non par création de liaisons chimiques [20]. Il a été montré qu'il existe une grande miscibilité entre les différents PAEK mais aussi avec le polyimide et le PEI [37,41,44–47]. Différentes formulations d'ensimage sont donc possibles pour les composites à matrices PAEK.

Finalement, des ensimages sont développés dans le but d'augmenter l'adhésion fibre/matrice et par conséquent d'améliorer les propriétés mécaniques finales du composite. La notion d'ensimage est particulièrement importante dans le cas des fibres de verre qui nécessitent un composé silane afin de créer une liaison entre la fibre et la matrice. Dans le cas des composites à fibres de carbone, ces dernières fournissent des propriétés mécaniques bien plus importantes que les fibres de verre. Les matrices époxy sont suffisamment fluides pour mouiller correctement la fibre de carbone et obtenir une adhésion suffisante. L'ajout d'ensimage n'est pas indispensable mais permet d'améliorer l'adhésion. Les conséquences sur les propriétés finales du composite sont moins visibles que dans le cas des fibres de verre. De la même manière, l'adhésion entre les matrices thermoplastiques, bien que plus visqueuses, et la fibre de carbone est suffisante pour obtenir des propriétés mécaniques satisfaisantes. Un ensimage apporte un bénéfice supplémentaire mais facultatif. Les fibres de carbones AS7 utilisées dans ce projet sont traitées en surface pour les protéger lors de leur manipulation mais ne sont pas ensimées.

### 1.3. Mise en œuvre des composites

Face à l'augmentation de la part des matériaux composites dans les avions, les méthodes de mise en œuvre sont de plus en plus automatisées pour répondre aux cadences de production croissantes dans l'industrie aéronautique (Figure I-5).

Cette section concerne les méthodes de mise en œuvre des pièces composites renforcées par des fibres de carbone continues. Ces techniques sont nombreuses et peuvent être classées par type de matrice utilisée : thermodurcissable ou thermoplastique.



**Figure I-5** Prédiction de l'évolution de l'utilisation des méthodes de consolidation de pièces composites pour l'aéronautique et de la part de composite dans les structures (source : Composites Forecasts & Consulting LLC) [48]

### I.3.1. Composites à matrice thermodurcissable

Les semi-produits utilisés pour la mise en œuvre de composites à matrice thermodurcissable sont sous forme de nappes préimprégnées par la résine ou bien sous forme de renfort sec (tissé). Ces matrices ont l'avantage d'être fluides, permettant une imprégnation facilitée des renforts fibreux. La mise en œuvre consiste généralement en deux ou trois étapes : une étape de placement du renfort ou bien d'empilement de nappes préimprégnées, puis une étape d'injection de résine si le renfort est sec et enfin une étape de polymérisation appelée consolidation de la pièce [49]. La consolidation a pour objectif de combler les vides et réduire le taux de porosité. En effet, le taux de porosité est un aspect particulièrement critique dans les pièces aéronautiques dont les constructeurs exigent une valeur inférieure à 2,5% [50].

Les deux procédés manuels les plus répandus sont le moulage au contact et l'infusion. Le moulage au contact (« Hand Layup », HLU) est la méthode la plus ancienne et la plus manuelle.

Le renfort sec est placé sur un moule ouvert et imprégné manuellement de résine liquide. Plusieurs couches peuvent être empilées. La polymérisation se fait à l'air libre. Il est possible d'utiliser une bâche à vide sur un empilement HLU pour enlever l'excès de résine et mieux contrôler son taux dans la pièce finale. L'infusion consiste à placer les renforts fibreux secs, sous une bâche. La résine est infusée dans le renfort par mise sous vide de l'ensemble. La polymérisation se fait à température ambiante. Ces modes de fabrication de pièces composites sont majoritaires pour la fabrication des pièces composites aéronautiques dans les années 1960 et 1970 [48].

L'automatisation des méthodes de mise en œuvre amène à fabriquer des pièces composites pour des applications nécessitant une cadence de fabrication plus élevée. Par ailleurs, la répétabilité des géométries et la gestion du taux de fibres sont meilleures. Il s'agit du moulage par transfert de résine (« Resin Transfer Molding », RTM), de l'enroulement filamentaire (« Filament Winding », FW), la pultrusion et le placement de nappes. A la différence de l'infusion, le procédé RTM utilise un moule et un contre moule pour améliorer la précision géométrique des pièces. L'enroulement filamentaire, quant à lui, consiste à enrouler des fibres continues, imprégnées de résine, sur un mandrin rotatif. Les pièces sont généralement de grande taille et cylindriques. Les fibres sont déposées dans plusieurs orientations. L'ensemble est ensuite durci par polymérisation à l'aide d'un four. La pultrusion consiste à imprégner des fibres continues via un bain de résine. L'ensemble est tiré dans une filière chauffée permettant la polymérisation. Finalement, le placement de nappe automatisé (« Automated Tape Placement », ATP) est divisé en deux procédés : le placement de fibres automatisé (« Automated Fibre Placement », AFP) et la dépose de nappe automatisée (« Automated Tape Laying », ATL) [51,52]. Ces techniques nécessitent un bras robotisé fourni en nappe de préimprégné continue, déposant les nappes sur une surface plane (ATL) ou courbée (AFP). Dans le cas de l'AFP, les géométries sont plus complexes et fabriquées à partir de nappes moins larges qu'en ATL. Les pièces sont consolidées *in situ*, en chauffant le rouleau de dépose et en utilisant un film de démoulage pour éviter l'adhésion entre le rouleau et la résine, ou bien en autoclave (en température et sous pression) après la phase de dépose. La polymérisation *in situ* nécessite de ralentir la vitesse de dépose. De nouvelles techniques *in*

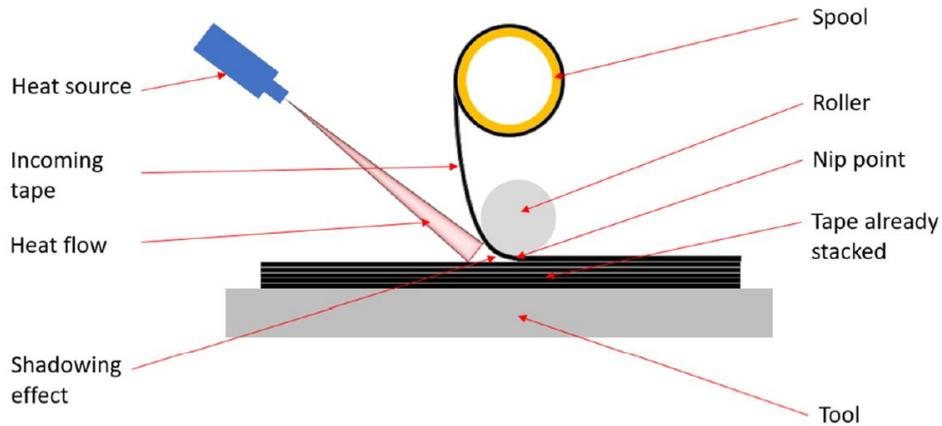
---

*situ* à l'aide de rayonnement UV permettent d'accélérer la dépose en évitant de chauffer la nappe [53].

### 1.3.2. Composites à matrice thermoplastique

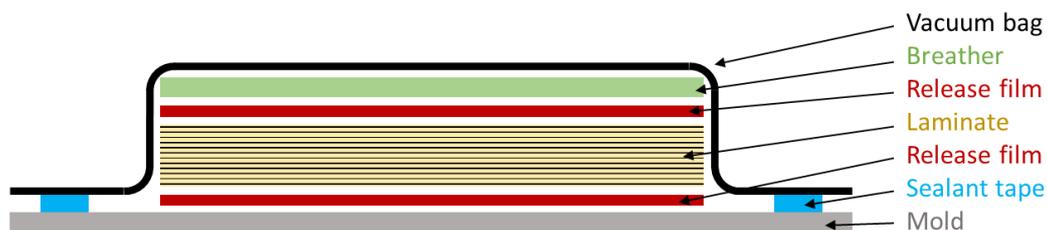
Par la suite, des procédés adaptés aux thermoplastiques apparaissent au vu de leur développement pour la production de pièces structurelles d'avion. Les thermoplastiques offrent la possibilité de méthodes de mise en œuvre automatisées, conservant ainsi des cadences de fabrication élevées [54]. L'inconvénient majeur des thermoplastiques réside dans leurs conditions de mise en œuvre. En effet, leur haute viscosité requiert des températures et pressions de mise en œuvre élevées afin d'obtenir une matière suffisamment fluide pour enrober l'ensemble des fibres de carbone. Il est donc nécessaire d'éviter les masses molaires trop importantes pour faciliter leur mise en œuvre. Cette dernière se fait généralement en deux phases : la première consiste à réaliser l'empilement des couches de composite sous forme de préimprégnés, la seconde à consolider en appliquant une température et une pression élevées pour permettre l'écoulement de la matrice et l'élimination de porosités éventuelles. Les préimprégnés sont sous forme de nappes de fibres unidirectionnelles ou tissées, imprégnées de matrice.

La plupart des techniques sont inspirées de celles précédemment développées pour les composites à matrice thermodurcissable. L'empilement des nappes peut se faire manuellement (HLU) ou bien en utilisant des technologies comme l'ATP [54]. Les empilements manuels consistent à superposer plusieurs nappes de préimprégnés dans différentes orientations. Ils peuvent être consolidés soit en autoclave, soit par estampage, procédé par lequel l'empilement est comprimé à l'aide d'une presse chauffée. On parle aussi de thermocompression lorsque les géométries de pièce sont plus complexes. Le placement de fibres ATP se voit adapté aux thermoplastiques. Le rouleau de dépose est chauffé pour permettre la dépose et l'adhésion des nappes entre elles (Figure I-6) [52,55,56].



**Figure I-6 Schéma de dépôt de nappe par la technique de placement de nappe automatisé (ATP) [54]**

La consolidation peut se faire *in situ* ou bien dans un second temps, par l'utilisation d'un autoclave. L'autoclave et la presse sont actuellement les solutions de consolidation les plus répandues. Dans l'autoclave, la pièce composite est placée sous une bâche tirée sous vide. La pression appliquée dans l'autoclave atteint entre 6 et 7 bars (jusqu'à 10 bars pour la presse) [54,57,58]. Néanmoins, leur utilisation est particulièrement coûteuse au vu des grandes dimensions des pièces aéronautiques. De nouvelles techniques dites « hors autoclave » (« out-of-autoclave », OOA) telles que celle de la bâche à vide seule (« vacuum-bag-only », VBO) permettent de s'affranchir de l'utilisation d'autoclaves en appliquant une pression d'un bar maximum (Figure I-7) [59]. Le montage est directement placé dans une étuve en température afin de permettre l'écoulement de la matrice [60].



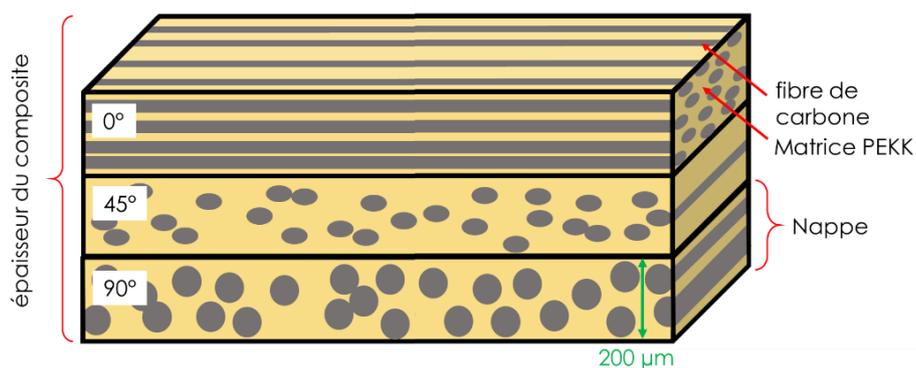
**Figure I-7 Schéma du procédé de bâche à vide (VBO)**

Les techniques décrites précédemment sont résumées dans le Tableau I-4. Le procédé de pultrusion fonctionne de la même façon pour les composites à matrice thermodurcissable ou thermoplastique.

**Tableau I-4 Procédés de mise en œuvre des composites à matrice thermdurcissable et thermoplastique**

Mise en œuvre	Type de matrice	Consolidation
Hand Layup (HLU)	Thermdurcissable	Air libre avec ou sans bête à vide
	Thermoplastique	Presse, autoclave ou bête à vide
Infusion	Thermdurcissable	Température ambiante
Resin Transfer Molding (RTM)	Thermdurcissable	Température ambiante
Filament Winding (FW)	Thermdurcissable	Chauffage
	Thermoplastique	Chauffage ou autoclave
Pultrusion	Thermdurcissable	Chauffage
	Thermoplastique	Chauffage
Automated Tape Placement (ATP)	Thermdurcissable	<i>in situ</i> ou chauffage
	Thermoplastique	<i>in situ</i> ou autoclave
Out-of-autoclave (OOA)	Thermoplastique	Chauffage et bête à vide

Dans le cadre de cette thèse, les nappes unidirectionnelles de fibres de carbone enrobées de PEKK sont empilées manuellement puis consolidées sous bête à vide dans une simple étuve (Figure I-8).



**Figure I-8 Coupe d'un empilement de nappes dans différentes orientations formant une pièce composite**

## II. Mécanismes de transport des fluides

La durabilité des matériaux composites est un aspect à prendre en compte pour leur certification, en particulier dans l'aéronautique où les contraintes environnementales sont multiples [61]. En effet, les milieux que connaissent les pièces aéronautiques sont multiples et particulièrement agressifs lorsqu'il sont combinés : humidité, variations de température, érosion par le vent, rayons ultraviolets (UV), etc [61]. Par ailleurs, le fonctionnement de l'avion requiert l'emploi d'un certain nombre de fluides (fuel, dégivrant, fluide hydraulique, etc) qui s'avèrent parfois agressifs. Les phases de vol mais aussi de maintenance de l'appareil peuvent être source d'exposition directe des composites à ces fluides (en cas de fuite par exemple). Il est donc indispensable de connaître l'effet de ces fluides sur les matériaux avec lesquels ils peuvent entrer en contact.

C'est pourquoi des expérimentations de vieillissement accéléré sont opérées en laboratoire en amont de la certification des matériaux. La durée de vie d'un avion étant d'environ 30 ans, l'accélération du processus de vieillissement est nécessaire. Elle se fait généralement par augmentation de la température d'exposition, supérieure à celle que voit le matériau en conditions réelles, tout en évitant sa dégradation thermique. Il est donc nécessaire de choisir une température de vieillissement inférieure à la température de transition vitreuse du matériau pour éviter des endommagements irréversibles qui seraient liés à la température [62,63]. Par ailleurs, la mobilité moléculaire augmente avec la température, entraînant une diminution de la capacité de la matrice à résister à la contrainte (*i.e.* à stocker l'énergie) [18]. Certains auteurs ont pu observer une augmentation de la cristallinité de la matrice PEEK ou encore une post réticulation (branchements le long des chaînes) suite à une exposition en température et en humidité qui est liée, selon eux, à une température d'exposition trop élevée [64,65]. Les caractéristiques morphologiques initiales du polymère sont donc modifiées et peuvent altérer l'interprétation des résultats de l'exposition.

Cette thèse concerne le vieillissement de composites à matrice PEKK renforcée par des fibres de carbone (noté PEKK/FC) dans des fluides, en particulier l'eau et le Skydrol, un fluide hydraulique largement utilisé en aéronautique. Les paragraphes suivants décrivent les

mécanismes de transport de fluide dans la matrice homogène puis dans le composite renforcé par des fibres de carbone.

## II.1. Méthodes de suivi d'absorption de fluide

Le suivi d'absorption de fluide se déroule généralement par l'exposition d'échantillons sous forme de film ou de plaque minces de matériau au fluide. L'échantillon est préalablement séché en étuve jusqu'à obtenir une masse constante dite « état sec ». La masse est relevée régulièrement afin de tracer sa prise en masse en fonction du temps d'exposition. La prise en masse ( $w$ ) correspond au pourcentage massique de fluide absorbé telle que :

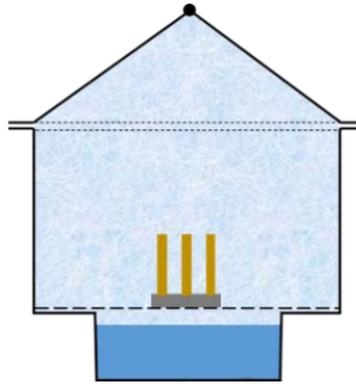
$$w = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Eq. I-1}$$

Avec  $m_0$  la masse initiale de l'échantillon à l'état de référence (sec) et  $m$  la masse de l'échantillon au temps  $t$ .

Dans le cas de l'eau, l'exposition hygrothermique peut se faire directement en immersion ou bien par la mise en contact du matériau avec une certaine humidité relative (HR) (correspondant à l'activité de l'eau exprimée en pourcentage). Cette humidité relative correspond au rapport entre la pression de vapeur de l'air ( $p_{\text{vap}}$ ) et la pression de vapeur saturante de l'eau ( $p_{\text{sat}}$ ) qui dépend de la température ( $T$ ) :

$$HR = \frac{p_{\text{vap}}}{p_{\text{sat}}(T)} \times 100 \quad \text{Eq. I-2}$$

Il est possible d'obtenir des conditions d'humidité relative constantes par l'utilisation de solutions salines saturées. En effet, selon le sel utilisé et la température appliquée, il est possible de fixer une humidité relative dans une enceinte fermée (par exemple un dessiccateur). La solution est placée au fond du récipient et les échantillons sur une plaque au-dessus, sans qu'il n'y ait de contact avec le sel (Figure I-9).



**Figure I-9 Schéma d'un dessiccateur contenant des éprouvettes exposées en humidité et température contrôlées par une solution saline saturée**

Néanmoins, plus le volume de l'enceinte est grand, plus la stabilisation de l'humidité prend du temps. Les chambres environnementales sont le moyen le plus courant d'obtenir rapidement des conditions d'humidité relative et de température constantes et fiables. De la même manière que pour l'immersion et l'utilisation de solution saline saturée, les échantillons sont régulièrement retirés de l'enceinte pour être pesés.

Depuis quelques années, une nouvelle méthode est utilisée pour mesurer rapidement la prise en masse d'échantillons de polymère dans des conditions hygrothermiques précises et ce de manière automatisée. La gravimétrie d'absorption de vapeur d'eau (« Dynamic Vapor Sorption (DVS) » en anglais) permet de mesurer *in situ* la prise en masse d'un échantillon fin et de petites dimensions. Un système de crochet (ou de nacelle) portant l'échantillon et relié à une micro balance permet de mesurer avec une grande précision les variations de masse de ce dernier. L'enceinte est de petite taille et reliée à un système d'eau et de gaz inerte (généralement de l'azote), permettant un contrôle efficace de l'humidité et de la température au dixième d'unité près. La DVS est utilisée à la fois dans le domaine agroalimentaire [66–68], du bois [69] mais aussi dans l'étude du transport d'eau dans les polymères [70,71].

## II.2. Mécanismes de transport de fluide dans le polymère

Au-delà de la quantité d'eau absorbée, le mécanisme de diffusion est un élément majeur de la compréhension du transport de fluide dans un matériau. Autrement dit, les deux paramètres clés sont la quantité d'eau absorbée et le coefficient de diffusion.

### II.2.1. Solubilité

La prise en masse de l'échantillon peut aussi être exprimée en termes de concentration en fluide ( $C$ ) par la relation suivante :

$$C = \frac{w\rho_m}{M_f} \quad \text{Eq. I-3}$$

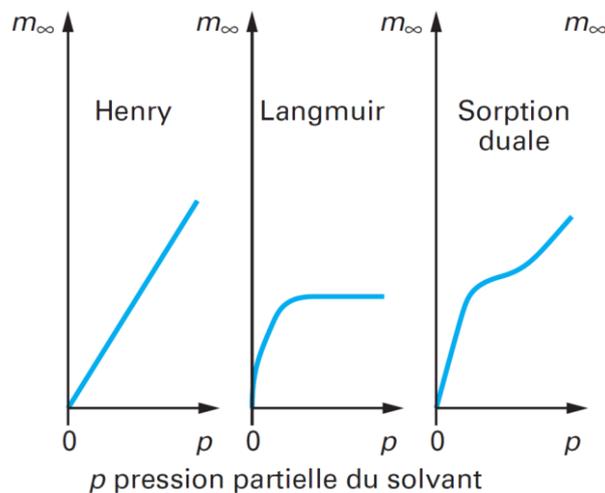
Avec  $\rho_m$  la densité du matériau,  $M_f$  la masse molaire du fluide et  $w$  le pourcentage massique de fluide absorbé.

Lorsque l'absorption de fluide atteint un plateau, on parle alors de pourcentage massique de fluide absorbé à saturation ( $w_\infty$ ) :

$$w_\infty = \frac{m_\infty - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Eq. I-4}$$

Avec  $m_\infty$  la masse de l'échantillon à saturation.

La notion de solubilité ( $S$ ) relie la prise en masse au plateau de saturation ( $w_\infty$  ou  $C_\infty$ ) et l'humidité relative (ou la pression partielle du fluide,  $p$ ). La Figure I-10 présente les différents isothermes de sorption décrits ci-dessous.



**Figure I-10 Représentation schématique d'isothermes de sorption [72]**

Dans le cas des polymères en immersion dans l'eau, il est généralement observé que la prise en masse atteint un plateau aux temps longs.

Le pourcentage massique ou la concentration en eau absorbée à saturation obéit à la loi d'Henry :

$$C_{\infty} = Sp \quad \text{Eq. I-5}$$

Avec  $S$  le coefficient de solubilité du fluide et  $p$  la pression partielle du fluide ( $p_{vap}$  dans le cas de l'eau).

Autrement dit, la quantité de fluide absorbée à saturation est proportionnelle à la pression partielle de vapeur d'eau (Figure I-10). La loi d'Henry s'applique dans le cas de matériaux qui ne changent pas d'état durant l'exposition [73–75]. Le coefficient de solubilité suit une loi d'Arrhenius (jusqu'à 100°C pour l'eau) :

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-E_s}{RT}\right) \quad \text{Eq. I-6}$$

Avec  $S_0$  une constante,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits et  $E_s$  la chaleur de dissolution de l'eau.

De la même manière, la pression partielle du fluide en fonction de la température s'écrit :

$$p = p_0 \exp\left(\frac{-E_v}{RT}\right) \quad \text{Eq. I-7}$$

Avec  $p_0$  une constante et  $E_v$  la chaleur de vaporisation (égale à 43 kJ.mol<sup>-1</sup> dans le cas de l'eau).

Finalement, la loi d'Henry pour une température donnée s'écrit :

$$C_{\infty} = S_0 p_0 \exp\left(\frac{-E_s - E_v}{RT}\right) \quad \text{Eq. I-8}$$

Le paramètre le plus pertinent pour caractériser la capacité à absorber de l'eau est donc la solubilité et non la masse au plateau. Si  $E_s < 43$  kJ.mol<sup>-1</sup>,  $C_{\infty}$  augmente avec la température, si  $E_s > 43$  kJ.mol<sup>-1</sup>,  $C_{\infty}$  diminue avec la température. Pour beaucoup de polymères modérément polaires comme les PAEK,  $E_s \approx -E_v$ . Par conséquent,  $C_{\infty}$  varie peu avec la température [74].

La formation de clusters d'eau à haute humidité relative a pour conséquence une déviation de la loi d'Henry. La contribution des clusters peut s'écrire sous la forme d'une loi de puissance [61,62] :

$$C_{\infty} = k \cdot HR^n \quad \text{Eq. I-9}$$

Avec  $k$  et  $n$  deux constantes et  $HR$  l'humidité relative.

Ce phénomène n'existant pas seul, la version non linéaire de la loi d'Henry couplée au phénomène de « clustering » à forte humidité relative s'écrit alors [76] :

$$C_{\infty} = k_H HR + k \cdot HR^n \quad \text{Eq. I-10}$$

Avec  $k_H$  une constante d'Henry. Le Gac *et al.* utilisent cette loi pour modéliser la solubilité de l'eau dans le polychloroprène, ce dernier polymère comportant des atomes de chlore fortement polaires pouvant constituer des sites amorçant le processus de « clustering » [70].

Lorsque de hautes pressions sont appliquées dans un matériau contenant des porosités, le mécanisme d'absorption se fait par adsorption de fluide sur des surfaces internes (de microcavités par exemple). Dans ce cas, le modèle de Langmuir est plus adapté pour décrire la solubilité [77,78]. Il existe une compétition entre les molécules fixées sur ces cavités par des liaisons hydrogène avec les groupements polaires du polymère et celles qui s'en détachent. Lors de l'absorption, le plateau de saturation est atteint pour des temps particulièrement longs. La courbe d'absorption est caractérisée par un long plateau intermédiaire suivi d'une nouvelle augmentation de la masse. A partir d'une certaine valeur de pression partielle de vapeur d'eau, la quantité de fluide absorbée par le polymère n'évolue plus (Figure I-10). La loi de Langmuir est telle que :

$$C_{\infty} = \frac{ap}{1 + bp} \quad \text{Eq. I-11}$$

Avec  $a$  et  $b$  des constantes.

Certains polymères, connaissent une sorption dite « duale » ; les modèles d'Henry et Langmuir coexistent (Figure I-10). Le processus de Langmuir est piloté par le remplissage des cavités. En parallèle, une partie de l'eau est dissoute dans le polymère (Henry) [76,79]. La prise en masse finale est la somme des deux mécanismes :

$$C_{\infty} = Sp + \frac{ap}{1 + bp} \quad \text{Eq. I-12}$$

## II.2.2. Paramètre de solubilité

La notion de paramètre de solubilité ( $\delta$ ) permet de déterminer la capacité d'un fluide à être absorbé par un polymère et donc de prédire  $C_\infty$  pour un couple polymère-solvant donné [80]. Ce paramètre est directement lié à la structure chimique du polymère et du solvant et dépend de l'énergie de cohésion ( $E_{coh}$ ) selon la relation suivante :

$$\delta = \left( \frac{E_{coh}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. I-13}$$

Avec  $V$  le volume molaire. Le paramètre de solubilité de l'eau vaut  $47,8 \text{ MPa}^{1/2}$  [81].

Il est possible de prédire ce paramètre en fonction de la structure chimique du polymère. Selon Small, l'énergie cohésive en fonction de la constante d'attraction molaire ( $F$ ) et du volume molaire ( $V$ ) peut s'écrire en fonction de la contribution de chaque groupe chimique [82] :

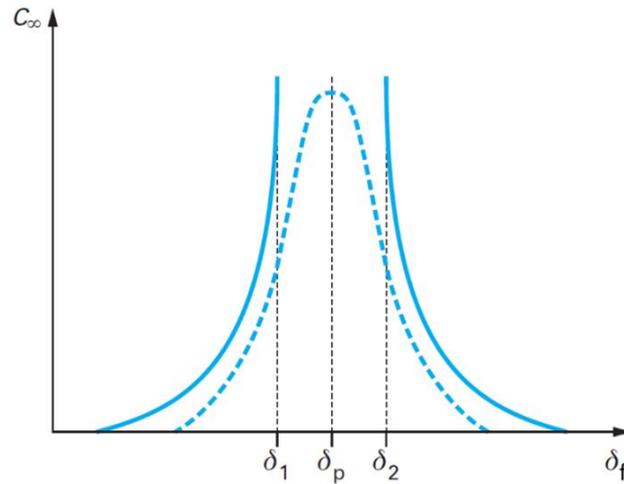
$$E_{coh} = \frac{(\sum F_i)^2}{\sum V_i} = \frac{F^2}{V} \quad \text{Eq. I-14}$$

Avec  $F_i$  la contribution molaire du groupe chimique  $i$  et  $V_i$  le volume molaire du groupe chimique  $i$ .

Le paramètre de solubilité devient alors :

$$\delta = \frac{\sum F_i}{\sum V_i} \quad \text{Eq. I-15}$$

Plus les paramètres de solubilité du fluide ( $\delta_f$ ) et du polymère ( $\delta_p$ ) sont proches, plus le polymère aura d'affinité pour le solvant [72,83]. De cette manière, la quantité de fluide absorbée augmente avec  $\delta_f - \delta_p$  décroissant (Figure I-11) [72,84].



**Figure I-11 Représentation schématique de la concentration de fluide absorbé en fonction du paramètre de solubilité du solvant ( $\delta_f$ ) pour un polymère linéaire (trait plein) et un même polymère réticulé (tirets) [72]**

Outre la solubilité, le second paramètre clé du transport de fluide est le coefficient de diffusion qui décrit la vitesse d'absorption de fluide par le matériau.

### II.2.3. Diffusion de Fick

Avant de parvenir au plateau de saturation,  $w$  présente un régime transitoire correspondant à la diffusion des molécules de fluide depuis la surface vers le cœur de l'échantillon. Le modèle le plus classique décrivant cette diffusion unidirectionnelle d'un solvant dans un solide est la seconde loi de Fick. La quantité d'eau absorbée en fonction de la racine du temps présente alors un régime transitoire linéaire. La seconde loi de Fick s'écrit :

$$J = -D\nabla w \quad \text{Eq. I-16}$$

Avec  $J$  le vecteur du flux de diffusion et  $D$  le coefficient de diffusion.

La deuxième loi de Fick prend en compte la variation du pourcentage massique absorbée (ou concentration) de fluide dans l'épaisseur de l'échantillon au cours du temps. En considérant un problème monodimensionnel avec un coefficient de diffusion constant, la loi de Fick est simplifiée telle que [85] :

$$\frac{dw}{dt} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad \text{Eq. I-17}$$

Avec  $x$  la position dans l'épaisseur de l'échantillon.

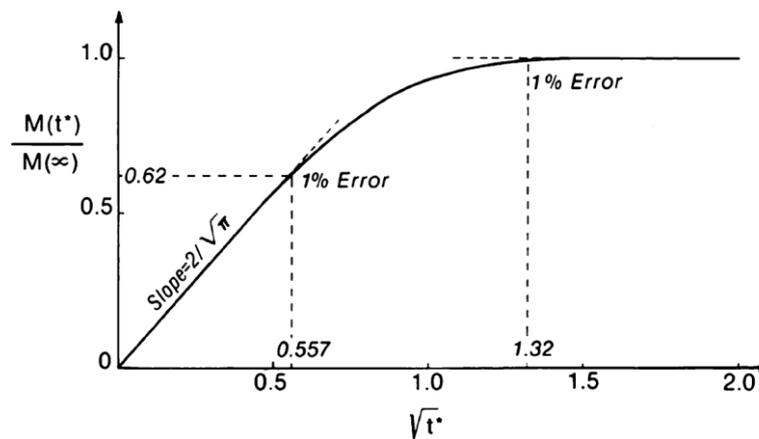
En considérant une plaque infinie d'épaisseur  $e$ , la résolution de l'équation précédente permet d'exprimer la prise en masse de l'échantillon en fonction du temps [86]:

$$\frac{w(t)}{w_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_i \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2i+1)^2\pi^2 t}{e^2}\right) \quad \text{Eq. I-18}$$

Le coefficient de diffusion est déterminé à partir de données expérimentales par la pente à l'origine de la courbe représentant la variation de masse normalisée en fonction de la racine carrée du temps (Figure I-12) :

$$\frac{w(t)}{w_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{e^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. I-19}$$

$D$  est mesuré de préférence entre 0% et 50% de la masse totale absorbée [86].



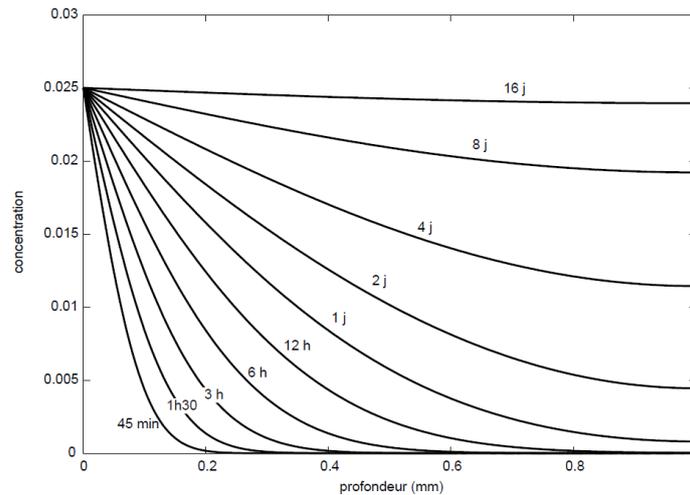
**Figure I-12** Courbe schématique représentant la variation de masse normalisée en fonction de la racine du temps [86]

De manière générale, le coefficient de diffusion augmente avec la température en suivant une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad \text{Eq. I-20}$$

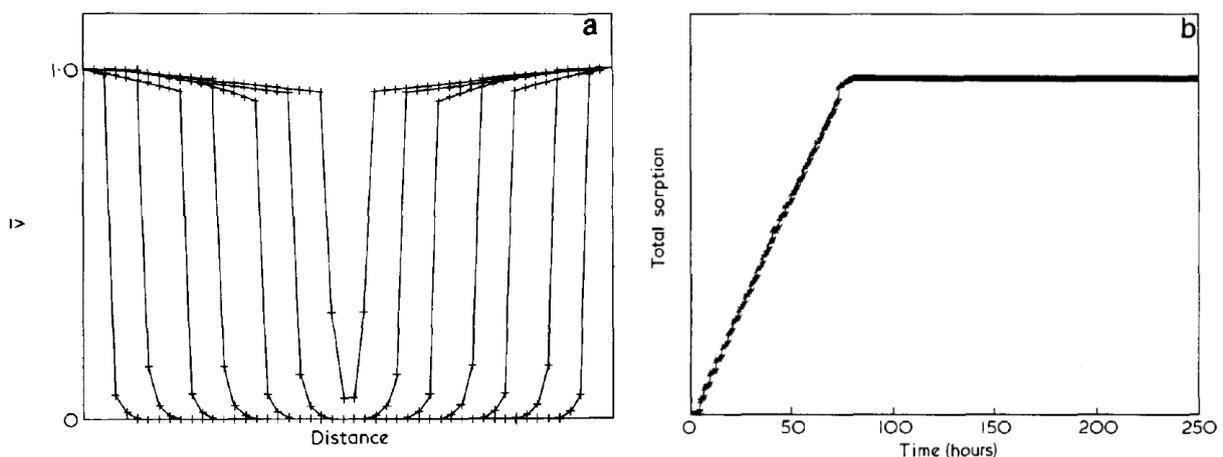
Avec  $D_0$  une constante et  $E_D$  l'énergie d'activation de la diffusion.

Le cas I de la loi de Fick s'applique lorsque la concentration de solvant à la surface de l'échantillon est considérée constante et égale à  $C_\infty$  (Figure I-13).



**Figure I-13 Profil de concentration dans l'épaisseur lors que la concentration aux surfaces est considérée constante (Fick, Cas I) [73]**

Le cas II de la diffusion de Fick concerne les matériaux pour lesquels la diffusion est bien plus rapide que la relaxation des chaînes (coefficient de diffusion exponentiel) [87]. Dans ce cas, le front de diffusion est droit et divise le matériau en deux zones : l'une étant le matériau initial (non relaxé) à l'état vitreux, l'autre le matériau fortement plastifié et gonflé par le fluide [88]. Ce type de diffusion existe dans le cas de matériaux passant de l'état vitreux à l'état caoutchoutique pendant la sorption du solvant. Thomas et Windle [88] observent un gonflement du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) immergé dans le méthanol à 24°C avec un front de diffusion droit et une concentration de fluide absorbé augmentant de façon linéaire avec le temps (Figure I-14).



**Figure I-14 Représentations a) du profil de concentration typique d'un comportement type Cas II et b) de l'absorption de fluide en fonction du temps correspondant au profil [88]**

Hansen confirme cette observation par simulation [87]. Grayson *et al.* [89] montrent que la diffusion de chlorure de méthylène dans le PEEK en immersion à 35°C suit une loi de diffusion type cas II. Ce fluide plastifie le PEEK, réduisant sa  $T_g$ . Par ailleurs, les auteurs montrent que l'état de surface de l'échantillon ainsi que le traitement thermique par recuit impactent la vitesse d'absorption du fluide par le PEEK.

#### II.2.4. Lois de diffusion non fickienne

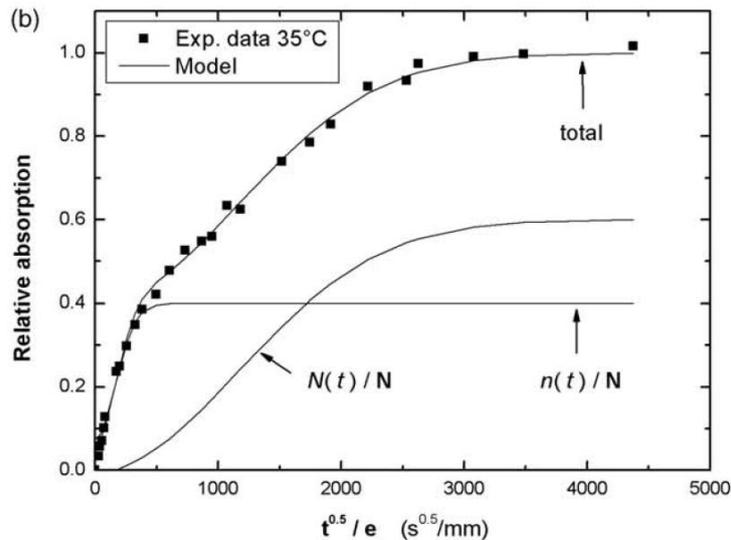
En 1978, Carter et Kibler [90] introduisent une théorie « de type Langmuir », selon laquelle l'eau existe dans deux états distincts dans un polymère, états qu'ils nomment « eau liée » et « eau libre ». Elle prend en compte le fait que la diffusivité diminue avec une hydrophilie croissante du polymère. En effet, les interactions entre l'eau et le polymère influencent la vitesse de diffusion du fluide. L'eau libre correspond aux molécules d'eau diffusant dans le polymère (diffusion fickienne) et l'eau liée correspond aux molécules adsorbées dans les volumes libres (porosités, etc) du matériau formant ainsi des clusters d'eau (Langmuir) [91]. La diffusion se fait alors en deux étapes (Figure I-17) :

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} \quad \text{Eq. I-21}$$

Avec  $n$  le nombre de molécules d'eau libre par unité de volume et  $N$  le nombre de molécules d'eau liée par unité de volume. Par ailleurs, la composante de l'eau liée tient compte de deux probabilités : celle du piégeage des molécules d'eau libre ( $\gamma$ ) et celle de leur libération ( $\beta$ ) :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \quad \text{Eq. I-22}$$

L'existence de ces deux états de l'eau a pu être mise en évidence dans une résine époxy par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ( $^1\text{H}$ ) (Figure I-15) [91].

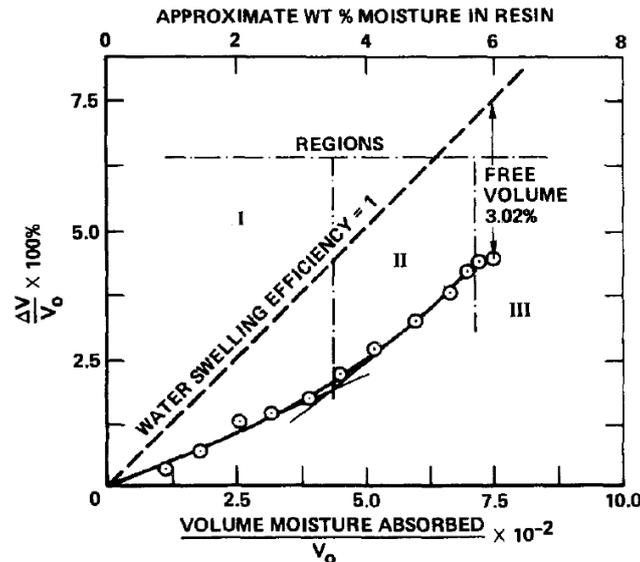


**Figure I-15 Absorption d'eau en fonction du temps dans une résine époxy (immersion dans l'eau à 35°C). Représentation de la contribution de l'eau libre ( $n$ ) et de l'eau liée ( $N$ ) [91].**

D'une autre façon, Adamson [92] explique l'hydrophilie d'un polymère par une approche volumique. Selon l'auteur, en plus de diffuser, l'eau se place dans le volume libre, c'est-à-dire les porosités liées aux irrégularités d'arrangement des chaînes macromoléculaires. La notion de volume libre en termes de diffusion d'eau a été particulièrement étudiée pour les époxy. Le volume libre provient, en effet, du réseau tridimensionnel qui les compose, créant ainsi des nano cavités. Le volume libre est fonction de la rigidité de la chaîne, de la vitesse de réticulation et des interactions intermoléculaires [18,93].

Selon Adamson, la représentation du gonflement du polymère en fonction de la quantité d'eau absorbée peut être divisée en trois temps (Figure I-16). Une première phase durant laquelle le polymère gonfle peu : l'eau (libre) diffuse essentiellement dans le volume libre. Une seconde pendant laquelle le gonflement du polymère correspond à la quantité d'eau absorbée (l'eau est liée à la résine) et une troisième phase durant laquelle le gonflement augmente peu (l'eau pénètre dans des régions de forte densité, empêchant le gonflement).

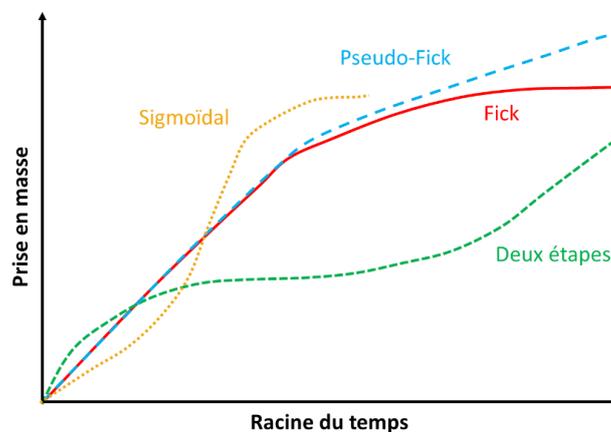
L'auteur mesure le volume libre comme étant la différence entre le volume du polymère à l'état initial (sec) et le volume occupé par les chaînes macromoléculaires soit environ 1/40 du volume initial. La différence entre le volume maximal du polymère gonflé et le volume effectif après absorption d'eau est cohérent avec le volume libre calculé.



**Figure I-16 Capacité de gonflement d'une résine époxy immergée dans l'eau à 40°C [70]**

Au contraire, Bellenger et Verdu [94] observent que la quantité d'eau absorbée augmente avec une fraction de volume libre décroissante. La solubilité d'un polymère ne peut donc pas être déterminée à travers la notion de volume libre mais doit prendre en compte les interactions moléculaires de l'eau avec les sites polaires. En effet, certains polymères de faible température de transition vitreuse comme le polydiméthylsiloxane (PDMS) contiennent une fraction de volume libre importante et sont hydrophobes [75,95].

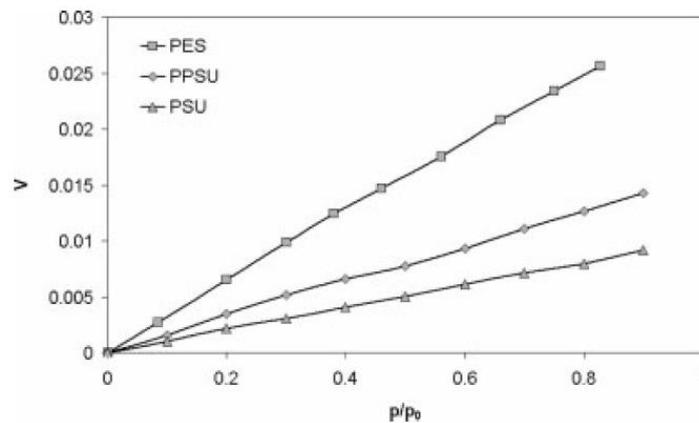
Finalement, on parle de diffusion sigmoïdale lorsque la concentration de fluide absorbé en surface augmente de manière exponentielle. Le coefficient de diffusion est alors lui-même dépendant de la concentration (Figure I-17).



**Figure I-17 Représentation schématique de l'absorption de fluide selon plusieurs lois de diffusion décrites dans la littérature [96,97]**

## II.2.5. Transport d'eau dans les époxys et les PAEK

De manière générale, la capacité d'un polymère à absorber une certaine quantité d'eau est expliquée par la présence de groupes polaires dans la chaîne macromoléculaire. Gaudichet-Maurin *et al.* [98] étudient trois différents polysulfones dont la concentration en sulfone varie. Les auteurs remarquent que la solubilité augmente de façon non linéaire avec la concentration en groupes polaires suggérant une liaison double des molécules d'eau avec ces derniers (Figure I-18). De cette manière, la capacité du polymère à absorber l'eau dépend directement de la distance entre les groupes polaires. La théorie selon laquelle la liaison hydrogène se forme entre une molécule d'eau et un seul groupe polaire n'est plus valable.



**Figure I-18 Isothermes de sorption du PES, PPSU et PSU à 50°C [89]**

Les polymères d'intérêt pour cette étude sont d'abord les époxy largement utilisés comme matrices pour les pièces composites dans l'aéronautique, mais aussi les thermoplastiques hautes performances dont l'utilisation en remplacement des époxy est en fort développement ces dernières années.

De par leur composition chimique, les époxy sont relativement polaires et peuvent absorber entre 2 et 6% d'eau selon la composition et les conditions d'exposition [94,99]. L'eau se lie aux groupes hydroxyles par double liaison hydrogène [100] ou bien aux amines tertiaires [101]. Les thermoplastiques considérés ici (dits hautes performances) ont l'avantage d'être moins polaires donc d'absorber une plus faible quantité d'eau et de conserver leurs propriétés mécaniques dans des conditions de température et d'humidité élevées.

Humeau *et al.* [99] montrent que la pression ne joue pas sur la quantité d'eau absorbée par la résine époxy mais tend à diminuer légèrement le coefficient de diffusion. Selon plusieurs auteurs, la diffusion d'eau suit une loi de Fick dans les époxy [61,65,99,102] avec des valeurs de  $D$  de l'ordre de  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $40^\circ\text{C}$  [61] et de l'ordre de  $3$  à  $15 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$  [94]. Les isothermes de sorption des époxy présentent généralement une linéarité à faible humidité relative, correspondant à une loi d'Henry. Cependant, un phénomène de « clustering » induirait une déviation de cette loi à forte humidité relative. L'isotherme correspond alors à une superposition des isothermes d'Henry et de Langmuir (sorption duale, cf Eq. I-12) [103,104]. Cette déviation de la loi d'Henry, plus ou moins importante, est interprétée par certains auteurs comme conséquence d'une diffusion non fickienne liée à des réactions chimiques irréversibles (liaisons hydrogène, gonflement, etc) [104,105]. En conclusion, la grande variété des systèmes époxy conduit à l'observation de mécanismes de diffusion très différents suivant les constituants utilisés.

Pour les PAEK, le transport d'eau dans le PEEK a été largement étudié depuis le début de son développement dans les années 1980. Plusieurs auteurs montrent que le PEEK absorbe moins d'eau que les époxy (jusqu'à 0,55%) [106–112] et que la diffusion suit une loi de Fick [107,112]. Néanmoins, Del Nobile *et al.* observent un léger écart à la loi de Fick lorsque le PEEK est exposé à une forte humidité relative (Figure I-19) [113]. Les auteurs interprètent ce résultat par un processus de relaxation lié à la plastification par l'eau intervenant en même temps que la diffusion de Fick, menant à une diffusion en deux étapes. Le PEI et le PPS, contenant des groupements polaires imide et sulfone respectivement, absorbent légèrement plus d'eau que les PAEK (1,1% et 1,7% respectivement d'après Bascheck [106]). Par exemple, les thermoplastiques fortement hydrophiles comme le polyamide 6 absorbent une grande quantité d'eau du fait de la forte concentration en groupes polaires (11% pour le polyamide 6) [106]. Au contraire, le polyamide 12 contenant moins de sites polaires absorbe moins d'eau (0,8%).

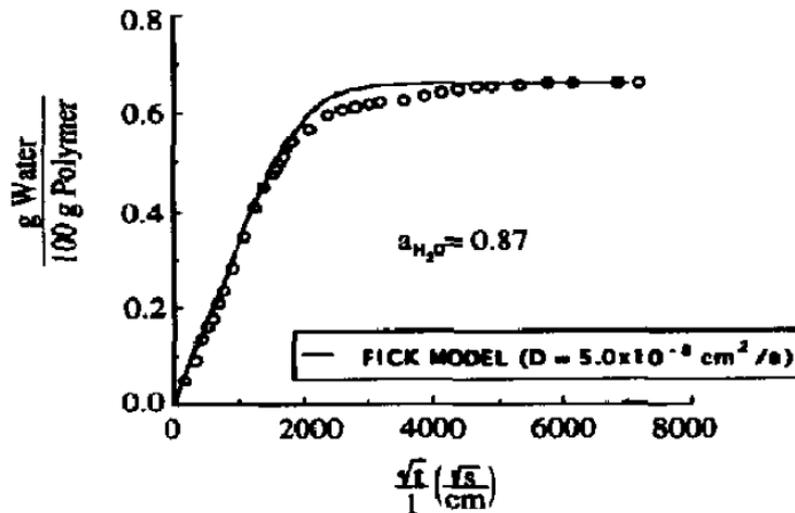


Figure I-19 Absorption d'eau par un film de PEEK exposé à 60°C/87% HR [113]

La littérature concernant la cristallisation [27,114] et la dégradation thermique [115] du PEKK est fournie néanmoins, le transport d'eau dans le PEKK ne semble pas avoir été étudié en profondeur. Seuls Coulson *et al.* [116] apportent une valeur de prise en eau de PEKK cristallin immergé dans l'eau (1,2%), sans en préciser les conditions d'exposition.

### II.3. Absorption de fluide dans le composite

Dans le cas des composites, l'absorption de fluide se fait par trois voies principales [18,65]:

- Diffusion dans la matrice,
- Diffusion à l'interface fibre/matrice (capillarité),
- Diffusion dans les pores (nano, micro, méso).

#### II.3.1. Quantité de fluide absorbée à saturation

La quantité d'eau absorbée par le composite à saturation ( $w_{c\infty}$ ) est fonction de la fraction volumique de fibres ( $v_f$ ):

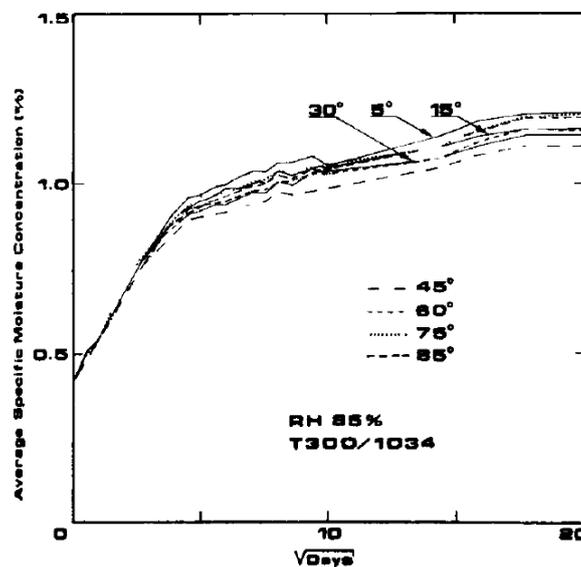
$$w_{c\infty} = w_{f\infty}v_f + w_{m\infty}(1 - v_f) \quad \text{Eq. I-23}$$

Avec  $w_{f\infty}$  et  $w_{m\infty}$  les quantités d'eau absorbée à l'équilibre par les fibres et par la matrice respectivement. Les fibres de carbone n'absorbant pas d'eau, on obtient :

$$w_{c\infty} = w_{m\infty}(1 - v_f) \quad \text{Eq. I-24}$$

Comme pour les matrices pures, en l'absence d'endommagements liés à la température, la quantité d'eau absorbée à saturation par les composites époxy renforcé par des fibres de carbone est indépendante de la température pour la majorité des cas [61,117]. Elle est de l'ordre de 1,2 à 2,4% en immersion [62,118–121].

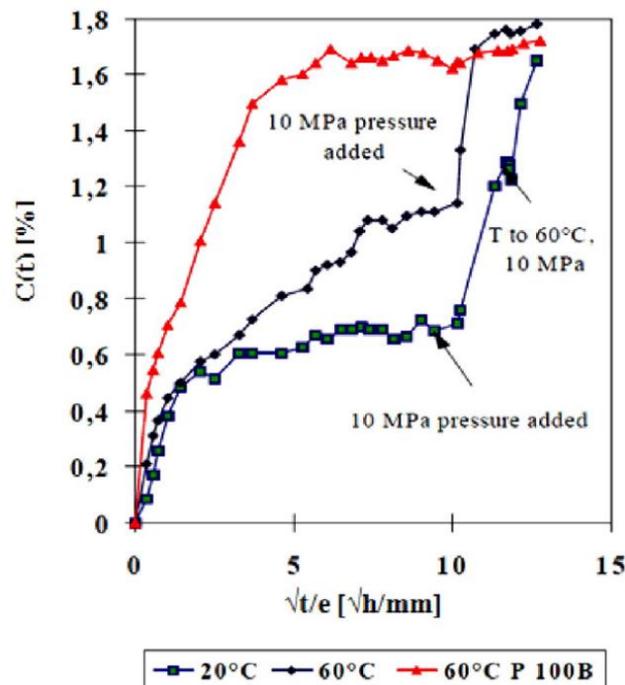
D'autres phénomènes comme les contraintes résiduelles et la porosité, intrinsèques à l'orientation des plis et à la mise en œuvre des composites, peuvent modifier la capacité d'absorption (maximale) de fluide [122]. Blikstad *et al.* [123] montrent une variation de la vitesse d'absorption et de la quantité d'eau absorbée par des composites époxy/FC de différents angles d'empilement ( $\pm 5^\circ$ ,  $\pm 15^\circ$ ,  $\pm 35^\circ$  et  $\pm 45^\circ$ ). L'empilement de plis orientés à  $\pm 5^\circ$  présente la plus forte absorption d'eau tandis que l'empilement à  $\pm 45^\circ$  absorbe le moins d'eau (Figure I-20). Les auteurs expliquent cette variation par les contraintes résiduelles internes, variables avec l'angle des plis. A l'état sec, l'empilement à  $\pm 45^\circ$  contient les contraintes résiduelles en traction les plus importantes par rapport aux autres empilements. A mesure que le composite absorbe l'eau, ces contraintes diminuent et deviennent négatives (donc en compression).



**Figure I-20** Quantité d'eau absorbée en fonction de la racine du temps et de l'angle des plis d'un composite époxy/FC [123]

L'empilement à  $\pm 5^\circ$  contient les contraintes en compression les plus faibles. Finalement, de fortes contraintes résiduelles en compression semblent diminuer la quantité d'eau absorbée par le composite.

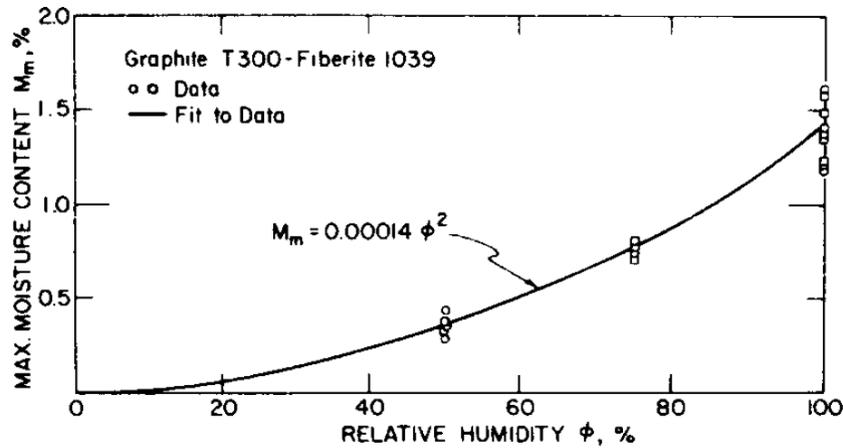
Par ailleurs, la présence de porosité dans le matériau augmente la quantité maximale d'eau absorbée. Harper *et al.* [124] immergent des composites époxy/FC de quatre plis unidirectionnels de 1% et 5% de porosité dans l'eau à température ambiante. Le composite contenant 5% de porosité absorbe une plus grande quantité d'eau par remplissage des porosités. Ce phénomène de remplissage peut être mis en exergue par augmentation de la pression de l'eau lors de l'exposition du matériau. En effet, Davies *et al.* [125] observent une augmentation de la quantité d'eau absorbée à saturation par un composite époxy/FC contenant quelques pourcents de porosité lorsque l'immersion est réalisée sous pression (Figure I-21). Les échantillons immergés à pression ambiante atteignent un plateau de saturation plus bas. Cependant, lorsqu'une pression de 10 MPa est appliquée, l'absorption d'eau reprend et atteint le plateau de l'échantillon initialement placé sous pression.



**Figure I-21** Concentration en eau absorbée en fonction de la racine du temps et de la pression de l'eau pour un composite époxy/FC. La courbe rouge correspond à un échantillon immergé à 100 bars [125,126]

Selon Shen et Springer [117], l'isotherme de sorption du composite époxy/FC étudié peut être modélisé par une loi de puissance telle que décrite précédemment (Eq. I-9), avec  $k = 1,4 \times 10^{-4}$  et  $n = 2$  (Figure I-22). La plupart des auteurs utilisent cette expression pour modéliser les isothermes des composites à matrice polymère [86]. Néanmoins, Colin et Verdu [76] affirment

qu'il ne peut exister un phénomène de « clustering » sans dissolution d'une partie de l'eau dans la matrice (Henry). La loi modélisant ces données correspond alors à la somme de la loi d'Henry et de la loi de puissance (Eq. I-10).



**Figure I-22 Isotherme de sorption d'un composite époxy/FC modélisé par une loi de puissance [109]**

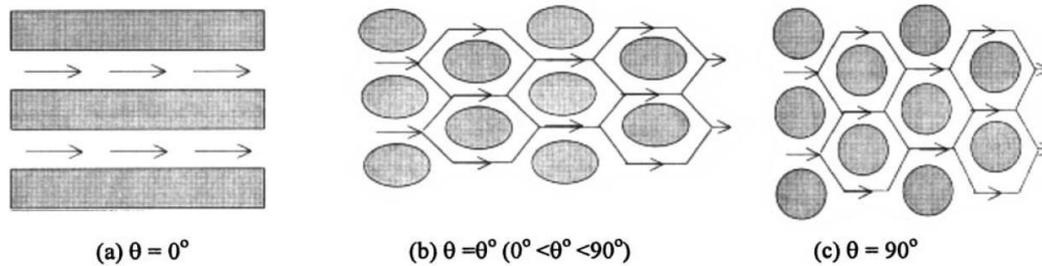
Par la suite, Suh *et al.* [127] décrivent l'isotherme de sorption d'un composite époxy/FC comme suivant une superposition de la contribution d'Henry attribuée aux molécules d'eau liée et la contribution de Langmuir associée aux molécules d'eau libre.

D'après Batista *et al.* [64,128], les composites PPS/FC et PEEK/FC exposés à 80°C/90% HR absorbent moins de 0,1% (valeur cohérente avec les résultats de Blond *et al.* [129]) et environ 0,14% d'eau respectivement. Plagianakos *et al.* [130] mesurent une prise en masse comprise entre 0,12% et 0,21% dans le PEEK/FC (différentes orientations de plis) exposé à 80°C/85% HR. Arhant *et al.* [126] ont immergé un composite PEEK/FC dans l'eau de mer et mesurent une prise de masse de 0,17%. Finalement, la quantité d'eau absorbée par ces composites à matrices hautes performances correspond à ce que la matrice seule absorbe, confirmant l'absence d'endommagement lié à l'exposition hygrothermique.

### II.3.2. Coefficient de diffusion

Si l'absorption maximale d'eau est liée à la fraction de matrice, la cinétique d'absorption est aussi modifiée par la présence de fibres dans le polymère. Les fibres de carbone, considérées inertes à l'eau [131], jouent sur la longueur du chemin de diffusion de l'eau en la détournant. Le coefficient de diffusion devient une propriété anisotrope et dépend de la direction

considérée par rapport aux fibres, c'est-à-dire l'angle de découpe de l'échantillon dans la plaque de composite. La figure ci-dessous illustre le chemin de diffusion d'un fluide dans le cas d'une découpe le long des fibres, à un angle  $\theta$  ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) et perpendiculairement aux fibres (Figure I-23) [132].



**Figure I-23 Chemins de diffusion d'un fluide selon la direction des fibres [132]**

Le coefficient de diffusion est maximal dans la direction des fibres puisqu'il ne dépend que de la capacité des molécules de fluide à diffuser dans la matrice ; il est le plus faible dans les directions transverses.

La présence de renforts implique des phénomènes nouveaux par rapport au cas d'un polymère pur. La solubilité est souvent considérée comme différente au niveau de l'interface fibre/matrice. L'exposition à un environnement humide peut, par exemple, produire une décohésion au niveau de cette interface conduisant à modifier le coefficient de diffusion du matériau et la quantité d'eau qui peut être absorbée ( $w_\infty$ ).

En supposant que les fibres n'absorbent pas l'eau ( $D_f \ll D_m$ , avec  $D_f$  le coefficient de diffusion dans les fibres et  $D_m$  le coefficient de diffusion de la matrice), le coefficient de diffusion apparent du composite ( $D_c$ ) est alors dépendant de la fraction volumique de fibres ( $v_f$ ). Il augmente de manière linéaire avec le taux de matrice.

Tout comme dans les polymères purs, le cas classique de diffusion est la deuxième loi de Fick. Cette loi s'applique aux matériaux homogènes et isotropes et reste applicable aux composites dans le cas où la distribution des fibres est considérée comme homogène. La loi de Fick en 3D et coordonnées cartésiennes s'écrit :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \quad \text{Eq. I-25}$$

Avec  $D_y$  et  $D_z$  les coefficients de diffusion dans les directions transversales et  $D_x$  le coefficient de diffusion dans la direction longitudinale. Les chemins de diffusion dans les deux directions transversales aux fibres étant équivalents ( $D_y = D_z$ ), le problème devient bidimensionnel [133,134]. On obtient donc :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + D_T \left( \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \quad \text{Eq. I-26}$$

Avec  $D_L$  le coefficient de diffusion dans la direction longitudinale aux fibres ( $D_x = D_L$ ) et  $D_T$  le coefficient de diffusion dans la direction transverse aux fibres ( $D_y = D_z = D_T$ ).

De nombreuses approches existent pour prédire le coefficient de diffusion dans la direction longitudinale ( $D_L$ ) [135]. Une première approche a été proposée par Shen et Springer [117] qui définissent en premier  $D_L$  à travers une analogie avec la conductivité thermique donnée par Springer et Tsai [136] comme :

$$D_L = (1 - v_f) D_m \quad \text{Eq. I-27}$$

Selon Kondo et Taki [133], repris par la suite dans la majorité des études [135,137,138], une erreur a été faite dans l'analogie de Shen et Springer ; le coefficient de diffusion dans la direction des fibres correspond en fait simplement au coefficient de diffusion dans la matrice :

$$D_L = D_m \quad \text{Eq. I-28}$$

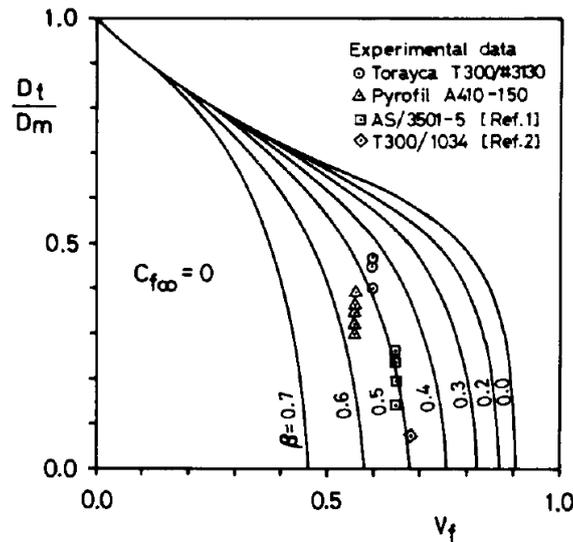
Le cas de la direction transverse est plus complexe. Plusieurs relations analytiques liant le coefficient de diffusion dans la direction transverse aux fibres et le coefficient de diffusion de la matrice sont données dans la littérature. Ces équations, basées sur des lois de mélange faisant intervenir  $v_f$  et  $D_m$  (Eq. I-28), sont rassemblées dans le Tableau I-5.

**Tableau I-5 Relations pour le calcul du coefficient de diffusion dans la direction transverse aux fibres tirées la littérature**

Référence	Coefficient de diffusion transverse
Halpin-Tsaï [139]	$D_T = D_m \left( \frac{1 - v_f}{1 + v_f} \right)$
Shen et Springer [117]	$D_T = D_m \left( 1 - 2\sqrt{\frac{v_f}{\pi}} \right)$
Springer et Tsaï [136]	$D_T = D_m \left( \frac{1 - 2\sqrt{\frac{v_f}{\pi}}}{1 - v_f} \right)$
Shirrel et Halpin	$D_T = D_m \left( \frac{1}{1 + v_f} \right)$
Woo et Piggott [140]	$D_T = \frac{D_m}{1 - v_f} \left( \frac{2}{\sqrt{1 - 4v_f/\pi}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{1 + 2\sqrt{v_f/\pi}}{1 - 2\sqrt{v_f/\pi}}} - \frac{\pi}{2} + 1 - 2\sqrt{\frac{v_f}{\pi}} \right)^{-1}$
Rayleigh [141]	$D_T = D_m \frac{1 - v_f - 0,3058v_f^4}{(1 + v_f - 0,3058v_f^4)(1 - v_f)}$

La relation de Shen et Springer reste la plus utilisée pour décrire la diffusion dans les composites unidirectionnels, néanmoins, elle sous-estime la valeur de  $D_T$ . Springer et Tsaï surestiment le ralentissement de la diffusion par les fibres de carbone, donnant une valeur de  $D_T$  plus faible que la réalité. Woo et Piggott déterminent la relation de  $D_T$  en considérant une interphase dans laquelle le fluide diffuse plus rapidement que dans la matrice. L'existence d'une interphase est possible pour les composites renforcés par des fibres de verre mais n'est pas valable pour les composites à fibres de carbone.  $D_T$  est probablement légèrement surestimé par cette relation.

L'irrégularité de la disposition des fibres est un aspect clé pour déterminer le coefficient de diffusion dans la direction transverse dans un composite unidirectionnel. En réalité, l'emplacement des fibres ne peut pas être considéré comme un empilement régulier hexagonal ou tétragonal : des zones plus riches en matrice existent. Kondo et Taki introduisent un paramètre  $\beta$  exprimant le degré de hasard de la disposition des fibres.



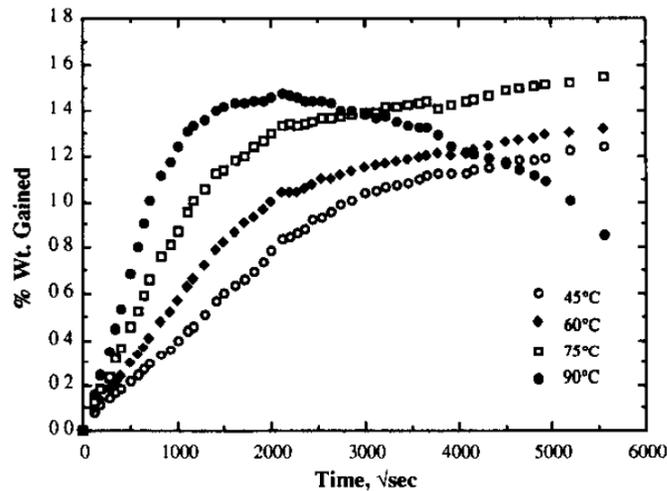
**Figure I-24 Rapport entre  $D_T$  et  $D_L$  en fonction de la fraction volumique de fibres et pour différentes valeurs de  $\beta$  (soit différent degrés de hasard dans l'emplacement des fibres) [133]**

Plus  $\beta$  est grand, plus la distribution des fibres est aléatoire. Par la méthode des éléments finis basée sur une grille hexagonale de fibres de section carrée, les auteurs déterminent le rapport entre  $D_T$  et  $D_L$  (ou  $D_m$ ) pour différentes valeurs de  $\beta$ . Plus la distribution des fibres est aléatoire, plus la diffusion est difficile et plus le coefficient de diffusion en transverse est faible. Les résultats obtenus pour les composites époxy/FC étudiés ( $v_f = 0,56\%$  et  $v_f = 0,60\%$ ) correspondent à un paramètre  $\beta$  de 0,5. Bao et Yee [138] confirment cette valeur de  $\beta$  pour un composite bismaleimide/FC.

Lorsque la fraction volumique de fibres est importante, le mouillage des fibres est rendu difficile. La qualité de consolidation n'est pas optimale et des porosités anisotropes le long des fibres persistent. De ce fait, la vitesse de diffusion dans la direction longitudinale aux fibres augmente par effet de capillarité [18].

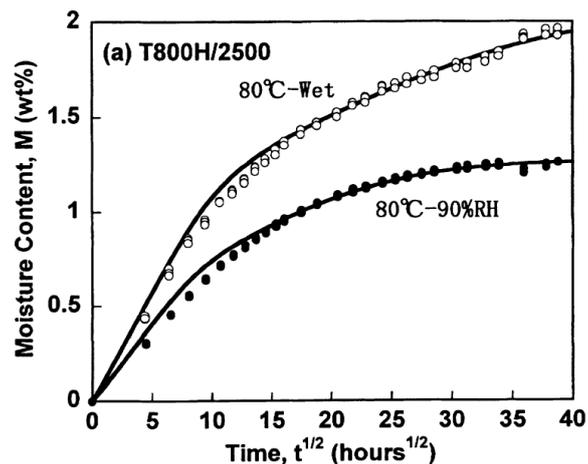
Le coefficient de diffusion apparent ( $D_c$ ) de l'eau à 40°C dans les composites époxy/FC est de l'ordre de  $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (pour un pourcentage volumique de fibres de 60 %) [61,118,142]. Plusieurs auteurs montrent que l'absorption d'eau par des composites époxy/FC suit une loi de Fick aux temps courts [18,62,142]. Néanmoins, Lucas et Zhou [142] observent une déviation de la loi de Fick à temps plus longs à travers un ralentissement de la diffusion voire une diminution de la masse d'eau absorbée (cf Figure I-25, courbe obtenue à 90°C). Elle peut être due à une dégradation de l'échantillon pendant l'immersion (microfissures liées au

gonflement de la matrice, décohésion fibre/matrice, extraction de composés de faible masse molaire ou de chaînes non reliées au réseau, etc) [65,142,143]. La diffusion non fickienne peut aussi être liée à de nouveaux phénomènes de diffusion comme le remplissage d'éventuelles porosités ou la diffusion par capillarité [18,144].



**Figure I-25** Quantité d'eau absorbée par un composite époxy/FC immergé dans l'eau à 45°C, 60°C, 75°C et 90°C [142].

Todo *et al.* [118], considèrent que l'absorption d'eau à 80°C dans le composite époxy/CF étudié suit une diffusion de Langmuir en deux étapes, basée sur le modèle de Carter et Kibler (Eq. I-21 et Eq. I-22). Une partie de l'eau diffuse (eau libre) tandis que l'autre se lie à la matrice (eau liée) (Figure I-26).



**Figure I-26** Absorption d'eau par un composite époxy/FC à 80°C à 90% HR et en immersion (« wet ») en fonction de la racine du temps. Les données sont modélisées par une diffusion de Langmuir en deux étapes. [118]

Selon Lucas et Zhou [142], l'absorption d'eau dans le PEEK/FC suit une loi de Fick du fait de l'absence d'endommagement hygrothermique.

### III. Vieillessement hygrothermique et propriétés mécaniques des composites

Plusieurs mécanismes d'endommagement peuvent avoir lieu pendant l'exposition du composite en température et en humidité. Ces endommagements ont généralement lieu au niveau de la matrice et de l'interface fibre/matrice qui restent les phases les plus fragiles du composite renforcé par des fibres de carbone. Dans la plage de températures étudiée ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ), les fibres de carbone ne sont pas affectées.

#### III.1. Matrice

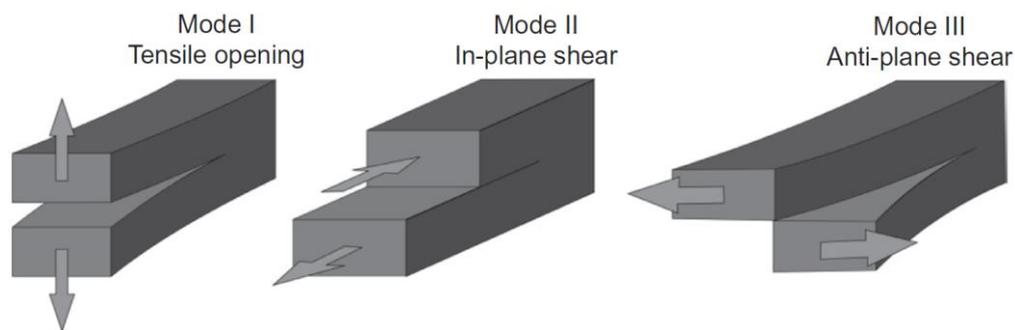
Concernant les composites à matrice thermodurcissable, en particulier époxy, plusieurs auteurs remarquent un gonflement de cette dernière au contact du couple température/humidité [62,65]. Ce gonflement peut induire à la fois une fissuration de la matrice due aux nouvelles contraintes créées en surface et au cœur de l'échantillon, une décohésion entre la fibre et la matrice et/ou une délamination interpli. Par ailleurs, certaines matrices moins résistantes à ces conditions, peuvent se dissoudre, impliquant une perte de masse (cf Figure I-25, courbe à  $90^{\circ}\text{C}$ ) [62,65].

La plupart des matrices thermoplastiques sont soumises à un effet de plastification de l'eau, proportionnel à la quantité d'eau absorbée. De ce fait, la capacité à transférer la contrainte est réduite dans le composite [18]. Par exemple, Charlas *et al.* [22] observent une plastification du PEI par l'eau par une diminution de sa  $T_g$  ainsi que de son module élastique. Au contraire, le PPS est très peu plastifié [22]. Zhang et Pigott [109] mesurent une diminution de la déformation à la rupture de 25% par rapport à l'état sec d'un composite PEEK/FC, attribuée à la plastification de la matrice par l'eau absorbée.

#### III.2. Interfaces dans le composite

Les interfaces sont des zones privilégiées de fragilisation du composite. Elles se situent entre deux plis (interpli) ou entre la fibre et la matrice (intrapli). La standardisation des essais

mécaniques permettant l'étude des propriétés interlaminaires évolue rapidement depuis les années 2000 [145]. Ces techniques comprennent des essais de délaminage par ouverture (mode I ou « Double Cantilever Beam ») pour lequel une fissure est créée au centre de l'épaisseur d'un échantillon unidirectionnel [120,145,146]. Le délaminage peut être réalisé en cisaillement en mode II (« End-Notch Flexure ») auquel cas l'éprouvette de composite unidirectionnel est contrainte en flexion [145,146]. Le mode III se fait hors-plan avec l'introduction d'une entaille comme pour les modes I et II, cette fois sur un côté de l'éprouvette (Figure I-27). Par ailleurs, la flexion trois points permet de déterminer la résistance au cisaillement interlaminaire (« Interlaminar Shear Strength », ILSS) d'un composite, généralement unidirectionnel [37,146].

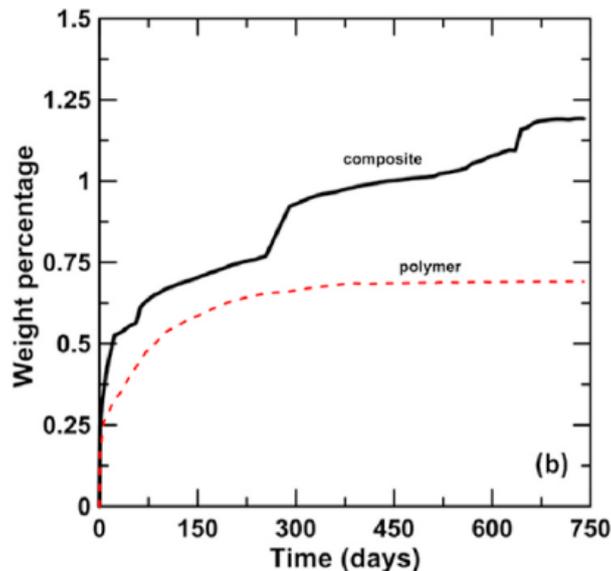


**Figure I-27 Modes de fissuration pour les essais de délaminage de composite [147]**

Par ailleurs, de nouvelles méthodes sont développées afin de localiser la sollicitation sur l'interface fibre/matrice. Chamis et Sinclair [148] développent la traction hors axe en 1976 sur un composite unidirectionnel. Un angle des fibres de  $10^\circ$  par rapport à l'axe de sollicitation permet de maximiser le cisaillement à l'interface fibre/matrice. Le « microbond test » consiste à isoler une fibre de carbone sur laquelle est déposée une goutte de résine et à mesurer la résistance en cisaillement interfacial (« Interfacial Shear Strength ») [37,149].

Dans certains cas, une troisième « interface » distincte nommée interphase peut se former à l'interface fibre/matrice. Elle concerne généralement les composites renforcés par des fibres de verre et comprend la zone de liaison chimique entre la fibre et la matrice. Néanmoins, Yekani Fard *et al.* [150] mettent en évidence la présence d'une interphase formée par le traitement de surface et/ou l'ensimage des fibres dans un composite époxy/FC. Avec l'exposition hygrothermique du composite, les auteurs observent un épaissement de cette

interphase, la formation de fissures ainsi qu'une décohésion interfaciale entre la fibre et la matrice [150]. La prise en eau dans le composite ainsi endommagé est alors plus importante que celle constatée dans la matrice pure (Figure I-28). Par ailleurs, les auteurs interprètent les sauts observés dans la courbe de prise en masse par la présence de porosités, microfissures et décohésion fibre/matrice, spécifiques au composite, pouvant altérer le comportement fickien de la diffusion.



**Figure I-28 Absorption d'eau en fonction du temps par un composite époxy/FC exposé jusqu'à 2 ans à 60°C/90% HR [150]**

De la même manière, Alessi *et al.* [65] mesurent une prise en masse d'un composite époxy/FC immergé dans l'eau à 70°C deux fois plus importante que celle de la matrice pure. Les auteurs interprètent cette différence par l'eau diffusant dans le volume libre à l'échelle méso, conséquence d'une adhésion fibre/matrice non optimale. En conséquence, les auteurs observent une décohésion de l'interface fibre/matrice (rupture adhésive déterminée au MEB) ainsi qu'une plastification de la matrice (baisse de  $T_g$ ).

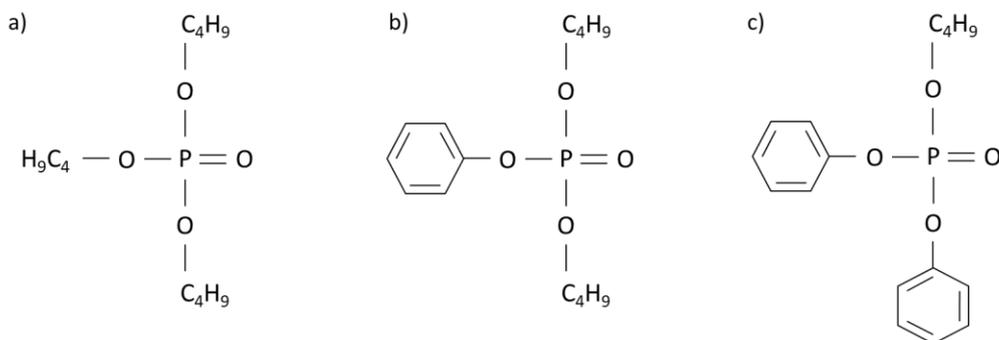
Outre l'interface fibre/matrice, l'interpli peut aussi être fragilisé pendant l'exposition en température et en humidité. Plusieurs auteurs mesurent la résistance de cette interface, typiquement à travers des essais de délaminage. La résistance à la délamination diminue et la vitesse de délaminage augmente après exposition de composite époxy/FC [121,142]. En revanche, Lucas *et al.* [142] ainsi que Wang et Springer [110] n'observent pas d'effet de l'absorption d'eau sur la résistance à la délamination dans un composite PEEK/FC. De même,

les propriétés en compression ne sont pas modifiées dans ce système [126]. De manière générale, les propriétés mécaniques des composites PPS/FC et PEEK/FC sont moins affectées que celles des époxy/FC par leur plus faible absorption d'eau à saturation [18,128].

Pour conclure, les propriétés mécaniques du composite exposé en température et humidité sont régies par la résistance de la matrice à ces conditions ainsi que par la qualité de l'adhésion entre la matrice et la fibre. Les propriétés mécaniques des composites à matrice thermodurcissable sont plus affectées par l'eau absorbée que les composites à matrice thermoplastique qui absorbent moins d'eau.

#### IV. Vieillessement dans un fluide hydraulique : cas du Skydrol

Durant leur phase d'utilisation, les pièces composites peuvent se trouver en contact avec des fluides indispensables au fonctionnement de l'avion (fuel, fluide hydraulique, dégivrant utilisé pour éliminer la neige/glace de l'avion, etc). Les pièces composites peuvent être contaminées lors de la phase de maintenance de l'appareil ou encore dans le cas d'une fuite. Il est alors important de connaître les effets de ces fluides sur les propriétés mécaniques des composites affectés. Ces travaux de thèse se concentrent sur l'un de ces fluides : le Skydrol, un fluide hydraulique approuvé par Boeing et Airbus et l'un des plus couramment utilisés dans le domaine pour sa grande résistance au feu. C'est un mélange de faible densité composé d'esters de phosphate et d'additifs nécessaires pour maintenir ses propriétés sur une longue durée (conservation possible 5 ans). Le Skydrol est majoritairement composé de phosphate de tributyle, phosphate de dibutyle phényle et phosphate de diphenyle butyle (Figure I-29).



**Figure I-29 Principaux constituants du Skydrol : phosphate de tributyle (a), phosphate de dibutyle phényle (b), phosphate de diphenyle butyle (c) [151]**

Un colorant violet est inclus dans la formulation pour faciliter son identification lors de la maintenance.

#### IV.1. Exposition de composites aéronautiques au Skydrol

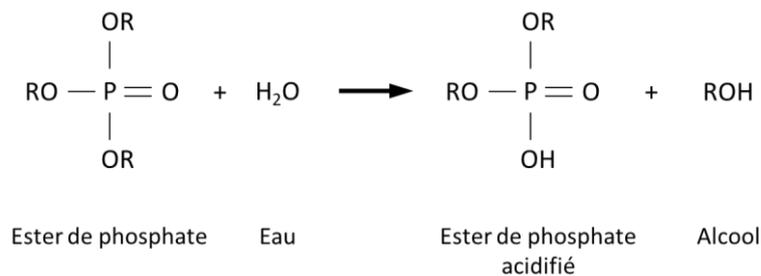
Plusieurs études montrent l'absorption de Skydrol par des résines époxy ainsi que des composites époxy/FC. Buggy *et al.* [152] mesurent une prise en masse d'environ 1,46% sur une résine époxy immergée dans le Skydrol à température ambiante. La Saponara [153] montre que la prise en masse d'un composite époxy/FC immergé dans le Skydrol est fortement dépendante de la température ( $w_{\infty} \approx 0,3\%$  à température ambiante contre 2% à 70°C). Par ailleurs, plusieurs auteurs s'intéressent en particulier à l'effet du Skydrol sur les joints entre pièces composite époxy/FC généralement utilisé en cas de réparation localisée. En effet, le Skydrol est particulièrement agressif pour les adhésifs époxy utilisés et réduit leur qualité d'adhésion. Sugita *et al.* [154] observent une coloration de l'adhésif ainsi qu'un gonflement lorsqu'il est immergé dans le Skydrol. Le gain de masse mesuré est de 180% après 340 jours d'immersion à 85°C. La dureté de l'adhésif vieilli dans le Skydrol est divisée par deux. Markatos *et al.* [120] mesurent une diminution de 27% de la résistance à la rupture d'un joint réalisé avec un adhésif époxy entre deux pièces époxy/FC. Tracy *et al.* [155] confirment ces observations. Les auteurs remarquent que l'immersion dans le Skydrol accélère la croissance de la fissure. L'effet est accentué à 70°C en comparaison avec l'essai à température ambiante. Le choix de l'adhésif est donc crucial pour la réparation des pièces en composite.

Il a été montré que le PEI résiste mal au Skydrol. Long et Collins [23] observent une perte de masse après immersion de films de PEI dans le Skydrol. Par ailleurs, les films sont érodés en surface. L'allongement à la rupture est réduit. Les auteurs expliquent ces pertes de propriétés par un phénomène de réticulation. Par ailleurs, les propriétés en flexion du composite PEI renforcé en fibres de carbone sont diminuées en raison d'un endommagement de l'interface fibre/matrice dont le mode de rupture après exposition dans le Skydrol est adhésif. Dominguez [156] mesure une diminution du module élastique du PEI de 25% après immersion 1000h dans le Skydrol à 70°C. Néanmoins, Charlas *et al.* [22] observent un phénomène d'antiplastification après immersion de résine PEI dans le Skydrol à 80°C. Les auteurs l'expliquent par une possible dissolution et/ou lessivage de petites molécules de polymère par

le Skydrol. Un phénomène similaire est observé pour du PPS pur dans une moindre mesure [22]. Le module élastique du PEKK est inchangé et aucun effet du fluide n'est observé sur la contrainte maximale [156].

## IV.2. Hydrolyse du Skydrol

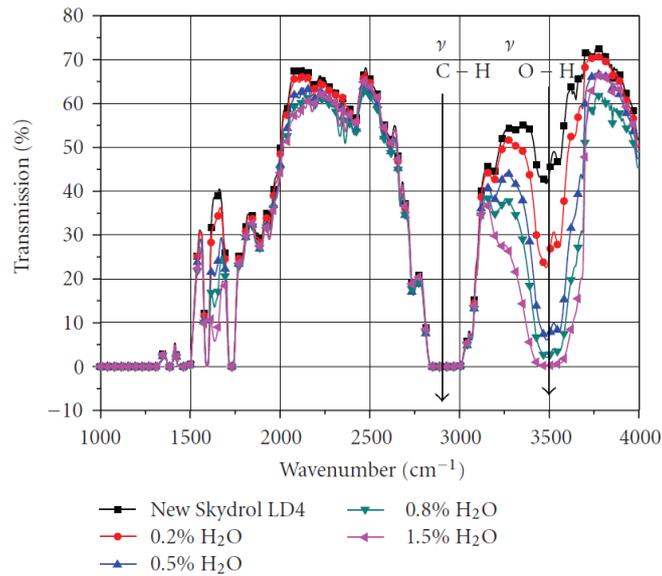
Durant sa phase d'utilisation, le Skydrol peut se trouver en contact avec de l'eau (humidité de l'air, fuite, etc). Les esters de phosphate sont polaires et particulièrement hygroscopiques. Par ailleurs, l'eau et le Skydrol ne sont pas miscibles. En présence d'eau, les composés phosphatés du Skydrol sont hydrolysés (Figure I-30). Les produits de la réaction sont un mélange d'acides phosphoreux et d'alcools. Ces molécules se dissolvent dans l'eau pour former de l'acide phosphorique qui réagit ensuite avec l'eau restante pour former des ions  $H_3O^+$  corrosifs pour les métaux et qui catalyse également l'hydrolyse de Skydrol [157]. Ainsi, le pH (ou l'indice d'acide) est un paramètre clé permettant de déterminer le stade d'hydrolyse du fluide.



**Figure I-30 Processus de dégradation par hydrolyse d'un ester de phosphate**

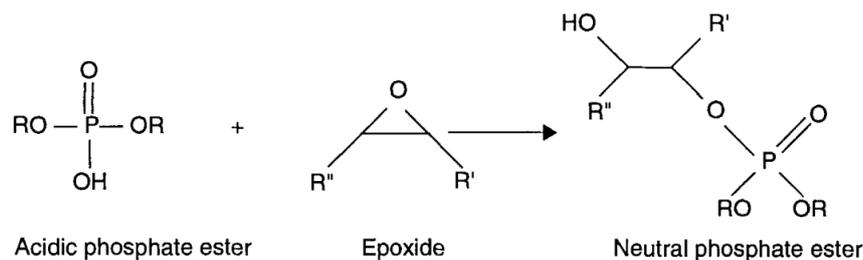
Paul *et al.* [151] quantifie la prise d'eau par le Skydrol par analyse infrarouge. Les auteurs réalisent un suivi de la quantité d'eau libre absorbée par infrarouge ainsi que de l'indice d'acide (TAN).

L'eau dissoute dans le Skydrol peut être quantifiée par analyse de la bande correspondant à l'élongation de la liaison O-H [151,157]. Celle-ci devient plus importante à mesure que la quantité d'eau augmente (Figure I-31).



**Figure I-31 Spectre infrarouge en transmission (FTIR) d'échantillons de Skydrol à différents degrés de contamination par l'eau [151]**

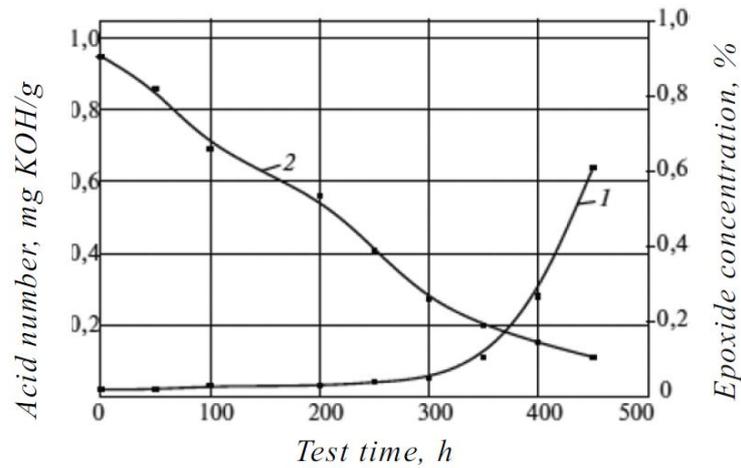
Le Skydrol est amené à chauffer par effet Joule durant son utilisation dans les pompes et actionneurs. Les auteurs montrent que la température accélère la réaction d'hydrolyse du fluide [151,158]. Afin de pallier la formation de composés acides responsables de la corrosion des matériaux environnants par le Skydrol hydrolysé, des additifs piègeurs d'acide (époxydes) sont ajoutés à la composition du fluide. Ces époxydes permettent de neutraliser par estérification les hydrolysats des produits phosphatés, inhibant l'acidification prématurée du Skydrol (Figure I-32) [159].



**Figure I-32 Neutralisation d'un ester de phosphate par l'époxyde [159]**

La Figure I-33 montre l'évolution du nombre d'acide et de la concentration en époxyde en fonction du temps à 150°C dans un fluide hydraulique proche du Skydrol (Exxon HyJet VI-A), composé d'esters de phosphate [160]. L'évolution du nombre d'acide montre une période d'induction durant laquelle le piègeur d'acide est consommé. L'hydrolyse et donc l'augmentation rapide de l'acidité du fluide commence lorsqu'il reste moins de 30% de la

quantité initiale d'époxyde. Plusieurs auteurs mesurent un pH d'environ 2 après mise en contact de Skydrol avec un volume équivalent d'eau [119,120].



**Figure I-33 Evolution du nombre d'acide (1) et de la concentration en époxyde (2) à 150°C dans le fluide hydraulique Exxon HyJet VI-A [160].**

Selon plusieurs auteurs, l'augmentation de l'acidité du Skydrol contaminé par l'eau risque de corroder les composites époxy/FC pouvant expliquer la diminution de dureté mesurée après exposition [120,155,161].

## V. Synthèse et conclusions

L'objectif de ce chapitre est d'appréhender la question de la durabilité dans les fluides des composites à matrice thermoplastique renforcée par des fibres de carbone à destination de l'aéronautique.

L'état de l'art présenté dans ce premier chapitre permet d'abord de mieux comprendre les enjeux qu'apportent les nouveaux matériaux composites développés pour le secteur aéronautique, tout en focalisant la recherche sur les composites renforcés par des fibres de carbone. L'introduction de matrices thermoplastiques hautes performances comme le PEKK en remplacement des matrices généralement époxy engagent de nouvelles difficultés en particulier pour la mise en œuvre des pièces composites. Par ailleurs, la première partie de ce chapitre décompose la structure d'un matériau composite pour mettre en évidence ses différents composants (matrice, renforts, interfaces, etc).

Dans un second temps, une étude bibliographique des mécanismes de transport d'eau observés à la fois dans les polymères purs (thermodurcissables et thermoplastiques) et dans les matériaux composites permet de mettre en évidence les lois de diffusion de fluide développées pour ces matériaux. Des ordres de grandeur pour les paramètres principaux régissant l'absorption de fluide, c'est-à-dire la solubilité et le coefficient de diffusion, sont rapportés afin de servir de base dans la discussion des résultats dans les chapitres suivants.

Plusieurs études montrent que l'exposition hygrothermique a des conséquences directes sur les propriétés mécaniques à la fois de la matrice et du composite. La plupart des matrices thermoplastiques hautes performances sont plastifiées par l'eau, réduisant la capacité de transfert des contraintes entre la fibre et la matrice. Par ailleurs, les interfaces entre la fibre et la matrice mais aussi entre les plis sont les zones principales de fragilisation des composites. De nombreux essais mécaniques sont développés pour étudier précisément le comportement mécanique de ces zones en localisant la sollicitation.

Finalement, la dernière partie de cet état de l'art rapporte les quelques résultats concernant le vieillissement des composites aéronautiques dans les fluides hydrauliques, en particulier le Skydrol qui est le fluide étudié dans cette thèse. Le Skydrol est connu pour fragiliser certaines

---

matrices comme le PEI mais aussi pour son aspect agressif lorsqu'il est en contact avec l'eau. Le Skydrol est un fluide hygroscopique et hydrolysable dont les produits d'hydrolyse sont corrosifs pour les matériaux.

Le PEKK est nouvellement proposé comme matrice hautes performances pour la fabrication de pièces composites pour l'aéronautique. Sa grande résistance thermique et chimique ainsi que sa résistance au feu et le faible dégagement de fumées toxiques font de lui un excellent candidat dans ce domaine. Dans le cadre de cette thèse, l'objectif est de déterminer la durabilité du composite à matrice PEKK renforcée par des fibres de carbone en milieu agressif, ici, des fluides. Les fluides concernés sont l'eau et le Skydrol.

La démarche adoptée pour comprendre les mécanismes de vieillissement physico-chimique et mécanique passe d'abord par la compréhension des phénomènes dans la matrice seule. Le PEKK est d'abord exposé en humidité et dans le Skydrol, en température afin d'accélérer les processus. Des analyses mécaniques permettent de comprendre les conséquences de telles expositions sur le PEKK. Dans un second temps, ces expositions sont réalisées sur le composite pour lequel plusieurs paramètres géométriques et de mise en œuvre sont variés afin de bien comprendre l'origine des mécanismes observés. Finalement, l'effet des expositions sur le comportement mécanique des différentes interfaces, zones clé des matériaux composites, est établi.



## Chapitre II : Matériaux et méthodes

## Sommaire

<b>I. Matériaux .....</b>	<b>87</b>
I.1. Matrices .....	87
I.1.1. PEKK.....	87
I.1.2. PEEK.....	87
I.2. Composites PEKK/FC.....	87
<b>II. Mise en œuvre des composites.....</b>	<b>88</b>
II.1. Consolidation sous bâche.....	89
II.2. Autres modes de consolidation.....	91
<b>III. Caractérisation des matériaux et fluides .....</b>	<b>93</b>
III.1. WAXS.....	93
III.2. RMN .....	93
<b>IV. Expositions des matériaux aux fluides.....</b>	<b>94</b>
IV.1. Etude du transport de fluides .....	94
IV.1.1. Immersion.....	94
IV.1.2. DVS.....	95
IV.2. Conditionnement d'éprouvettes de traction .....	96
IV.2.1. Exposition dans le Skydrol .....	96
IV.2.2. Mélange Skydrol/eau.....	97
IV.2.1. Exposition en humidité.....	97
<b>V. Essais mécaniques .....</b>	<b>98</b>
V.1. Corrélation d'images .....	98
V.2. Traction .....	101
V.3. Traction hors axe.....	101
V.4. Flexion trois points rapprochés (ILSS) .....	104
<b>VI. Techniques d'observation de la porosité.....</b>	<b>105</b>
VI.1. C-scan .....	105
VI.2. Microscopie optique .....	106
VI.2.1. Préparation d'échantillon .....	106
VI.2.2. Taux de porosité .....	107
VI.2.3. MEB.....	108
VI.2.4. MEB-EDX.....	108
VI.2.5. Tomographie aux rayons X .....	109

# I. Matériaux

Cette thèse concerne en particulier l'étude d'un composite à matrice PEKK renforcée par des fibres de carbone continues.

## I.1. Matrices

Dans le cadre de l'étude, outre le PEKK qui est la matrice principalement étudiée, quelques expériences sont réalisées avec du PEEK afin de comparer les deux polymères en utilisant les mêmes conditions expérimentales.

### I.1.1. PEKK

La matrice PEKK utilisée dans cette thèse, et plus généralement par le projet HAICoPAS, est le PEKK Kepstan® 7002 fourni par Arkema. Ce grade est le plus adapté pour la mise en œuvre et l'application des composites en termes de viscosité, température de fusion et vitesse de cristallisation. Les principales caractéristiques du PEKK sont données dans le Tableau I-2 (Chapitre 1). Le grade Kepstan® 7002 a été fourni sous la forme :

- de plaques injectées cristallines au format 10x10x2 mm<sup>3</sup>,
- de films fins amorphes de 50 µm, 150 µm et 250 µm d'épaisseur,
- d'éprouvettes de traction injectées de 2 mm d'épaisseur.

### I.1.2. PEEK

A des fins de comparaison, certaines expositions à l'eau ont été réalisées sur du PEEK 450G commercialisé par Victrex. Ce matériau a été fourni sous la forme :

- de plaques injectées cristallines au format 10x10x2 mm<sup>3</sup>,
- de films fins amorphes de 50 µm d'épaisseur.

Les principales caractéristiques du PEEK sont données dans le Tableau I-2 (Chapitre 1).

## I.2. Composites PEKK/FC

Le composite PEKK/FC utilisé dans ce projet est constitué d'une matrice PEKK Kepstan® 7002 et de fibres AS7 commercialisées par Hexcel. Les nappes pré imprégnées sont obtenues de la

manière suivante : les fibres sont imprégnées par la résine PEKK (selon les procédés détaillés ci-dessous), l'ensemble est ensuite chauffé au-dessus de la  $T_f$  du PEKK afin d'enrober les fibres puis l'ensemble est calandré afin d'obtenir, ici, une nappe unidirectionnelle continue de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Dans le cadre de cette thèse, les nappes utilisées sont fabriquées par imprégnation via la mise en suspension de poudre de PEKK dans un bain d'eau. Il faut noter que les fibres utilisées ne sont pas ensimées.

Les lots de nappes utilisés dans cette thèse ont évolué au cours du projet avec les avancées réalisées par les partenaires. Les taux de porosité mesurés par analyse d'images des différents lots de nappes utilisés sont fournis dans le Tableau II-1. Le lot le plus récent est le lot 5. Les nappes 2, 4 et 5 sont utilisées pour la fabrication des pièces composites car ils correspondent à un taux de porosité proche. Les lots 1, 2 et 3 sont utilisés pour déterminer le rôle de la porosité dans le cadre de différentes expérimentations.

**Tableau II-1 Caractéristiques des différents lots de nappes de composite PEKK/FC**

Lot de nappe	Taux de porosité
Nappe 1	$3,8 \pm 1,1 \%$
Nappe 2	$5,7 \pm 1,0 \%$
Nappe 3	$7,1 \pm 1,2 \%$
Nappe 4	$4,1 \pm 0,7 \%$
Nappe 5	$4,4 \pm 0,4 \%$

Les nappes sont constituées de 66% massique de fibres et 34% massique de PEKK (soit 60% et 40% en volume respectivement).

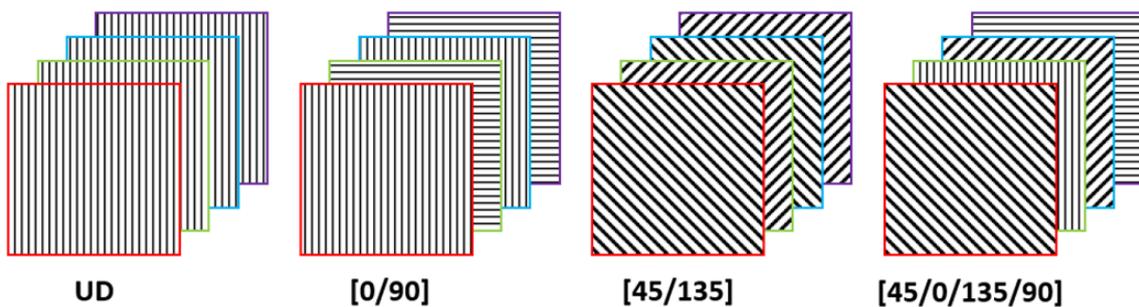
## II. Mise en œuvre des composites

Les composites étudiés dans le cadre de cette thèse ont été, pour la majorité, consolidés sous bâche, au laboratoire PIMM suivant les recommandations d'Hexcel. Néanmoins, pour la compréhension de certains phénomènes, des composites consolidés en autoclave ou sous presse sont fabriqués et fournis par Hexcel.

## II.1. Consolidation sous bête

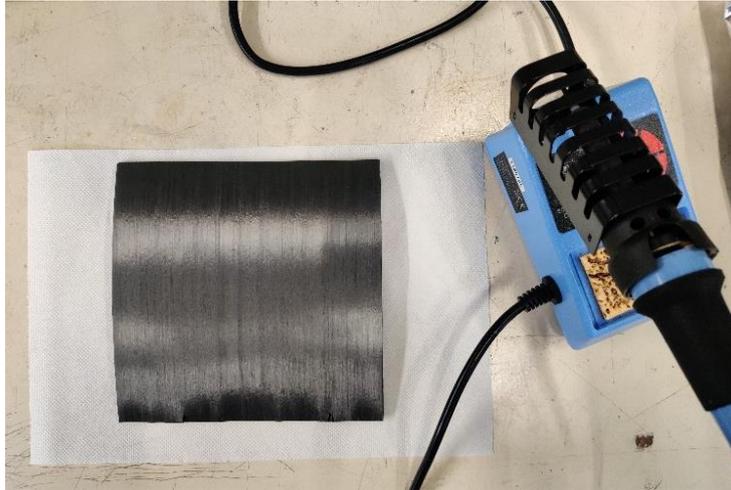
La consolidation sous bête est la technique sélectionnée pour la mise en œuvre des pièces composites au laboratoire PIMM puisque l'objectif du projet est de s'affranchir de l'utilisation de l'autoclave pour la consolidation des pièces. Cette technique ne nécessite pas d'équipement particulier. Les nappes pré imprégnées sont d'abord empilées selon la configuration choisie :  $[0]_m$ ,  $[0/90]_{ns}$ ,  $[45/135]_{ns}$  ou  $[0/45/90/135]_{ns}$  (cf Figure II-1). L'indice  $m$  correspond au nombre de nappes empilées (donc au nombre de plis) pour un empilement unidirectionnel. Dans les autres cas, les empilements sont réalisés de sorte à obtenir une symétrie miroir (indiquée par l'indice  $s$ ). Le nombre de répétition du schéma indiqué entre crochets est indiqué par l'indice  $n$ .

Par exemple, pour un empilement de type  $0/90/0/90/90/0/90/0$  d'un total de 8 plis, la nomenclature qui convient est  $[0/90]_{2s}$ . Pour un unidirectionnel de 8 plis, la nomenclature est  $[0]_8$  puisqu'il n'y a pas d'axe de symétrie à prendre en compte. Par facilité d'écriture, ces empilements sont nommés « UD », (0/90), [45/135] et QI (quasi isotrope) respectivement.



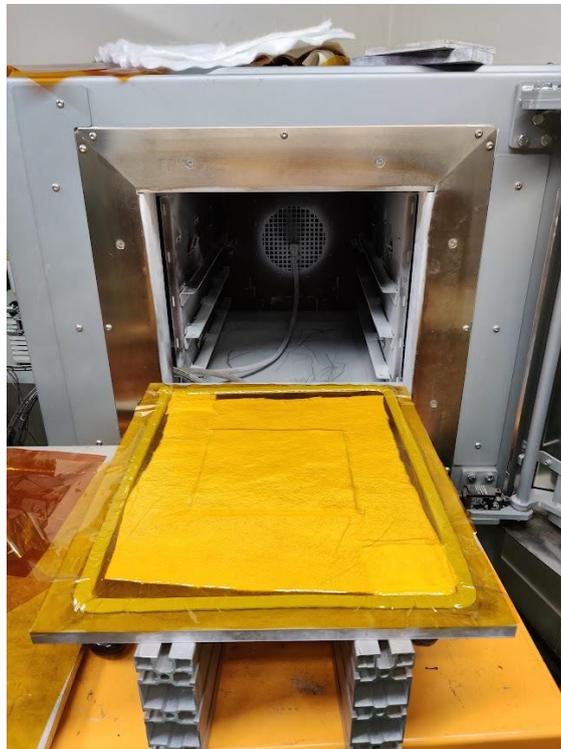
**Figure II-1 Schéma des différents empilements de composites utilisés**

Une fois empilées, les nappes sont soudées ensemble sur quelques points à l'aide d'un fer à souder afin d'éviter tout mouvement pendant la mise en place de l'assemblage sous bête (Figure II-2).



**Figure II-2 Empilement de nappes et fer à souder**

Un film de polyimide de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est déposé sur le marbre en acier inoxydable afin d'aider au démoulage. L'empilement de nappes est placé par-dessus puis un nouveau film de polyimide (50  $\mu\text{m}$ ) recouvre l'ensemble. Un tissé de verre est appliqué par-dessus pour homogénéiser les flux d'air et faciliter la mise sous vide. Un ruban de mastic (Airtech) est utilisé pour coller le film de polyimide (la bâche) de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur au marbre et rendre le montage étanche (Figure II-3).



**Figure II-3 Photo du montage de consolidation sous bâche à vide et de l'étuve utilisés au PIMM**

Le marbre est percé en deux coins opposés en diagonale où sont situés deux tuyaux reliés à une pompe à vide. Un manomètre permet de contrôler en temps réel le niveau de vide du système. L'ensemble est tiré sous vide puis placé dans une étuve. Le vide est tiré en continu pendant tout le cycle de consolidation. Le cycle appliqué est le suivant :

- 1) Chauffe jusqu'à 390°C à 7°C/min
- 2) Maintien à 390°C pendant 1h30
- 3) Refroidissement jusqu'à la température ambiante à environ 7°C/min.

L'étuve ne possédant pas de système de refroidissement contrôlé, la dernière étape se fait par ouverture graduelle de la porte. Une fois la pièce composite refroidie, les films de polyimide sont retirés. Le matériau est considéré comme étant cristallisé au maximum au vu de la vitesse de cristallisation rapide du PEKK et du temps de refroidissement suffisamment long. Une analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) d'un composite unidirectionnel de 2 plis ([0]<sub>2</sub>) montre un unique pic de cristallisation, pas de cristallisation froide et une enthalpie de fusion ( $\Delta H_{\text{total}} = 12,9 \pm 0,5 \text{ J.g}^{-1}$  soit  $\Delta H_{\text{PEKK}} = 37,9 \pm 1,5 \text{ J.g}^{-1}$  en corrigeant du taux massique de matrice) correspondant à celle du PEKK cristallisé déterminé par DSC ( $\Delta H_{\text{PEKK}} = 38,5 \text{ J.g}^{-1}$ ).

L'ensemble des plaques consolidées sous bâche est reporté dans le Tableau II-2. Les plaques consolidées sous bâche sont référencées sous le nom « VBO » pour « Vacuum-Bag-Only ».

## II.2. Autres modes de consolidation

A des fins de comparaison et de compréhension, certaines plaques de composite ont été consolidées soit en autoclave, soit sous presse. Ces plaques ont été fournies par Hexcel (Tableau II-2). La plaque n°18 comporte des films de PEKK de 50 µm d'épaisseur entre les plis.

**Tableau II-2 Caractéristiques des échantillons de nappes et des plaques utilisées dans le projet**

N°	Empilement	Lot de nappe	Consolidation	Expérimentations	Epaisseur
1	Nappe non consolidée	Nappe 1	Non consolidée	Vieillissement	190 $\mu\text{m}$
2	Nappe non consolidée	Nappe 2	Non consolidée	Vieillissement	210 $\mu\text{m}$
3	Nappe non consolidée	Nappe 3	Non consolidée	Vieillissement	210 $\mu\text{m}$
4	[0] <sub>1</sub>	Nappe 2	Presse 7 bars	Vieillissement	190 $\mu\text{m}$
5	[0] <sub>1</sub>	Nappe 4	VBO (Hexcel)	Traction hors axe	210 $\mu\text{m}$
6	[0] <sub>4</sub>	Nappe 4	VBO (Hexcel)	Traction hors axe	0,8 mm
7	[0] <sub>4</sub>	Nappe 4	VBO (PIMM)	Vieillissement	0,8 mm
8	[0] <sub>8</sub>	Nappe 5	VBO (PIMM)	Vieillissement	1,6 mm
9	[0] <sub>24</sub>	Nappe 5	VBO (PIMM)	Vieillissement ILSS	4,8 mm
10	[0] <sub>24</sub>	Nappe 4	Autoclave	Vieillissement ILSS	5,1 mm
11	[45/135] <sub>6s</sub>	Nappe 5	VBO (PIMM)	Vieillissement ILSS	4,7 mm
12	[0/90] <sub>2s</sub>	Nappe 5	VBO (PIMM)	Vieillissement	1,6 mm
13	[0/90] <sub>2s</sub>	Nappe 4	Autoclave	Vieillissement	1,6 mm
14	[0/90] <sub>2s</sub>	Nappe 4	Presse 10 bars	Vieillissement	1,5 mm
15	[0/90] <sub>2s</sub>	Nappe 4	Presse 30 bars	Vieillissement	1,4 mm
16	[0/90] <sub>6s</sub>	Nappe 5	VBO (PIMM)	Vieillissement ILSS	4,7 mm
17	[0/90] <sub>6s</sub>	Nappe 4	Autoclave	Vieillissement ILSS	4,5 mm
18	[0/film/90/film] <sub>6s</sub>	Nappe 4	Autoclave	Vieillissement	6,0 mm
19	[0/45/90/135] <sub>3s</sub>	Nappe 4	Autoclave	Vieillissement ILSS	4,7 mm

### III. Caractérisation des matériaux et fluides

Cette section décrit les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser à la fois la cristallinité des matériaux utilisés mais aussi l'hydrolyse du Skydrol.

#### III.1. WAXS

Les expérimentations de diffraction des rayons X aux grands angles (« Wide Angle X-ray Scattering, WAXS, en anglais) sont réalisées chez Arkema au Cerdato (Serquigny) sur un appareil Nano-inXider SW (Xenocs). Les mesures de WAXS sont effectuées sur les films de polymère (PEKK et PEEK) de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ainsi que sur les plaques injectées (2 mm d'épaisseur). Le mode transmission est utilisé avec un rayonnement Cu  $K\alpha$  (longueur d'onde  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) d'une microsource de rayons X (GeniX3D) opérant à 50 kV et 0,6 mA (30 W). Les motifs de diffraction sont récupérés par un détecteur Pilatus3 (Dectris) dans une gamme de distances ( $q$ ) continue entre 0,01  $\text{\AA}^{-1}$  et 4,2  $\text{\AA}^{-1}$  (gamme d'angles de Bragg ( $2\theta_{hkl}$ ) entre 5° et 62°). Le faisceau de rayons X possède un diamètre de 800  $\mu\text{m}$ . Les motifs de diffraction WAXS sont ajustés par le logiciel Fityk 0.9.8 (Wojdyr, 2010). Le signal total est décomposé en deux contributions, amorphe et cristalline. Les pics larges correspondent à la phase amorphe tandis que les pics fins correspondent à la phase cristalline. La méthode quantitative utilisée pour l'ajustement est détaillée par Tencé-Girault *et al.* [162]. La formule de Bragg permet d'obtenir la distance entre plans ( $d_{hkl}$ ) d'un cristal par la mesure de l'angle de son pic ( $2\theta_{hkl}$ ) :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad \text{Eq. II-1}$$

Le taux de cristallinité absolu en masse ( $\chi_c^m$ ) est calculé par :

$$\chi_c^m = \frac{A_c}{A_t} \quad \text{Eq. II-2}$$

Avec  $A_t = A_c + A_a$ ,  $A_c$  est la somme des intensités des pics correspondant à la phase cristalline et  $A_a$  la somme des intensités des pics correspondant à la phase amorphe.

#### III.2. RMN

Une étude du vieillissement du Skydrol par hydrolyse est réalisée par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ( $^1\text{H}$ ) et du phosphore ( $^{31}\text{P}$ ). Les mesures sont opérées à l'Ecole

Nationale Supérieure de Chimie de Paris – PSL sur un spectromètre Bruker Neo 500 MHz équipé d'une tête de mesure "BBFO smartprobe" gradient Z à T = 25°C. Les spectres sont post-traités via le logiciel TopSpin (Bruker).

L'exposition du Skydrol à l'eau est réalisée par mélange de volumes équivalents de Skydrol LD4 et d'oxyde de deutérium (D<sub>2</sub>O) porté à 70°C et agité à l'aide d'un barreau magnétique. Les deux phases (Skydrol et phase aqueuse) sont étudiées séparément par RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P. Le Skydrol n'étant pas miscible à l'eau, il est dilué dans le chloroforme deutéré (CDCl<sub>3</sub>) pour les mesures par RMN <sup>1</sup>H.

## IV. Expositions des matériaux aux fluides

L'exposition des polymères (PEKK et PEEK) et du composite PEKK/FC est réalisée à la fois en immersion (eau et Skydrol) pour les matériaux épais et par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (« Dynamic Vapor Sorption », DVS) pour les films fins de polymère et les nappes non consolidées et consolidées.

### IV.1. Etude du transport de fluides

#### IV.1.1. Immersion

L'immersion des plaques de 2 mm d'épaisseur de polymère (PEKK et PEEK) et des composites PEKK/FC est réalisée dans l'eau distillée ou le Skydrol LD4 dans des bocaux en verre (Le Parfait, 0,75 L ou 0,50 L soit 145(h) mm x 89(Ø) mm et 105(h) mm x 89(Ø) mm respectivement) fermés hermétiquement par un joint en caoutchouc. Les bocaux sont placés dans un bain-marie contrôlé en température. Certaines immersions sont réalisées dans l'éthanol dans ces mêmes bocaux.

Les plaques de polymère sont préalablement séchées en étuve sous vide à 120°C pendant 48h puis recuites en étuve à 200°C durant 4 heures afin d'obtenir un taux de cristallinité maximal. Les expositions sont réalisées uniquement sur des polymères cristallisés puisqu'il n'est pas possible d'obtenir des plaques de PEKK amorphe (vitesse de cristallisation trop rapide [163]). Les matériaux composites ne sont pas recuits mais sont séchés dans les mêmes conditions que les polymères avant immersion. La masse initiale doit correspondre à un matériau sec.

Les échantillons (aussi appelés carrés suiveurs) sont découpés à la scie à ruban pour les polymères et à la scie diamantée pour les composites, au format 50x50 mm<sup>2</sup> dans les deux cas. Les bords des carrés sont légèrement polis à l'aide de papier abrasif afin de lisser les arêtes. Les effets de bords, variables avec l'épaisseur de l'échantillon, seront discutés dans le chapitre 4.

Les immersions de polymères ainsi que des matériaux fins (composite entre 1 et 4 plis) sont réalisées sur 5 échantillons. Les barres d'erreur sont calculées selon la formule (Eq. A-1) présentée dans l'Annexe A. Dans le cas des composites de 8 et 24 plis, les mesures sont réalisées sur 2 échantillons ; les points de mesure ne sont pas moyennés mais présentés pour l'ensemble des deux échantillons.

Les échantillons sont régulièrement sortis, essuyés en surface avec du papier absorbant puis pesés à l'aide d'une balance analytique Mettler Toledo. Les masses obtenues sont converties en pourcentage massique de fluide absorbé ( $w$ ) par la formule :

$$w = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Eq. II-3}$$

Avec  $m_0$  la masse initiale de l'échantillon à l'état sec et  $m$  la masse de l'échantillon au temps  $t$ .

Les immersions dans l'eau sont réalisées à 30°C, 50°C et 70°C pour les polymères, à 70°C uniquement pour les composites. Les immersions dans le Skydrol et dans l'éthanol sont réalisées à 70°C et à température ambiante (25°C) respectivement, quel que soit le matériau.

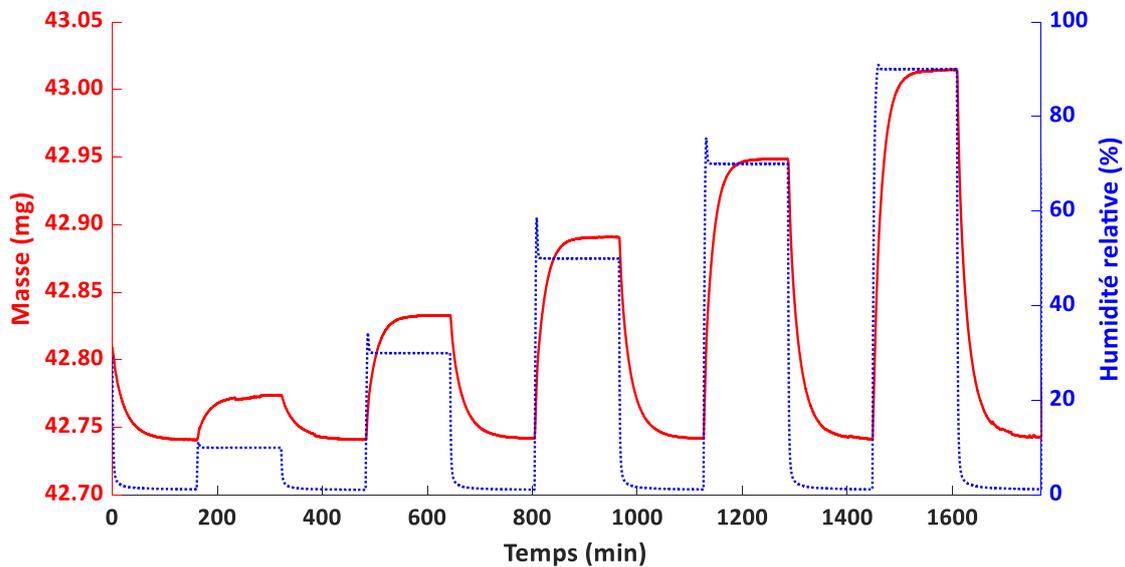
#### IV.1.2. DVS

La gravimétrie d'absorption d'eau (DVS) permet d'exposer des échantillons fins et de petite taille en humidité relative (HR) et température contrôlées. Ces mesures sont réalisées sur un appareil IGAsorp (Hiden Isochema) dans une gamme d'humidité relative de 10% à 90% HR et de température entre 30°C et 70°C. Les échantillons de polymères sont des films de 50 µm, 150 µm et 250 µm découpés aux dimensions 30x15 mm<sup>2</sup>. Dans le cas des nappes consolidées ou non, les échantillons ont une épaisseur de 200 µm. Les rectangles sont percés à 1 mm du bord haut afin de les suspendre à un crochet relié à une microbalance (résolution de 0,05 µg), dans la chambre de mesure. Un mélange d'eau, provenant d'un bain d'eau chauffée, et

d'azote (flux d'azote de 100 mL/min) permettent d'y contrôler l'humidité relative et la température.

Les échantillons de polymère sont testés à l'état amorphe ou cristallisé. Dans ce dernier cas, les films sont recuits en étuve à 200°C pendant 4 heures. Les analyses par DSC montrent une cristallisation maximale. Les échantillons sont séchés directement dans l'enceinte de la DVS en appliquant un taux d'humidité de 0% HR.

Un cycle de montée en humidité puis descente à 0% HR est appliqué comme suit : 0% HR - 10% HR - 0% HR - 30% HR - 0% HR - 50% HR - 0% HR - 70% HR - 0% HR - 90% HR - 0% HR (Figure II-4).



**Figure II-4 Cycle d'humidité relative appliqué et variation de masse enregistrée par DVS, ici pour le PEKK cristallisé à 30°C**

L'appareil est réglé pour mesurer la masse de l'échantillon toutes les 25 secondes. Les plateaux d'humidité constante sont maintenus jusqu'à obtention d'une masse de l'échantillon constante.

## IV.2. Conditionnement d'éprouvettes de traction

### IV.2.1. Exposition dans le Skydrol

Des éprouvettes de traction de PEKK Kepstan® 7002 ISO 527 1BA de 2 mm d'épaisseur sont immergées de la même manière que les carrés suiveurs dans le Skydrol dans un bocal en verre

placé dans un bain-marie à 70°C (cf section IV.1.1). Ces éprouvettes sont préalablement séchées et cristallisées dans les mêmes conditions que précédemment. Des éprouvettes sont régulièrement retirées du bocal pour les tester mécaniquement (voir section V.2).

#### IV.2.2. Mélange Skydrol/eau

Un mélange d'eau distillée et de Skydrol est préparé à volumes égaux (50/50) puis porté à 70°C et agité une fois par jour pendant 14 jours [120]. Le mélange est ensuite laissé à 50°C et des éprouvettes y sont placées de sorte à maintenir l'interface entre les deux fluides à mi-hauteur des éprouvettes (cf Figure II-5). A température ambiante, la phase Skydrol (violette) est en dessous de la phase aqueuse. A 50°C, les phases sont inversées.



**Figure II-5 Montage des éprouvettes de traction dans le mélange Skydrol/eau (photo prise à 50°C)**

Pour ce faire, des blocs de polytétrafluoroéthylène, matériau présentant une excellente résistance chimique au Skydrol [8], sont usinés de façon à maintenir les éprouvettes verticales. Les éprouvettes sont préparées de la même manière que celles exposées au Skydrol précédemment (cf section IV.2.1). Régulièrement, certaines sont sorties pour être testées mécaniquement (voir section V.2).

#### IV.2.1. Exposition en humidité

Les essais de traction sur des éprouvettes de PEKK exposées à 70°C/85% HR jusqu'à saturation (240h) sont réalisées au Cerdato (Arkema) à 23°C et 80°C.

## V. Essais mécaniques

Différents types d'essais mécaniques sont réalisés : des essais de traction sur le PEKK, des essais de traction hors axe sur le composite PEKK/FC unidirectionnel ainsi que des essais de flexion trois points rapprochés sur les composites 24 plis avec différents empilements. Ces deux derniers essais sont en partie couplés à la corrélation d'image afin d'obtenir plus d'informations sur le champ de déformation en surface.

### V.1. Corrélation d'images

La corrélation d'images est un moyen de suivre en temps réel le champ de déformation d'un échantillon placé sous contrainte variable. Dans le cadre de cette thèse, la corrélation d'images est réalisée en 2D (on parle de stéréo corrélation pour la 3D) en considérant que la déformation dans l'axe z est négligeable. Cette technique est utilisée en particulier sur les éprouvettes de traction hors axe afin de déterminer la déformation en cisaillement le long des fibres (voir Section V.3).

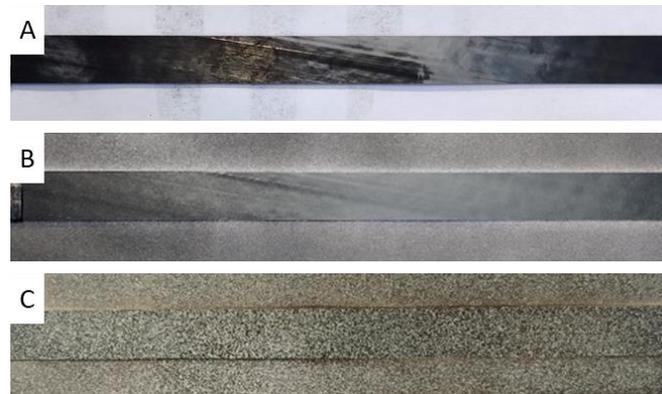
En premier lieu, il est nécessaire de créer un motif aléatoire noir et blanc sur la surface de l'éprouvette. Plus le motif est aléatoire et fin, plus la corrélation aura une résolution importante [164]. La Figure II-6 présente les premiers essais de mouchetis (fond blanc et mouchetis noir) dessinés à la main au stylo noir ou bien réalisés à la bombe de peinture.



**Figure II-6 Mouchetis réalisés (a) à la main, (b,c,d) à la bombe de peinture**

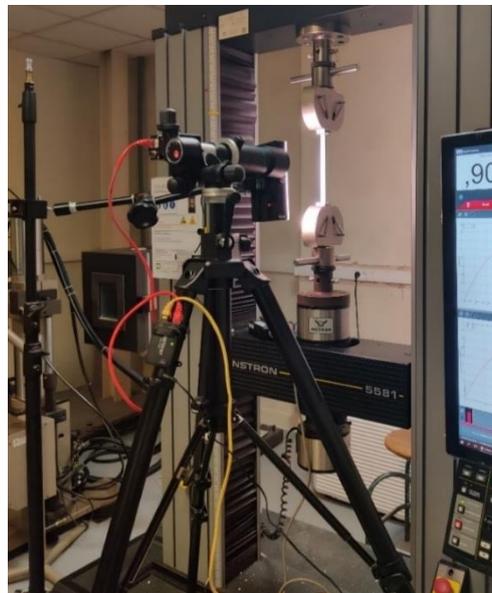
Le mouchetis (a) réalisé à la main est trop grossier, le (b) est trop blanc, le (c) est correct mais encore très blanc et le (d) contient de trop grosses taches qui empêcheront la corrélation à

ces endroits. Finalement, pour des raisons pratiques, la technique retenue est l'application à la bombe d'une couche de peinture noir mat puis d'un mouchetis blanc mat par-dessus (Figure II-7).



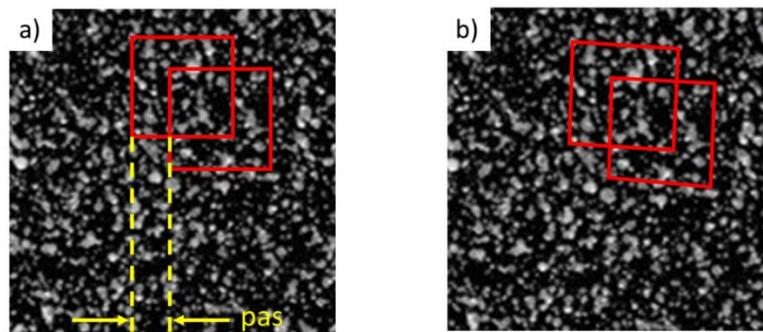
**Figure II-7 Eprouvettes de traction hors axe (A) sans traitement, (B) avec couche de peinture noire mat et (C) après application du mouchetis blanc**

Le montage de corrélation d'images comprend une caméra Manta G-917B sur laquelle est fixé un objectif télécentrique. L'image obtenue a une taille de 3384 x 2710 pixels. L'éclairage consiste en une dalle de LED (Figure II-8). Un boîtier d'acquisition (Kilonewton) permet de collecter les données de traction (force et déplacement) codées sur 10 Hz.



**Figure II-8 Montage de corrélation d'images pour la traction hors axe montrant l'objectif, le panneau LED et une éprouvette montée dans les mors de traction**

Le logiciel d'acquisition des images et des informations du boîtier utilisé est VicSnap (Correlated Solutions). Les images et données sont acquises toutes les 100 ms. Le logiciel de traitement par corrélation d'images est Vic2D (Correlated Solutions). Une fois les images importées et la zone d'intérêt (« Area of Interest », AOI, en anglais) déterminée sur l'image de référence (correspondant à une force appliquée nulle), le logiciel repère de manière automatisée les déplacements des points du mouchetis sur les images suivantes. Les tailles de pas (« step size » en anglais) et de sous-ensemble (« subset size » en anglais) correspondent à des carrés de 12 et 27 pixels de côté respectivement, conformément aux recommandations (Figure II-9) [165]. La taille du sous-ensemble doit permettre de collecter suffisamment d'information.



**Figure II-9 Images (a) de référence, (b) après déformation. Les carrés rouges représentent deux sous-ensembles et la distance désignée par les flèches jaunes représente le pas entre sous-ensembles.**

Il est d'usage de choisir une taille de pas correspondant à une valeur située entre le tiers et la moitié de la taille du sous-ensemble. Cela permet d'avoir un chevauchement suffisant entre les zones traitées par le logiciel afin de ne pas perdre l'information entre deux images consécutives [165].

Les déformations sont calculées par le logiciel en utilisant la formule « Engineering strain ». Les déformations sont d'abord calculées à partir du tenseur des déformations de Lagrange ( $E$ ) tel que :

$$E = \frac{1}{2}(C - I) \quad \text{Eq. II-4}$$

Avec  $C$  le tenseur des déplacements et  $I$  le tenseur identité.

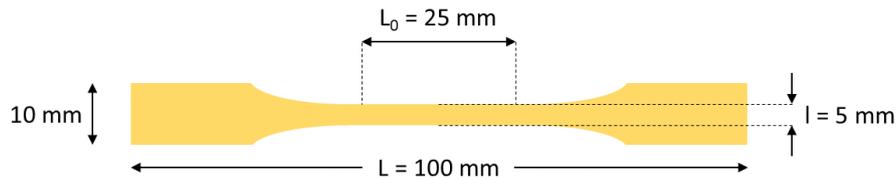
Les déformations théoriques (« engineering strains ») sont calculées par [166]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_x = \sqrt{1 + 2E_{xx}} - 1 \\ \varepsilon_y = \sqrt{1 + 2E_{yy}} - 1 \\ \varepsilon_{xy} = \sin^{-1} \left( \frac{2E_{xy}}{\sqrt{(1 + 2E_{xx})(1 + 2E_{yy})}} \right) \end{array} \right. \quad \text{Eq. II-5}$$

Les données enregistrées par le boîtier d'acquisition sont calibrées sur les données de force enregistrées par la machine de traction à l'aide d'une routine Python. Cette calibration permet d'obtenir la force et le déplacement correspondant à chaque image collectée par VicSnap.

## V.2. Traction

Des essais de traction sont réalisés sur des haltères de PEKK de type ISO 527 1BA de 2 mm d'épaisseur (Figure II-10).



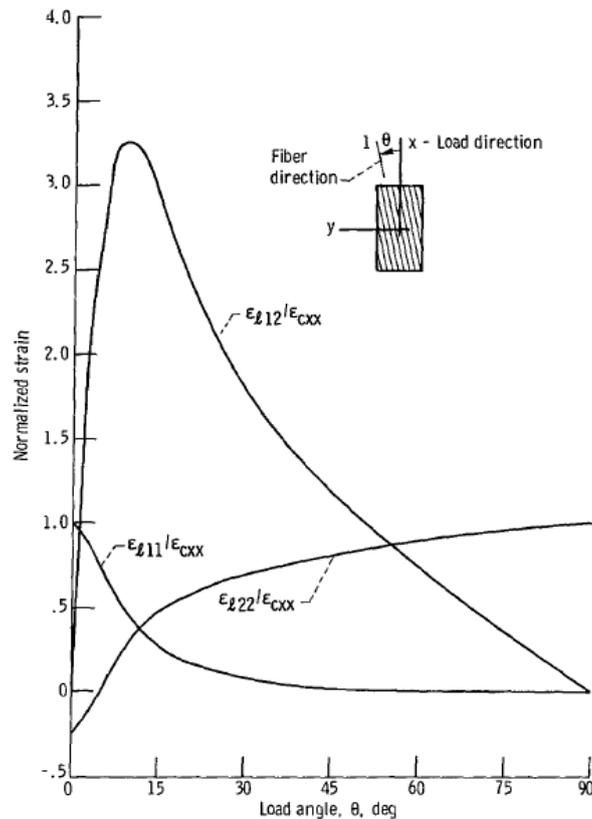
**Figure II-10 Schéma et dimensions caractéristiques d'une haltère ISO 527 1BA**

Les essais sont conduits à température ambiante sur un appareil INSTRON 5966 avec une cellule de force de 10 kN, à une vitesse de 1 mm/min. Les éprouvettes de traction sont testées en sortie de vieillissement, c'est-à-dire que les éprouvettes sont séchées en surface puis testées dans les 10 minutes qui suivent leur sortie du fluide (Skydrol ou mélange Skydrol/eau). Les données de force appliquée et de déplacement de la traverse sont enregistrées en continu.

## V.3. Traction hors axe

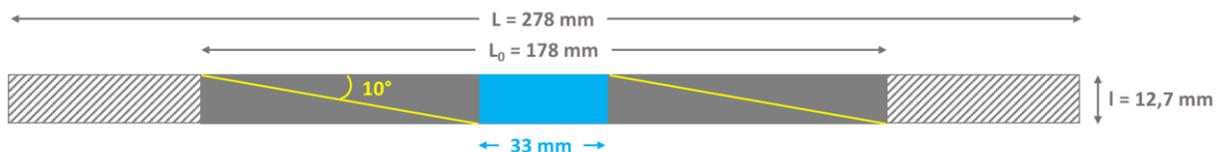
La traction hors axe permet de solliciter l'interface fibre/matrice dans un composite unidirectionnel. Chamis et Sinclair [148,167] décrivent en 1976 cette méthode de caractérisation de l'interface en choisissant un angle des fibres de 10° par rapport à l'axe de

sollicitation ce qui permet d'obtenir une valeur de cisaillement maximale (Figure II-11) [148]. Cet essai de traction n'est pas standardisé par une norme.



**Figure II-11 Valeur normalisée du cisaillement en fonction de l'angle des fibres [148]**

La géométrie de l'éprouvette proposée par Chamis et Sinclair [148] permet d'éviter qu'une fibre soit prise à la fois dans le mors du bas et dans celui du haut. L'éprouvette a une longueur totale ( $L$ ) de 278 mm, une longueur utile ( $L_0$ ) de 178 mm et une largeur ( $l$ ) de 12,7 mm (Figure II-12).



**Figure II-12 Schéma d'une éprouvette de traction hors axe (10°). Deux fibres sont représentées en jaune, les zones insérées dans les mors sont rayées, la zone observée par la caméra est représentée en bleu.**

La traction hors axe est réalisée à température ambiante sur une machine Instron 5581 à l'aide d'une cellule de force de 50 kN à une vitesse de 2 mm/min.

Plusieurs analyses préliminaires sur des composites  $[0]_1$ ,  $[0]_2$  et  $[0]_4$  ont conduit à réaliser ces essais sur des empilements unidirectionnels de 4 plis ( $[0]_4$ ). En effet, les composites de 1 et 2 plis présentent une trop grande déformation hors plan (selon l'axe z) risquant de fausser les analyses par corrélation d'images. Par ailleurs, la contrainte au seuil mesurée sur le composite 4 plis est la plus élevée, permettant de réduire les incertitudes sur les mesures (Tableau II-3).

**Tableau II-3 Propriétés mécaniques des composites unidirectionnels de 1, 2 et 4 plis en traction hors axe à  $10^\circ$**

Empilement	Module E ( $10^\circ$ )		Contrainte au seuil		All. rupture traverse (%)
	Moyenne (GPa)	Ecart-type (GPa)	Moyenne (MPa)	Ecart-type (MPa)	
$[0]_4$	53	2,2	474	13	> 1,5
$[0]_2$	59	1,1	400	12	> 1,3
$[0]_1$	67	1,5	372	41	> 0,8

La contrainte en cisaillement ( $\tau_{12}$ ) est déterminée par la contrainte imposée dans la direction de sollicitation ( $\sigma_x$ ) et l'angle des fibres (ici  $\theta = 10^\circ$ ) [168] :

$$\tau_{12} = \sigma_x \sin \theta \cos \theta \quad \text{Eq. II-6}$$

La déformation en cisaillement ( $\varepsilon_{12}$ ) est déterminée en utilisant les valeurs moyennes des déformations en cisaillement, dans le repère de la machine, calculées pour chaque image capturée [148] :

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx}) \sin(2\theta) + \varepsilon_{xy} \cos(2\theta) \quad \text{Eq. II-7}$$

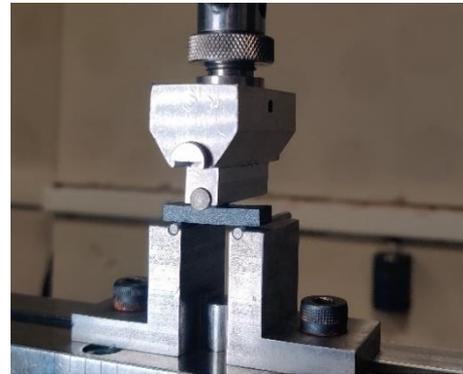
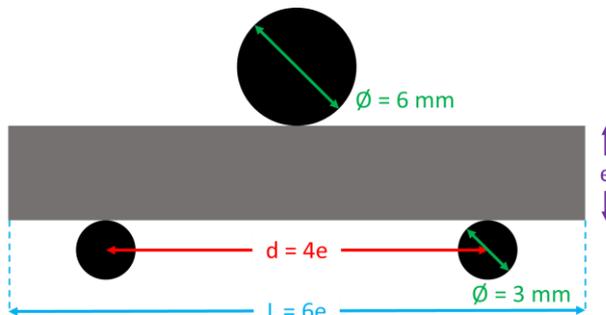
Le module de cisaillement est déterminé par la pente de la courbe  $\tau_{12} = f(\varepsilon_{12})$  dans l'intervalle  $\varepsilon_{12} \in [0,2\% - 0,6\%]$  [169].

Les essais sont menés sur des éprouvettes en sortie de vieillissement. Les éprouvettes de traction hors axe étant particulièrement longues, leur vieillissement est réalisé (dans l'eau ou le Skydrol) dans un récipient plat en verre (Pyrex) placé dans une étuve à  $70^\circ\text{C}$ . Les récipients sont recouverts de film étirable. Avant les essais mécaniques, les éprouvettes sont d'abord

séchées en surface puis peintes afin de créer le mouchetis pour la corrélation d'images. Finalement, les éprouvettes sont testées dans les 30 minutes qui suivent leur sortie du fluide.

#### V.4. Flexion trois points rapprochés (ILSS)

La flexion trois points rapprochés est sélectionnée dans le but de déterminer la résistance au cisaillement interlaminaire des composites (« Interlaminar Shear Strength », ILSS, en anglais). Cette technique (norme ASTM D2344) est particulièrement adaptée aux composites renforcés par des fibres de carbone (fibres de haut module) [170]. Le montage consiste en un cylindre supérieur (diamètre 6 mm) centré et deux cylindres inférieurs (diamètre 3 mm) (Figure II-13). La force est appliquée verticalement par le cylindre supérieur. Ces derniers sont rapprochés afin de générer un état de contrainte en cisaillement pur au centre du barreau d'essai.



**Figure II-13 Schéma du montage de flexion 3 points rapprochés (gauche) et image du montage avec barreau de PEKK/FC (droite)**

Les barreaux testés sont découpés à l'aide d'un fil diamanté dans des plaques de composite PEKK/FC consolidé de 24 plis. L'épaisseur moyenne des barreaux est de  $4,8 \pm 0,3$  mm selon le type d'empilement et de consolidation. Dans le cadre de cette thèse, l'essai est réalisé sur quatre types de drapages :  $[0]_{24}$ ,  $[0/90]_{6s}$ ,  $[45/135]_{6s}$  et  $[0/45/90/135]_{3s}$ . La largeur du barreau ( $l$ ) correspond à deux fois l'épaisseur et la longueur ( $L$ ) mesure 6 fois l'épaisseur. La portée de support est de quatre fois l'épaisseur du barreau (Figure II-13).

Les essais sont réalisés à température ambiante sur une machine Intron 5581 avec une cellule de force de 50 kN, à une vitesse de 1 mm/min. Néanmoins, il est important de préciser qu'une partie du montage utilisé ne supporte qu'une charge maximale de 10 kN. Les essais sont généralement moyennés sur 6 échantillons (certains sont éliminés car le mode de rupture

n'est pas valide, c'est-à-dire que la rupture n'est pas franche). Les barreaux sont filmés à l'aide du montage utilisé pour la corrélation d'image afin de mieux observer la rupture interlaminaire. La résistance au cisaillement (ILSS) des composites est déterminée par la formule suivante :

$$ILSS = \frac{3F_{max}}{4le} \quad \text{Eq. II-8}$$

Avec  $F_{max}$  la force maximale appliquée,  $l$  la largeur du barreau et  $e$  l'épaisseur du barreau.

## VI. Techniques d'observation de la porosité

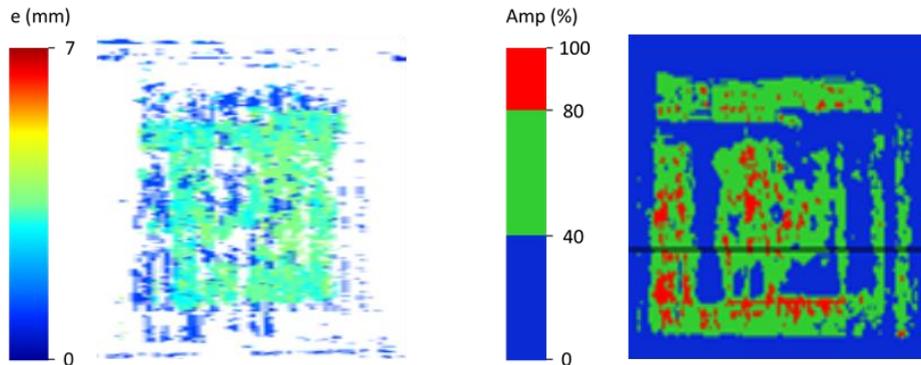
Plusieurs techniques d'observation sont utilisées afin de caractériser l'état de consolidation des matériaux composites étudiés selon l'empilement, le nombre de plis et le mode de consolidation. Par ailleurs, la microscopie électronique couplée à l'analyse par énergie dispersive de rayons X est utilisée pour localiser les traces de Skydrol (détection du phosphore) dans les composites ayant été en contact avec ce fluide.

### VI.1. C-scan

La première technique utilisée pour déterminer la qualité de consolidation d'une plaque composite est le C-scan. La plaque de composite est placée dans un bain d'eau et scannée à l'aide d'ultrasons, à la fois en surface et en profondeur. Cette technique, non destructive, permet d'obtenir une cartographie de la porosité dans l'échantillon. Ces mesures sont réalisées chez Hexcel (Les Avenières) sur une machine OmniScan MX2 PA16-128 (Olympus). Le logiciel UTWIN permet d'effectuer le scan tandis que le post-traitement est opéré grâce au logiciel TomoView (Olympus).

Les porosités atténuent le signal retour de l'ultrason. Les résultats peuvent alors être représentés en fonction de l'amplitude du signal retour en un point donné (qui correspond alors à une moyenne obtenue dans l'épaisseur). D'une autre manière, les résultats peuvent être représentés dans l'épaisseur de la plaque. Dans ce cas, les zones colorées correspondent à un signal retour faible car il a été atténué par une porosité. La Figure II-14 montre ces deux types de représentation pour une plaque mal consolidée. La représentation en fonction de l'épaisseur montre que les porosités sont présentes particulièrement au cœur de la plaque (à

mi épaisseur). La représentation selon l'amplitude de signal montre que moins de 40% du signal de départ est restitué au niveau des zones en bleu foncé mais n'indique pas à quelle épaisseur les porosités sont présentes.



**Figure II-14 Représentation de la qualité de consolidation mesurée par C-scan en fonction de l'épaisseur (gauche) et de l'amplitude du signal (droite)**

## VI.2. Microscopie optique

### VI.2.1. Préparation d'échantillon

La microscopie optique est utilisée en particulier pour déterminer le taux de porosité des échantillons de composite avant et après vieillissement dans l'eau et dans le Skydrol. La taille des porosités observables au microscope optique est de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre minimum. Les échantillons de composite sont découpés à l'aide d'une scie à fil diamanté (Well, Escil). La surface observée mesure 2 cm de large pour une épaisseur variable selon le nombre de plis de l'empilement étudié. Les échantillons sont enrobés dans une résine époxy (Epofix) réticulant à froid. L'ensemble est ensuite poli à l'aide d'une polisseuse mécanique (Presi Mecatech) et de papiers abrasifs de différentes granulométries (200 à 2400). Des tissus sont utilisés avec des solutions diamantées de différentes granulométries pour les dernières étapes du cycle de polissage. Le cycle appliqué pour les composites PEKK/FC est présenté dans le Tableau II-4.

**Tableau II-4 Cycle de polissage utilisé pour le composite PEKK/FC**

Etape	Granulométrie	Force appliquée	Temps de polissage
1	400	30 N	60 s
2	600	30 N	120 s
3	1000	20 N	120 s
4	2400	20 N	120 s
5	2400	20 N	120 s
6	Diamant 9 $\mu\text{m}$	25 N	480 s
7	Diamant 3 $\mu\text{m}$	25 N	300 s
8	Diamant $\frac{1}{4}$ $\mu\text{m}$	20 N	240 s

Les échantillons sont rincés à l'eau entre chaque étape et nettoyés à l'eau et aux ultrasons entre chaque utilisation de solution diamantée.

### VI.2.2. Taux de porosité

La mesure du taux de porosité est réalisée par traitement d'image à l'aide du logiciel ImageJ. Pour chaque type d'échantillon (par exemple : empilement UD 24 plis), le taux de porosité est moyenné sur quatre échantillons découpés dans différentes zones du composite puis enrobés et polis (voir protocole en section VI.2.1). Dix images sont réalisées au microscope optique sur chacun de ces échantillons. Le taux de porosité est donc moyenné sur 40 images.

Les images sont importées dans le logiciel ImageJ et transformées en images 8 bits (niveaux de gris). L'image est seuillée de sorte que les porosités (apparaissant très foncées) soient isolées sous formes de taches noires, le reste de l'image restant blanc. L'outil « Analyze Particles » est utilisé pour compter le nombre de pixels noirs et déterminer le pourcentage qu'ils représentent sur le total de l'image. Cette valeur correspond au taux de porosité de l'image.

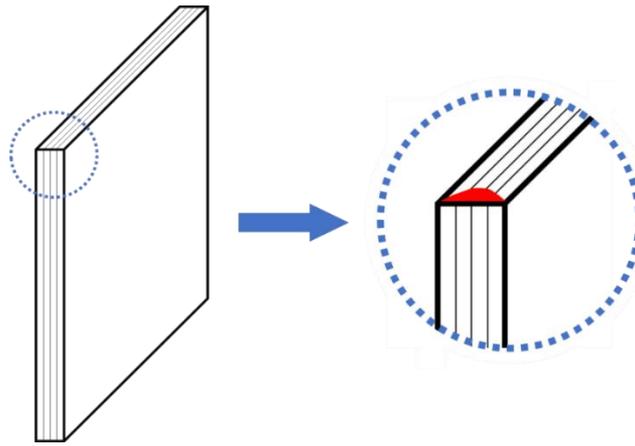
### VI.2.3. MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée en particulier pour l'observation des faciès de rupture des éprouvettes après essai mécanique (traction hors axe et ILSS). L'appareil utilisé est un MEB à émission de champs (« Field Emission Gun », FEG, en anglais) Hitachi 4800-S. Les fibres de carbone étant conductrices, les échantillons de composite ne sont pas métallisés. Le détecteur d'électrons secondaires est utilisé et la tension d'accélération appliquée pour l'observation de composite PEKK/FC est de 0,5 à 1 keV sous un vide « poussé ».

Certains échantillons sont observés au Cerdato, à l'aide du détecteur BSE (« Back-scattered Electrons » ou électrons rétrodiffusés) dans le cadre des analyses MEB-EDX présentées dans la section suivante.

### VI.2.4. MEB-EDX

La cartographie du phosphore est réalisée à l'aide d'un MEB Quanta FEG 250 de Thermo Fisher couplé à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB-EDX) au Cerdato (Arkema). Cette technique permet de déterminer la composition chimique de la surface d'un échantillon. Les rayons X émis par les atomes constituant la surface de l'échantillon (analyse sur 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) sont retranscrits sous la forme d'un spectre indiquant l'intensité des éléments (en coups) en fonction de l'énergie des photons. L'échantillon de composite est préalablement découpé au fil diamanté et poli sur une surface d'environ 2 mm x 200  $\mu\text{m}$  présentant un profil de polissage gaussien, à l'aide d'une polisseuse ionique Ilion+ modèle 693 de chez Gatan, utilisant un faisceau d'ions argon accélérés à 6 keV dans une enceinte sous vide (Cerdato). La surface polie doit contenir plusieurs interplis afin de pouvoir les observer. La largeur de la zone polie est donc dans la direction de l'épaisseur de l'échantillon (Figure II-15). L'échantillon est ensuite immergé dans le Skydrol à température ambiante pendant 15 heures (une nuit). L'objectif est de laisser le Skydrol pénétrer en surface de l'échantillon.



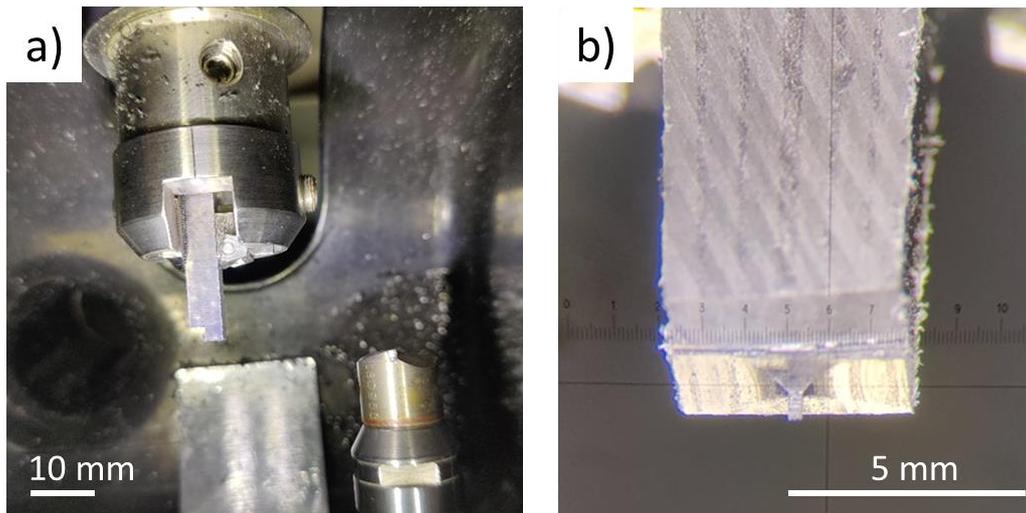
**Figure II-15 Schéma de la zone polie (en rouge) à l'aide d'une polisseuse ionique**

Les cartographies sont réalisées sur une nappe de PEKK/FC non consolidée, un échantillon de 8 plis unidirectionnels ( $[0]_8$ ) et un empilement de  $[0/90]_{2s}$  consolidés sous bâche au PIMM. L'observation est réalisée sous une tension de 10 keV et un vide faible (80 Pa) qui permet de ne pas retirer trop rapidement le Skydrol de l'échantillon pendant son séjour dans la chambre du MEB.

### VI.2.5. Tomographie aux rayons X

L'imagerie par tomographie aux rayons X est effectuée au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière Anatomix (proposé n°20210363). Les observations sont réalisées à la fois en microtomographie et nanotomographie (aussi appelée « Transmission X-ray Microscopy », en anglais), en contraste de phase. Le faisceau utilisé est monochromatique avec une énergie de 10 keV. La taille de pixel est de  $0,65 \mu\text{m}$  en microtomographie et  $0,04 \mu\text{m}$  en nanotomographie [171].

Les échantillons de microtomographie sont découpés à la scie à fil pour obtenir un parallélépipède de section carrée d'environ 2 mm de côté et 5 cm de longueur. La préparation des échantillons de nanotomographie est effectuée au laboratoire PIMM à l'aide d'une micropolisseuse (ou système mécanique de surfacage) Leica EM TXP, sur laquelle est monté un stéréomicroscope. La fraise utilisée est dotée d'une pointe en diamant (Figure II-16a). Les échantillons sont préparés de sorte à obtenir une pointe de section carrée d'environ  $200 \mu\text{m}$  de côté (Figure II-16b).



**Figure II-16 Photographie (a) de l'échantillon de composite et de la fraise en diamant (en bas à droite de l'image) et (b) de la pointe découpée dans le composite à l'aide d'une micropolisseuse**

La microtomographie et la nanotomographie permettent de scanner et reconstruire un volume équivalent à un cylindre de diamètre et hauteur respectivement de 1,3 mm et 40  $\mu\text{m}$ . De manière générale, un échantillon par plaque de composite et par condition (neuf, vieilli, etc) est préparé, pour lequel deux scans de microtomographie aux rayons X sont réalisés, à deux endroits distincts de l'échantillon. Seuls certains échantillons sont aussi préparés pour la nanotomographie.

Les images sont post-traitées au synchrotron SOLEIL pour obtenir un fichier global du scan. Les images de ce fichier sont traitées à l'aide du logiciel ImageJ. La fonction « Analyze Particles » (analyse des particules) permet par exemple de déterminer le taux de porosité sur une image grâce à un seuillage des niveaux de gris.





# Chapitre III : Mécanisme de transport d'eau dans la matrice PEKK

## Sommaire

<b>I.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>115</b>
<b>II.</b>	<b>Absorption d'eau par le PEKK .....</b>	<b>116</b>
II.1.	Immersion de PEKK cristallisé dans l'eau .....	116
II.2.	Transport d'eau dans le PEKK amorphe et cristallisé .....	119
II.2.1.	Solubilité.....	120
II.2.2.	Modèle 1D de la diffusion .....	122
II.2.3.	Modélisation de l'absorption d'eau mesurée par DVS.....	124
II.3.	Comparaison avec le PEEK .....	129
II.3.1.	Solubilité.....	130
II.3.2.	Diffusion .....	132
<b>III.</b>	<b>Influence de la polarité sur l'absorption d'eau.....</b>	<b>133</b>
<b>IV.</b>	<b>Propriétés mécaniques du PEKK humide .....</b>	<b>136</b>
<b>V.</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>137</b>

## I. Introduction

L'état de l'art présenté dans le chapitre 1 permet de mieux connaître les mécanismes de diffusion de fluides dans les polymères mais aussi dans les composites. Ces derniers étant particulièrement complexes, il est important de bien comprendre comment fonctionne la matrice seule avant de se pencher sur le cas du composite. Dans ce chapitre, il s'agit de définir clairement les lois régissant le transport d'eau, à l'état liquide et à l'état gazeux, dans le PEKK pur. Dans un premier temps, des expérimentations à la fois sur plaques épaisses et films fins permettent de déterminer les paramètres clé du comportement du PEKK, à l'état amorphe et cristallisé, au contact de l'eau. Ce comportement est comparé à celui du PEEK, polymère de la famille des PAEK le plus étudié à l'heure actuelle.

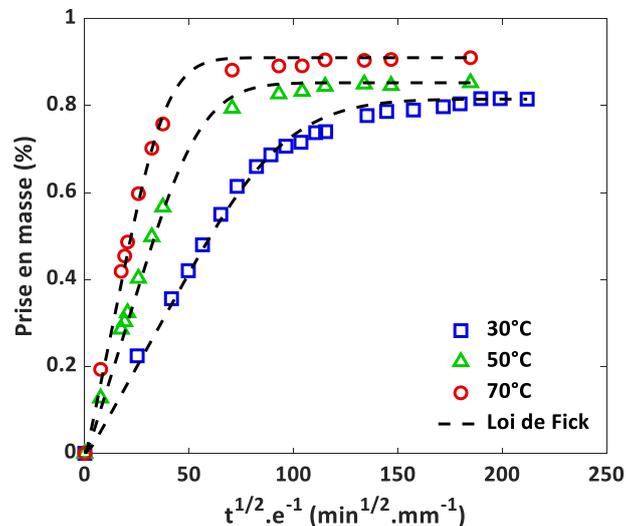
La diffusion d'eau est modélisée en une dimension (matériau considéré comme homogène) par la méthode des différences finies afin de confirmer le type de loi de diffusion applicable au cas du PEKK seul. Finalement, les propriétés mécaniques du PEKK sont étudiées par des essais de traction afin d'estimer l'impact de l'eau sur ses propriétés, et pouvoir par la suite le comparer au cas du composite.

## II. Absorption d'eau par le PEKK

La matrice PEKK pure est d'abord exposée, sous forme de plaque de 2 mm d'épaisseur, en immersion dans l'eau à 30°C, 50°C et 70°C. Des films de PEKK amorphe et cristallisé sont exposés en humidité relative (HR) à travers l'utilisation d'un équipement DVS. La prise en eau des films fins est étudiée à 10% HR, 30% HR, 50% HR, 70% HR et 90% HR, à 30°C, 50°C et 70°C. Ces expérimentations permettent de déterminer les principaux paramètres de transport d'eau c'est-à-dire le coefficient de diffusion ( $D$ ) et la solubilité ( $S$ ) (ou prise en eau,  $w$ ).

### II.1. Immersion de PEKK cristallisé dans l'eau

Des échantillons de PEKK de 2 mm d'épaisseur sont d'abord séchés et recuits avant d'être immergés dans l'eau distillée. La prise en masse est relevée régulièrement jusqu'à saturation des échantillons (Figure III-1). Les barres d'erreur sont très petites et ne dépassent pas la taille du symbole dans la plupart des cas. La figure présentant les barres d'erreur est reportée dans l'Annexe B, Figure B-1. Le taux de cristallinité massique des échantillons, déterminé par WAXS, est de 19% (voir les spectres en Annexe C.1).



**Figure III-1** *Prise en masse du PEKK cristallisé immergé dans l'eau à 30°C, 50°C et 70°C en fonction de la racine du temps corrigée de l'épaisseur des échantillons. Les tirets représentent la modélisation par la loi de Fick.*

Comme rapporté dans la littérature pour le PEEK, la diffusion d'eau dans le PEKK suit une loi de Fick. En effet, la courbe d'absorption d'eau en fonction de la racine du temps présente une partie initiale linéaire, typique d'une diffusion de Fick. Les coefficients de diffusion ainsi que

la quantité d'eau absorbée à saturation ( $w_\infty$ ) pour chacune des températures sont reportés dans le Tableau III-1.

**Tableau III-1 Paramètres de transport d'eau en immersion pour le PEKK cristallisé (plaques d'épaisseur 2 mm)**

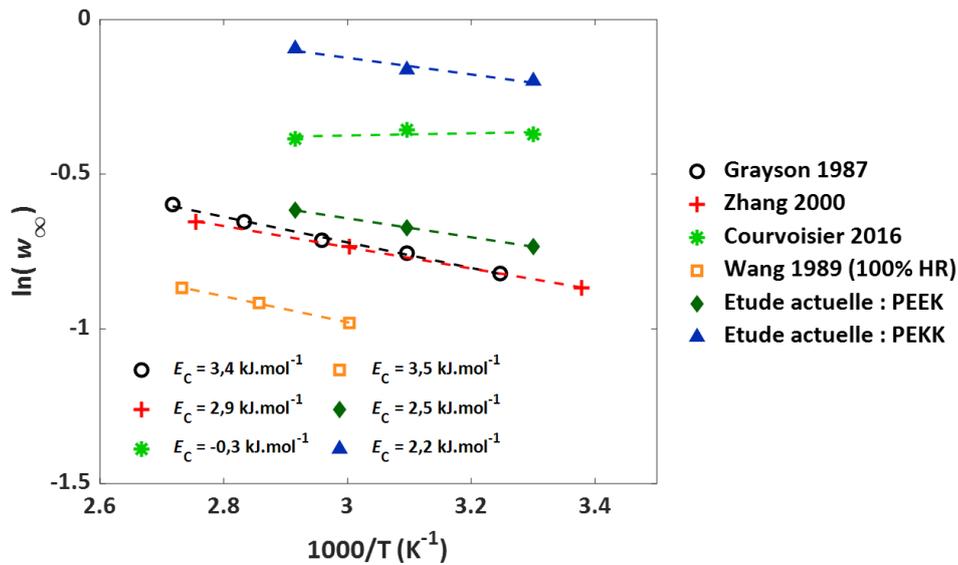
T (°C)	PEKK	
	$D \times 10^{12} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$w_\infty \text{ (%)}$
30°C	0,4 ± 0,1	0,82 ± 0,02
50°C	1,1 ± 0,1	0,85 ± 0,01
70°C	2,2 ± 0,2	0,91 ± 0,01

$w_\infty$  augmente légèrement avec la température, avec une énergie d'activation de 2,2 kJ.mol<sup>-1</sup>. Le phénomène a été observé précédemment par Grayson et Wolf pour le PEEK immergé dans l'eau [111]. Les auteurs mesurent une énergie d'activation pour la prise en eau entre 35°C et 95°C de 3,4 kJ.mol<sup>-1</sup>, cohérente avec celle déterminée dans l'étude actuelle. Cette faible valeur d'énergie d'activation est expliquée par la faible polarité de ces polymères. En effet, la valeur absolue de la chaleur de dissolution de l'eau dans le polymère ( $E_s$ ) est proche de celle de vaporisation de l'eau ( $E_v = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) pour les polymères peu polaires [74]. Dans ce cas, la concentration en eau absorbée à l'équilibre s'écrit [75]:

$$C_\infty = C_0 \exp\left(\frac{-E_C}{RT}\right) \text{ avec } C_0 = S_0 p_0 \text{ et } E_C = E_s + E_v \quad \text{Eq. III-1}$$

Avec  $C_\infty$  la concentration en eau absorbée à saturation,  $C_0$  une constante,  $E_c$  l'énergie d'activation de la concentration absorbée à saturation,  $E_s$  l'énergie d'activation de la solubilité et  $E_v$  la chaleur de vaporisation de l'eau.

De cette façon, la quantité d'eau absorbée à saturation dépend très peu de la température, ce qui est cohérent avec les valeurs d'énergie d'activation obtenues par différents auteurs pour le PEEK, comprises entre 2,2 et 3,5 kJ.mol<sup>-1</sup> et présentées dans la Figure III-2. Seule Courvoisier [172] obtient une énergie d'activation proche de zéro.



**Figure III-2 Graphique d'Arrhenius du pourcentage massique d'eau absorbée tiré de la littérature pour le PEEK cristallisé en immersion dans l'eau. Les valeurs déterminées dans le cadre des travaux actuels sont ajoutées [107,109–111]**

La prise en eau à saturation ne dépasse pas 1% contrairement à ce qui a pu être relevé pour les thermodurcissables. Les époxy en particulier, absorbent plus d'eau du fait des fortes interactions existant entre les molécules d'eau et les groupes polaires du polymère [91,99,173,174]. Des essais de désorption confirment la réversibilité du processus d'absorption ; la masse initiale des échantillons à l'état sec ( $m_0$ ) est retrouvée après séchage en étuve sous vide à 120°C. Le PEKK n'est donc pas endommagé (par hydrolyse par exemple) lors de l'exposition dans l'eau jusqu'à 70°C.

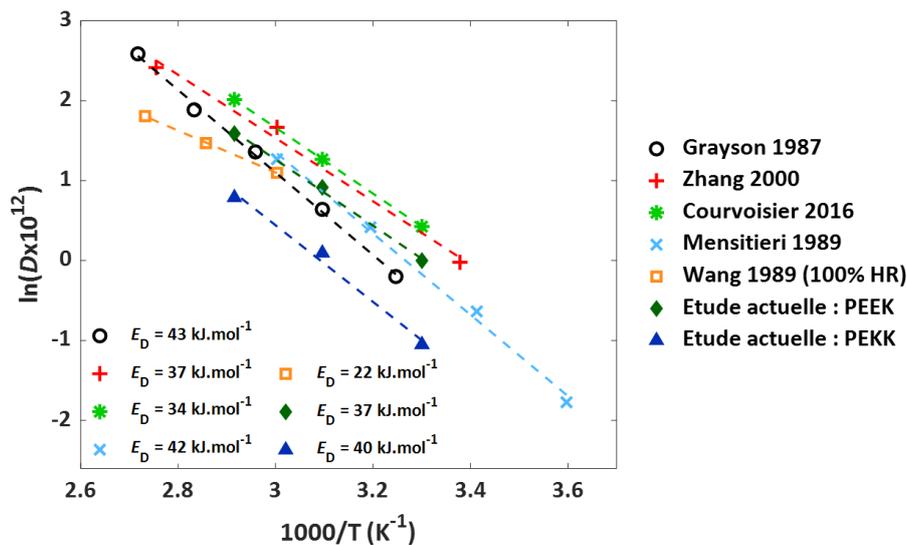
Les coefficients de diffusion peuvent être déterminés sur la partie linéaire du transitoire, au début de la courbe présentant la prise en masse normalisée  $\left(\frac{w}{w_\infty}\right)$  en fonction de la racine du temps :

$$\frac{w(t)}{w_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Dt}{e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. III-2}$$

Néanmoins, un modèle plus précis est développé par la suite afin de calculer le coefficient de diffusion par la méthode des différences finies, en tenant compte de l'ensemble des points expérimentaux (voir section II.2.2). Tous les coefficients de diffusion présentés pour les mesures en immersion sont calculés de cette façon. Les barres d'erreur sur  $D$  sont

déterminées en définissant des valeurs maximales et minimales de  $D$  par implémentation des valeurs dans le programme MATLAB.

Les résultats de la Figure III-1 montrent que la vitesse de diffusion de l'eau dans le PEKK augmente avec la température, le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation ( $E_D$ ) de 40 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur est comparable à celles trouvées par différents auteurs pour le PEEK cristallisé en immersion dans l'eau [107,109–111,173] (Figure III-3).



**Figure III-3** Graphique d'Arrhenius des coefficients de diffusion tirés de la littérature pour le PEEK cristallisé en immersion dans l'eau. Les valeurs déterminées dans le cadre des travaux actuels sont ajoutées [107,109–111,173]

Les résultats de Wang *et al.* [110] divergent probablement du fait que l'exposition soit réalisée à 100% HR. Selon les auteurs, les mécanismes d'absorption et de diffusion de l'eau peuvent être différents en humidité et en immersion.

## II.2. Transport d'eau dans le PEKK amorphe et cristallisé

Des essais en DVS sont réalisés sur des films de PEKK amorphe et cristallisé de 50  $\mu$ m d'épaisseur, à 30°C, 50°C et 70°C entre 10 et 90% HR. De la même manière que pour les plaques épaisses, le taux de cristallinité des films PEKK cristallisés est déterminé par WAXS et vaut 15% (Annexe C.1, Figure C-2). Les courbes de sorption typiquement obtenues par DVS sont présentées pour le PEKK amorphe à 30°C pour toutes les humidités relatives étudiées (Figure III-4).

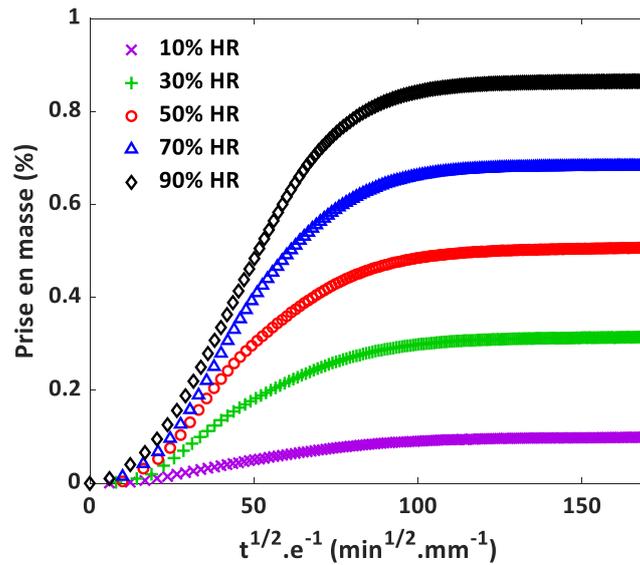


Figure III-4 Courbes typiques de prise en masse en fonction de l'humidité relative, mesuré par DVS (ici pour un film de PEKK amorphe à 30°C)

### II.2.1. Solubilité

La quantité d'eau absorbée à saturation est tracée en fonction de la température et de l'humidité relative (Figure III-5). Les isothermes de sorption montrent que la quantité d'eau absorbée à saturation ne dépend pas de la température jusqu'à 70% HR. Pour le PEKK amorphe, la dépendance à la température semble augmenter avec le HR.

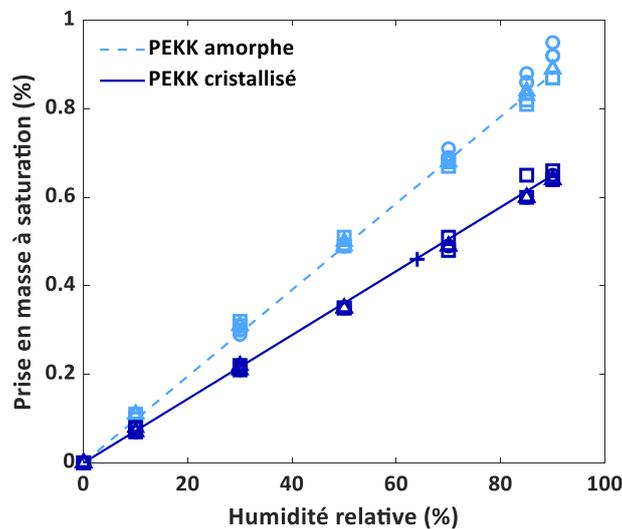


Figure III-5 Prise en eau en fonction de l'humidité relative pour le PEKK amorphe et cristallisé à 30°C (□), 50°C (Δ), 70°C (○) et 23°C/64% HR (+)

Par ailleurs,  $w_\infty$  augmente linéairement avec l'humidité relative. De ce fait,  $w_\infty$  suit une loi d'Henry (Eq. III-3 et Eq. III-4).

$$\frac{w_\infty \rho_p}{M_{eau}} = C_\infty = S p_{vap} \quad \text{Eq. III-3}$$

Avec  $\rho_p$  la densité du polymère (ici le PEKK),  $M_{eau}$  la masse molaire de l'eau,  $C_\infty$  la concentration d'eau absorbée à saturation,  $S$  la solubilité et  $p_{vap}$  la pression partielle de l'eau.  $w_\infty$  peut également s'écrire en fonction de l'humidité relative comme suit :

$$w_\infty = k_H \frac{HR}{100} \quad \text{Eq. III-4}$$

Avec  $k_H$  la constante d'Henry. Cette constante correspond donc à la pente de la droite de  $w_\infty$  en fonction de l'humidité relative.

La constante d'Henry ainsi que la solubilité de l'eau (Eq. III-5) pour le PEKK amorphe et cristallisé sont indiquées dans le Tableau III-2.

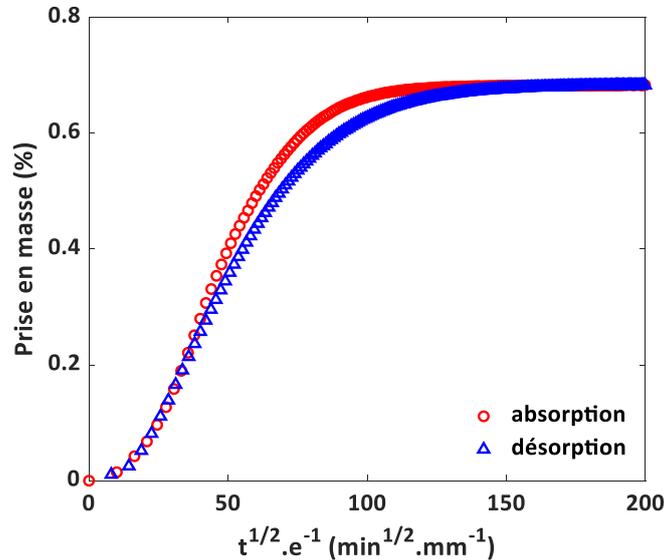
$$S = \frac{100 w_\infty \rho_p}{M_{eau} HR p_{sat}(T)} \quad \text{Eq. III-5}$$

**Tableau III-2 Solubilité ( $S$ ), énergie d'activation ( $E_s$ ) et constante d'Henry ( $k_H$ ) pour le PEKK à 50°C**

$\chi_c$ (%)	$S$ at 50°C (mol.cm <sup>-3</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	$ E_s $ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$k_H$
amorphous	(5,9 ± 0,3)x10 <sup>-9</sup>	43	0,98
15%	(4,2 ± 0,3)x10 <sup>-9</sup>	43	0,71

Le PEKK cristallisé absorbe moins d'eau que l'amorphe du fait que la phase cristalline est considérée comme étant imperméable. Néanmoins, la réduction de  $w_\infty$  entre les deux états (-28%) ne correspond pas au taux de cristallinité mesuré ( $\chi_c = 15\%$ ). Le PEKK contient une phase amorphe dense (fraction rigide amorphe ou « Rigid Amorphous Fraction », RAF, en anglais) [175]. Il est possible que cette phase RAF contribue à la réduction du  $w_\infty$  pour le PEKK cristallisé.

Lors des expérimentations en DVS, le cycle choisi permet d'obtenir la courbe de sorption puis celle de désorption (0% HR) à la suite. La superposition des deux courbes montre bien la réversibilité de l'absorption par un retour à la masse initiale et ce quel que soit l'échantillon (Figure III-6). Le PEKK n'est donc pas endommagé par l'eau absorbée pendant l'essai.



**Figure III-6** Courbes d'absorption et de désorption d'un film de PEKK amorphe mesurée par DVS à 30°C/70% HR puis 0% HR, en fonction de la racine du temps corrigée de l'épaisseur

La différence de cinétique entre l'absorption et la désorption provient de la différence de variation de l'humidité relative. Celle-ci atteint le plateau de consigne en 6 minutes environ pendant l'absorption, grâce à un over shoot maîtrisé. Néanmoins, la désorption requiert d'imposer une humidité relative de 0% dont l'atteinte prend légèrement plus de temps, en particulier pour les cinq derniers pourcents d'humidité (cf Figure II-4).

### II.2.2. Modèle 1D de la diffusion

Les coefficients de diffusion sont déterminés à 70% HR à l'aide d'un modèle MATLAB prenant en compte la variation de l'humidité relative. Les résultats expérimentaux indiquent que la diffusion de l'eau dans le PEKK suit la seconde loi de Fick. Les résultats sont donc analysés sur cette base. Le coefficient de diffusion est tel que :

$$J = -D\nabla w \quad \text{Eq. III-6}$$

Avec  $J$  le vecteur du flux de diffusion.

Une résolution numérique est développée pour déterminer le coefficient de diffusion en tenant compte de l'ensemble des points expérimentaux. Le problème peut être considéré dans une dimension. La loi de Fick est simplifiée :

$$\frac{dw}{dt} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad \text{Eq. III-7}$$

La prise en masse est discrétisée à la fois en temps ( $t$ ) et dans l'espace ( $i$ ) dans l'échantillon d'épaisseur  $e$  :

$$\frac{dw(t, i)}{dt} = \frac{D}{dx^2} (w(t, i + 1) - 2w(t, i) + w(t, i - 1)) \quad \text{Eq. III-8}$$

Avec  $w(t, i)$  le pourcentage massique d'eau absorbée au temps  $t$  et dans la couche  $i$  de l'échantillon.

Le pourcentage massique d'eau absorbée à la surface de l'échantillon est proportionnel à l'humidité relative ambiante. Pour la modélisation numérique, deux hypothèses sont considérées à l'état initial :

- i. L'échantillon est considéré sec dans l'épaisseur à  $t = 0$  (référence),
- ii. L'humidité relative est considérée constante sur les surfaces de l'échantillon.

Les conditions aux limites initiales sont alors :

$$\begin{cases} w(0, i) = 0, & t = 0, 0 < i < e \\ w(t, 0) = w(t, e) = w_\infty, & t \geq 0 \end{cases} \quad \text{Eq. III-9}$$

La seconde hypothèse concerne la dérivée calculée pour les surfaces de l'échantillon (soit pour  $i = 0$  et  $i = e$ ) :

$$\frac{dw(t, 0)}{dt} = \frac{dw(t, e)}{dt} = 0 \quad \text{Eq. III-10}$$

Le solveur MATLAB ODE (« Ordinary Differential Equation » ou équation différentielle ordinaire) est utilisé pour résoudre la loi de Fick sous forme d'équation différentielle (Eq. III-7).

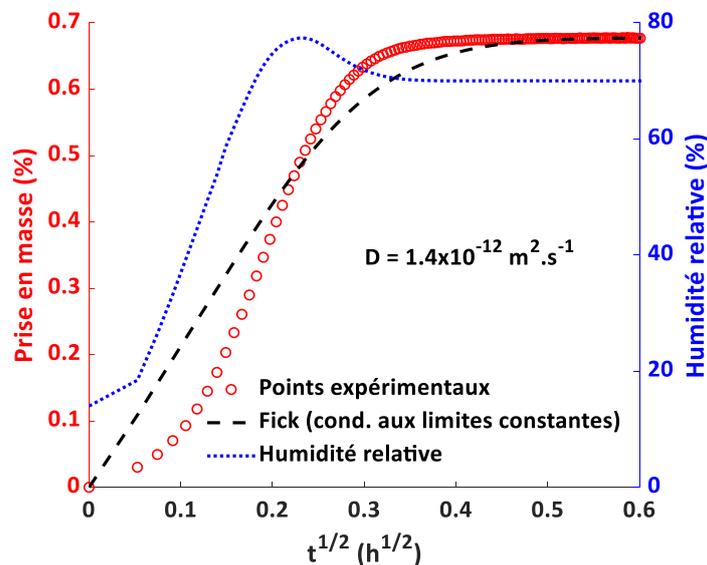
Le coefficient de diffusion est obtenu par la méthode des différences finies afin d'obtenir une valeur optimale basée sur tous les points expérimentaux. Deux variables  $tspan$  et  $hspan$  sont

implémentées pour définir le pas de temps (nombre de divisions du temps total) et le pas d'espace (nombre de divisions de l'épaisseur de l'échantillon). Ces deux paramètres sont fixés à 50 et 100 respectivement.

L'utilisation du programme requiert une valeur initiale de  $D$  pour résoudre le système. La quantité d'eau absorbée moyenne ( $w$ ) est calculée pour chaque pas de temps et est soustraite à la valeur expérimentale. La valeur de  $D$  est à nouveau calculée, mise à jour et la boucle est répétée jusqu'à obtenir une différence satisfaisante entre les valeurs expérimentales et le modèle.

### II.2.3. Modélisation de l'absorption d'eau mesurée par DVS

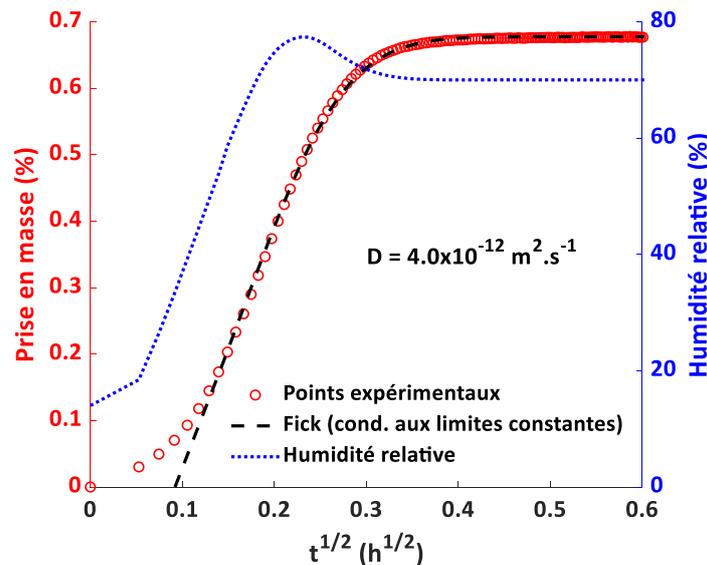
Les mesures par DVS sur les films de PEKK (et de PEEK) de 50  $\mu\text{m}$  montrent une variation du coefficient de diffusion mesuré avec l'humidité relative. La phase transitoire pendant laquelle l'humidité relative augmente dans l'enceinte de la DVS a lieu en même temps que l'atteinte du plateau de saturation du polymère (Figure III-7). Ce transitoire, qui dure environ 6 minutes quelle que soit l'épaisseur du film, agit fortement sur la courbe de sorption et particulièrement sur la pente initiale avec laquelle est généralement calculé le coefficient de diffusion.



**Figure III-7** Courbe d'absorption d'eau d'un film de PEKK amorphe de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur exposé en DVS à 50°C et 70% HR

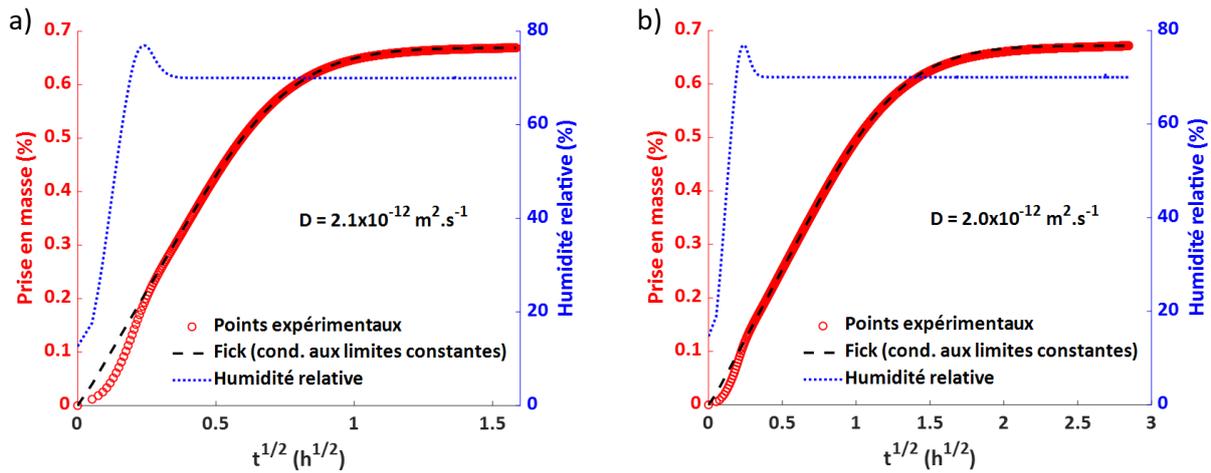
Le coefficient de diffusion déterminé par le modèle présenté précédemment est alors de  $1,4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . La courbe représentant la loi de Fick ne correspond pas aux données expérimentales aux temps courts (pendant le transitoire).

Par ailleurs, il peut être tentant de déterminer le coefficient de diffusion par la pente de la portion linéaire en excluant les premiers points de la courbe. Néanmoins, cette méthode simplificatrice mène à une surestimation du coefficient de diffusion du fait de l'humidité relative croissante dans cette portion (Figure III-8).



**Figure III-8** *Prise en masse d'un film de PEKK amorphe de  $50 \mu\text{m}$  à  $50^\circ\text{C}/70\% \text{ HR}$  en fonction de la racine du temps mesurée par DVS. La modélisation par la loi de Fick (tirets noirs) ne tient pas compte des points expérimentaux aux temps courts.*

Des expérimentations DVS sur des films de PEKK amorphe plus épais ( $150 \mu\text{m}$  et  $250 \mu\text{m}$ ) sont réalisées, dans les mêmes conditions (PEKK amorphe,  $50^\circ\text{C}/70\% \text{ HR}$ ). Cette fois, la phase transitoire d'augmentation de l'humidité relative est suffisamment courte comparée au temps nécessaire pour atteindre le plateau de saturation pour ne pas perturber la mesure du coefficient de diffusion sur la pente initiale. L'atteinte de la consigne d'humidité relative peut être considérée comme quasi-instantanée dans le cas du film de  $250 \mu\text{m}$  (Figure III-9). Le modèle précédent permet de modéliser les points expérimentaux de manière satisfaisante y compris aux temps courts. Le coefficient de diffusion calculé pour le film de  $250 \mu\text{m}$  d'épaisseur est de  $2,0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .



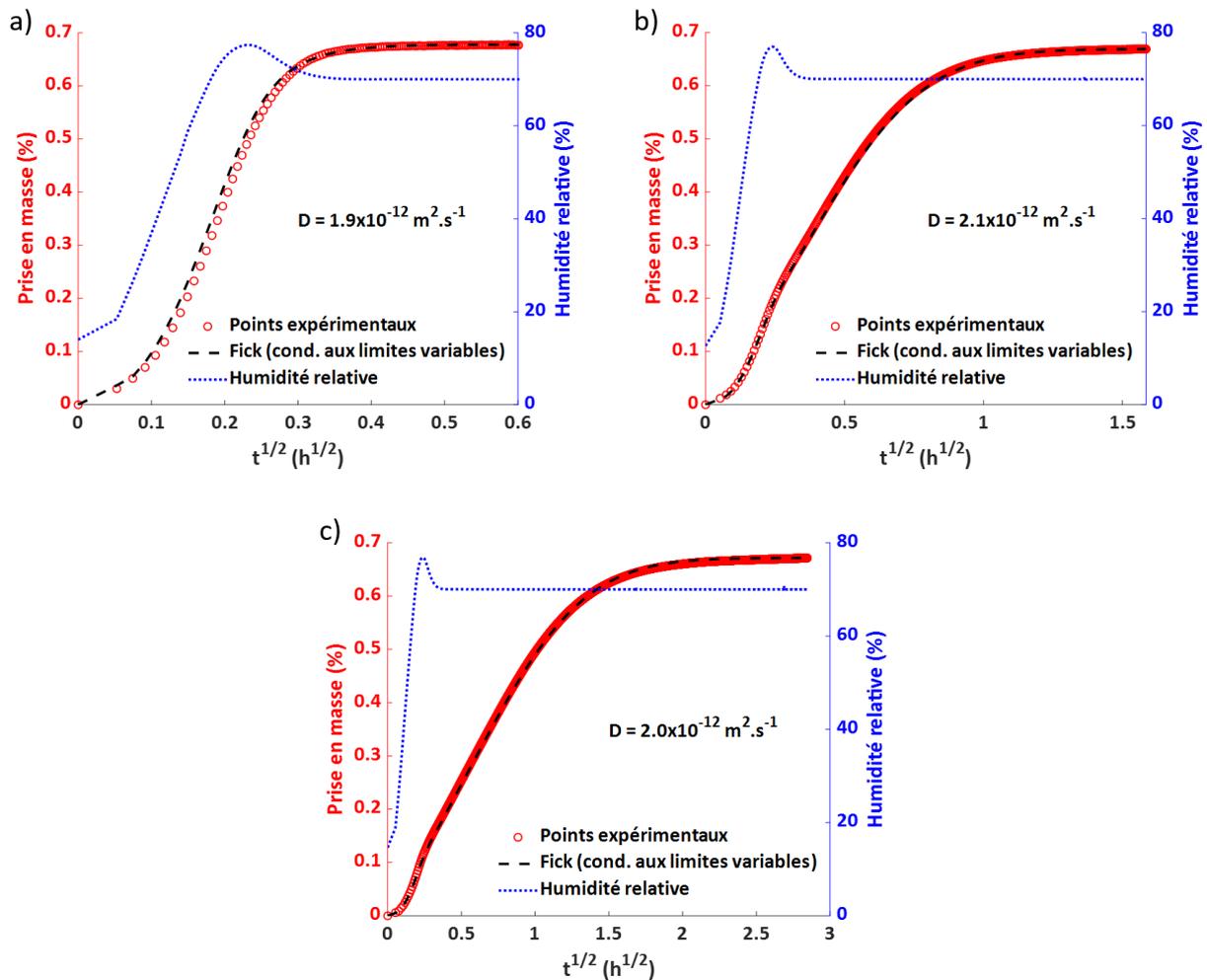
**Figure III-9** Courbes d'absorption d'eau de films de PEKK amorphe de (a) 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et (b) 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur exposés en DVS à 50°C et 70% HR

Finalement, la mesure du coefficient de diffusion par DVS requiert soit l'utilisation de films épais pour réduire l'effet de la phase d'augmentation de l'humidité relative, soit la prise en compte de la variation de cette humidité relative sur toute la durée de l'expérimentation.

Afin de tester cette dernière méthode pour exploiter les résultats de DVS sur films fins de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, les conditions aux limites du modèle proposé précédemment sont modifiées. La variation d'humidité au niveau des surfaces de l'échantillon est prise en compte :  $w_\infty$  devient alors dépendant du temps donc de l'humidité relative ( $w_\infty(t)$ ). Jusqu'ici, l'humidité relative était considérée constante et égale à la valeur de la consigne. Or le transitoire correspondant à l'augmentation de l'humidité relative pour atteindre le plateau prend environ le même temps que le transitoire de la prise en masse de l'échantillon pour atteindre le plateau de saturation. Pour rappel, la quantité d'eau absorbée à saturation intervient dans le calcul du coefficient de diffusion (Eq. III-2) et est fonction de l'humidité relative (Eq. III-4). Dans ce second modèle, le calcul du coefficient de diffusion tient compte du  $w_\infty$  réel au temps  $t$  ( $w_\infty(t)$ ) et non plus de  $w_\infty$  théorique pour l'humidité relative de la consigne (ici 70% HR). Les conditions aux limites sur  $w_\infty$  deviennent les suivantes :

$$\begin{cases} w(0, i) = 0, & t = 0, 0 < i < e \\ w(t, 0) = w(t, e) = w_\infty(t), & t \geq 0 \end{cases} \quad \text{Eq. III-11}$$

Ce nouveau modèle simule correctement les points expérimentaux même aux temps courts (Figure III-10). Le détail des programmes est présenté dans l'Annexe D.

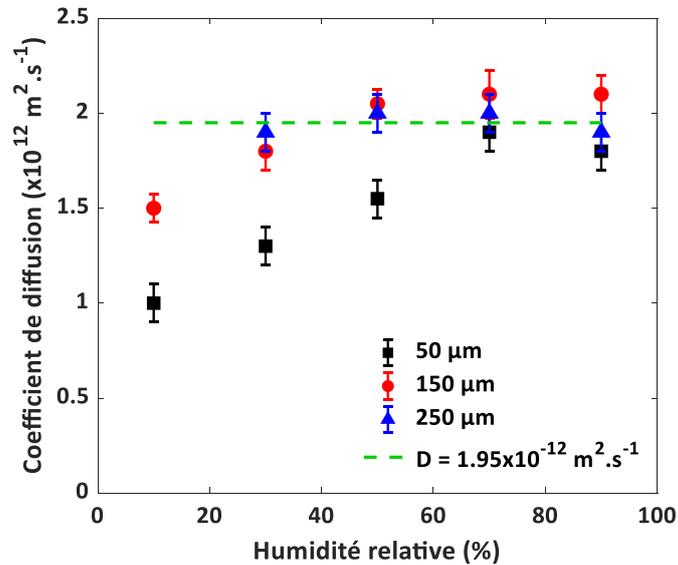


**Figure III-10** Courbes d'absorption d'eau de films de PEKK amorphe de (a) 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, (b) 150  $\mu\text{m}$  et (c) 250  $\mu\text{m}$  d'épaisseur exposés en DVS à 50°C et 70% HR

Le coefficient de diffusion est déterminé pour chaque humidité relative étudiée, pour les films de 50  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$  et 250  $\mu\text{m}$ . L'ensemble des valeurs est reporté dans la Figure III-11.

Pour les films épais (150  $\mu\text{m}$  et 250  $\mu\text{m}$ ), le coefficient de diffusion ne dépend pas de l'humidité relative.  $D$  est considéré indépendant du HR pour le film de 250  $\mu\text{m}$  ; la valeur moyenne retenue est  $1,95 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Néanmoins, malgré la prise en compte de l'humidité relative variable au début de l'expérimentation,  $D$  reste dépendant de la concentration en eau dans le matériau dans la gamme 10-50% HR, pour le film de 50  $\mu\text{m}$ . Aucune explication claire n'a été trouvée concernant cette variation de  $D$ . Il est possible que le contrôle de l'humidité par l'appareil de DVS soit plus difficile pour atteindre la consigne à faible humidité relative. La mesure du HR est peut-être moins fiable pour de faibles valeurs. Burnett *et al.* [71] ont aussi

rapporté une variation du coefficient de diffusion avec l'humidité relative pour des films de Nafion®.

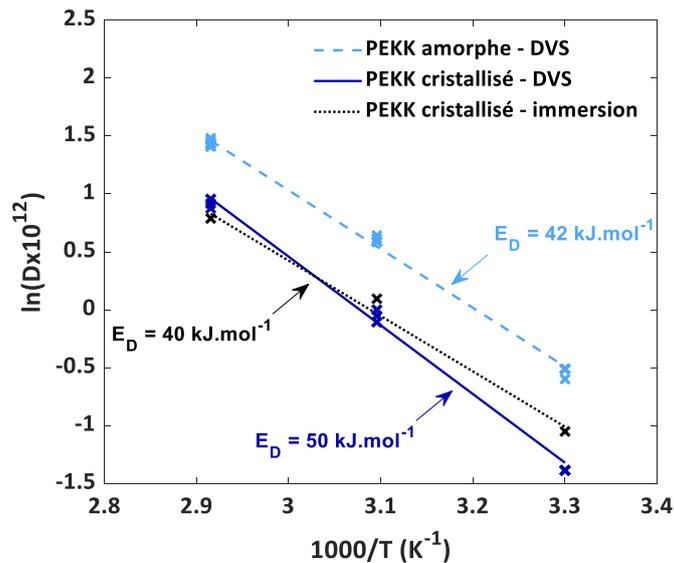


**Figure III-11 Coefficients de diffusion des films de PEKK amorphe de 50 µm, 150 µm et 250 µm en fonction de l'humidité relative, déterminé par DVS à 50°C**

En conclusion, une mesure optimale du coefficient de diffusion requiert l'utilisation de films épais pour assurer une indépendance de  $D$  avec l'humidité relative. Les films de l'étude étant de 50 µm d'épaisseur, le coefficient de diffusion est déterminé à 70% HR pour tous les échantillons en tenant compte de la variation d'humidité relative pour le calcul de  $D$ . Les valeurs de  $D$  pour le PEKK amorphe et cristallisé mesurées à 50°C ainsi que l'énergie d'activation ( $E_D$ ) sont reportées dans le Tableau III-3 pour les films de 50 µm. Le graphique d'Arrhenius présente l'ensemble des coefficients de diffusion mesurés à la fois en immersion pour le PEKK cristallisé et en DVS pour le PEKK amorphe et cristallisé (Figure III-12).

**Tableau III-3 Coefficient de diffusion ( $D$ ) et énergie d'activation ( $E_D$ ) pour les films de PEKK à 50°C**

$\chi_c$ (%)	$D$ à 50°C (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$E_D$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
amorphe (film)	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	42
15% (film)	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	50
19% (plaque)	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	40



**Figure III-12** Graphique d'Arrhenius des coefficients de diffusion mesurés en immersion pour le PEKK cristallisé et en DVS pour le PEKK amorphe et cristallisé, à 30°C, 50°C et 70°C. Les énergies d'activation correspondantes ( $E_D$ ) sont indiquées pour chaque courbe.

Pour le PEKK cristallisé, l'énergie d'activation mesurée par DVS ( $E_D = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est légèrement supérieure à celle mesurée par immersion ( $E_D = 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Cela peut être lié à un phénomène de « sursaturation » du polymère lorsqu'il est immergé (typiquement par formation de clusters d'eau), rendant la diffusion plus facile lorsque la température est augmentée. De la même façon, Lacuve *et al.* [176] observent pour un élastomère (EPDM), un gonflement et une absorption d'eau bien plus importants en immersion dans l'eau que dans une atmosphère saturée en humidité. Les auteurs n'expliquent pas la différence de comportement en absorption.

L'effet de l'eau sur les propriétés mécaniques est vérifié par des essais de traction sur des éprouvettes de PEKK cristallisé conditionnées à 70°C/85% HR. Les résultats sont présentés dans le paragraphe IV.

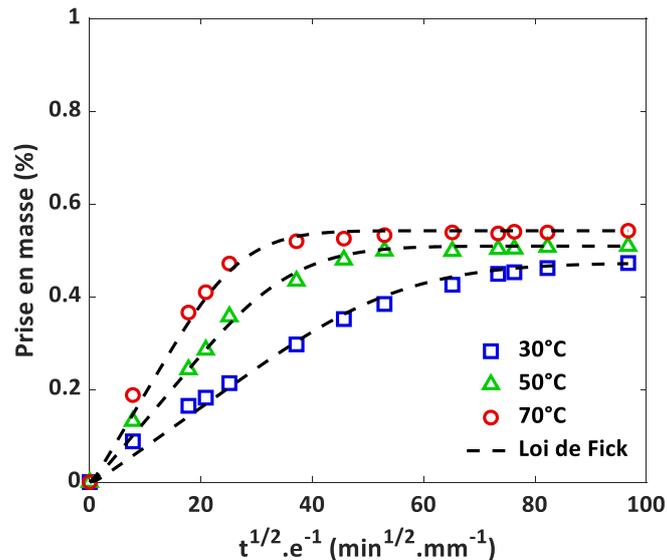
### II.3. Comparaison avec le PEEK

Les mêmes expositions que celles du PEKK sont réalisées sur le PEEK en immersion et DVS. En effet, le transport d'eau est largement étudié dans le PEEK comme le montrent les différentes références utilisées pour discuter des résultats obtenus pour le PEKK jusqu'ici. La comparaison réalisée avec le PEEK permet ici de vérifier la cohérence des résultats obtenus en immersion avec ceux de la littérature pour ce même matériau, mais surtout d'obtenir des valeurs à

différentes humidités relatives par DVS. Aucune étude ne semble avoir traité le transport d'eau dans le PEEK avec des mesures d'absorption d'eau par DVS.

### II.3.1. Solubilité

Les résultats de prise en masse en immersion pour les plaques de PEEK sont présentés dans la Figure III-13 tandis que ceux provenant des mesures par DVS sont présentés dans la Figure III-14, en fonction de l'humidité relative.



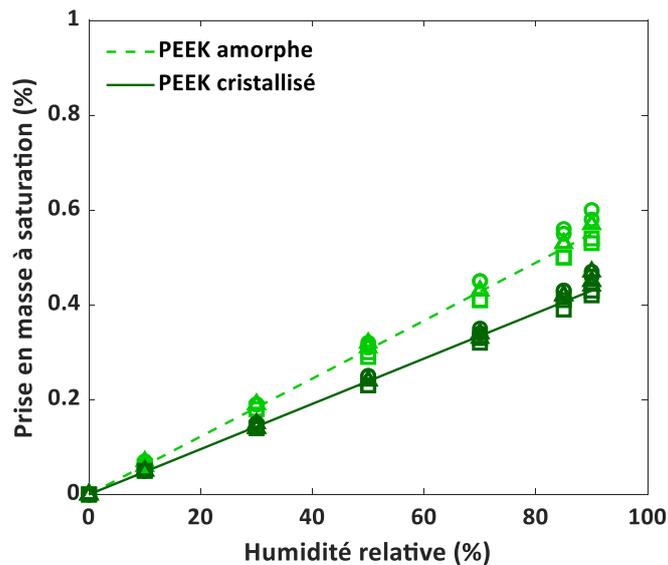
**Figure III-13** *Prise en masse du PEEK cristallisé immergé dans l'eau à 30°C, 50°C et 70°C en fonction de la racine du temps corrigée de l'épaisseur des échantillons. Les tirets représentent la modélisation par la loi de Fick.*

Les valeurs de coefficient de diffusion et de prise en masse à saturation mesurées en immersion pour le PEEK cristallisé sont données dans le Tableau III-4. Le taux de cristallinité mesuré par WAXS est de 22% (cf Annexe C.1, Figure C-3). Le PEEK cristallisé absorbe moins d'eau que le PEKK cristallisé pour une même température d'exposition (cf Figure III-1). Une telle différence est également observée pour les films PEKK et PEEK amorphes et sera discutée dans le paragraphe III.

**Tableau III-4 Paramètres de transport d'eau en immersion dans le PEEK cristallisé**

	PEEK	
T (°C)	$D \times 10^{12} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$w_{\infty} \text{ (%)}$
30°C	$1,0 \pm 0,1$	$0,48 \pm 0,01$
50°C	$2,5 \pm 0,2$	$0,51 \pm 0,01$
70°C	$4,9 \pm 0,3$	$0,54 \pm 0,01$

La prise en eau à saturation des films de PEEK est une fonction linéaire de l'humidité relative (Figure III-14). Tout comme pour le PEKK, la solubilité de l'eau dans le PEEK suit une loi d'Henry (Eq. III-3). De plus,  $w_{\infty}$  semble dépendant de la température aux humidités relatives élevées (> 70% HR). Ce phénomène est plus marqué pour le PEEK amorphe que le cristallisé comme observé dans le cas du PEKK (cf Figure III-5).

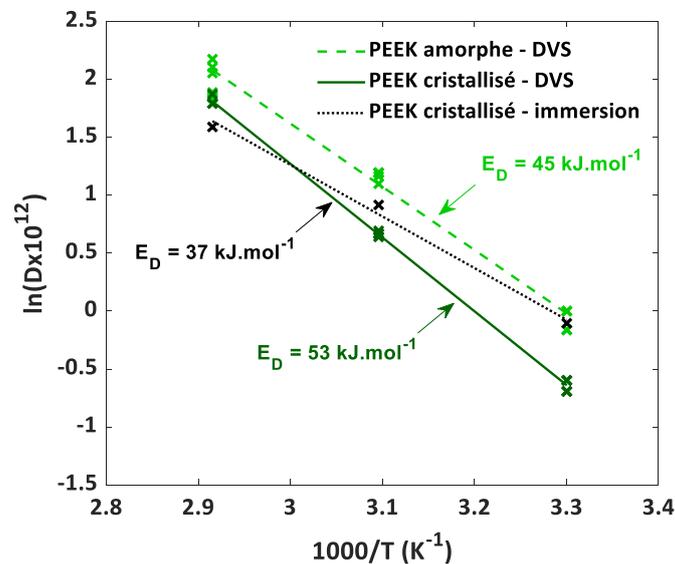


**Figure III-14** Prise en eau en fonction de l'humidité relative pour le PEEK amorphe et cristallisé à 30°C (□), 50°C (△) et 70°C (○)

Les mesures en DVS montrent que le PEEK cristallisé absorbe moins d'eau que l'amorphe. L'écart de prise en eau à saturation entre l'amorphe et la cristallisé (-21%) correspond au taux de cristallinité mesuré par WAXS (23%). Contrairement au cas du PEKK, cet écart semble expliqué uniquement par l'aspect imperméable de la phase cristalline [173,177].

### II.3.2. Diffusion

Comme attendu d'après la littérature, la diffusion de l'eau dans le PEKK suit une loi de Fick. Malgré le manque de points expérimentaux aux temps courts pour l'immersion du PEKK cristallisé à 70°C, le modèle de mesure du coefficient de diffusion par la méthode des différences finies décrit précédemment (paragraphe II.2.3) permet de déterminer  $D$  de manière fiable grâce à la prise en compte de l'ensemble des points expérimentaux. Par ailleurs, les coefficients de diffusion déterminés pour le PEKK amorphe et cristallisé (exposés en DVS) grâce au modèle prenant en compte une humidité relative variable sont présentés dans la Figure III-15 et le Tableau III-5.



**Figure III-15** Graphique d'Arrhenius des coefficients de diffusion mesurés en immersion pour le PEKK cristallisé et en DVS pour le PEKK amorphe et cristallisé, à 30°C, 50°C et 70°C. Les énergies d'activation correspondantes ( $E_D$ ) sont indiquées pour chaque courbe.

La diffusion dans le PEKK est plus rapide que dans le PEKK, probablement du fait de la différence de structure chimique des monomères des deux polymères. Cet aspect est discuté dans le paragraphe suivant (Section III). La différence d'énergie d'activation de la diffusion entre les mesures en immersion sur plaques épaisses et celle sur films fins (DVS) semble liée à la sursaturation, évoquée dans le paragraphe II.2.3 pour le PEKK.

**Tableau III-5 Coefficient de diffusion ( $D$ ), solubilité ( $S$ ), énergies d'activation associées ( $E_D$  et  $E_S$ ) et constante d'Henry pour le PEEK à 50°C**

$\chi_c$ (%)	$D$ à 50°C ( $m^2.s^{-1}$ )	$E_D$ ( $kJ.mol^{-1}$ )	$S$ à 50°C ( $mol.cm^{-3}.Pa^{-1}$ )	$ E_S $ ( $kJ.mol^{-1}$ )	$k_H$
amorphe (film)	$(2,8 \pm 0,2) \times 10^{-12}$	45	$(3,7 \pm 0,2) \times 10^{-9}$	41	0,61
23% (film)	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	53	$(2,9 \pm 0,1) \times 10^{-9}$	42	0,48
22% (plaque)	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-12}$	37	x	x	x

Les valeurs d'énergie d'activation de diffusion ( $E_D$ ) sont similaires pour le PEKK et le PEEK et concordent avec la littérature pour le PEEK (cf Figure III-3). Cette similarité est liée à la gamme de températures d'exposition (30°C-70°C) bien en dessous de la température de transition vitreuse de ces polymères (162°C et 143°C pour le PEKK et le PEEK respectivement).

### III. Influence de la polarité sur l'absorption d'eau

Le paragraphe suivant concerne uniquement les polymères à l'état amorphe pour mieux comprendre l'impact de la polarité des polymères PEKK et PEEK sur les paramètres de transport d'eau ( $w_\infty$  et  $D$ ). La différence de taux de cristallinité entre le PEKK et le PEEK en rend complexe la comparaison.

Les résultats obtenus pour le PEKK et le PEEK amorphe en DVS montrent que la diffusion d'eau est plus lente dans le premier que dans le second. Selon Carter et Kibler [90], l'eau existe dans deux états distincts dans les polymères : l'eau libre et l'eau liée. Cette dernière est liée aux sites polaires de la macromolécule et est relâchée sous forme d'eau libre avec un coefficient de diffusion  $D$ . Le PEKK contenant deux fois plus d'unités porteuses de fonctions cétones que le PEEK (67% contre 33%), le nombre de sites polaires dans le PEKK est deux fois plus important. Les molécules d'eau se lient alors plus fréquemment dans le PEKK, rendant leur diffusion plus lente que dans le PEEK.

D'autre part, la différence observée entre le PEKK et le PEEK en termes de quantité d'eau absorbée à saturation peut être discutée à travers la notion de paramètre de solubilité ( $\delta$ ) [80]. Ce paramètre est directement lié à la structure chimique (donc à la quantité de

groupements polaires) du solvant et du polymère. Le paramètre de solubilité est défini par Small [82] comme :

$$\delta = \frac{\sum F_i}{\sum V_i} \quad \text{Eq. III-12}$$

Avec  $F_i$  la contribution molaire du groupement  $i$  et  $V_i$  le volume molaire du groupement  $i$ .

Plusieurs valeurs de  $F_i$  provenant de la littérature sont rassemblées dans le Tableau III-6.

**Tableau III-6 Contribution molaire ( $F_i$ ) et volume molaire ( $V_i$ ) des groupes phényle (-Ph), cétone (-CO-) et éther (-O-) [80,82,178]**

	<b>F (Small) [82]</b>	<b>F (van Krevelen) [80]</b>	<b>F (Hoy)</b>	<b>F (moyenne)</b>	<b>V (Fedors) [178]</b>	$\delta_{\text{PEKK}}$	$\delta_{\text{PEEK}}$
	$\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1}$				$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{MPa}^{1/2}$	
<b>-Ph</b>	1504	1517	1398,4	1473,1	71,4	24,3	23,4
<b>-CO-</b>	563	685	538,1	595,4	10,8		
<b>-O-</b>	143	256	235,3	211,4	3,8		

Dans le cas actuel, les trois valeurs de F sont moyennées pour calculer le paramètre de solubilité. Plus les paramètres de solubilité du solvant (ici l'eau) et du polymère sont proches, plus l'affinité entre les deux espèces est grande [83,84]. Le paramètre de solubilité de l'eau est  $47,8 \text{ MPa}^{1/2}$  [81]. Bien que  $\delta_{\text{PEKK}}$  soit légèrement supérieur à  $\delta_{\text{PEEK}}$ , les valeurs sont trop proches en comparaison avec le paramètre de solubilité de l'eau pour expliquer la différence d'affinité pour l'eau observée entre ces deux polymères.

Une autre méthode permet de calculer le paramètre de solubilité en utilisant les trois paramètres de solubilité d'Hansen [81]:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Eq. III-13}$$

Avec  $\delta_t$  le paramètre de solubilité total d'Hildebrand,  $\delta_d$  le paramètre de solubilité lié à la dispersion,  $\delta_p$  le paramètre de solubilité lié à la polarité et  $\delta_h$  le paramètre de solubilité lié aux

liaisons hydrogène. Ces trois paramètres de solubilité ainsi que le paramètre de solubilité total du PEKK et du PEEK sont indiqués dans le Tableau III-7.

**Tableau III-7 Paramètres de solubilité d'Hansen et paramètre de solubilité total d'Hildebrand pour le PEKK et le PEEK [81,179]**

	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_t$
	$J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$			
<b>PEKK</b>	22,1	7,2	3,1	23,45
<b>PEEK</b>	21,4	5,7	3,3	22,39

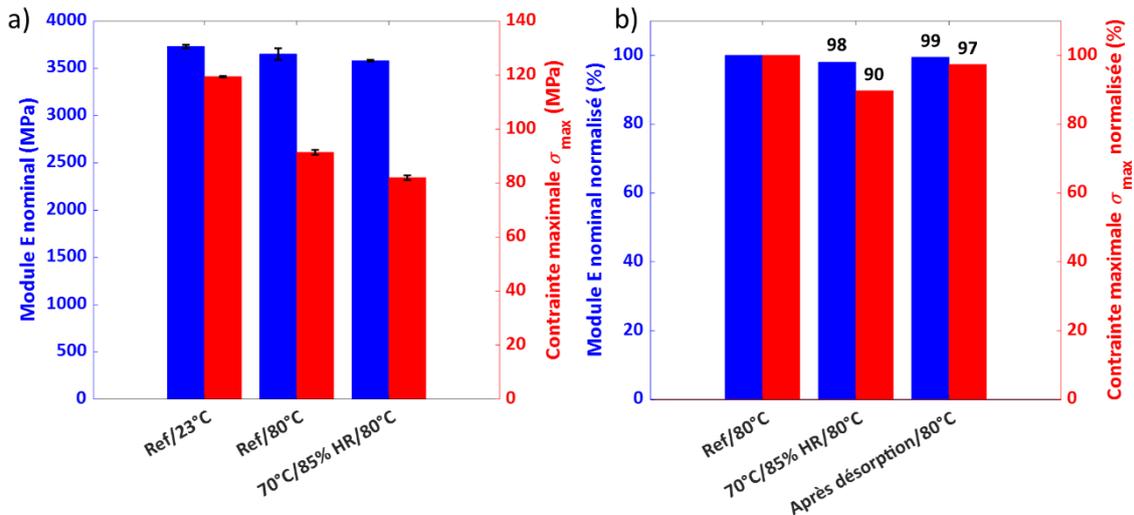
Tout comme pour les paramètres de solubilité calculés avec la méthode de Small (Eq. III-12), les paramètres de solubilité calculés sur la base d'Hansen pour le PEKK et le PEEK sont très proches.

Néanmoins, la différence d'affinité pour l'eau peut être liée au moment dipolaire plus important de la cétone en comparaison avec l'éther (2,7 D contre 1,2 D pour l'éther) [180,181]. Par ailleurs, la distance entre les sites polaires peut jouer un rôle dans la création des liaisons hydrogène entre ces derniers et les molécules d'eau. Selon Gaudichet-Maurin *et al.* [182], un site polaire pourrait être composé d'une molécule d'eau pour deux sites polaires proches au lieu d'un seul. La distance entre les sites polaires est alors décisive dans la formation d'une liaison hydrogène. La solubilité de l'eau est donc supposée croître avec la quantité de cétones présentes dans le PAEK. Le PEKK est alors plus à même d'absorber de l'eau et en plus grande quantité que le PEEK.

Coulson *et al.* [116] ont mis en évidence l'interaction entre les cétones et l'eau par analyse mécanique dynamique sous forme d'une relaxation gamma à basse température ( $T_V = -96^\circ C$ ) dans le PEKK et le PEEK. Néanmoins, les auteurs ne quantifient pas la différence d'amplitude du pic correspondant à cette transition entre le PEKK et le PEEK. Cette relaxation n'existe pas dans ces polymères à l'état sec.

## IV. Propriétés mécaniques du PEKK humide

Les propriétés mécaniques du PEKK exposé en humidité relative (70°C/85% HR, 240h jusqu'à saturation) sont testées au Cerdato (Arkema). Les éprouvettes neuves (Ref) non vieilles et séchées sont testées à la fois à température ambiante (23°C) et à 80°C. Les éprouvettes exposées en humidité à 70°C/85% HR sont quant à elles testées à 80°C. Le module élastique ( $E$ ) ainsi que la contrainte au seuil de plasticité ( $\sigma_{\max}$ ) sont présentés dans la Figure III-16.



**Figure III-16** Module élastique et contrainte maximale a) nominaux mesurés à 23°C et 80°C et b) normalisés mesurés à 80°C, du PEKK neuf, après saturation à 70°C/85% HR et après désorption

Les effets de la température d'essai et de l'humidité absorbée doivent, dans un premier temps, être décorrélés. Le passage d'une température d'essai de 23°C à 80°C modifie les propriétés finales mesurées. Le module élastique et la contrainte maximale diminuent de 5% et 25% respectivement. L'effet du fluide (ici l'humidité) sur le module  $E$  est négligeable (-2%). Néanmoins, la contrainte maximale est le paramètre le plus sensible au fluide (-10%) et met en exergue la légère plastification du PEKK par l'eau absorbée ( $w_{\infty} \approx 0,6\%$  d'après la Figure III-5). Ces résultats sont en accord avec la littérature concernant le PEEK. Mensitieri *et al.* [183] montrent que les propriétés mécaniques du PEEK humide ne sont pas affectées de manière significative du fait de la très faible quantité d'eau absorbée. Finalement, la Figure III-16b présente les propriétés du PEKK en traction après désorption 24h à 90°C. Les propriétés initiales sont retrouvées lorsque l'échantillon est séché. La plastification par l'eau est donc un phénomène réversible. Par ailleurs, cette réversibilité a été confirmée par DVS après désorption totale de l'eau absorbée.

## V. Conclusions

Les mesures d'absorption d'eau par le PEKK pur, à la fois en immersion et par DVS à différentes humidités relatives et températures (30°C-70°C), a permis de déterminer les paramètres régissant le transport de l'eau dans le polymère. La diffusion de l'eau dans le PEKK suit une loi de Fick et le polymère absorbe jusqu'à 0,9% d'eau en immersion à 70°C. Par ailleurs, la comparaison entre l'absorption d'eau dans le PEKK amorphe et celle dans le PEKK cristallisé met en lumière un effet imperméable des cristaux ainsi que la présence d'une phase amorphe rigide, elle aussi imperméable. La quantité d'eau absorbée à saturation par le PEKK (à l'état amorphe et cristallisé) en fonction de l'humidité relative suit une loi d'Henry.

Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus pour le PEEK, polymère de structure chimique proche de celle du PEKK, contenant cependant deux fois moins de groupements polaires (cétones) que ce dernier. Le PEEK absorbe moins d'eau (0,5% en immersion dans l'eau à 70°C) et ce avec un coefficient de diffusion plus important que dans le PEKK. Ces résultats sont cohérents avec la plus faible polarité du PEEK. La détermination des paramètres de solubilité des deux polymères confirme une affinité du PEKK pour l'eau légèrement plus importante que celle du PEEK.

En parallèle, un modèle est développé afin de prendre en compte la variation de l'humidité relative aux temps courts dans les mesures par DVS. Le transitoire pendant lequel le taux d'humidité atteint la consigne peut impacter la mesure du coefficient de diffusion, en particulier dans le cas de films fins dont l'absorption d'eau atteint rapidement la saturation. Ainsi, les conditions aux limites du modèle sont modifiées pour prendre en compte le taux d'humidité réel de la chambre. Les données expérimentales de DVS pour des films fins de PEKK (50  $\mu\text{m}$ ) sont correctement modélisées, en particulier aux temps courts.

Finalement, les essais de traction comparant le PEKK à l'état sec et après 3000 heures d'immersion dans l'eau, mettent en évidence une légère plastification du PEKK par l'eau absorbée.



# Chapitre IV : Interaction du composite PEKK/FC avec l'eau

## Sommaire

<b>I.</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>141</b>
<b>II.</b>	<b>Etude de la microstructure des composites</b> .....	<b>142</b>
II.1.	Composites unidirectionnels (UD) .....	142
II.1.1.	Mise en œuvre VBO.....	142
II.1.2.	Mise en œuvre en autoclave .....	144
II.2.	Composites d'orientation croisée .....	145
II.2.1.	Mises en œuvre VBO et autoclave .....	145
II.2.2.	Consolidation sous presse .....	146
II.3.	Porosité observée par tomographie aux rayons X .....	147
<b>III.</b>	<b>Mécanismes d'absorption d'eau par le composite PEKK/FC</b> .....	<b>151</b>
III.1.	Géométrie des échantillons .....	151
III.2.	Immersion de composites unidirectionnels et croisés.....	153
III.2.1.	Orientation des plis.....	153
III.2.2.	Variation du nombre de plis .....	155
III.3.	Diffusion d'eau dans le composite .....	157
III.3.1.	Effet de l'empilement sur la diffusion .....	157
III.3.2.	Modélisation 1D de la diffusion.....	161
III.4.	Mode de consolidation .....	167
III.5.	Interpli.....	169
<b>IV.</b>	<b>Effet de la porosité sur l'absorption d'eau dans le PEKK/FC</b> .....	<b>171</b>
IV.1.	Nappes non consolidées .....	171
IV.2.	Composite consolidé poreux.....	180
<b>V.</b>	<b>Comportement mécanique du PEKK/FC exposé à l'eau</b> .....	<b>182</b>
V.1.	Interface fibre/matrice.....	182
V.2.	Interpli.....	184
<b>VI.</b>	<b>Conclusions</b> .....	<b>188</b>

## I. Introduction

Le chapitre 3 a permis de mieux appréhender les cinétiques de transport d'eau dans le PEKK pur. La diffusion suit une loi de Fick dans la gamme de températures étudiée (30°C-70°C). Par ailleurs, la solubilité suit une loi d'Henry entre 10% et 90% d'humidité relative. Les essais mécaniques montrent que l'eau a un effet légèrement plastifiant sur la matrice PEKK, réduisant à la fois le module de traction et la contrainte au seuil.

Ces données sont nécessaires à la compréhension des phénomènes se produisant dans le composite PEKK/FC. L'état de l'art présenté dans le chapitre 1 montre la complexité intrinsèque au composite pour la compréhension des mécanismes de diffusion de l'eau. L'introduction de fibres dans une matrice polymère engendre parfois des défauts comme de la porosité, des interfaces fibre/matrice imparfaites mais aussi des contraintes internes liées à la consolidation du composite.

Le chapitre 4 a pour objectif de déterminer les lois régissant l'absorption d'eau dans le composite PEKK/FC en tenant compte de ce qui a été déterminé précédemment pour la matrice seule. Différents empilements sont étudiés pour rendre compte de leur effet sur l'absorption d'eau. Finalement, les propriétés mécaniques sont déterminées avant et après exposition à l'eau à la fois par sollicitation de l'interface fibre/matrice mais aussi par sollicitation de l'interpli.

Il est important de préciser que dans la suite du document, les notions de « mise en œuvre » et de « consolidation » sont utilisées au même titre pour exprimer le moyen de mise en forme d'un empilement de nappes (sous bâche à vide (VBO), autoclave ou presse).

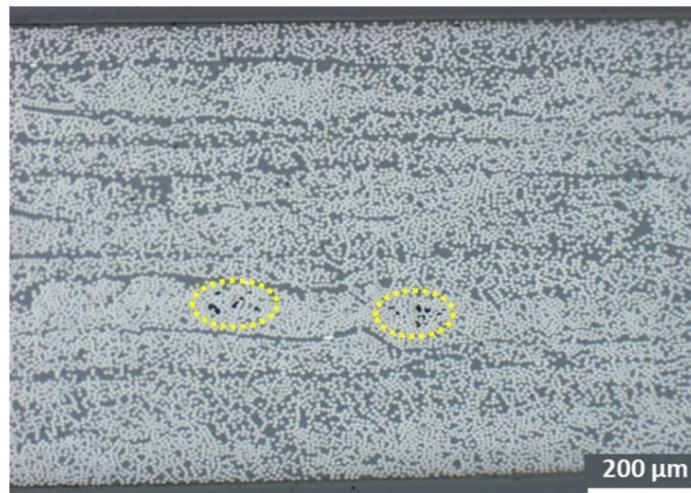
## II. Etude de la microstructure des composites

En amont des immersions dans les fluides, les composites sont caractérisés par microscopie optique et tomographie aux rayons X afin d'observer les éventuelles porosités résiduelles après consolidation. Les composites UD, [0/90] et [45/135] sont coupés à 45° des fibres de carbone du fait de la difficulté de polissage des fibres lorsqu'elles sont coupées à 90° (fibres cassées). Les fibres apparaissent donc sous forme d'ellipses sur les micrographies.

### II.1. Composites unidirectionnels (UD)

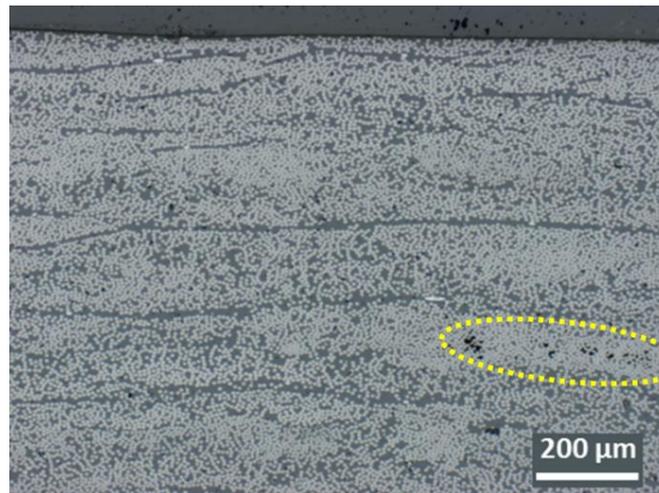
#### II.1.1. Mise en œuvre VBO

Les micrographies réalisées en microscopie optique sur les composites UD consolidés en VBO montrent des porosités généralement présentes dans des zones dites sèches (Figure IV-1 et Figure IV-2). Les fibres apparaissent en gris clair, la matrice en gris plus foncé et les porosités en noir.



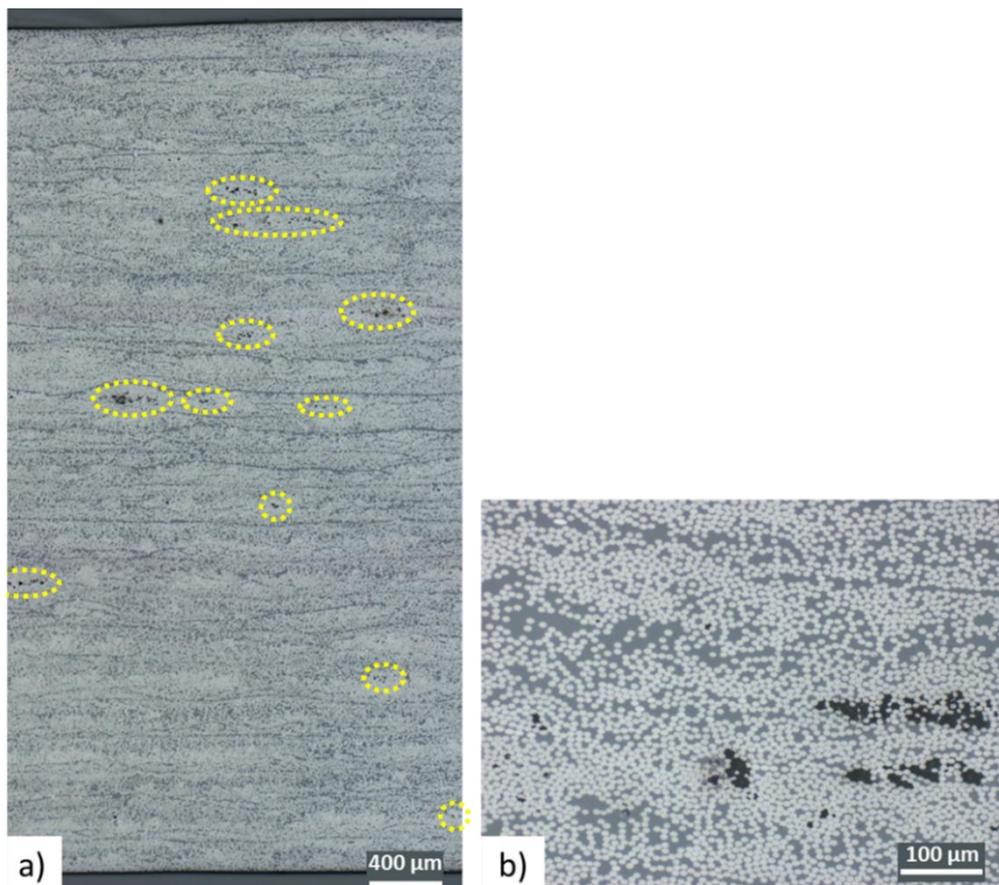
**Figure IV-1** Micrographie de toute l'épaisseur d'un composite UD de 4 plis consolidé en VBO

Ces zones sèches correspondent à un amas de fibres relativement dense, rendant difficile leur mouillage par la matrice pendant la mise en œuvre. Ces porosités sont retrouvées au sein des plis (intrapli) et ce dans toute l'épaisseur du composite, quel que soit le nombre de plis. Ce dernier ne semble avoir d'impact ni sur la quantité ni sur la taille des porosités.



**Figure IV-2** Micrographie d'un composite UD de 24 plis consolidé en VBO (~5 plis visibles sur les 24)

Contrairement aux composites précédents, un empilement  $[0]_{24}$  a été consolidé en VBO, cette fois-ci avec un cycle court (15 min de plateau au lieu de 1h30). L'objectif est d'observer l'effet des porosités sur le transport d'eau. Cet aspect sera discuté dans la section IV.2.

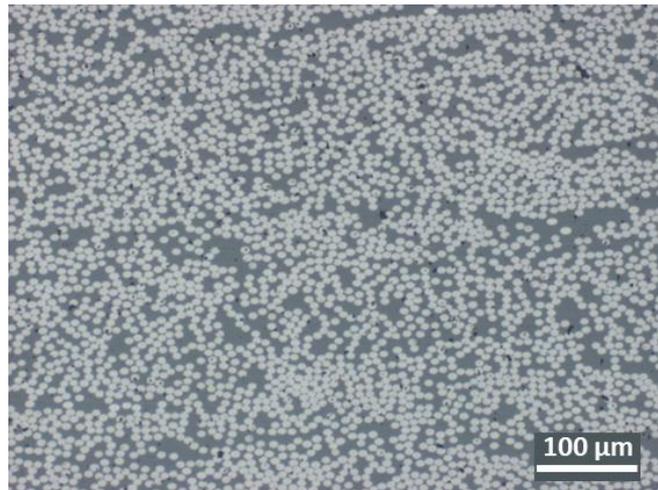


**Figure IV-3** Micrographie a) de toute l'épaisseur et b) d'une zone poreuse d'un composite unidirectionnel de 24 plis consolidé en VBO avec un cycle court

Les micrographies confirment la présence d'une porosité plus importante dans ce composite (Figure IV-3a). Les porosités sont à la fois plus nombreuses mais aussi de taille plus importante que dans les composites UD consolidés avec un cycle VBO long (Figure IV-3b). Elles sont majoritairement situées à l'intrajoint, à nouveau dans des zones sèches, riches en fibres. Ceci est expliqué par la durée du palier à 390°C, qui garde le composite uniquement 5 minutes au-dessus de la température de fusion et donc un temps insuffisant pour combler ces zones difficiles d'accès pour le PEKK.

### II.1.2. Mise en œuvre en autoclave

La Figure IV-4 présente une micrographie représentative d'un échantillon de composite UD 24 plis mis en œuvre en autoclave. Aucune porosité n'est visible dans ce composite, sur toute la surface des échantillons prélevés dans ce dernier. La pression appliquée en autoclave (6 bars) permet d'imprégner l'ensemble des fibres, y compris dans les zones denses en fibres.



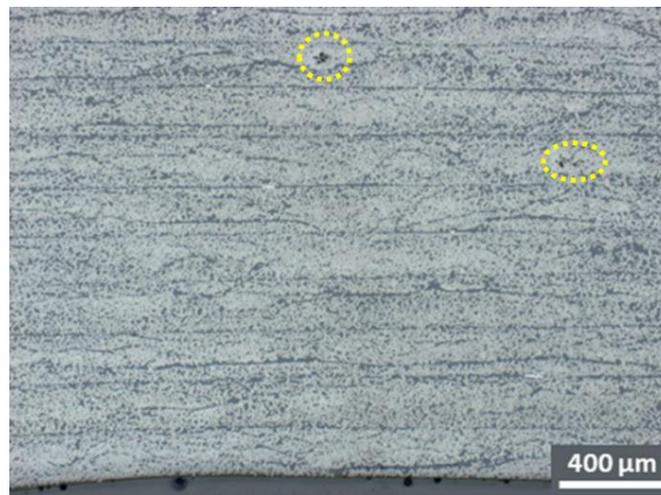
**Figure IV-4** Micrographie représentative d'un composite UD de 24 plis consolidé en autoclave

Finalement, pour tous les composites UD consolidés de manière optimale en VBO ou autoclave, il est difficile de déterminer les interplis du fait de l'unique direction des fibres. Avec la pression appliquée pendant le cycle de mise en œuvre, les fibres et la matrice sont suffisamment mobiles pour faire disparaître la délimitation entre plis.

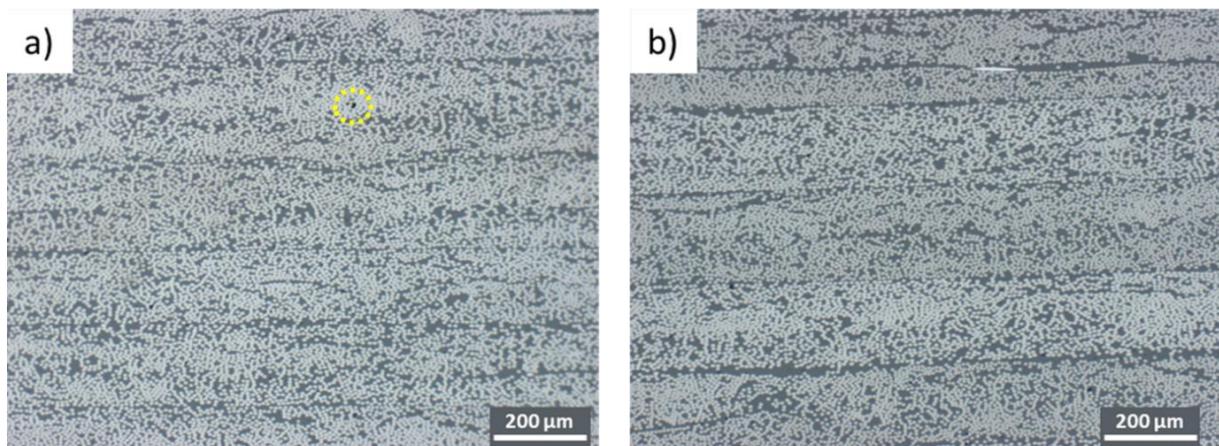
## II.2. Composites d'orientation croisée

### II.2.1. Mises en œuvre VBO et autoclave

De la même façon que pour les composites UD, les composites croisés mis en œuvre en VBO présentent quelques rares porosités résiduelles intrapli dans les zones denses en fibres et ce dans l'ensemble de l'épaisseur de l'empilement (Figure IV-5 et Figure IV-6). Néanmoins, ces porosités sont présentes en plus faible quantité que dans l'UD du fait de l'orientation des fibres. En effet, l'évacuation des volatils (eau et air) est facilitée par les canaux d'évacuation préférentiels situés aux interplis, où les fibres n'ont pas la même orientation. Ces canaux restent ouverts tant que la température n'a pas dépassé la température de fusion de la matrice.

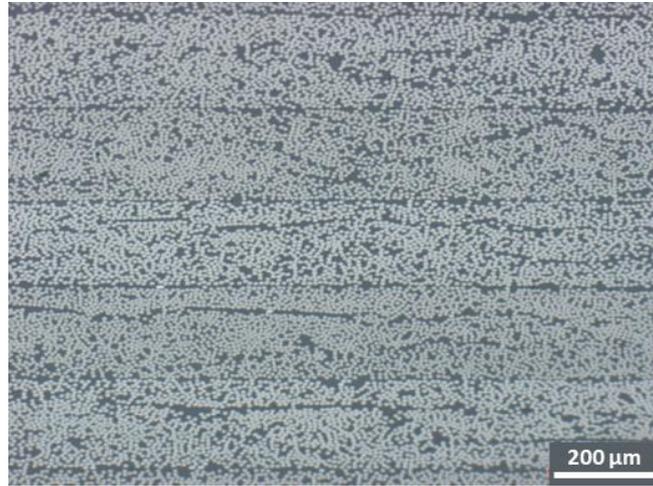


**Figure IV-5** Micrographie d'un composite [45/135] de 24 plis consolidé en VBO



**Figure IV-6** Micrographie d'un composite [0/90] a) 8 plis et b) 24 plis consolidés en VBO

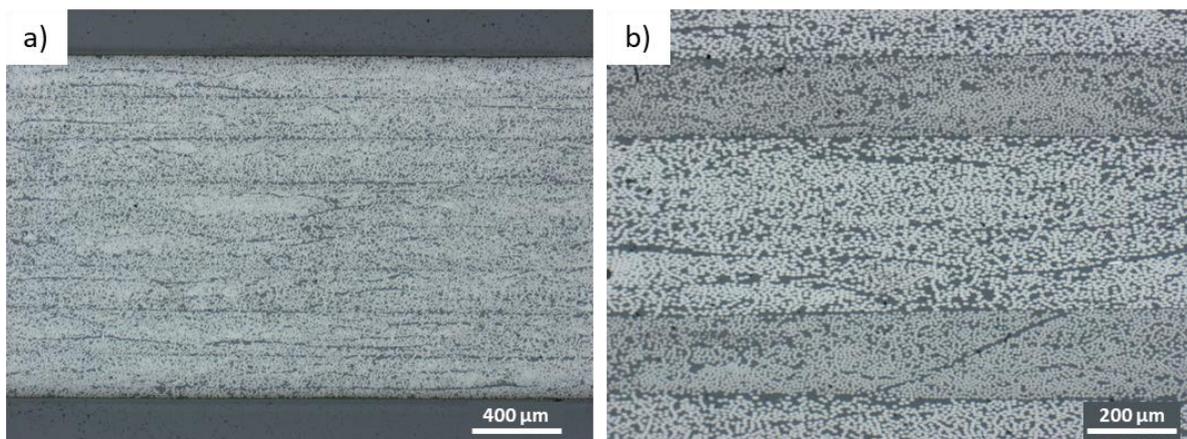
De ce fait, le composite [0/90] 24 plis consolidé en autoclave présente les conditions optimales de consolidation (canaux d'évacuation et pression suffisante). Les micrographies confirment l'absence de porosité visible en microscopie optique, c'est-à-dire  $> 1 \mu\text{m}$  (Figure IV-7).



**Figure IV-7** Micrographie d'un composite [0/90] 24 plis consolidé en autoclave

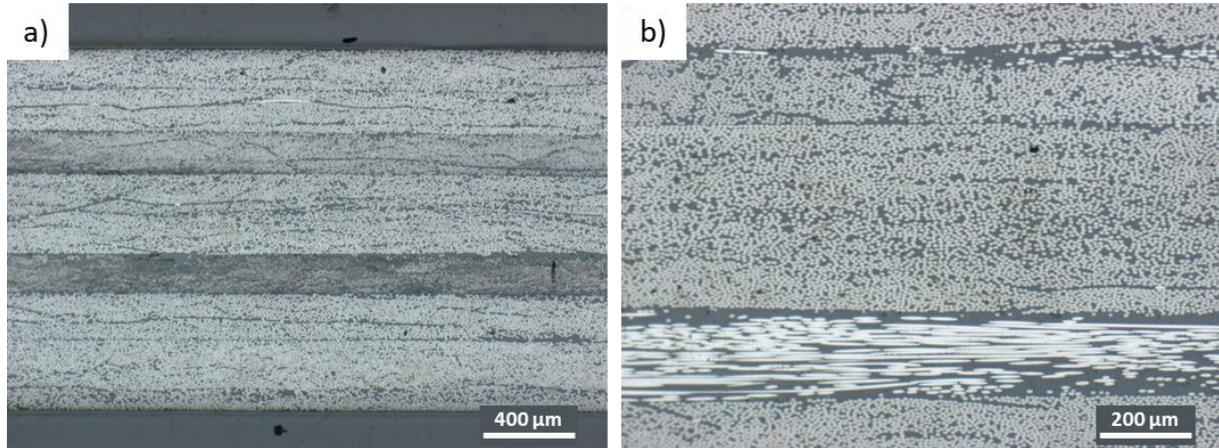
### II.2.2. Consolidation sous presse

Des composites [0/90] 8 plis sont consolidés sous presse à 10 bars et 30 bars afin d'étudier l'effet de la pression appliquée pendant le refroidissement sur l'absorption de fluide. Les micrographies du composite consolidé à 10 bars montrent une bonne consolidation, pas de porosités visibles (de taille supérieure à  $1 \mu\text{m}$ ) et pas de rugosité de surface (Figure IV-8). Ces résultats sont en cohérence avec le mode de mise en œuvre que représente la presse, présumée efficace pour consolider correctement le matériau (forte pression).



**Figure IV-8** Micrographies a) de toute l'épaisseur et b) des plis au cœur d'un composite [0/90] 8 plis consolidé sous presse à 10 bars

De la même façon, un empilement à [0/90] de 8 plis est consolidé sous presse à 30 bars. Le composite ne présente pas de porosité visible (Figure IV-9). Néanmoins, les micrographies mettent en exergue une réorientation des plis sous l'effet de la pression (Figure IV-9b).



**Figure IV-9** Micrographies a) de toute l'épaisseur et b) des plis au cœur d'un composite [0/90] 8 plis consolidé sous presse à 30 bars

Par ailleurs, les plis semblent plus compacts, observation confirmée par la mesure de l'épaisseur de la plaque consolidée :  $e = 1,4$  mm pour la plaque consolidée sous 30 bars contre 1,5 mm pour celle consolidée sous 10 bars et 1,6 mm pour celles consolidées en VBO et autoclave.

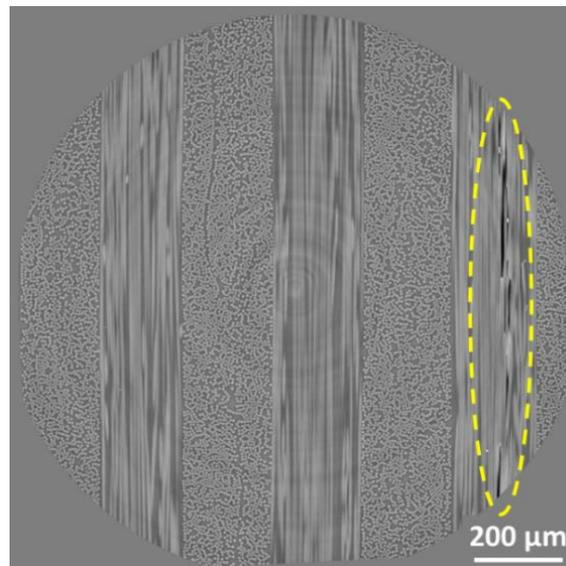
Pour conclure, les composites consolidés en VBO présentent quelques porosités résiduelles dues à la difficulté que rencontre le PEKK pour pénétrer les zones denses en fibres. L'autoclave permet, grâce à une pression plus élevée, de combler la plupart de ces zones. Les essais de consolidation sous presse montrent qu'une trop forte pression (ici 30 bars) conduit à une réorientation des nappes de composite. Les taux de porosité mesurés pour les composites consolidés en VBO peuvent atteindre 0,3% localement et sont proches de zéro pour les composites consolidés en autoclave et sous presse. Les C-scans, présentés dans la Figure E-1 et la Figure E-2 de l'Annexe E, confirment la qualité de consolidation satisfaisante des plaques. Néanmoins, la résolution des C-scans reste inférieure à celle fournie dans les micrographies.

### II.3. Porosité observée par tomographie aux rayons X

Les analyses par tomographie aux rayons X sont complémentaires aux micrographies présentées précédemment. En effet, la tomographie permet de reconstruire un volume

équivalent à un cylindre de 1,3 mm de diamètre et 1,3 mm de hauteur. La taille de ces volumes ne permet pas de déterminer le taux de porosité moyen des plaques car trop peu de volumes sont reconstruits pour un échantillon (2 à 4 par plaque) pour réaliser une étude statistique de la porosité. Néanmoins, ces volumes reconstruits fournissent des informations sur la localisation et la morphologie des porosités.

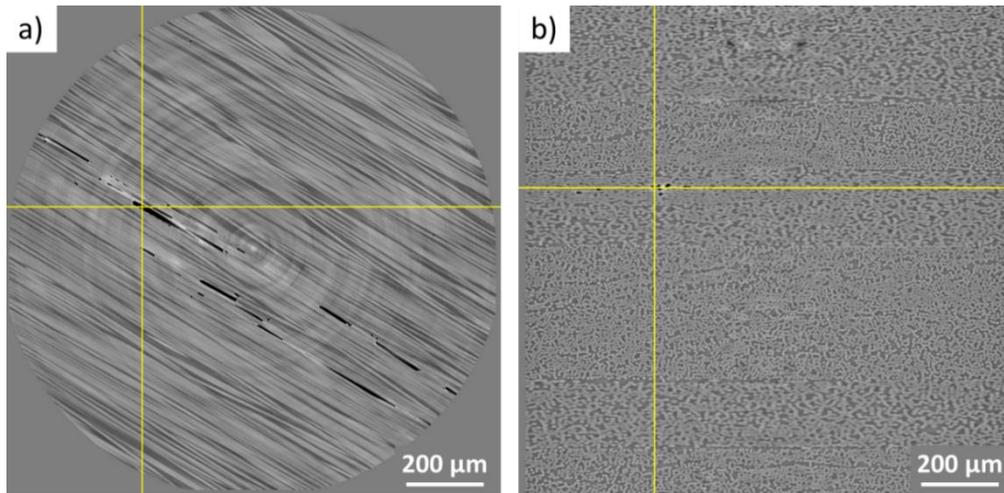
La Figure IV-10 montre que les porosités sont présentes au sein du pli et sont orientées le long des fibres de carbone. La tomographie permettant de reconstruire un volume, les porosités peuvent être observées dans différents plans.



**Figure IV-10** Image réalisée par tomographie aux rayons X d'un composite 0/90 24 plis consolidé en autoclave

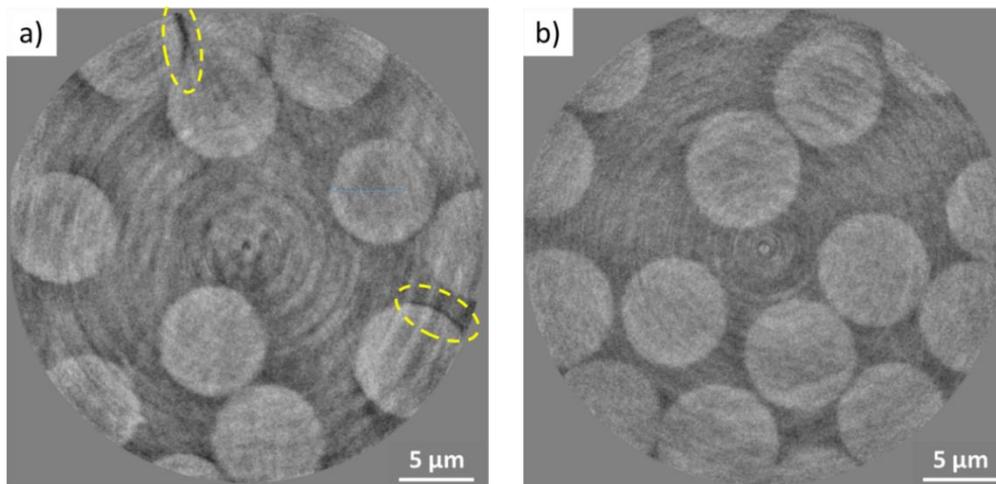
La Figure IV-11 montre bien la différence de taux de porosité qui peut être mesuré sur une image en fonction de l'orientation de la porosité (0,46% pour la Figure IV-11a et 0,11% pour la Figure IV-11b).

La taille des porosités observables en tomographie aux rayons X classique est du même ordre de grandeur que celles observables en microscopie optique ( $> 1 \mu\text{m}$ ). Par conséquent, des observations en nanotomographie aux rayons X sont réalisées sur différents échantillons afin de tenter d'observer des porosités de taille submicronique. Toutefois, l'observation reste très localisée et sans réelle possibilité de sélectionner au préalable la zone à observer (centre du pli ou région interpli) en raison de la complexité de préparation et de la taille de l'échantillon.



**Figure IV-11** Images réalisées par tomographie aux rayons X d'un composite [45/135] 24 plis consolidé en VBO a) dans le plan XY et b) dans le plan XZ. La croix jaune pointe le même endroit.

La Figure IV-12 présente des images de nanotomographie d'un monopli et d'un composite QI 24 plis. Malheureusement, il est difficile d'interpréter ce qui correspond aux zones entourées en jaune sur la Figure IV-12a. La différence de contraste entre la fibre et la matrice crée des artefacts pouvant s'apparenter à des zones plus foncées. Il n'est donc pas possible de conclure si cette observation correspond à une décohésion entre la fibre et la matrice ou à un simple artefact de mesure. Ce point sera discuté plus précisément dans le chapitre 5. Aucune porosité n'est visible sur la Figure IV-12b.

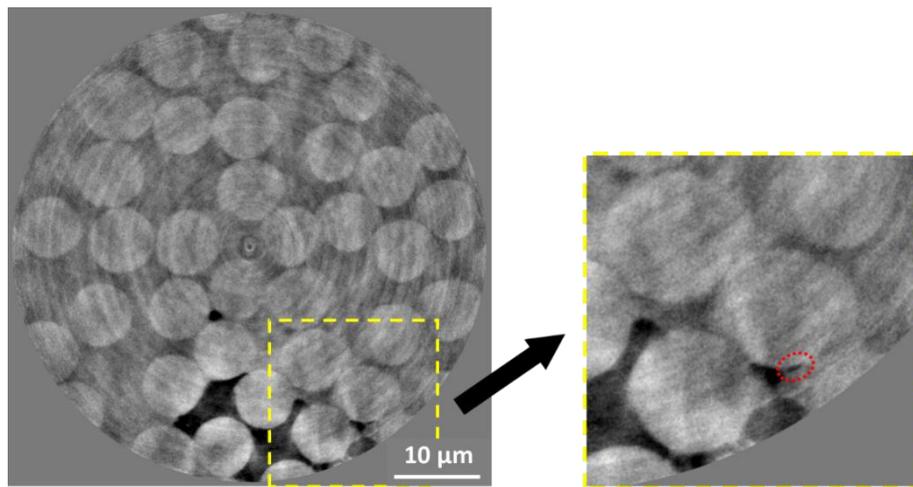


**Figure IV-12** Images réalisées par nanotomographie aux rayons X d'un composite a) UD 1 pli consolidé sous presse et b) QI 24 plis consolidé en autoclave (scans à 180°)

Par ailleurs, la zone observée en nanotomographie correspond cette fois-ci à un cylindre de diamètre 40 μm sur une hauteur de 40 μm. Il est possible d'effectuer un scan à 180° ou 360°.

Le second permet d'observer une zone environ deux fois plus grande. Au vu du peu de porosité présente dans les composites consolidés, il est peu probable de scanner une zone poreuse lors de l'observation en nanotomographie.

Néanmoins, afin de déterminer quelle taille de porosité est visible en nanotomographie, des échantillons de nappe non consolidée sont scannés (Figure IV-13). Les porosités apparaissent clairement sur l'image et la taille observable est inférieure au micron (zone entourée en rouge).



**Figure IV-13** Image réalisée par nanotomographie aux rayons X d'une nappe (lot de nappe 2) non consolidée (scan à 360°)

Pour conclure, les méthodes d'observation utilisées ici (microscopie optique et tomographie aux rayons X) permettent d'observer des porosités d'au moins 1 µm. La nanotomographie permet de réduire cette taille aux environs de 300 nm mais sans certitude quant aux phénomènes observés aux interfaces fibre/matrice. La tomographie (micro et nano) ne permet pas de quantifier le taux de porosité d'un échantillon du fait des petites dimensions des volumes observés. Les micrographies réalisées permettent quant à elles d'obtenir un ordre de grandeur du taux de porosité des composites étudiés en observant la totalité de l'épaisseur de la plaque sur plusieurs échantillons d'une largeur d'environ 2 cm.

### III. Mécanismes d'absorption d'eau par le composite PEKK/FC

Dans cette partie, l'absorption d'eau par le composite PEKK/FC est déterminée par immersion dans l'eau distillée à 70°C. Les coefficients de diffusion dans le PEKK déterminés précédemment (cf chapitre 3) ainsi que l'état de l'art permettent de comprendre que le phénomène d'absorption d'eau dans le composite étudié dans cette thèse est un processus relativement lent. La température d'immersion sélectionnée est la plus élevée de celles étudiées pour le PEKK pur afin d'accélérer les processus lors de l'exposition du PEKK/FC dans l'eau.

Les paragraphes suivants montrent l'influence de plusieurs paramètres sur le transport d'eau. L'effet de l'orientation des plis les uns par rapport aux autres, du nombre de plis constituant l'empilement impliquant une variation de géométrie, du mode de mise en œuvre de la pièce ainsi que l'effet de l'interpli et des porosités sont étudiés.

#### III.1. Géométrie des échantillons

Contrairement aux carrés suiveurs utilisés pour déterminer la cinétique d'absorption d'eau dans le PEKK pur, l'épaisseur des échantillons de composite PEKK/FC varie en fonction du nombre de plis considéré. Le ratio d'aspect (largeur/épaisseur) des carrés suiveurs de PEKK est de 25 tandis que celui des composites varie de 63 pour les 4 plis à 11 pour les 24 plis. Par ailleurs, contrairement au PEKK pur, le composite est un matériau anisotrope pouvant mener à des phénomènes de diffusion autres que ceux correspondant à la diffusion de l'eau dans la matrice (absorption par capillarité dans les éventuelles porosités). Les effets de bords des échantillons de PEKK/FC doivent donc impérativement être estimés avant de comparer les résultats avec le PEKK. Deux fois 4 échantillons de composite unidirectionnel de 4 plis  $[[0]_4]$  sont découpés suivant les dimensions présentées dans la Figure IV-14 et immergés dans l'eau à 70°C [99]. La diffusion de l'eau dans l'échantillon longitudinal est régie par la diffusion dans la direction transverse aux fibres tandis que la diffusion dans l'échantillon transversal est régie par la diffusion le long des fibres (longitudinale).

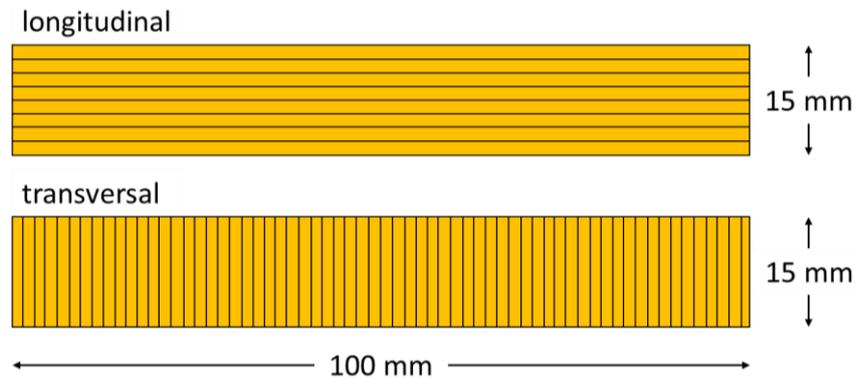


Figure IV-14 Schéma des échantillons de PEKK/FC UD 4 plis immergés dans l'eau à 70°C

La prise en masse en fonction du temps est présentée dans la Figure IV-15.

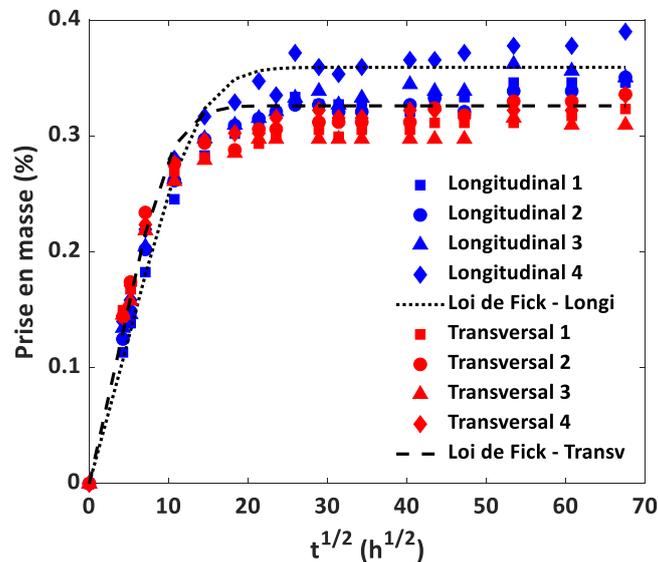


Figure IV-15 Prise en masse des composites UD 4 plis découpés dans la direction longitudinale et dans la direction transversale aux fibres, immergés dans l'eau à 70°C

Un coefficient de diffusion apparent est déterminé pour les deux cas de figure. Les modalités de calcul de ce coefficient de diffusion seront précisées dans le paragraphe III.3.2. Les coefficients de diffusion apparents de l'eau dans le composite découpé dans la direction des fibres (longitudinal) et celui découpé dans la direction transverse sont équivalents ( $D = 0,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D = 0,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). De ce fait, l'absorption d'eau dans ces échantillons est régie essentiellement par l'absorption d'eau dans l'épaisseur de la plaque par les surfaces supérieure et inférieure de l'échantillon. Cette diffusion correspond à la diffusion dans la direction transverse aux fibres. Les effets de bords sont considérés comme négligeables pour ces composites 4 plis. Ils seront discutés plus en détails par la suite pour les composites plus

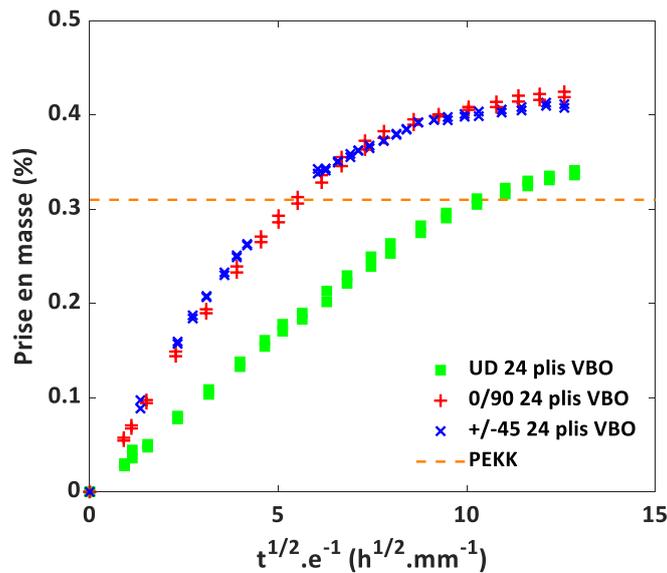
épais. Néanmoins, malgré la différence de géométrie de ces échantillons, les valeurs de prise en eau à saturation ( $w_\infty$ ) devraient être identiques. La différence observée entre les deux  $w_\infty$  suggère que les échantillons longitudinaux ont pu être endommagés lors de la découpe. Des fibres ont pu être arrachées sur les bords longs, du fait de leur orientation vis-à-vis de la direction de découpe. Malgré cette différence, les coefficients de diffusion apparents déterminés précédemment sont peu affectés par cette différence de plateaux de saturation qui reste faible. Humeau *et al.* [99], auteurs de l'étude dont est tirée cette expérimentation, mesurent un coefficient de diffusion dans la direction longitudinale bien supérieur à celui dans la direction transverse aux fibres. Ce résultat est contraire à ce qui est mesuré ici (Figure IV-15) du fait d'une porosité anisotrope non négligeable présente le long des fibres dans le matériau considéré dans l'étude de ces auteurs.

### III.2. Immersion de composites unidirectionnels et croisés

Dans cette partie, des composites unidirectionnels et croisés (0/90 et  $\pm 45^\circ$ ) sont immergés dans l'eau à 70°C. Cette température permet d'accélérer le processus d'absorption d'eau par le composite dont les fibres de carbone, inertes à l'eau, ralentissent la diffusion. L'ensemble des résultats de prise en masse en immersion pour les différents empilements sont d'abord présentés puis discutés. Les résultats d'absorption en fonction du type de consolidation sont présentés par la suite.

#### III.2.1. Orientation des plis

Les premiers essais consistent à observer l'effet de l'orientation des plis sur l'absorption d'eau. Des empilements de 24 plis unidirectionnel ( $[0]_{24}$ ) et « croisés » à 0/90 ( $[0/90]_{6s}$ ) et  $\pm 45^\circ$  ( $[45/135]_{6s}$ ) consolidés sous bâche à vide (VBO) sont immergés dans l'eau à 70°C durant 3500 heures. Les courbes de prise en masse en fonction de la racine du temps corrigée de l'épaisseur des échantillons sont présentées dans la Figure IV-16. Les mesures étant réalisées uniquement sur deux échantillons pour chaque condition d'empilement, les données des deux échantillons sont montrées dans cette figure.



**Figure IV-16** Prise en masse de composites 24 plis UD et croisés consolidés en VBO immergés dans l'eau à 70°C

La prise en eau mesurée pour le PEKK pur à 70°C ( $w_{\infty} = 0,91\%$ ) ramenée à la prise en eau de la matrice PEKK ( $v_m = 0,34\%$  soit  $w_{\infty, \text{corrigé}} = 0,31\%$ ) est indiquée en pointillés oranges.

A 3500 heures d'immersion, le composite unidirectionnel absorbe légèrement plus d'eau que la matrice PEKK pure tandis que les composites dits « croisés » absorbent 35% plus d'eau que la matrice PEKK. Les taux de porosité moyens mesurés par microscopie optique sont inférieurs à 0,1% quelle que soit l'orientation des plis. Le mode de consolidation VBO peut donc être à l'origine de porosités résiduelles dans lesquelles l'eau peut s'accumuler. La quantité d'eau absorbée à saturation est donc plus grande pour des composites VBO que celle observée si on considère la matrice PEKK seule. Les taux de porosité mesurés semblent expliquer en partie les 0,1% d'eau absorbée supplémentaires par les composites UD.

Pritchard et Randles [122] observent cette même différence d'absorption dans des composites PEEK/FC UD et croisés ( $\pm 45^\circ$  et QI) immergés dans l'eau à 23°C. Les auteurs expliquent ce phénomène par la présence de contraintes résiduelles aux interplis dans les composites croisés du fait de la différence d'orientation des plis. La diffusion serait accélérée par des contraintes en traction qui augmentent le volume libre. Les auteurs concluent que les composites UD absorbent l'eau plus lentement (en accord avec les résultats actuels) mais font l'hypothèse que le plateau de saturation sera équivalent pour tous les types d'empilement (en contradiction avec les résultats actuels). Néanmoins, l'hypothèse selon laquelle le volume

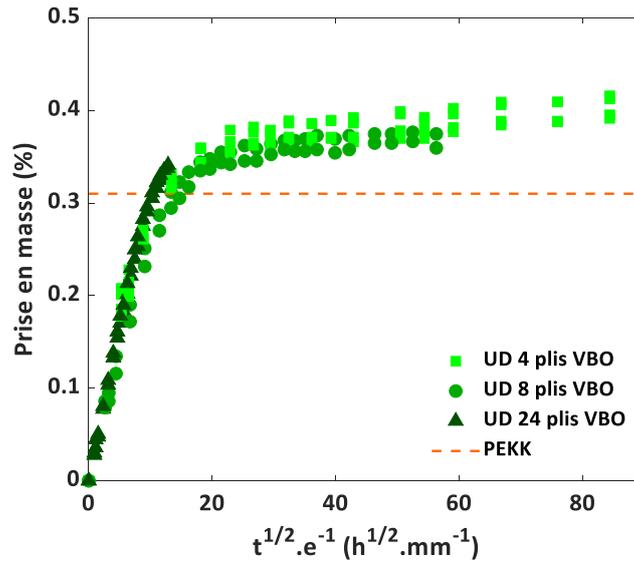
libre créé par les contraintes en traction jouée sur  $D$  devrait également influencer la quantité d'eau absorbée à saturation ( $w_\infty$ ). Une autre explication possible est que ces contraintes créent des porosités de taille inférieure au micromètre au niveau des interplis du composite croisé. Ces porosités peuvent être plus ou moins accessibles à l'eau. Cette hypothèse sera discutée dans la suite du document.

Les valeurs de pourcentage d'eau absorbé à saturation ( $w_\infty$ ) extraites de la littérature pour des composites PEEK/FC en immersion dans l'eau sont cohérentes avec celles mesurées dans le composite PEKK/FC actuel. Pritchard et Randles [122] mesurent une absorption de 0,40% environ pour un composite PEEK/FC empilé à  $\pm 45^\circ$ , valeur légèrement supérieure aux 0,2% mesurés par Buchman et Isayev [184] pour des composites PEEK/FC empilés à  $0/90$  et  $\pm 45^\circ$ . Plusieurs auteurs mesurent une absorption de 0,12 à 0,21% pour des composites PEEK/FC empilés à  $0/90$  et  $\pm 45^\circ$  exposés à  $80^\circ\text{C}/85\% \text{ HR}$  ou  $80^\circ\text{C}/90\% \text{ HR}$  [64,130]. Il est important de noter que les taux de fibres de ces composites sont similaires à ceux du composite PEKK/FC utilisé dans l'étude actuelle. Le PEEK absorbant moins d'eau que le PEKK (cf chapitre 3), il est logique d'obtenir des valeurs d'absorption inférieures à celles mesurées pour le PEKK/FC.

### III.2.2. Variation du nombre de plis

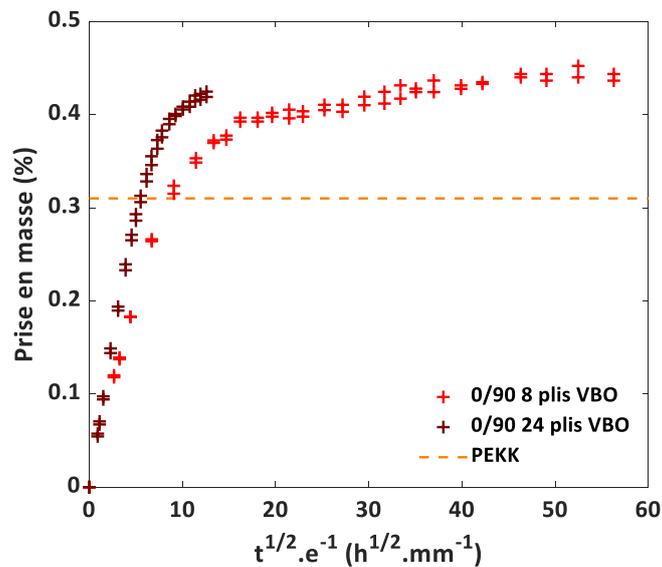
L'effet du nombre de plis sur le transport d'eau dans le composite est étudié, à la fois sur un composite unidirectionnel et croisé (ici à  $0/90$ ). Afin de limiter le nombre de paramètres variables, l'ensemble des composites présentés dans cette partie est consolidé en VBO. La prise en eau de composites unidirectionnels en fonction du nombre de plis (4, 8 et 24) est présentée dans la Figure IV-17. Les données sont présentées pour les deux échantillons sur lesquels sont réalisées les mesures (4 échantillons pour l'UD 4 plis).

L'immersion de composites de 4 et 8 plis permet de s'approcher du plateau de saturation et confirme l'absorption plus importante d'eau par rapport à la quantité absorbée à saturation par le PEKK seul (0,31%). Par ailleurs, l'absorption d'eau par les composites UD montre peu de différence de prise en eau avec le nombre de plis. Seul l'UD de 24 plis n'est pas arrivé à saturation dans les 3500 heures d'immersion.



**Figure IV-17** *Prise en masse de composites unidirectionnels de 4, 8 et 24 plis consolidés en VBO, immergés dans l'eau à 70°C*

L'effet du nombre de plis sur l'absorption est également étudié pour le composite orienté à 0/90 de 8 et 24 plis (Figure IV-18).



**Figure IV-18** *Prise en masse de composites [0/90] de 8 et 24 plis consolidés en VBO, immergés dans l'eau à 70°C*

Tout comme pour le composite UD de 24 plis, le composite 0/90 de 24 plis n'a pas atteint de plateau de saturation dans les 3500h d'immersion dans l'eau à 70°C. Le composite 0/90 de 8 plis observe un fort ralentissement de l'absorption d'eau mais n'atteint pas encore de plateau de saturation net. Dans les deux cas, la quantité d'eau absorbée dépasse celle absorbée par la

matrice PEKK seule à saturation (0,31%) et par les composites UD (0,40% pour le [0]4). Ce surplus d'eau absorbée peut être expliqué en partie par le taux de porosité mesuré dans les composites croisés, similaire à celui des UD (moins de 0,1%). Néanmoins, d'autres phénomènes pouvant être liés à la présence d'interplis, plus nets que ceux observés dans les composites unidirectionnels dont les interplis sont particulièrement peu distinguables, expliqueraient l'absorption plus importante d'eau par les empilements croisés. Cette hypothèse sera traitée dans le chapitre 5.

### III.3. Diffusion d'eau dans le composite

#### III.3.1. Effet de l'empilement sur la diffusion

Comme montré dans le paragraphe précédent (section II), les composites UD et croisés consolidés en VBO présentent quelques porosités résiduelles. En première hypothèse, l'absorption d'eau plus importante dans les composites croisés peut être expliquée par la présence d'interplis nets, moins distinguables dans l'UD.

Un coefficient de diffusion apparent ( $D_{app}$ ) est calculé entre 0 et 50% du pourcentage massique d'eau absorbée à saturation tel que [86] :

$$\frac{w(t)}{w_{\infty}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{D_{app} t}{e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. IV-1}$$

Cette relation revient à déterminer la pente de la courbe de la prise en eau ( $w$ ) corrigée de la prise en eau à saturation ( $w_{\infty}$ ) en fonction de la racine du temps.

Les résultats de l'absorption d'eau (à saturation ou à 3500h d'immersion pour les composites 24 plis) ainsi que les coefficients de diffusion apparents sont présentés dans le Tableau IV-1. Comme attendu, l'absorption d'eau dans le composite est plus lente que dans le PEKK du fait de la tortuosité apportée par la présence de fibres. Les chemins de diffusion sont allongés dans les directions transverses aux fibres.

**Tableau IV-1 Coefficient de diffusion apparent ( $D_{app}$ ) et prise en masse à saturation pour les composites 8 plis et à 3500h d'immersion dans l'eau à 70°C pour les composites 24 plis consolidés en VBO**

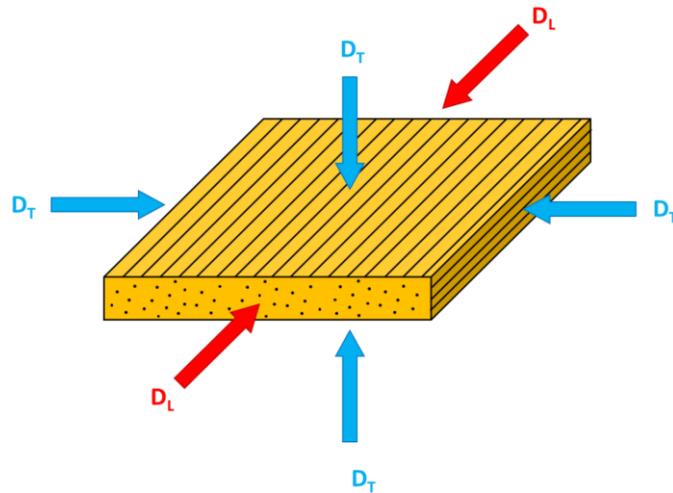
	PEKK	UD			0/90		±45
		4 plis	8 plis	24 plis	8 plis	24 plis	24 plis
Epaisseur (mm)	2 mm	0,8	1,6	4,6	1,6	4,7	4,7
$w_{\infty}$ (%)	0,31%*	0,40	0,37	0,34**	0,45	0,42**	0,41**
$D_{app} \times 10^{-12}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	2,2	0,4	0,3	0,6 ( $w_{\infty} = 0,34\%$ ) 0,4 ( $w_{\infty} = 0,39\%$ )	0,5	1,2 ( $w_{\infty} = 0,42\%$ ) 1,1 ( $w_{\infty} = 0,45\%$ )	1,5

\*valeur corrigée pour correspondre au taux de PEKK du composite PEKK/FC

\*\*valeur obtenue à 3500 heures d'immersion, échantillon non saturé en eau

Les coefficients de diffusion apparents mesurés pour les trois empilements UD sont du même ordre de grandeur et bien inférieurs à celui du PEKK seul du fait de la présence de fibres qui ralentissent la diffusion.  $D_{app}$  pour le composite UD 24 plis n'est qu'une approximation. En effet, le plateau d'absorption n'étant pas atteint, le coefficient de diffusion ne peut pas être correctement évalué. En imposant  $w_{\infty} = 0,39\%$  (correspondant à la moyenne des plateaux mesurés pour les UD 4 plis et 8 plis), le coefficient de diffusion apparent dans l'UD 24 plis devient  $D_{app} = 0,4 \times 10^{-12} m^2 \cdot s^{-1}$ . Cette valeur correspond aux coefficients de diffusion apparents mesurés pour les UD 4 et 8 plis.

La vitesse de diffusion de l'eau dans l'UD n'est pas affectée par le nombre de plis. Les effets de bords semblent donc négligeables. Pour le vérifier, ce coefficient de diffusion apparent  $D_{app}$  est comparé à la vitesse de diffusion dans l'épaisseur de la plaque (donc en transverse). Plusieurs relations liant le coefficient de diffusion dans la direction transverse ( $D_T$ ) au coefficient de diffusion de la matrice (correspondant à la diffusion dans la direction longitudinale,  $D_L$ ) ont été détaillées dans le chapitre 1. Le schéma fourni en Figure IV-19 permet de représenter les différents coefficients de diffusion dans la plaque UD.



**Figure IV-19 Schéma d'un carré suiveur de composite UD et des coefficients de diffusion transverse ( $D_T$ ) et longitudinal ( $D_L$ )**

La loi de Shen et Springer est la plus couramment utilisée et est telle que [117]:

$$D_T = D_m \left( 1 - 2 \sqrt{\frac{v_f}{\pi}} \right) \quad \text{Eq. IV-2}$$

Avec  $D_m$  le coefficient de diffusion de la matrice (soit  $2,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $70^\circ\text{C}$ ) et  $v_f$  la fraction volumique de fibres (ici 0,60). D'après cette relation,  $D_T$  vaut en théorie  $0,28 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , valeur très proche de celles déterminées pour  $D_{app}$  (cf Tableau IV-1). Les lois permettant de calculer  $D_T$  sont applicables uniquement aux composites UD, ces derniers ne semblent donc pas comporter de défauts. En sachant que le coefficient de diffusion apparent dans le composite ( $D_{app}$ ) correspond à une relation entre  $D_T$  et  $D_L$  (qui équivaut à  $D_m$ ), alors  $D_{app}$  semble régi en majorité par la diffusion dans la direction transverse ( $D_T$ ). La diffusion dans le composite UD correspond donc à de la diffusion transverse aux fibres ( $D_T$ ) dont la valeur théorique est environ dix fois inférieure à la vitesse de diffusion le long des fibres.

Les coefficients de diffusion apparents mesurés pour les composites 0/90 et  $\pm 45$  de 24 plis sont du même ordre de grandeur. La diffusion semble plus rapide dans le composite croisé que dans le composite unidirectionnel. Néanmoins, les valeurs de  $D_{app}$  sont très similaires pour les composites UD et 0/90 de 8 plis.

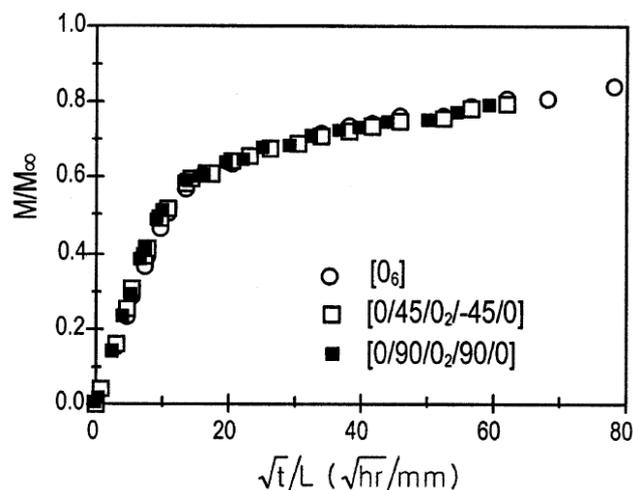
Pour un même type d'empilement, la différence de vitesses d'absorption entre un composite 8 plis et 24 plis peut être expliquée par un effet de bord dû à la géométrie des échantillons.

En effet, les échantillons ont une surface de 50x50 mm<sup>2</sup> pour une épaisseur d'environ 4,6 mm. La diffusion d'eau par les bords de l'échantillon n'est donc certainement pas négligeable. Le composite unidirectionnel présente deux des quatre bords sur lesquels les fibres sont découpées à 90° (Figure IV-20a) tandis que les composites croisés présentent les quatre bords avec des fibres coupées soit à 0° et 90° soit à 45° (Figure IV-20b et Figure IV-20c). Par ailleurs, les interplis des composites croisés sont distinguables contrairement à ceux d'un composite UD et peuvent agir en canaux préférentiels de diffusion.



**Figure IV-20** Vue en coupe partielle d'un échantillon de composite a) unidirectionnel, b) empilé à 0/90, c) empilé à ±45°

De la même façon que ce qui est observé ici pour les composites 8 plis, Choi *et al.* [132] ne remarquent aucune différence de vitesse d'absorption d'eau entre des composites à matrice époxy renforcée en fibres de carbone d'empilement [0]<sub>6</sub>, [0/45/0<sub>2</sub>/-45/0] et [0/90/0<sub>2</sub>/90/0] (cf Figure IV-21).



**Figure IV-21** Prise en eau normalisée d'un composite époxy/FC pour différents empilements

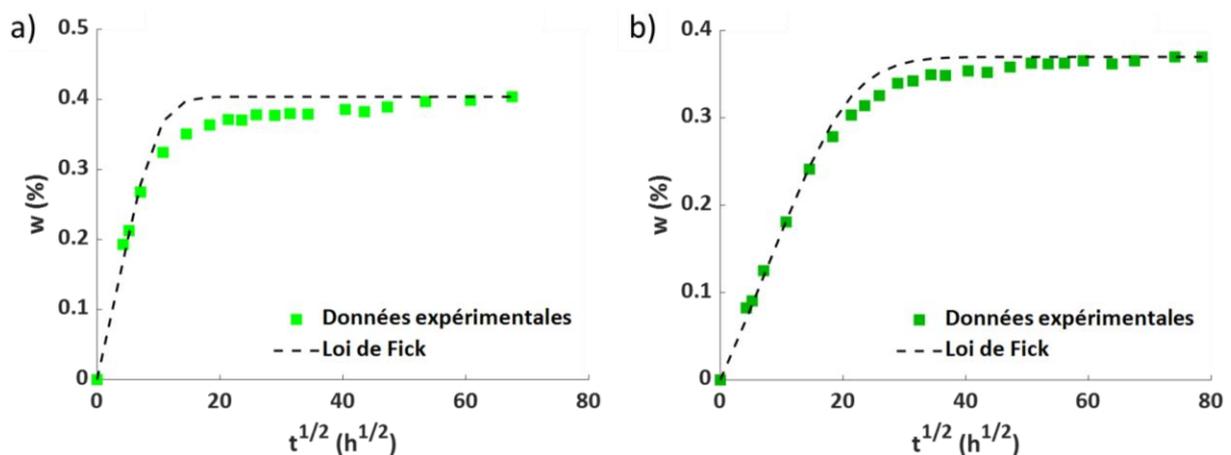
Les observations de Choi *et al.* sont donc vraisemblablement liées à l'épaisseur des échantillons testés qui sont suffisamment fins pour s'affranchir d'éventuels effets de bords. Par ailleurs, Choi *et al.* étudient l'effet de l'épaisseur des composites UD (donc du nombre de plis) sur la diffusion d'eau dans un composite époxy/FC. Les auteurs montrent que le

coefficient de diffusion est équivalent pour un composite  $[0]_3$  et  $[0]_6$  mais n'apportent pas d'informations sur la prise en eau à saturation en fonction de l'épaisseur. A l'inverse, Pritchard et Randles [122] mesurent une vitesse d'absorption de fluides (eau, jet fuel et dichlorométhane) croissante avec le nombre de plis pour un composite UD PEEK/FC. Les auteurs expliquent cette différence par la relaxation des contraintes résiduelles en traction présentes dans la matrice des composites plus épais suite à leur mise en œuvre. Selon les auteurs, l'eau absorbée permet de relaxer ces contraintes et accélère la diffusion. Pour l'instant, l'influence de contraintes résiduelles sur la diffusion au sein de la matrice n'est pas considérée tant que l'absence d'endommagement ou de porosité de taille inférieure à celle visible en microscopie optique n'est pas prouvée. Ce point sera discuté dans le chapitre 5.

### III.3.2. Modélisation 1D de la diffusion

Les coefficients de diffusion apparents déterminés précédemment sont mesurés sur la pente initiale de la courbe de la prise en eau corrigée du pourcentage massique à saturation par une relation basée sur la loi de Fick (Eq. IV-1). L'objectif est désormais de déterminer les phénomènes régissant la diffusion de l'eau dans le composite PEKK/FC.

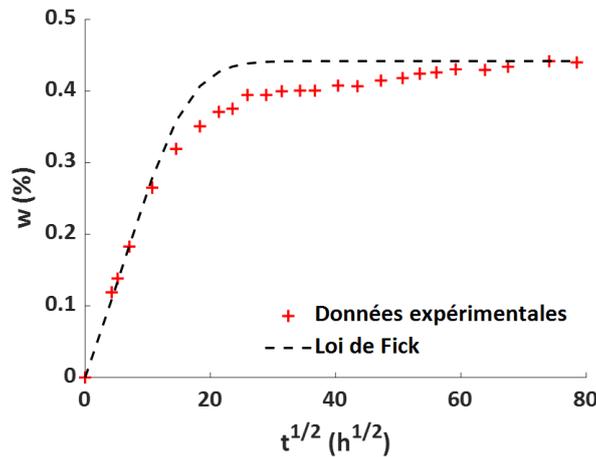
Le modèle MATLAB défini dans le chapitre 3 est utilisé pour modéliser les courbes d'absorption dans les composites de 8 plis (plus proches d'une saturation que les 24 plis) en appliquant la loi de Fick. La Figure IV-22 présente la modélisation par la loi de Fick du composite UD 4 et 8 plis.



**Figure IV-22** Modélisation des courbes d'absorption d'eau en immersion à 70°C par la loi de Fick pour le composite unidirectionnel a) 4 plis et b) 8 plis

La loi de Fick modélise correctement l'absorption d'eau aux temps courts pour le composite unidirectionnel (relation linéaire entre  $w$  et la racine du temps). Néanmoins, une divergence est observée à temps longs. Le plateau de saturation n'étant pas tout à fait atteint, il est difficile de tirer une conclusion claire sur la loi régissant l'absorption d'eau dans l'UD.

La Figure IV-23 présente cette modélisation pour le composite 0/90 de 8 plis.



**Figure IV-23 Modélisation des courbes d'absorption d'eau en immersion à 70°C par la loi de Fick pour le composite [0/90] 8 plis**

Concernant les empilements « croisés » (0/90 et  $\pm 45^\circ$ ), la loi de Fick ne parvient pas à modéliser l'absorption d'eau. Malgré une relation linéaire aux temps courts entre le pourcentage massique d'eau absorbée et la racine du temps, typique d'un comportement fickien, la diffusion dévie aux temps plus longs. Elle semble ralentir à partir de 50% de  $w_\infty$ .

Ce type de diffusion pseudo-fickienne est décrit dans la littérature typiquement dans le cas d'une diffusion « Dual-Fick » ou encore d'une diffusion en deux étapes de type « Langmuir ». La diffusion « Dual-Fick » correspond à deux processus fickiens ayant lieu simultanément avec deux coefficients de diffusion ( $D_1$  et  $D_2$ ) distincts ainsi que deux valeurs de plateau de saturation distinctes ( $w_{\infty,1}$  et  $w_{\infty,2}$ ) [185,186]. Dans le cas de la diffusion de Langmuir décrite par Carter et Kibler, il existe un premier processus rapide de diffusion de Fick durant lequel l'eau libre ( $n$ ) diffuse de proche en proche. En parallèle, un second processus plus lent concerne l'eau liée ( $N$ ) adsorbée sur les surfaces des défauts de type microcavités et porosités (Eq. I-21) [90].

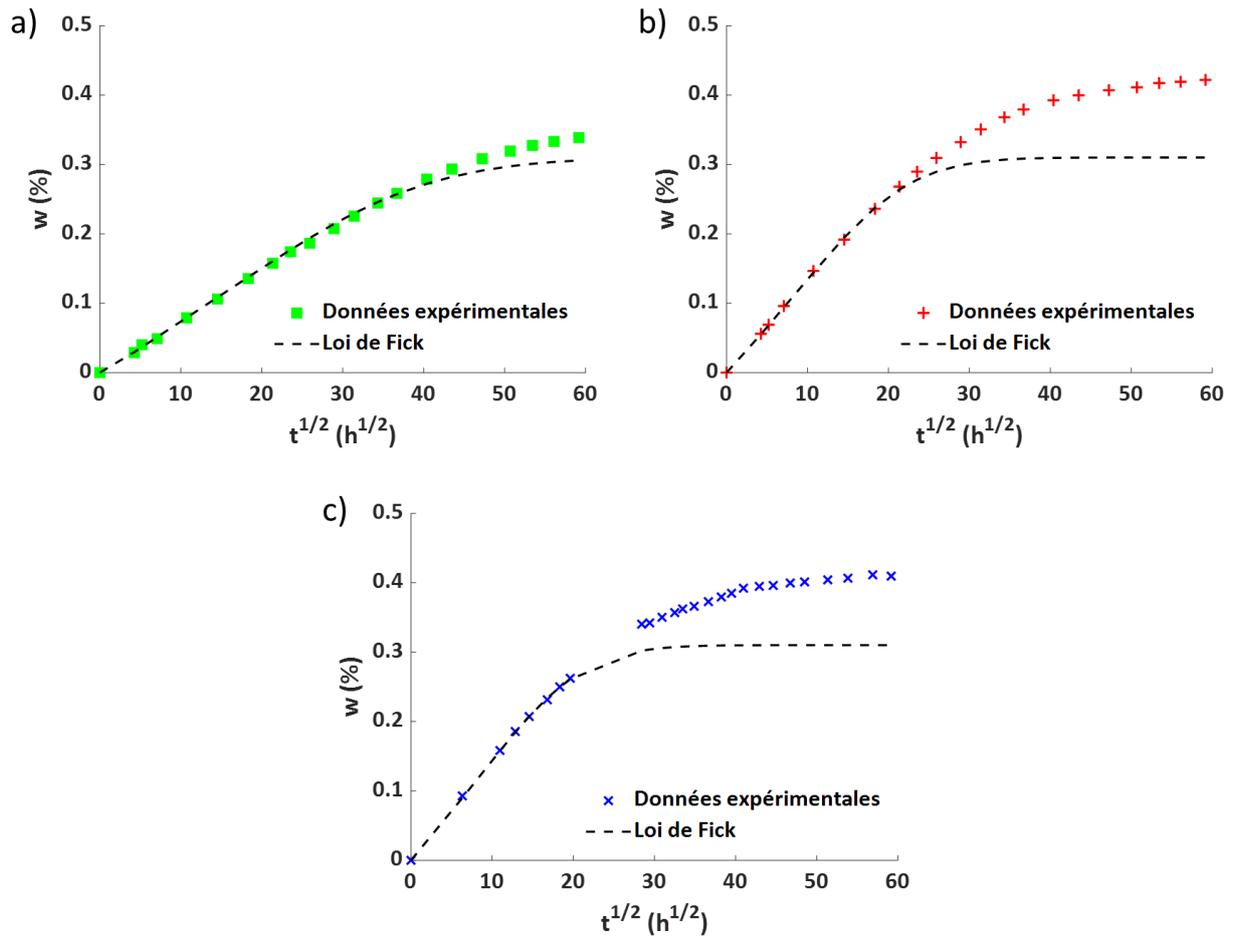
$$\begin{cases} D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial t} \\ \frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \end{cases} \quad \text{Eq. IV-3}$$

Par conséquent, la loi de Fick modélise bien l'absorption à temps courts mais pas à temps longs.

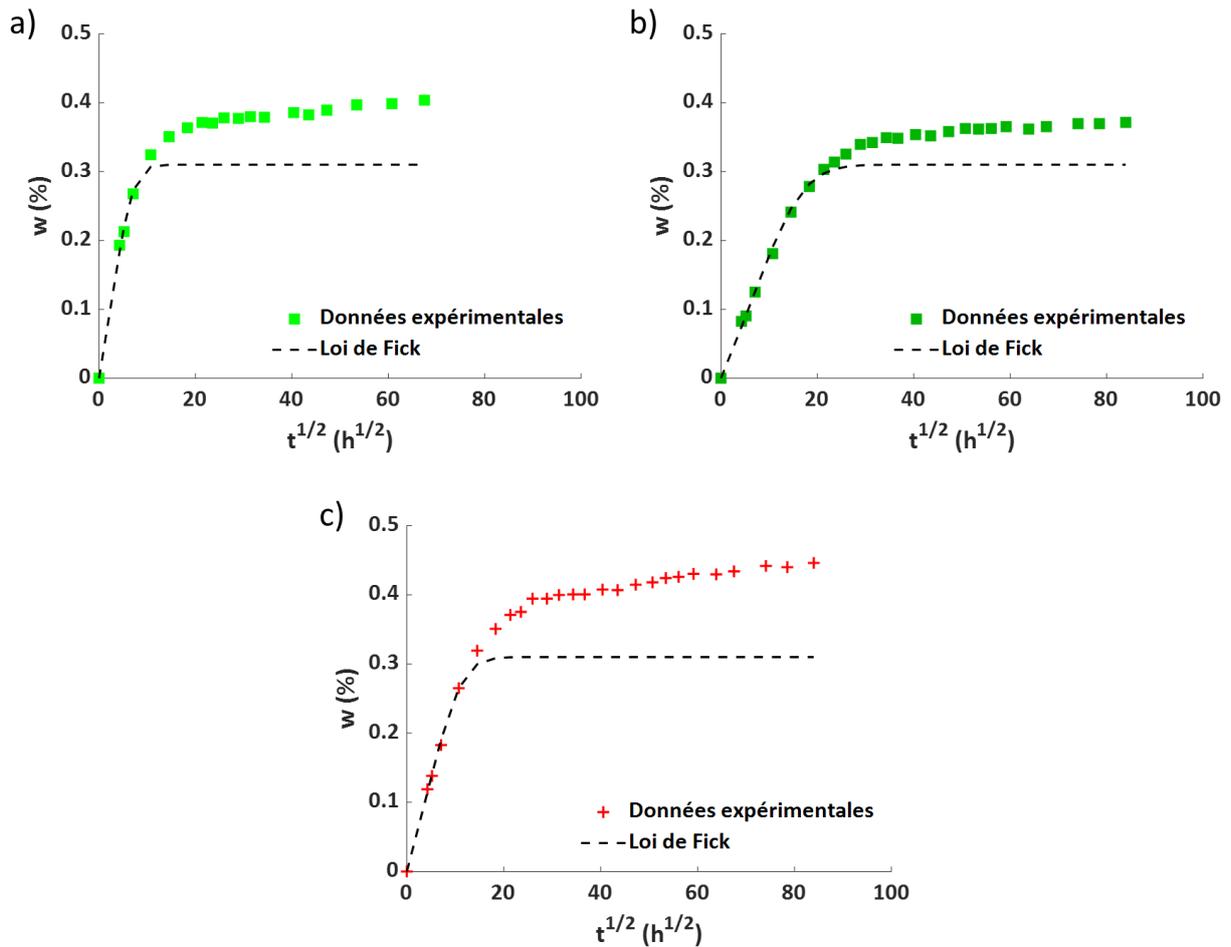
Zhou et Lucas [143] observent une déviation de la loi de Fick pour un composite époxy/FC similaire aux observations actuelles pour le PEKK/FC. Les auteurs expliquent cette déviation par l'absorption d'eau dans des microfissures formées par endommagement hygrothermique. Néanmoins, les échantillons de PEKK/FC ne présentent aucune forme visible d'endommagement ( $> 1 \mu\text{m}$ ). Cocard [185] montre dans ses travaux de thèse sur une résine époxy, que la diffusion d'eau suit une loi en deux étapes (Langmuir). La diffusion d'eau dans la résine n'est pas fickienne lors du premier cycle de sorption mais suit une loi de Fick en désorption puis lors des cycles de sorption/désorption suivants. Après désorption, la masse initiale n'est pas retrouvée. L'auteure interprète cela comme l'eau liée chimiquement à la résine et qui ne peut pas être extraite dans les conditions de désorption appliquées. Seule l'eau libre diffuse, suivant une loi de Fick.

Néanmoins, la masse initiale est retrouvée après désorption du composite PEKK/FC. La loi de diffusion régissant le transport d'eau dans le composite actuel ne semble pas s'apparenter à une diffusion en deux étapes incluant un processus de Langmuir mais plutôt à un premier processus fickien suivi d'un second processus de diffusion.

Pour tester cette hypothèse, les courbes d'absorption sont modélisées par la loi de Fick en considérant un plateau à  $w_\infty = 0,31\%$ , correspondant à ce que le PEKK seul absorbe. Cette présentation permet d'observer la composante théoriquement liée à la diffusion dans la matrice PEKK pour les composites 24 plis (Figure IV-24) et les composites 4 et 8 plis (Figure IV-25).



**Figure IV-24** Modélisation des courbes d'absorption d'eau en immersion à 70°C par la loi de Fick pour le composite 24 plus a) unidirectionnel, b) empilé à 0/90, c) empilé à ±45° pour  $w_{\infty} = 0,31\%$



**Figure IV-25** Modélisation des courbes d'absorption d'eau en immersion à 70°C par la loi de Fick pour le composite a) UD 4 plis, b) UD 8 plis, c) 0/90 8 plis pour  $w_{\infty} = 0,31\%$

Les coefficients de diffusion apparents mesurés en considérant la prise en masse à saturation dans la matrice PEKK (nommés  $D_{ref}$ ) sont donnés dans le Tableau IV-2.

**Tableau IV-2** Coefficient de diffusion apparent mesuré sur l'ensemble des points ( $D_{app}$ ) et coefficient de diffusion apparent correspondant à la contribution de la matrice ( $D_{ref}$ ) pour les différents composites étudiés. Les valeurs données sont estimées à  $\pm 0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

	PEKK	UD			0/90		±45
		4 plis	8 plis	24 plis	8 plis	24 plis	24 plis
$D_{app} \times 10^{-12} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	2,2	0,4	0,3	0,4 ( $w_{\infty} = 0,39\%$ )	0,5	1,1 ( $w_{\infty} = 0,45\%$ )	1,5
$D_{ref} \times 10^{-12} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$		0,7	0,4	0,7	1,1	2,3	2,6

Les coefficients  $D_{ref}$  mesurés pour les composites unidirectionnels (quel que soit le nombre de plis) sont 3 à 4 fois inférieurs au coefficient de diffusion de l'eau dans le PEKK. Cette diminution est liée à la tortuosité engendrée par les fibres. En revanche, le coefficient de diffusion  $D_{ref}$  dans les composites croisés est du même ordre de grandeur que celui dans le PEKK. Ce résultat est incohérent avec la tortuosité engendrée par les fibres et confirme la possibilité d'effets de bords accélérant la diffusion de l'eau dans ces empilements, éventuellement par remplissage de porosités ouvertes sur les bords.

Pour résumer, le composite unidirectionnel absorbe légèrement plus d'eau que ce que la matrice PEKK seule absorbe, du fait des quelques porosités résiduelles liées au mode de consolidation VBO pour lequel les zones riches en fibres sont difficilement comblées par la matrice PEKK. Le taux de porosité résiduel est néanmoins très faible ( $< 0,1\%$ ) que ce soit pour les composites UD ou croisés. Par ailleurs, la prise en masse des composites croisés est légèrement supérieure à celle de l'UD, laissant penser la présence d'une porosité supplémentaire dans ces types d'empilement dont les interplis sont nettement plus marqués que dans l'UD.

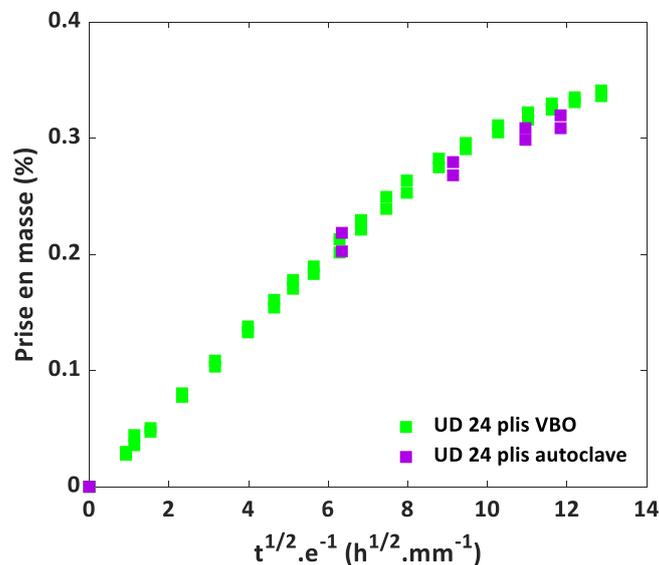
Les coefficients de diffusion apparents pour des empilements UD de 8 et 24 plis correspondent à la diffusion de l'eau dans la direction transverse aux fibres ( $D_{app} = D_T$ ). Contrairement à ce qui a pu être observé pour les composites croisés dont les coefficients de diffusion apparents sont quatre fois supérieurs dans les empilements 24 plis que 8 plis, les effets de bord sont négligeables pour le composite UD 24 plis. L'ensemble de ces résultats suggère un phénomène d'absorption supplémentaire dans les composites croisés, probablement sous forme de porosité, augmentant le coefficient de diffusion et la quantité d'eau absorbée. Cette porosité n'est pas visible par les techniques d'imagerie employées jusqu'à maintenant.

Finalement, la modélisation des courbes d'absorption montre que la diffusion dans le composite PEKK/FC est pseudo-fickienne et que la première étape de diffusion correspond à la diffusion de l'eau dans la matrice des composites UD. Néanmoins, pour les composites croisés dont le coefficient de diffusion est quatre fois plus élevé, cette diffusion semble doublée d'un second phénomène ayant lieu en parallèle. Le chapitre suivant permettra de

répondre à certaines hypothèses émises quant à la présence d'une porosité de taille submicronique dans les composites croisés.

### III.4. Mode de consolidation

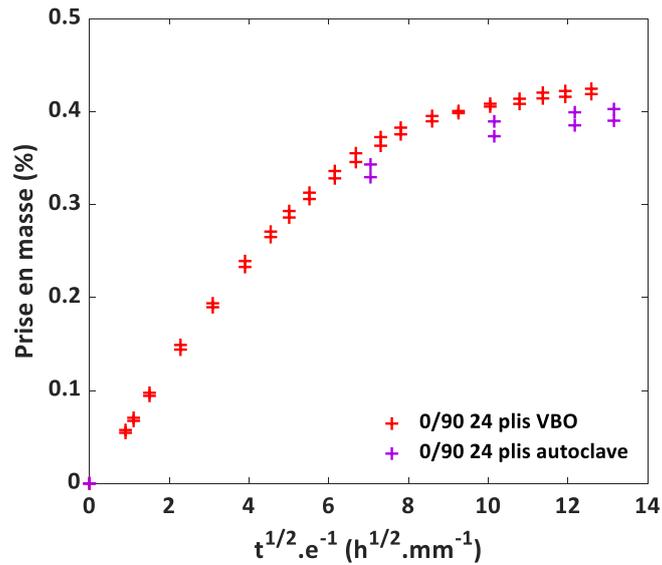
Cette section traite de l'effet du mode de mise en œuvre du composite sur le transport d'eau. La Figure IV-26 présente l'absorption d'eau dans un composite UD de 24 plis mis en œuvre sous bête à vide (VBO) et dans un autre mis en œuvre par autoclave, tous deux immergés à 70°C pendant 3500 heures. Pour rappel, dans la technique de VBO, le composite se voit appliquer une pression d'environ 1 bar tandis que dans celle de l'autoclave, le composite subit une pression de 6 bars en plus de la mise sous vide de la bête.



**Figure IV-26** *Prise en masse de composites UD de 24 plis consolidés en VBO et autoclave immergés dans l'eau à 70°C*

La prise en eau dans le composite UD ne semble pas impactée par le type de mise en œuvre utilisé. La vitesse de diffusion est similaire dans les deux cas de figure. La quantité d'eau absorbée est légèrement inférieure dans le cas de l'autoclave, néanmoins la différence est considérée comme négligeable car de l'ordre de l'erreur expérimentale.

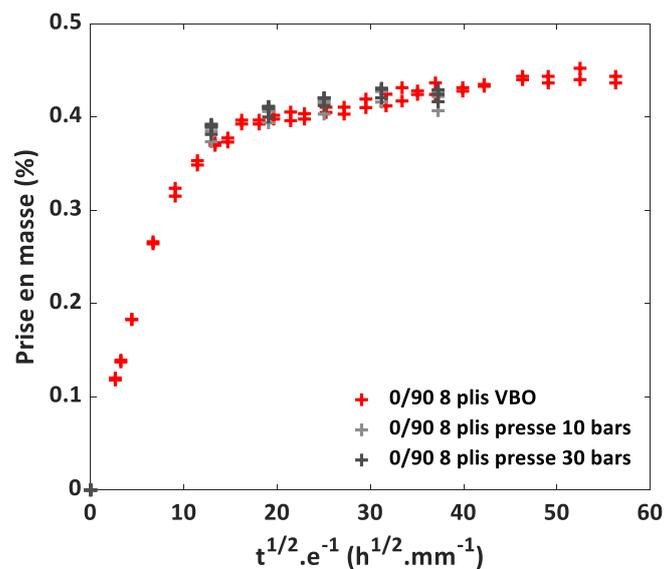
De la même façon, deux composites d'empilement  $[0/90]_{6s}$  (24 plis) mis en œuvre en VBO et en autoclave sont immergés dans l'eau à 70°C (Figure IV-27).



**Figure IV-27** Prise en masse de composites [0/90] de 24 plis consolidés en VBO et autoclave immergés dans l'eau à 70°C

La quantité d'eau absorbée est légèrement inférieure dans le cas d'un composite « croisé » consolidé en autoclave. La plus faible porosité observée par microscopie optique dans le composite mis en œuvre par autoclave semble expliquer cette différence.

Pour finir, l'effet de la pression appliquée est étudié en comparant l'absorption d'eau de composites [0/90]<sub>2s</sub> (8 plis) mis en œuvre en VBO, sous presse avec une pression appliquée de 10 bars et sous presse à 30 bars (Figure IV-28).



**Figure IV-28** Prise en masse de composites [0/90] de 8 plis consolidés en VBO et sous presse à 10 et 30 bars, immergés dans l'eau à 70°C

Les mesures de prise en eau ne montrent pas de différence significative dans la quantité d'eau absorbée. Le peu de points de mesure pour les composites mis en œuvre sous presse ne permet pas de conclure quant à la vitesse de diffusion de l'eau. Le mode de consolidation, en particulier la pression appliquée pendant le cycle, ainsi que le refroidissement ne semblent pas jouer sur la diffusion d'eau dans le composite.

### III.5. Interpli

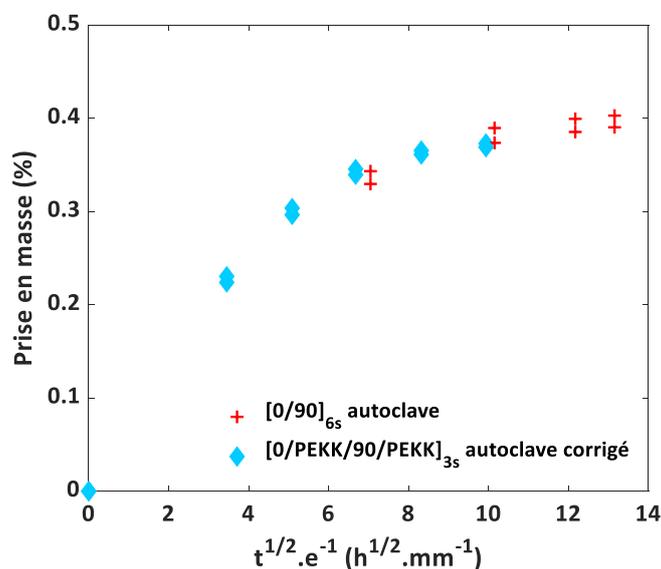
Au vu des différences de quantité d'eau absorbée entre un composite unidirectionnel et un composite [0/90] de 24 plis (pour rappel,  $w_{3500h} = 0,34\%$  pour l'UD et  $0,42\%$  pour le [0/90]), une hypothèse est émise, selon laquelle l'interpli peut jouer un rôle. En effet, les interplis du composite UD sont presque indiscernables contrairement aux composites croisés. Il semblerait qu'une porosité résiduelle, indiscernable avec les techniques d'imagerie utilisées jusqu'alors, soit située dans ces zones dans le composite 0/90. Afin d'étudier cette hypothèse, un composite [0/90] est consolidé en plaçant initialement des films de PEKK de  $50\ \mu\text{m}$  (même grade que celui utilisé comme matrice du composite) entre chaque pli. Le C-scan de la plaque présenté dans la Figure E-2 en Annexe E confirme une bonne qualité de consolidation. Ce composite étant consolidé en autoclave, les résultats présentés sont comparés aux données obtenues sur des empilements classiques (sans films) consolidés en autoclave.

Dans un premier temps, le taux de PEKK de ces composites est déterminé afin de pouvoir comparer les résultats d'immersion pour des composites de taux de PEKK équivalents (34% massique). Le composite croisé avec films de PEKK entre les plis contient 46,7% en volume de PEKK (donc 53,3% en volume de fibres). Cette approximation ne tient pas compte d'éventuelles porosités. La formule suivante permet de passer de la fraction volumique à la fraction massique de PEKK :

$$v_{PEKK}^m = \frac{v_{PEKK}^v}{v_{PEKK}^v + \left(\frac{\rho_{fibre}}{\rho_{PEKK}}\right)(1 - v_{PEKK}^v)} \quad \text{Eq. IV-4}$$

Avec  $v_{PEKK}^v$  la fraction volumique de PEKK (0,467),  $\rho_{fibre}$  la masse volumique des fibres ( $1,79\ \text{g.cm}^{-3}$ ) et  $\rho_{PEKK}$  la masse volumique du PEKK ( $1,3\ \text{g.cm}^{-3}$ ).

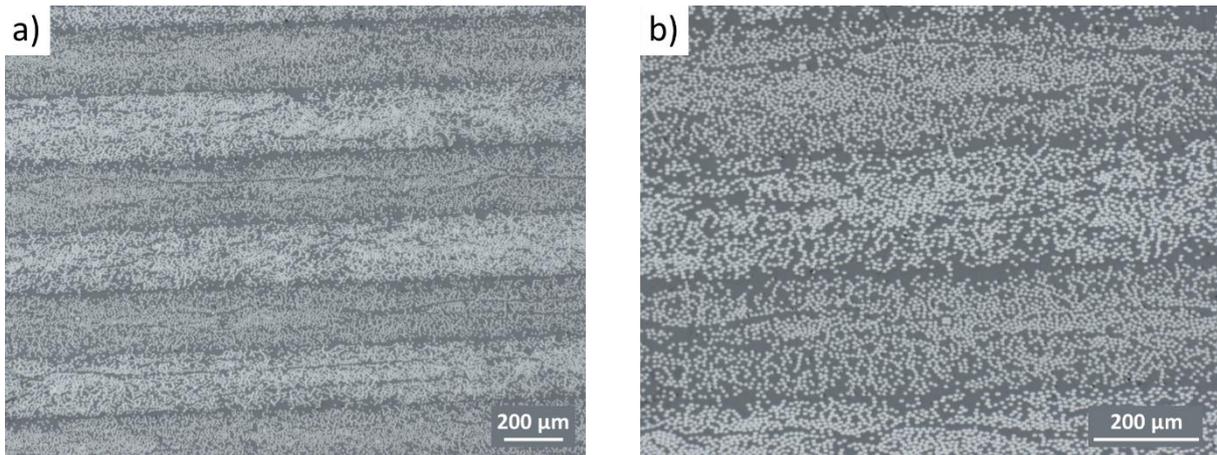
Le pourcentage massique de PEKK dans le composite comportant des films de PEKK (50  $\mu\text{m}$ ) entre les plis est désormais de 39%. La Figure IV-29 présente la prise en masse du composite empilé à 0/90 sans film et avec films, avec correction du taux de PEKK (34% ou 39% de PEKK respectivement).



**Figure IV-29** *Prise en masse de composites [0/90] de 24 plis consolidés en autoclave avec et sans films de PEKK entre plis immergés dans l'eau à 70°C. Les données « corrigées » correspondent à la correction du « surplus » de PEKK présent dans les composites avec films.*

Concernant la quantité d'eau absorbée, le composite « croisé » avec films semble absorber la même quantité d'eau que le composite classique lorsque le taux de PEKK est corrigé. Dans ce cas, les interplis ne semblent pas jouer de rôle sur la cinétique d'absorption d'eau.

Aucun coefficient de diffusion apparent n'est calculé pour ces composites au vu du peu de points expérimentaux disponibles aux temps courts. Néanmoins, la vitesse de diffusion de l'eau dans le composite avec films de PEKK est similaire à celle du composite 0/90 24 plis sans film aux interplis. Les micrographies montrent que la présence de matrice n'est pas tout à fait homogène dans le composite orienté avec films de PEKK entre plis et que les interplis sont plus riches en matrice (Figure IV-30).



**Figure IV-30** Micrographies d'un composite 0/90 de 24 plis avec films de PEKK 50 µm entre plis, consolidé en autoclave en grossissement a) x50 et b) x100

L'absorption d'eau semble donc régie par la diffusion dans la matrice PEKK dans la plage de temps d'exposition actuelle.

## IV. Effet de la porosité sur l'absorption d'eau dans le PEKK/FC

Des composites non consolidés (nappes) et consolidés dans des conditions non optimales sont immergés dans l'eau afin d'étudier l'effet de la porosité sur l'absorption d'eau.

### IV.1. Nappes non consolidées

Les taux de porosité des différentes nappes étudiées sont déterminés dans le cadre d'une autre thèse du projet HAICoPAS portant sur les mêmes matériaux. Les taux sont mesurés par analyse d'images, de la même manière que pour les composites (cf section VI.2.2 du chapitre 2). Cependant, les taux sont moyennés sur 20 images contre 40 pour les composites. Il est utile de noter que la nappe consolidée dénommée « monopli » correspond à la nappe 2 consolidée sous presse à 7 bars. Les nappes sélectionnées pour l'étude de l'effet de la porosité sur la prise en eau possèdent différents taux de porosité allant jusqu'à environ 7% (Figure IV-31).

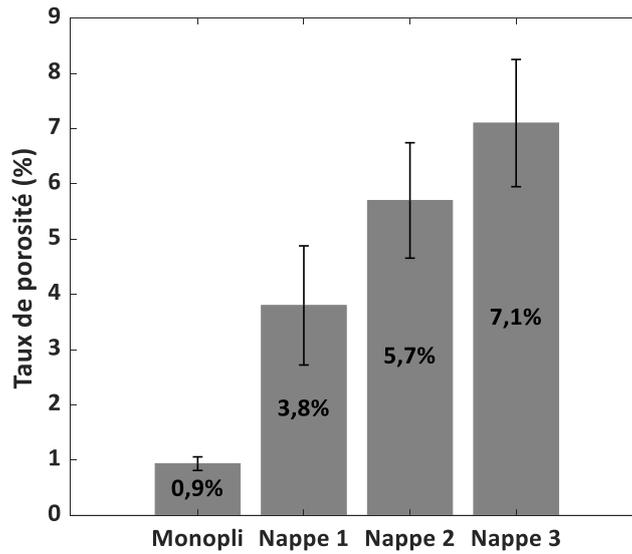


Figure IV-31 Taux de porosité des nappes consolidées et non consolidées mesurés par analyse d'image

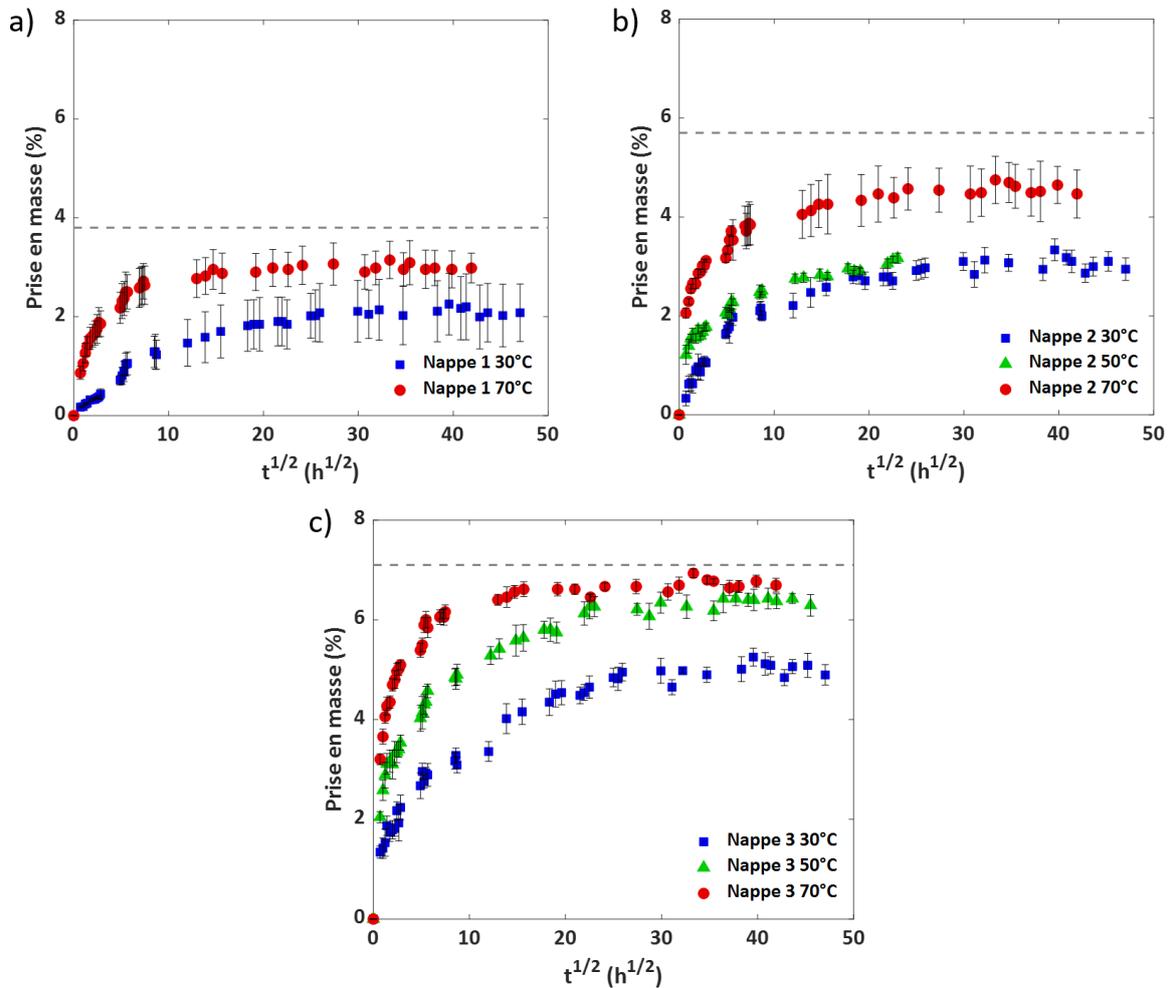


Figure IV-32 Prise en masse de la a) nappe 1, b) nappe 2 et c) nappe 3 en immersion dans l'eau à 30°C, 50°C et 70°C. Les tirets gris indiquent le taux de porosité de la nappe.

Le monopli et les nappes sont immergés dans l'eau à 30°C, 50°C et 70°C et la prise en eau relevée régulièrement est reportée dans la Figure IV-32 pour les nappes et la Figure IV-33 pour le monopli. Il n'y a pas de résultats pour la nappe 1 immergée dans l'eau à 50°C par manque de matière. Le monopli de PEKK/FC consolidé sous presse absorbe l'équivalent de ce que la matrice PEKK absorbe (0,31%).

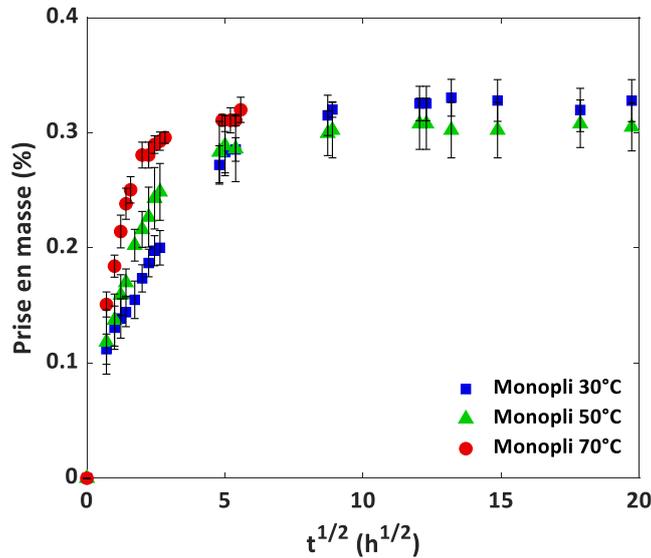


Figure IV-33 Prise en masse du monopli (1 pli consolidé) en immersion dans l'eau à 30°C, 50°C et 70°C

La quantité d'eau absorbée à saturation est présentée dans la Figure IV-34 en fonction de la température et du taux de porosité.

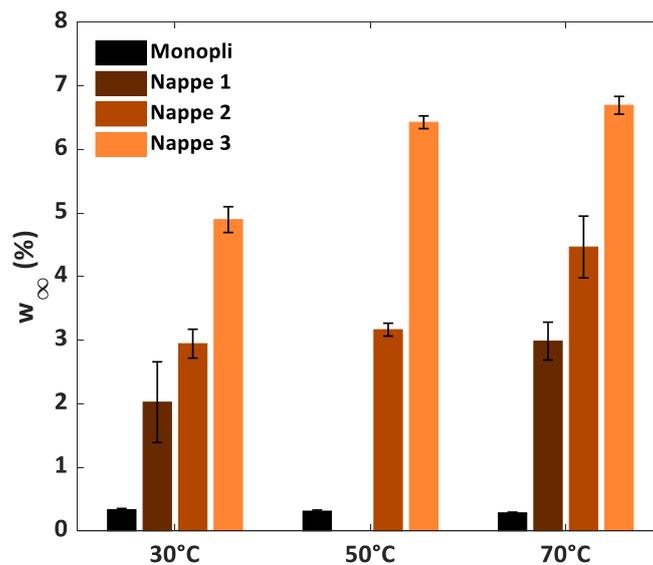


Figure IV-34 Quantité d'eau absorbée à saturation par les nappes de composite non consolidées et consolidées sous presse (monopli) immergées dans l'eau à 30°C, 50°C et 70°C

Comme attendu, la quantité d'eau absorbée à saturation augmente avec le taux de porosité mais reste inférieure à ce dernier. Les microcavités semblent donc être partiellement remplies par l'eau. Par ailleurs,  $w_{\infty}$  augmente significativement avec la température d'immersion des nappes poreuses comme observé pour le PEKK seul dans une plus faible mesure. Cette variation de  $w_{\infty}$  avec la température est négligeable pour le monopli du fait de la très faible quantité d'eau absorbée.

La quantité théorique d'eau absorbée d'une nappe poreuse en immersion a été déterminée numériquement en considérant le cas extrême selon lequel les porosités sont remplies d'eau. On considère le composite comme un matériau homogène. Sa densité moyenne est alors :

$$\rho_{nappe} = \rho_{PEKK} \times v_{PEKK}^v + \rho_{fibre} \times v_{fibre}^v \quad \text{Eq. IV-5}$$

Avec  $\rho_{PEKK}$  et  $\rho_{fibre}$  les masses volumiques du PEKK et des fibres respectivement et  $v_{PEKK}^v$  et  $v_{fibre}^v$  les fractions volumiques de PEKK et de fibres respectivement.

En considérant  $100 \text{ cm}^3$  d'une nappe de taux de porosité  $X$  (%), le pourcentage massique d'eau présente dans les porosités est alors :

$$w_{eau,porosité} = \rho_{eau} \times X \quad \text{Eq. IV-6}$$

La quantité de fluide présent dans la phase PEKK de cette nappe est :

$$w_{eau,PEKK} = w_{\infty,PEKK} \times v_{PEKK}^v \quad \text{Eq. IV-7}$$

Finalement, le pourcentage massique totale d'eau absorbée par la nappe poreuse est :

$$w_{eau,nappe} = w_{eau,porosité} + w_{eau,PEKK} \quad \text{Eq. IV-8}$$

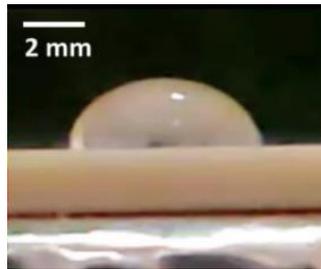
La densité de l'eau à  $70^{\circ}\text{C}$  est de  $0,978 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Le Tableau I-3 indique la quantité d'eau calculée ( $w_{eau,nappe}$ ) ainsi que la quantité mesurée expérimentalement pour le monopli et les nappes 1, 2 et 3 non consolidées.

**Tableau IV-3** Quantité d'eau ( $w_{eau,nappe}$ ) expérimentale et théorique absorbée en fonction du taux de porosité, à 70°C

Echantillon	Monopli	Nappe 1	Nappe 2	Nappe 3
Taux de porosité	0,9%	3,8%	5,7%	7,1%
$w_{eau,nappe}$ théorique (%)	1,19	4,03	5,88	7,25
$w_{eau,nappe}$ expérimental (%)	0,31 ± 0,01	3,00 ± 0,04	4,57 ± 0,06	6,68 ± 0,06
Exp/Théo (%)	26%	75%	78%	92%

Cette analyse montre que les porosités ne sont pas totalement remplies d'eau. Néanmoins, plus le taux de porosité est grand, plus le taux de remplissage est élevé. Le monopli n'est « rempli » qu'à 26% de la capacité totale tandis que la nappe 3 de 7,1% de porosité est remplie à 92%. Cette différence peut provenir de la taille des porosités. En effet, l'eau mouille peu le PEKK (angle de contact  $\theta \approx 90^\circ$ , Figure IV-35) et a donc des difficultés à pénétrer de petites porosités comme celles présentes dans le monopli (Figure IV-37).

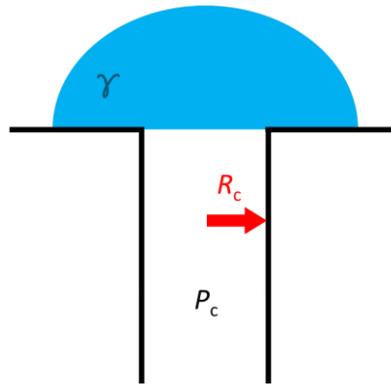


**Figure IV-35** Goutte d'eau déposée sur une plaque de PEKK de 2 mm d'épaisseur

Le phénomène régissant la capacité d'un fluide à pénétrer spontanément un capillaire est appelé imbibition. La pression capillaire ( $P_c$ ) est fonction de la tension de surface du fluide et du rayon du capillaire [187] :

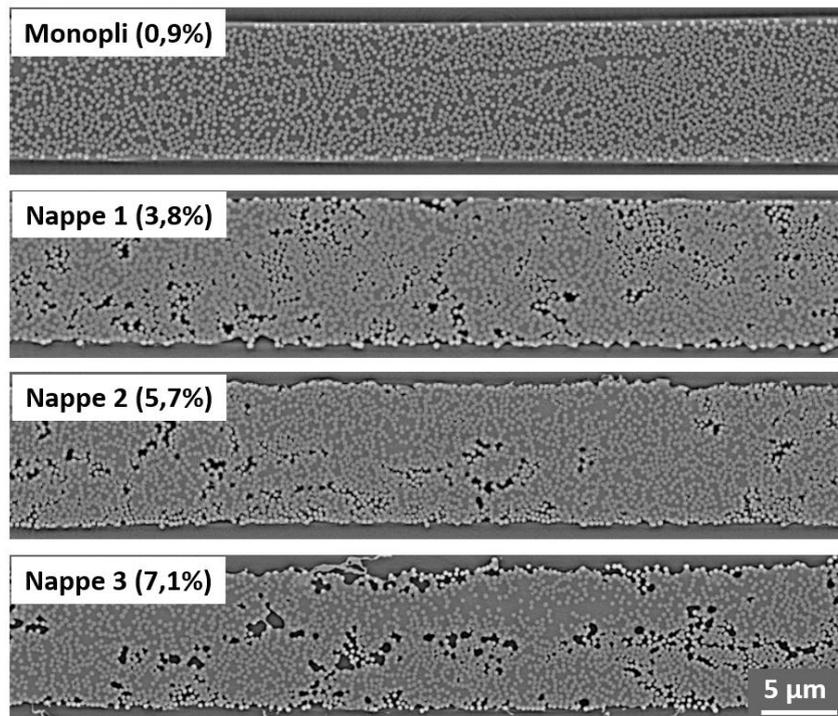
$$P_c = \frac{2\gamma}{R_c} \quad \text{Eq. IV-9}$$

Avec  $\gamma$  la tension superficielle du fluide et  $R_c$  le rayon du capillaire (Figure IV-36).



**Figure IV-36** Schéma d'une goutte de fluide de tension de surface  $\gamma$  au contact d'un capillaire de rayon  $R$  dans lequel réside une pression  $P_c$

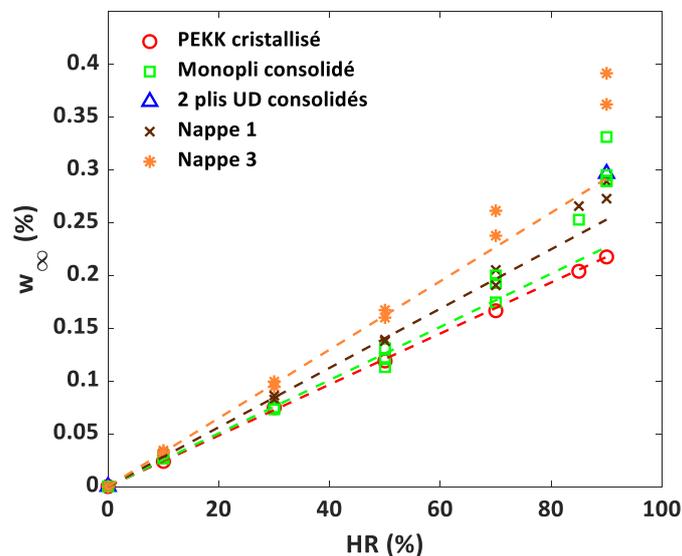
A pression atmosphérique ( $P_c = 1,01325 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ ), le diamètre minimum d'un capillaire pouvant être pénétré par l'eau est de  $2,8 \mu\text{m}$ . Néanmoins, la forme variable des porosités ne permet pas de déterminer précisément un taux de remplissage théorique. Cette loi donne un ordre de grandeur de la taille minimum des porosités pouvant être remplis par l'eau. Les images de tomographie aux rayons X montrent une très faible porosité dans le monopli, des porosités de tailles similaires pour les nappes 1 et 2 et des porosités de taille plus importante dans la nappe 3. Ces observations sont cohérentes avec les taux de remplissage calculés.



**Figure IV-37** Images de tomographie aux rayons X du monopli et des trois nappes étudiées. Les taux de porosité mesurés par microscopie optique sont indiqués entre parenthèses.

Par ailleurs, la tension superficielle du fluide peut expliquer la variation de la quantité d'eau absorbée dans les nappes poreuses avec la température. En effet, sous l'effet de la température, l'agitation thermique des molécules augmente, leur permettant de pénétrer plus facilement les petites cavités. De ce fait, la tension de surface diminue linéairement avec une température croissante. Elle est de 72,8 mN.m<sup>-1</sup> à 20°C et 58,9 mN.m<sup>-1</sup> à 100°C.

Afin d'étudier l'influence de l'humidité relative sur l'absorption d'eau dans les porosités, des mesures d'absorption d'humidité sont effectuées par DVS sur les nappes (environ 200 µm d'épaisseur) non consolidées, sur le monopli et sur un composite [0]<sub>2</sub> consolidé en VBO. La quantité d'eau absorbée à saturation en fonction de l'humidité relative est présentée dans la Figure IV-38.



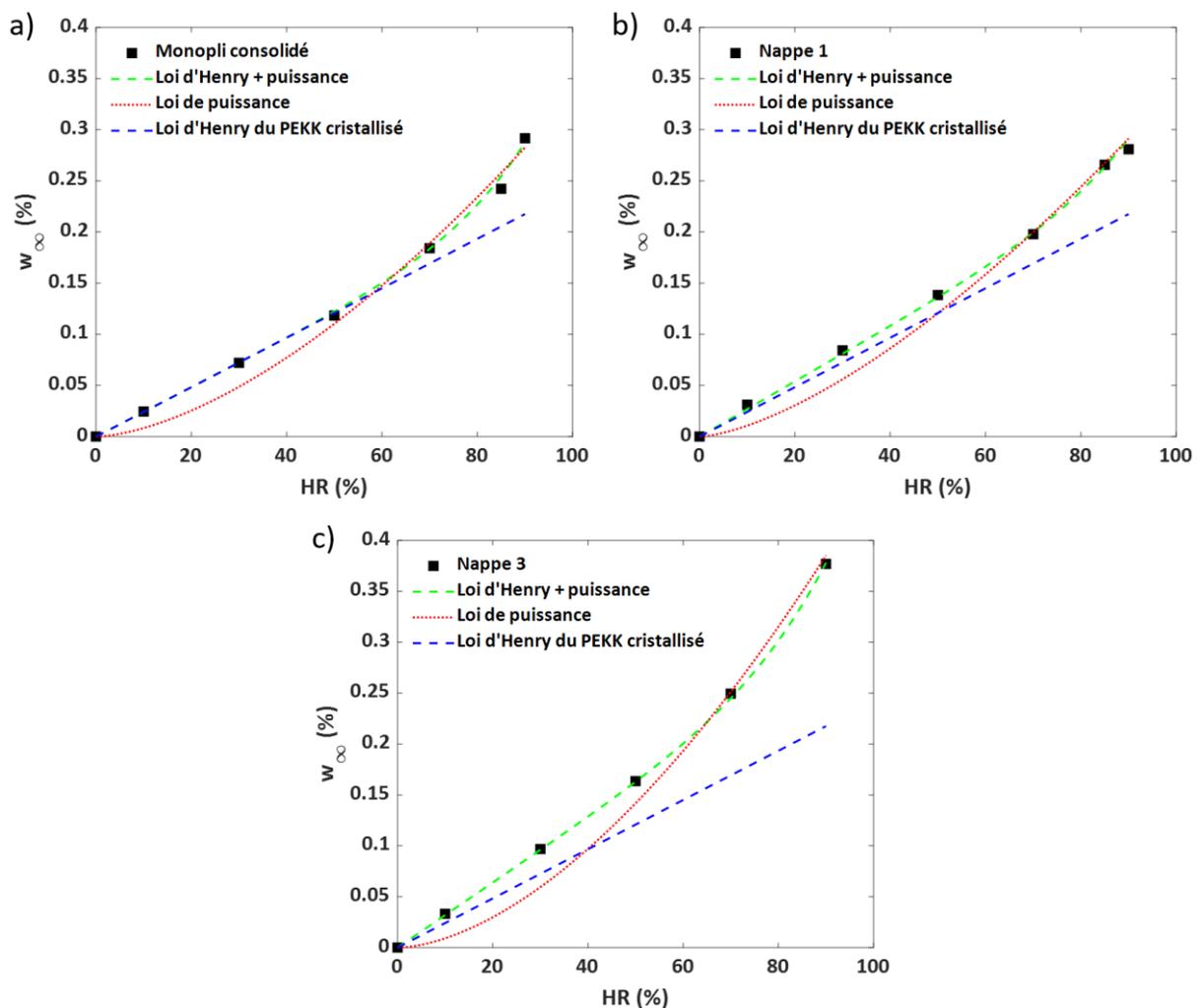
**Figure IV-38** Quantité d'eau absorbée à saturation mesurée par DVS à 70°C en fonction de l'humidité relative pour les nappes non consolidées (1 et 3), le monopli consolidé et 2 plis UD consolidés. Les premiers points sont modélisés avec une loi d'Henry (tirets). Les valeurs pour le PEKK cristallisé sont corrigées pour correspondre au taux de matrice du composite.

Contrairement à la matrice PEKK pure, la quantité d'eau absorbée à saturation par le composite ne suit pas une loi d'Henry. En effet,  $w_{\infty}$  dévie de cette loi à partir de 70% HR pour le monopli consolidé. Elle correspond à un phénomène de remplissage des cavités par l'eau. Cette déviation intervient dès les plus faibles HR (> 30%) à mesure que le taux de porosité du matériau augmente. Dans ce cas, le couplage de la loi d'Henry à la contribution des clusters d'eau, proposé par Park, permet de modéliser l'absorption d'eau dans le composite en tenant compte à la fois la diffusion de l'eau dans le PEKK et le remplissage des cavités [70,76,188] :

$$w_{\infty} = k_H HR + k_1 \cdot HR^{n_1} \quad \text{Eq. IV-10}$$

Avec  $k_H$  une constante d'Henry et  $k_1$  et  $n_1$  deux constantes de la loi de puissance. Ces trois paramètres sont calculés pour  $w_{\infty}$  et HR exprimés en fraction et non en pourcentage. Le paramètre  $n_1$  décrit la taille du cluster, c'est-à-dire le nombre de molécules (ici d'eau) composant un cluster.

Le deuxième terme à droite de l'Eq. I-10 (loi de puissance correspondant à la contribution des clusters uniquement) ne permet pas de modéliser correctement les premiers points à faible humidité relative (Figure IV-39).



**Figure IV-39** Modélisation de la prise en eau à saturation en fonction de l'humidité par la loi de puissance et la loi d'Henry couplée à une loi de puissance pour a) le monopli consolidé, b) la nappe 1 de 3,8% de porosité et la nappe 3 de 7,1% de porosité. Les tirets bleus représentent la loi d'Henry modélisant la solubilité de l'eau dans le PEKK.

L'absorption d'eau dans les porosités est, en effet, faible pour des humidités relatives basses et la quantité d'eau absorbée correspond en majorité à la dissolution de l'eau dans la matrice (loi d'Henry). Comme le montre la modélisation de la loi de puissance seule (en rouge sur la Figure IV-39), cette dernière ne permet pas de rendre compte de l'absorption d'eau pour les HR inférieures à 70%. En conclusion, la loi couplant la loi d'Henry à la loi de puissance (en vert sur la Figure IV-39) permet de modéliser correctement l'ensemble des points expérimentaux. Les paramètres  $k_H$ ,  $k_1$  et  $n_1$  pour le monopli et les deux nappes non consolidées sont indiqués dans le Tableau IV-4. Les paramètres  $k_2$  et  $n_2$  correspondent à la loi de puissance seule.

**Tableau IV-4 Paramètres  $k_H$ ,  $k_1$  et  $n_1$  de la loi modélisant la solubilité de l'eau dans les composites étudiés à 70°C (henry + loi de puissance) et paramètre  $k_2$  et  $n_2$  de la loi de puissance.**

	Loi d'Henry + loi de puissance			Loi de puissance	
	$k_H$	$k_1$	$n_1$	$k_2$	$n_2$
<b>PEKK</b>	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	-	-	-	-
<b>Monopli</b>	$(2,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$6,2 \pm 0,1$	$(3,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$1,6 \pm 0,1$
<b>Nappe 1</b>	$(2,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(0,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$6,0 \pm 0,1$	$(3,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$1,5 \pm 0,1$
<b>Nappe 3</b>	$(3,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$5,8 \pm 0,1$	$(4,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$1,7 \pm 0,1$

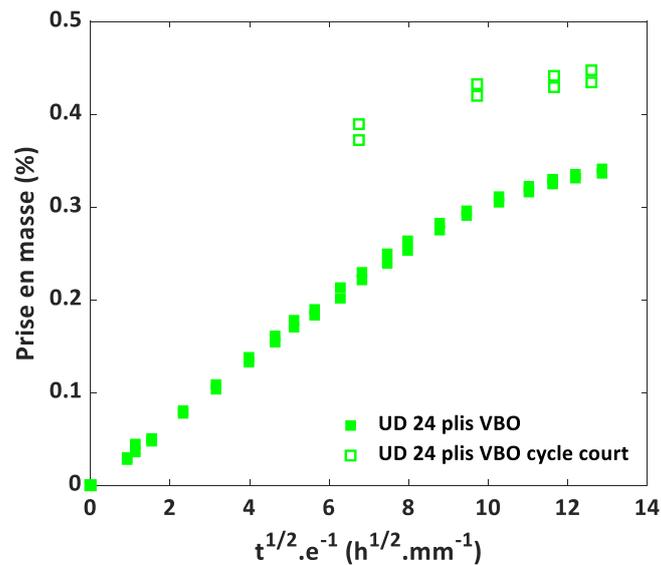
Comme vu précédemment, la pente à faible humidité relative augmente avec le taux de porosité du fait du remplissage partiel des porosités. De ce fait, le paramètre  $k_H$ , correspondant à cette pente, augmente avec le taux de porosité de la nappe. Quant au paramètre  $k_1$ , il ne semble pas varier avec le taux de porosité. Finalement, le paramètre  $n_1$  évolue très peu avec le taux de porosité et indique la présence de 6 molécules d'eau par cluster, une valeur proche de celle déterminée par Lacuve *et al.* [176] ( $n_1 \approx 8 \pm 4$ ) pour différents élastomères EPDM. L'augmentation de  $k_H$  aux HR bas prend en compte une partie de l'écart à la loi d'Henry de la matrice PEKK seule (en bleu sur la Figure IV-39).

Concernant les paramètres déterminés pour la loi de puissance seule ( $k_2$  et  $n_2$ ), la pente de la droite modélisant les premiers points à HR faible augmente avec le taux de porosité, augmentant ainsi le paramètre  $k_2$ . Néanmoins, comme pour la loi d'Henry couplée à la loi de

puissance, le paramètre  $n_2$  varie peu. Les valeurs de  $n_2$  correspondent à celle déterminée par Shen et Springer [117] pour un composite époxy/FC, soit environ 2.

## IV.2. Composite consolidé poreux

Afin de déterminer l'influence de la porosité sur l'absorption d'eau dans un composite épais consolidé, un empilement UD de 24 plis est consolidé en VBO avec un cycle court. La durée de ce cycle (15 minutes) suffit à dépasser la température de fusion du PEKK pour une durée de 5 minutes maximum mais ne suffit pas à combler la totalité des porosités présentes initialement dans l'empilement. De ce fait, des zones poreuses persistent dans l'ensemble de l'épaisseur du composite, comme montré sur les micrographies présentées dans la section II.1.1. La prise en masse de ce composite « mal consolidé » placé en immersion dans l'eau à 70°C est comparée avec celle d'un composite équivalent UD de 24 plis consolidé avec un cycle optimal Figure IV-40.



**Figure IV-40** *Prise en masse de composites UD de 24 plis consolidés en VBO avec un cycle normal ou court immergés dans l'eau à 70°C*

Comme attendu, le composite mal consolidé absorbe plus d'eau que le composite consolidé correctement. Les taux de porosité mesurés par analyse d'images sont de moins de 0,1% pour le composite bien consolidé et  $0,2 \pm 0,1\%$  pour le composite mal consolidé (cycle court). Cet excès de porosité correspond bien au surplus d'eau, d'environ 0,1%, absorbé par le composite mal consolidé.

Pour conclure, l'immersion de composites PEKK/FC de différents empilements et modes de consolidation montre une absorption d'eau des composites croisés légèrement supérieure à celle de l'UD et de la matrice PEKK seule. Par ailleurs, il a été montré que la diffusion de l'eau dans le composite unidirectionnel correspond à une diffusion dans la direction transverse aux fibres uniquement. Le nombre de plis d'un composite UD n'a pas d'effet sur le transport d'eau. Au contraire, le coefficient de diffusion apparent augmente avec le nombre de plis d'un composite croisé, laissant penser à un effet de bord. L'eau semble diffuser à la fois dans la matrice PEKK et via des porosités ou capillaires accessibles sur les bords de l'échantillon. Dans tous les cas, la diffusion d'eau dans le composite PEKK/FC suit une loi pseudo-fickienne avec une relation linéaire entre la prise en eau et la racine du temps aux temps courts mais une déviation de la loi de Fick aux temps longs.

A la différence du composite unidirectionnel dont les interplis sont quasiment invisibles, ceux des composites croisés sont distinguables du fait de la différence d'orientation des fibres. Des porosités peuvent exister au niveau de ces interplis du fait d'un champ de contraintes différent selon l'orientation des fibres. L'effet de l'ampleur de ces contraintes sur l'absorption d'eau est étudié en comparant des composites consolidés et refroidis sous différentes pressions (de 1 à 30 bars). Néanmoins, aucun effet n'est observé sur le transport d'eau. L'ajout de films fins de PEKK entre les plis d'un composite croisé, permettant éventuellement de relaxer les contraintes emmagasinées, n'a pas d'effet sur la prise en eau.

L'étude de la variation de porosité sur la quantité d'eau absorbée par des composites consolidés et non consolidés confirme un remplissage partiel des porosités de plus grande taille par l'eau. Par ailleurs, la quantité d'eau absorbée à saturation en fonction de l'humidité relative dévie de la loi d'Henry à forte humidité relative pour le composite PEKK/FC. Cette déviation est correctement modélisée par une relation couplant la loi d'Henry et une loi de puissance. Pour finir, la mesure d'absorption d'eau dans un composite UD épais (24 plis) poreux montre que le surplus d'eau absorbée correspond bien au taux de porosité mesuré dans le composite. L'eau absorbée ne semble pas créer d'endommagement supplémentaire dans le composite PEKK/FC.

## V. Comportement mécanique du PEKK/FC exposé à l'eau

Tout comme pour la matrice PEKK pure, les propriétés mécaniques du composite sont déterminées avant et après immersion dans l'eau. Le composite comporte des zones potentiellement plus fragiles lorsqu'elles sont exposées à un environnement agressif : les interfaces fibre/matrice et les interplis. Dans un premier temps, l'essai de traction hors axe est mis en place afin de solliciter principalement l'interface fibre/matrice [148], permettant de mettre en lumière d'éventuels manques d'adhésion à la suite de l'exposition à l'eau. Dans un second temps, ce sont les interplis qui sont sollicités par un essai de flexion trois points rapprochés [37,43,146].

### V.1. Interface fibre/matrice

La méthode de traction hors axe à 10° est introduite en 1976 par Chamis et Sinclair [148]. Cet essai non standardisé est réalisé sur une éprouvette de composite d'empilement unidirectionnel afin de mesurer le cisaillement intralaminare (au sein du pli). Les auteurs montrent que le cisaillement mesuré est maximal pour un angle des fibres de 10° par rapport à la direction de sollicitation. Le module de cisaillement  $G_{12}$  est déterminé sur la courbe présentant la contrainte en cisaillement en fonction de la déformation en cisaillement. La contrainte de cisaillement est déterminée par :

$$\tau_{12} = \sigma_x \cos \theta \sin \theta \quad \text{Eq. IV-11}$$

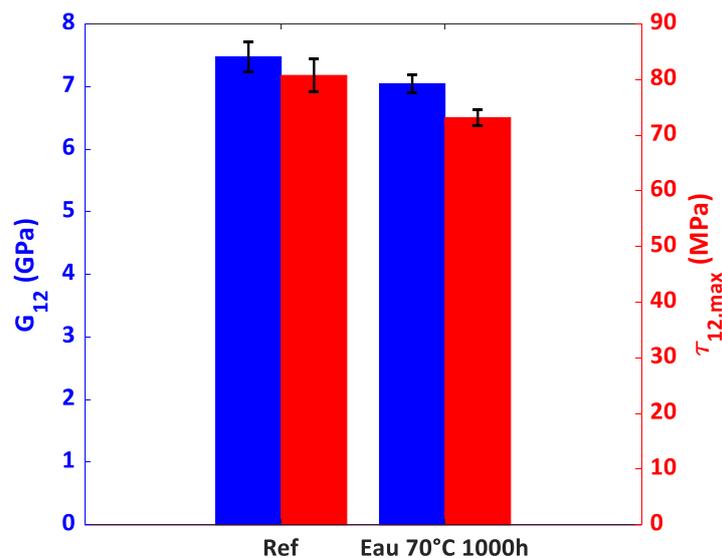
Avec  $\sigma_x$  la contrainte mesurée dans la direction de sollicitation et  $\theta$  l'angle des fibres ( $\theta = 10^\circ$ ).

La corrélation d'images est la méthode choisie pour déterminer les déformations en cisaillement. Les éprouvettes de traction sont peintes de sorte à créer un mouchetis en surface et le déplacement des points du mouchetis est suivi par une caméra pendant l'essai de traction. Une nouvelle image est enregistrée toutes les 100 ms. La force appliquée ainsi que le déplacement de traverse sont enregistrés par la machine de traction. Un module de code Python est développé afin de pouvoir lier la force appliquée associée à chaque image enregistrée.

Le logiciel de corrélation (ici Vic2D) permet de calculer les déformations moyennes  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$  et  $\varepsilon_{xy}$  dans le repère de sollicitation (cf Annexe F). La déformation en cisaillement est déterminée par [148] :

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{xx}) \sin(2\theta) + \varepsilon_{xy} \cos(2\theta) \quad \text{Eq. IV-12}$$

Le module  $G_{12}$  est déterminé par la pente de la courbe de  $\tau_{12}$  en fonction de  $\varepsilon_{12}$  pour  $0,1\% < \varepsilon_{12} < 0,4\%$ . Les éprouvettes de PEKK/FC sont immergées 1000 heures dans l'eau à 70°C avant d'être testées. Les immersions précédentes montrent que les éprouvettes sont quasiment saturées en eau. Le composite  $[0]_4$  absorbe 0,38% d'eau à 1000h d'immersion à 70°C pour un plateau de saturation de 0,40% (Figure IV-17). Les courbes de traction hors axe dans la direction de sollicitation et en cisaillement, présentées dans la Figure F-1 de l'Annexe F, montrent un allongement à la rupture inchangé après exposition du composite à l'eau. Le module de cisaillement ainsi que la contrainte de cisaillement à la rupture sont présentés dans la Figure IV-41. Le module de cisaillement ainsi que la contrainte à la rupture subissent une légère diminution après exposition à l'eau (-6% et -9% respectivement) expliquée par une légère plastification de la matrice par l'eau. Cette plastification a déjà été mise en lumière par les essais de traction sur la matrice pure dans le chapitre précédent. La diminution des propriétés mécaniques en traction hors axe est du même ordre de grandeur que celle mesurée par traction sur le PEKK pur.



**Figure IV-41** Module de cisaillement et contrainte de cisaillement déterminés par traction hors axe à l'état sec (Ref) et après 1000h d'immersion dans l'eau à 70°C, mesurés à 23°C

Les profils de rupture sont observés au MEB (Figure F-2 de l'Annexe F). A l'état sec (Ref), la rupture présente un mélange de ruptures adhésives (à l'interface fibre/matrice) et de ruptures cohésives (au sein de la matrice). Il en va de même pour les faciès de rupture des composites exposés à l'eau. Il n'est donc pas possible de déterminer une différence de mode de rupture liée à l'exposition dans l'eau par ce type d'observation.

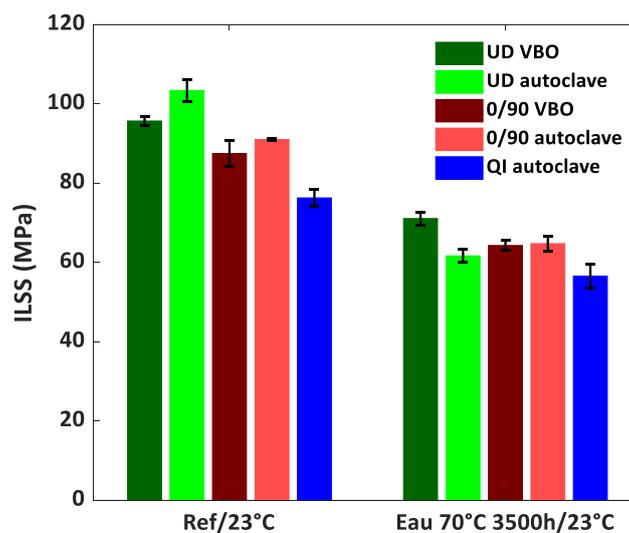
## V.2. Interpli

L'impact de l'exposition à l'eau sur l'interpli est étudié par flexion trois points rapprochés sur des composites 24 plis à l'état sec (Ref) et après immersion 3500 heures dans l'eau à 70°C. Contrairement aux éprouvettes utilisées pour les essais de traction hors axe ( $[0]_4$ ), les composites testés ici sont exposés 3500 heures du fait de leur épaisseur. La contrainte en cisaillement interlaminaire (« Interlaminar Shear Strength », ILSS) est déterminée par :

$$ILSS = \frac{3F_{max}}{4le} \quad \text{Eq. IV-13}$$

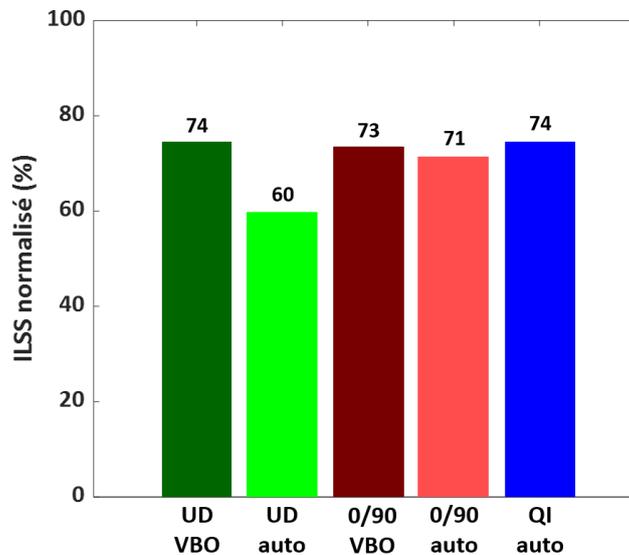
Avec  $F_{max}$  la force maximale appliquée,  $l$  la largeur et  $e$  l'épaisseur du barreau.

Des barreaux de composites à la fois UD et croisés ( $[0/90]$ ,  $[45/135]$  et QI) sont testés. Les valeurs d'ILSS sont reportées dans la Figure IV-42 pour l'ensemble des échantillons. Les valeurs normalisées après exposition sont reportées dans la Figure IV-43. Le cas du composite  $[45/135]$  sera discuté plus tard.



**Figure IV-42** Résistance au cisaillement interlaminaire des composites UD,  $[0/90]$  et QI à l'état sec et après 3500h d'immersion dans l'eau à 70°C, testés à 23°C

Les ILSS mesurés varient du fait de la différence d'empilement [189,190]. Un composite UD dont tous les plis sont placés dans la même direction nécessite une plus grande force appliquée pour rompre qu'un composite d'orientation croisée dont certains plis sont transverses à la direction de la longueur du barreau. La Figure IV-42 montre une meilleure résistance au cisaillement interlaminaire à l'état sec (Ref) des composites consolidés en autoclave que celle des composites consolidés en VBO. Cette différence peut être liée à la plus faible porosité observée dans les composites consolidés en autoclave, et que cette faible porosité se situe principalement à l'intérieur des plis et non aux interplis.

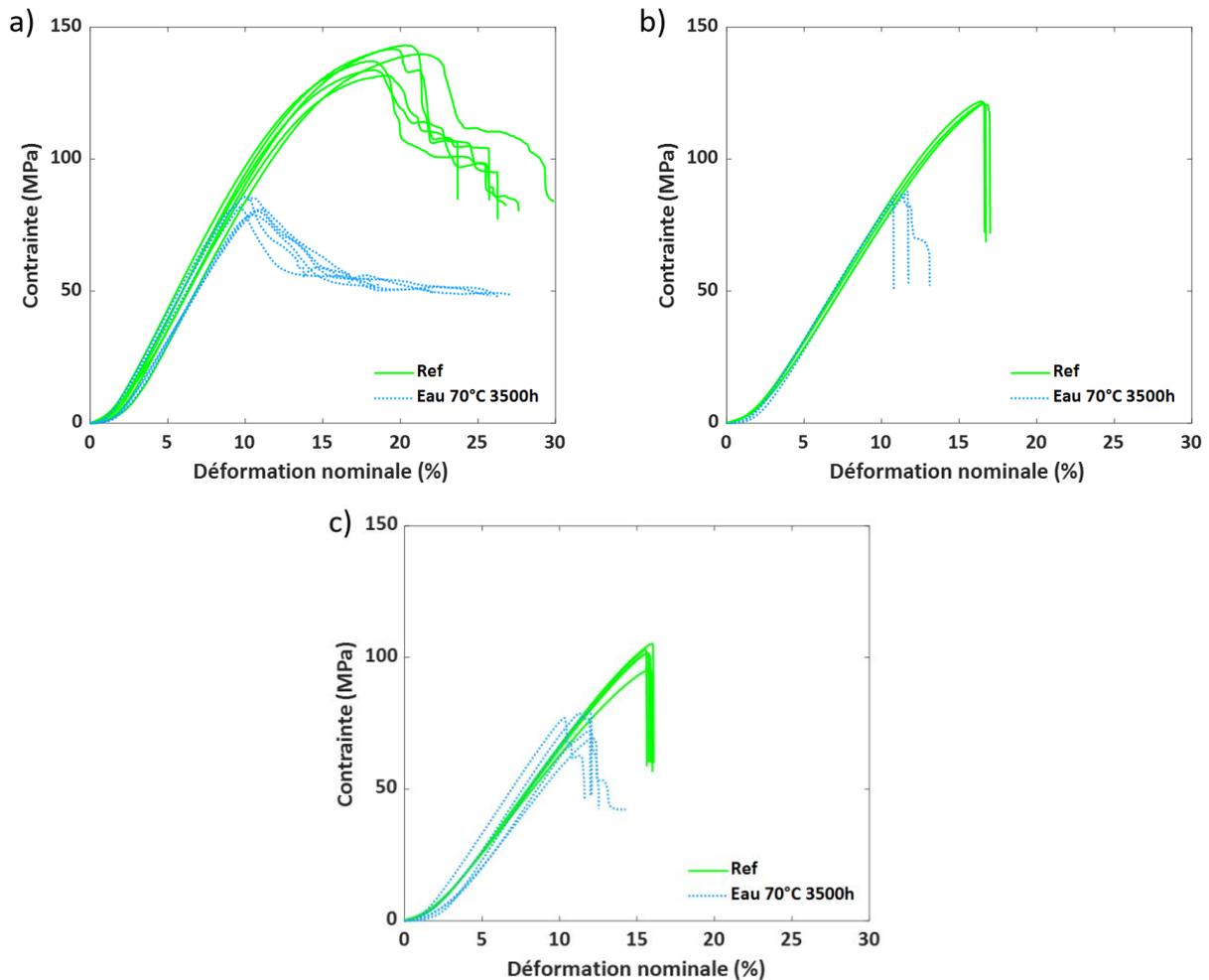


**Figure IV-43 Résistance au cisaillement interlaminaire après 3500h d'immersion dans l'eau à 70°C, testés à 23°C normalisée par la valeur avant exposition des composites UD, [0/90] et QI**

Néanmoins, la Figure IV-43 montre que l'abatement de l'ILSS après exposition à l'eau est moins important pour l'UD consolidé en VBO que pour celui consolidé en autoclave (-26% contre -40% respectivement). Cette différence ne peut pas être liée à la quantité d'eau absorbée car l'UD consolidé en VBO absorbe légèrement plus d'eau à 3500h d'immersion ( $w = 0,34\%$ ) que celui consolidé en autoclave ( $w = 0,31\%$ ).

Pour une même quantité d'eau absorbée, les composites [0/90] VBO et autoclave ne présentent pas de différence quant à l'effet de l'eau sur l'ILSS. L'abatement est de -27% et -29% respectivement. Finalement, l'ILSS du composite QI décroît de 26% après exposition à l'eau. Contrairement aux autres échantillons, la quantité d'eau absorbée par le composite QI n'a pas pu être mesurée, par manque de matière.

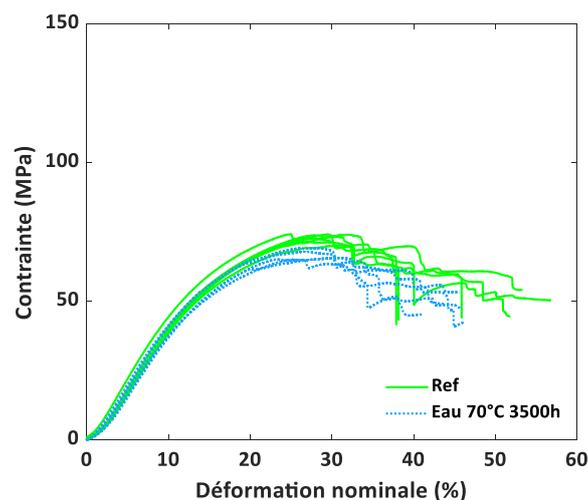
Finalement, la baisse relative d'ILSS est équivalente pour tous les composites à l'exception du composite UD consolidé en autoclave pour lequel la diminution est plus importante et n'est pas bien expliquée. Ces diminutions sont principalement liées à la plastification de la matrice par l'eau. Cette plastification est visible en particulier sur les courbes de flexion des composites UD (Figure IV-44a). La rupture du barreau n'est pas franche et a lieu après une phase de déformation accompagnée d'une très faible augmentation de la contrainte appliquée. Ce phénomène n'est pas observé pour les composites d'orientation croisée pour lesquels la rupture est franche (Figure IV-44b et Figure IV-44c).



**Figure IV-44** Courbes de flexion trois points (ILSS) à l'état sec (Ref) et après immersion 3500h dans l'eau à 70°C des composites a) UD, b) [0/90] et c) QI consolidés en autoclave

Aussi, contrairement aux essais de traction hors axe, il n'y a pas de diminution de module des barreaux immergés dans l'eau par rapport au barreau sec. Le module peut donner une information sur l'état de la matrice. Dans l'essai d'ILSS, le module ne semble pas directement

lié aux propriétés de la matrice qui, rappelons-le, est légèrement plastifiée par l'eau (cf essais de traction sur le PEKK exposé à une forte humidité). Dans le cas du composite [45/135], les ILSS mesurés sont plus bas que ceux des composites précédents ( $ILSS_{Ref} = 54,5$  MPa). L'ILSS mesuré après 3500h d'immersion dans l'eau à 70°C est de 50,1 MPa (soit une diminution d'ILSS de 8%). L'effet de l'immersion dans l'eau est moins visible sur l'ILSS du composite [45/135] à la fois du fait de la faible valeur initiale mais aussi du fait de l'orientation des fibres. Aucun pli n'est orienté dans la direction de la longueur du barreau. Plusieurs auteurs confirment la très faible valeur d'ILSS mesurée sur un empilement à  $\pm 45^\circ$  du fait de l'importante déformation en cisaillement qui s'y opère [191,192]. Ici, la déformation est telle que l'essai est arrêté manuellement afin d'éviter que le barreau ne touche le support supérieur du montage (indiqué par une flèche rouge dans la Figure G-4 de l'Annexe G). La Figure IV-45 montre la phase de plastification du barreau liée à la déformation de la matrice. Il n'y a pas de rupture franche du barreau.



**Figure IV-45** Courbes de flexion trois points (ILSS) à l'état sec (Ref) et après immersion 3500h dans l'eau à 70°C du composite [45/135] consolidé en VBO

En résumé, l'absorption d'eau par le composite PEKK/FC mène à une légère diminution des propriétés en cisaillement de l'interface fibre/matrice tandis que l'ILSS diminue d'environ 25% après immersion dans l'eau. Cette diminution des propriétés mécaniques est principalement liée à l'effet plastifiant de l'eau absorbée par le PEKK. Au contraire, les études menées sur des composites PEEK/FC montrent un effet négligeable de l'eau sur les propriétés mécaniques [18,64,126]. Cette observation est liée à la très faible quantité d'eau absorbée par la matrice PEEK qui absorbe environ la moitié de ce que le PEKK absorbe.

## VI. Conclusions

Ce chapitre permet de corréler mécanisme d'absorption d'eau et qualité de consolidation des composites PEKK/FC. Les micrographies et observations en tomographie aux rayons X confirment une meilleure consolidation des composites lorsqu'ils sont mis en œuvre en autoclave ou sous presse à 10 bars. La consolidation hors autoclave (VBO) ne permet pas de combler la totalité des porosités intrapli. Néanmoins, le taux de porosité final des pièces reste acceptable. La consolidation sous presse à 30 bars entraîne, quant à elle, des désorientations des plis du fait de la forte pression appliquée.

Les mesures d'absorption d'eau sont réalisées sur différents types d'empilements (unidirectionnels et d'orientation croisée) et révèlent une différence à la fois de cinétique et de quantité d'eau absorbée entre ces deux types de composite. Les empilements croisés absorbent plus d'eau que les unidirectionnels qui absorbent légèrement plus que ce que la matrice PEKK absorbe (déterminé dans le chapitre 3). Par ailleurs, le nombre de plis ne semble pas influencer sur le transport d'eau. Le type de consolidation (sous bâche à vide, en autoclave ou sous presse) ne joue pas non plus sur le transport d'eau dans le composite unidirectionnel. Cependant, les composites croisés consolidés en autoclave absorbent légèrement moins d'eau que les composites consolidés sous bâche ou sous presse, ce qui est cohérent avec les observations effectuées. Néanmoins, les résultats d'absorption d'eau obtenus pour les échantillons consolidés sous presse, pourtant très bien consolidés d'après les observations et montrant une diffusion équivalente à celle des composites consolidés sous bâche, restent inexplicables. Ces résultats méritent un approfondissement.

Quel que soit l'empilement, la diffusion d'eau dans les composites PEKK/FC suit une loi pseudo-fickienne. Aux temps courts, la quantité d'eau absorbée suit une relation linéaire avec la racine du temps mais ralentit à plus long terme. Une modélisation par deux lois de Fick a été proposée, dont la première serait associée à la diffusion dans la matrice PEKK. En se basant sur les plis présentant différents niveaux de porosité, on a enfin montré qu'une loi du type  $k_H \cdot HR + k \cdot HR^n$  était applicable, l'exposant  $n$  étant lié à la présence de clusters d'eau et donc aux porosités.

Enfin, la légère diminution des propriétés en cisaillement de l'interface fibre/matrice ainsi que de l'ILSS du composite PEKK/FC exposé à l'eau sont le résultat de la plastification de la matrice PEKK. Cette légère plastification par l'eau a été mise en évidence par des essais de traction sur la matrice PEKK pure dans le chapitre 3.

Le chapitre suivant a pour objectif l'étude de l'effet du Skydrol, un fluide hydraulique utilisé dans l'aéronautique et considéré comme agressif pour les matériaux composites.



# Chapitre V : Interaction du composite PEKK/FC avec le Skydrol

## Sommaire

<b>I.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>193</b>
<b>II.</b>	<b>Matrice PEKK .....</b>	<b>194</b>
II.1.	Immersion dans le Skydrol .....	194
II.2.	Effet sur les propriétés mécaniques en traction .....	199
<b>III.</b>	<b>Composite PEKK/FC.....</b>	<b>200</b>
III.1.	Immersion de composite dans le Skydrol .....	200
III.1.1.	Effet de l'orientation et du nombre de plis sur l'absorption de Skydrol .....	200
III.1.2.	Effet de la tension de surface du fluide : cas de l'éthanol.....	203
III.1.3.	Influence de la pression appliquée .....	206
III.1.4.	Présence de contraintes internes .....	207
<b>IV.</b>	<b>Etude de la porosité à l'échelle submicronique.....</b>	<b>210</b>
IV.1.	Choix de la technique de polissage .....	211
IV.2.	Composite unidirectionnel vs d'orientation croisée .....	212
IV.3.	Composite [0/90] consolidé sous presse .....	213
<b>V.</b>	<b>Cartographie du phosphore dans le composite.....</b>	<b>214</b>
V.1.	Composite unidirectionnel (UD).....	214
V.2.	Composite d'orientation croisée.....	216
<b>VI.</b>	<b>Comportement mécanique du PEKK/FC exposé au Skydrol .....</b>	<b>218</b>
VI.1.	Sollicitation de l'interface fibre/matrice .....	218
VI.2.	Sollicitation de l'interpli .....	220
<b>VII.</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>225</b>

## I. Introduction

Les chapitres 3 et 4 abordent les mécanismes de transport (diffusion/saturation) de l'eau dans la matrice PEKK et dans les composites PEKK/FC. L'immersion de composites de différents empilements (unidirectionnels et « croisés ») révèle une différence de comportement en absorption.

- A l'approche de la saturation, les composites unidirectionnels absorbent l'équivalent de ce que le PEKK seul absorbe ( $w_{UD} = 0,37\%$  pour  $w_{PEKK} = 0,31\%$ ) tandis que les « croisés » absorbent légèrement plus d'eau ( $w_{0/90} = 0,44\%$ ).
- La diffusion d'eau dans le composite PEKK/FC suit une loi pseudo-fickienne quel que soit l'empilement étudié. Le nombre de plis ne semble pas jouer sur la cinétique d'absorption d'eau dans le composite unidirectionnel. Néanmoins, le coefficient de diffusion augmente avec le nombre de plis dans le composite d'orientation croisée.

Ce dernier chapitre aborde le transport de Skydrol, un fluide hydraulique largement utilisé dans le secteur aéronautique, dans le composite PEKK/FC. Le Skydrol, mélange d'esters de phosphate, constitue un environnement potentiellement agressif pour les pièces composites pouvant entrer en contact avec ce fluide en cas de fuite durant les phases de maintenance ou de vol. Dans un premier temps, les interactions entre le PEKK seul et le Skydrol sont étudiées. Ces interactions seront caractérisées dans un second temps, sur différentes géométries de composites. Les effets de l'orientation et du nombre de plis ainsi que du type de consolidation sur le transport de Skydrol dans le composite seront particulièrement étudiés. Des interprétations des résultats obtenus seront proposées à la lumière d'une étude par microscopie des microstructures des différents composites.

L'impact de l'exposition au Skydrol sur les propriétés mécaniques des composites est étudié en fin de chapitre par traction uniaxiale sur le PEKK seul et par traction hors axe et flexion trois points sur les composites, ces derniers essais étant choisis pour solliciter majoritairement l'interface fibre/matrice et l'interpli.

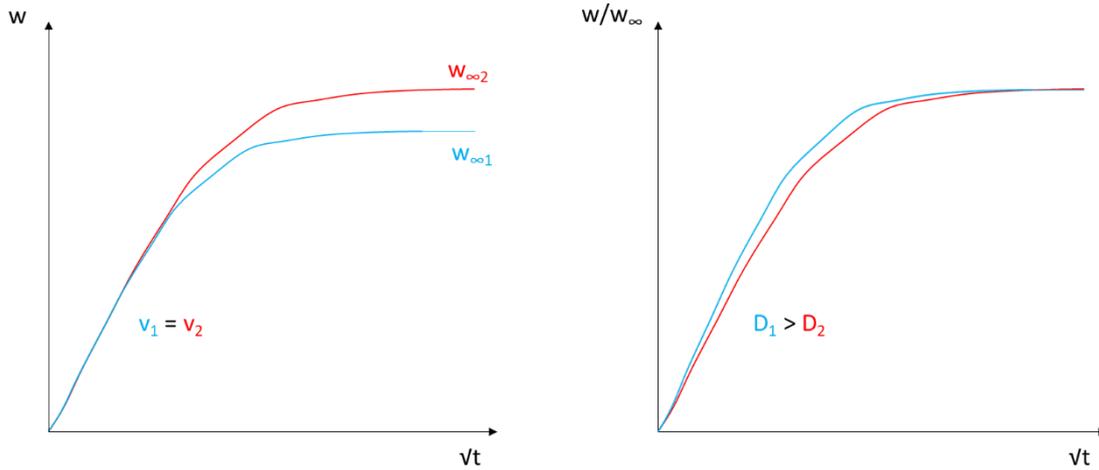
## II. Matrice PEKK

L'absorption de Skydrol et son effet sur les propriétés mécaniques en traction sont étudiés sur des plaques et éprouvettes de traction de PEKK cristallisé de 2 mm d'épaisseur immergées dans le Skydrol à 70°C. Pour rappel, le choix de ces conditions expérimentales est dicté par la nécessité d'avoir des mesures répétables (épaisseur) et réalisables dans des temps raisonnables (70°C).

### II.1. Immersion dans le Skydrol

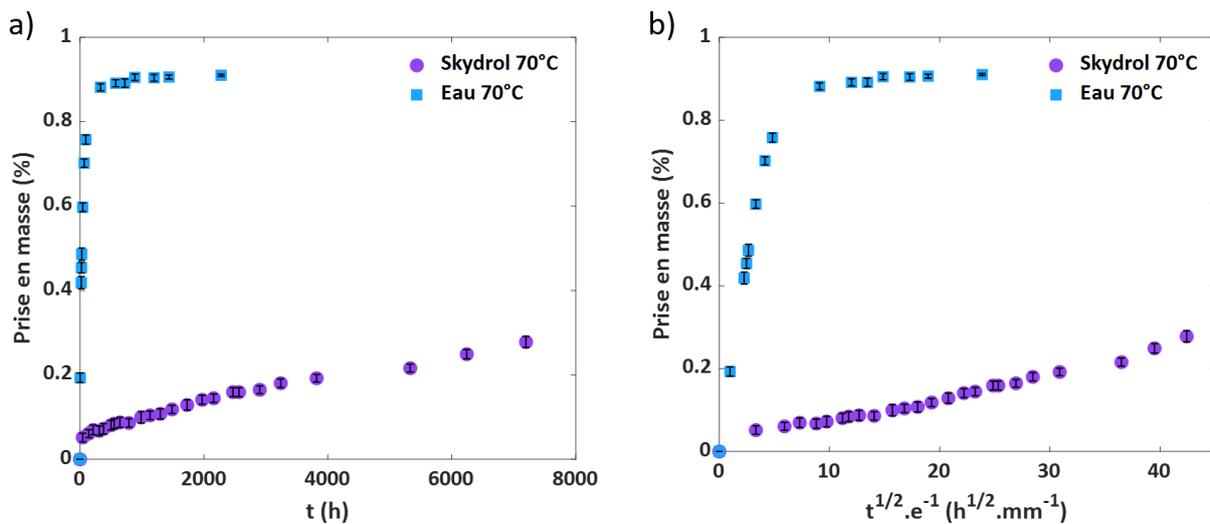
La Figure V-2 montre la cinétique d'absorption de Skydrol par le PEKK cristallisé jusqu'à 7200 heures d'immersion. Le PEKK seul absorbe très peu de Skydrol et ce à une vitesse relativement lente par rapport à celle mesurée pour l'absorption d'eau. Puisqu'aucun plateau de saturation n'est atteint au bout des 7200 heures, il n'est pas possible de déterminer un coefficient de diffusion apparent. Par conséquent, le transport de Skydrol dans le PEKK et le composite sera caractérisé par la vitesse de diffusion au lieu d'un coefficient de diffusion apparent. Cette vitesse de diffusion est mesurée sur la pente à l'origine de la courbe de la prise en masse en fonction de la racine du temps divisée par l'épaisseur de l'échantillon. Elle a pour unité des  $\text{mm.h}^{-1/2}$ .

La Figure V-1 permet de mieux comprendre la différence entre les deux notions. En considérant une diffusion de Fick, le temps de saturation augmente avec la prise en masse à saturation ( $w_\infty$ ). Sachant que pour une même épaisseur, ce temps caractéristique est inversement proportionnel au coefficient de diffusion, on a : si  $w_{\infty 1} < w_{\infty 2}$  alors  $D_1 > D_2$ .



**Figure V-1** Schéma de la courbe de sorption (suivant Fick) avec en ordonnée a) la prise en masse effective et b) la prise en masse divisée par la prise en masse à saturation pour deux matériaux possédant la même vitesse d'absorption mais deux plateaux de saturation différents.

Pour le PEKK immergé dans le Skydrol à 70°C, la vitesse d'absorption est mesurée en considérant l'ensemble des points expérimentaux et vaut 0,006 mm.h<sup>-1/2</sup>.



**Figure V-2** Prise en masse du PEKK immergé dans le Skydrol à 70°C et dans l'eau à 70°C en fonction a) du temps et b) de la racine du temps divisée par l'épaisseur de la plaque (2 mm)

La Figure V-2 présente également les courbes d'absorption d'eau à 70°C par le PEKK. La comparaison permet de montrer que la vitesse d'absorption de Skydrol par le PEKK est 30 fois inférieure à celle de l'eau à 70°C (0,18 mm.h<sup>-1/2</sup>). La diffusion du Skydrol dans le PEKK est rendue plus difficile par la taille des molécules qui le composent. En effet, la masse molaire du

phosphate de tributyle, son constituant majoritaire, est 15 fois plus importante que celle de l'eau ( $266 \text{ g.mol}^{-1}$  contre  $18 \text{ g.mol}^{-1}$  pour l'eau).

Pour la suite du chapitre, plusieurs points de mesure (à différents temps d'exposition) sont considérés afin de permettre une comparaison entre ce que la matrice seule et le composite PEKK/FC absorbent. Le PEKK pur absorbe environ 0,1% de Skydrol après 1000h d'immersion, 0,17% au bout de 3000h et 0,27% après 7000h d'immersion. Pour rappel, le PEKK en immersion dans l'eau à 70°C absorbe 0,91% d'eau à saturation (atteinte au bout d'environ 800h d'immersion pour une plaque de même épaisseur).

Stober et Seferis [108] mesurent une absorption de Skydrol de 1,1% par un film de PEEK cristallisé ( $\chi_c = 26\%$ ) de  $60 \mu\text{m}$  d'épaisseur immergé dans le fluide à 70°C. Dans la Figure V-2b, 1,1% serait atteint pour  $250 \text{ h}^{1/2}.\text{mm}^{-1}$ , formant quasiment une droite entre les données de l'étude actuelle et le point à 1,1%. Cette valeur de 1,1% est à prendre avec précaution puisqu'elle ne semble pas correspondre à une valeur à saturation pour le PEKK, mais aussi connaissant les difficultés de mesure de masse à cause du séchage des surfaces des échantillons (ici des films fins) et de l'aspect « gras » que laisse le Skydrol en surface. Pour cette raison, les mesures de prise en masse dans le Skydrol ne sont pas réalisées sur les films de  $50 \mu\text{m}$  disponibles. Par ailleurs, Stober et Seferis montrent que les films retrouvent leur masse initiale après désorption. Selon les auteurs, l'absorption de Skydrol par le PEEK serait donc réversible. Ces essais de désorption ne sont pas effectués dans le cadre de cette thèse du fait de la dangerosité du Skydrol.

Contrairement à l'eau, le Skydrol est constitué de molécules de masse molaire importante dont les trois principales sont :

- le phosphate de tributyle (TBP) qui constitue 55% à 65% massique du mélange,
- le phosphate de dibutyle phényle (20 à 30% massique),
- le phosphate de diphenyle butyle (5 à 10% massique) [193].

Le reste comprend moins de 10% de piègeur d'acide (époxyde) permettant de limiter l'hydrolyse du Skydrol lorsqu'il se trouve en contact d'humidité, et 1% d'hydroxytoluène butylé, un antioxydant synthétique résistant aux fortes températures [193].

Des plaques de PEKK cristallisé (2 mm) sont immergées dans le phosphate de tributyle à 70°C, composant majoritaire du Skydrol et seul composant à l'état liquide à température ambiante. La prise en masse du PEKK seul immergé dans le TBP correspond à ce qui est mesuré en immersion dans le Skydrol (Figure V-3).

Le TBP est une molécule contenant une partie apolaire (les groupements butyles) et une partie polaire (liaison P=O) pouvant avoir une affinité pour les sites polaires du PEKK (cétones). Par ailleurs, la tension de surface du TBP (et du Skydrol) est bien inférieure à celle de l'eau (27,6 mN.m<sup>-1</sup> et 72,8 mN.m<sup>-1</sup> respectivement) permettant de pénétrer des cavités de plus petite taille, s'il en existe. Néanmoins, la diffusion du TBP (et donc du Skydrol) dans le PEKK est probablement ralentie en particulier par la taille des molécules (cf Tableau V-1).

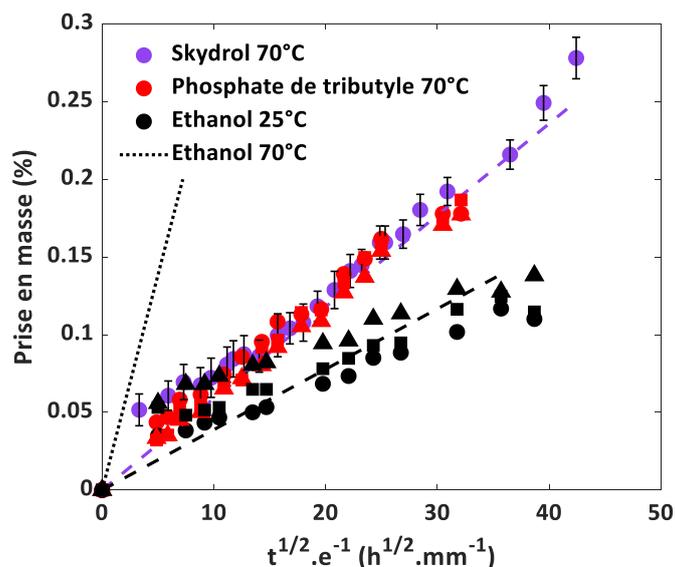
**Tableau V-1 Caractéristiques principales des fluides étudiés (eau, phosphate de tributyle (TBP) et éthanol).**

	Eau	Phosphate de tributyle	Ethanol
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	18,0	266,3	46,1
<b>Masse volumique à 20°C (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	0,998	0,98	0,789
<b>Volume molaire à 20°C (cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>)</b>	18,0	271,7	58,4
<b>Tension superficielle à 20°C (mN.m<sup>-1</sup>)</b>	72,8	27,6	22,3
<b>Paramètre de solubilité à 25°C (MPa<sup>1/2</sup>)</b>	48	15,3	26
<b>Température d'ébullition (°C)</b>	100	289	78

A des fins de comparaison, et pour mieux comprendre la capacité du Skydrol à diffuser dans le PEKK (et par la suite dans le composite PEKK/FC), les mêmes plaques de PEKK cristallisé (2 mm) sont immergées dans un fluide de tension de surface comparable à celle du Skydrol mais dont les molécules sont bien plus petites : l'éthanol. Ce fluide est spécifiquement sélectionné pour sa faible dangerosité en comparaison avec le TBP qui est classé CMR (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique). Il est important de noter que contrairement au Skydrol et au TBP, les immersions dans l'éthanol sont réalisées à 25°C du fait de la plus faible température d'ébullition de ce fluide (78°C). Par ailleurs, les essais de désorption sont rendus possibles avec

l'éthanol contrairement au Skydrol, à la fois grâce à sa faible dangerosité mais aussi grâce à sa faible température d'ébullition.

La Figure V-3 présente les courbes de prise en masse dans le Skydrol, le TBP et l'éthanol. L'éthanol diffuse plus lentement que le Skydrol (et le TBP) dans le PEKK pur, probablement du fait de la plus faible température d'exposition (25°C dans l'éthanol contre 70°C dans le Skydrol). En appliquant une énergie d'activation de la diffusion de 37 kJ.mol<sup>-1</sup> (valeur mesurée pour les mêmes plaques de PEKK cristallisé de 2 mm immergées dans l'eau), la vitesse de diffusion de l'éthanol passe de 0,004 mm.h<sup>-1/2</sup> à 25°C à 0,028 mm.h<sup>-1/2</sup> à 70°C. Cette vitesse est cinq fois plus élevée que celle du Skydrol à 70°C. La pente correspondant à cette vitesse est indiquée en pointillés fins sur la Figure V-3. Ce résultat est cohérent avec la tension superficielle de l'éthanol, légèrement plus faible que celle du Skydrol, mais aussi du fait de molécules d'éthanol 15 fois plus petites que celles du TBP (Tableau V-1).

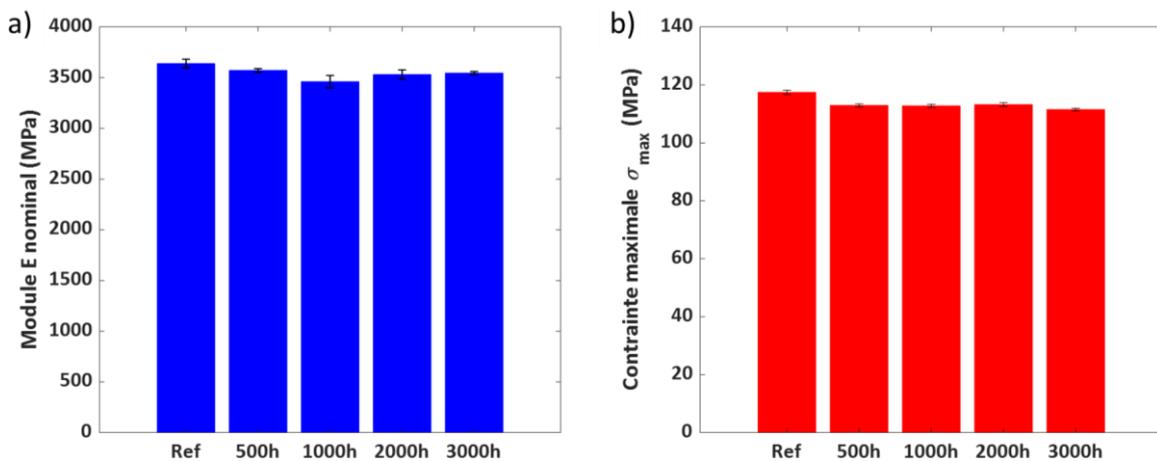


**Figure V-3** *Prise en masse du PEKK immergé dans le Skydrol à 70°C, le phosphate de tributyle (TBP) à 70°C et l'éthanol à 25°C (les symboles pleins  $\Delta$ ,  $\circ$ ,  $\square$  correspondent aux trois échantillons sur lesquels sont réalisées les mesures). Les lignes pointillées indiquent la pente sur laquelle est mesurée la vitesse de diffusion.*

Tout comme pour le Skydrol, le PEKK absorbe très peu d'éthanol, ce qui en fait un bon candidat pour l'étude de l'impact de la tension de surface du fluide sur son absorption par le composite PEKK/FC.

## II.2. Effet sur les propriétés mécaniques en traction

L'effet du Skydrol sur le PEKK est déterminé par essais de traction sur des éprouvettes de PEKK (2 mm d'épaisseur) neuves et sèches (Ref) puis après immersion dans le Skydrol à 70°C à différents temps jusqu'à 3000 heures. La Figure V-4 présente le module élastique ( $E$ ) ainsi que la contrainte au seuil de plasticité ( $\sigma_{max}$ ) mesurés à 23°C. Les effets sur ces propriétés sont visibles dès 500h d'immersion (correspondant à une absorption de 0,08% de Skydrol) et varient très peu à temps d'exposition plus longs. Après 3000h d'immersion, le module élastique chute de 3% et la contrainte maximale de 5%.



**Figure V-4 a) Module élastique nominal et b) contrainte maximale du PEKK à l'état sec (Ref) et exposé jusqu'à 3000h dans le Skydrol à 70°C, testé à 23°C**

Les effets du Skydrol sur les propriétés mécaniques du PEKK sont donc négligeables, du fait de la très faible quantité de Skydrol absorbée. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Dominguez [156] pour le PEKK cristallisé de la série 8000 (ratio T/I de 80/20).

Par ailleurs, les normes aéronautiques requièrent une évaluation des propriétés mécaniques des matériaux exposés au mélange Skydrol/eau. En effet, le Skydrol peut être amené à entrer en contact avec l'humidité de l'air mais aussi avec de l'eau liquide en cas de fuite. Plusieurs études ont mis en évidence l'instabilité du Skydrol dont les esters de phosphate qui le composent sont hydrolysés par l'eau [151,157–160]. Les propriétés mécaniques en traction du PEKK pur immergé dans ce mélange Skydrol/eau - immiscible - ont été déterminées et sont présentées dans l'Annexe H. Une étude par RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) et du phosphore ( $^{31}\text{P}$ ) a permis de confirmer l'hydrolyse du Skydrol en contact avec l'eau à long terme ainsi que d'identifier ces produits d'hydrolyse (cf Annexe I).

### III. Composite PEKK/FC

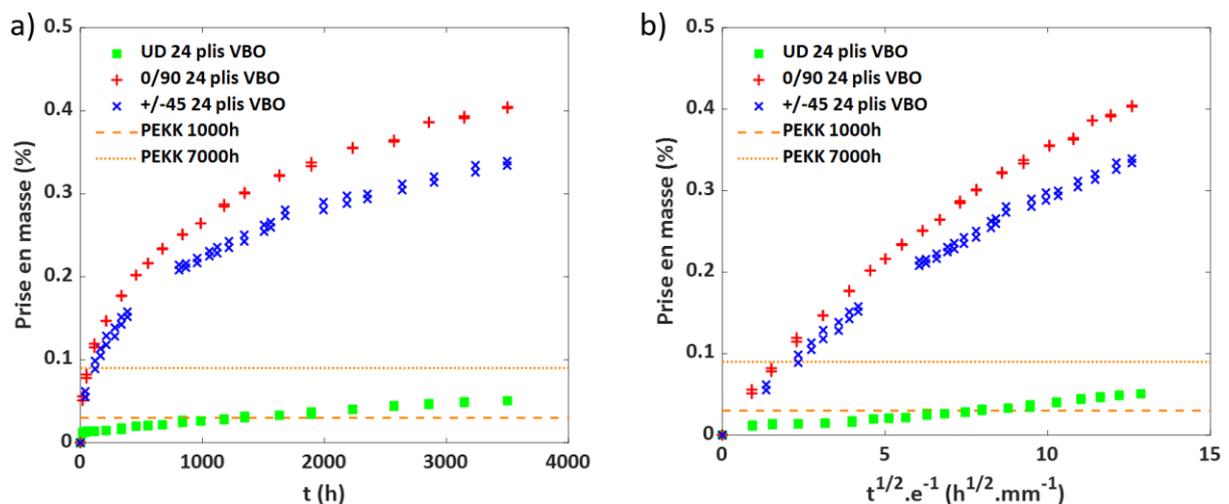
A l'instar des expositions de composite PEKK/FC dans l'eau dont les résultats sont présentés dans le chapitre 4, des immersions de PEKK/FC sont réalisées dans le Skydrol à 70°C. L'effet de différents paramètres d'empilement mais aussi de consolidation est étudié, ainsi que les propriétés mécaniques intra et interpli après exposition au Skydrol.

#### III.1. Immersion de composite dans le Skydrol

Des composites d'empilements (orientation et nombre de plis) et de modes de consolidation variables sont immergés dans le Skydrol à 70°C. Une partie des expérimentations est réalisée dans l'éthanol à 25°C afin d'étudier l'effet de la taille des molécules et de la tension de surface sur la diffusion de fluide dans le composite.

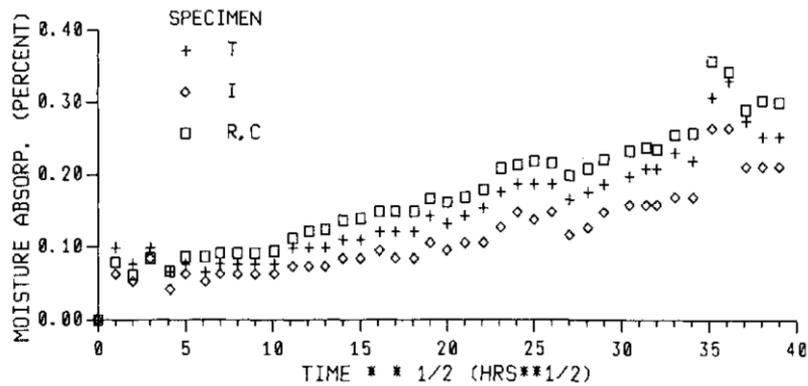
##### III.1.1. Effet de l'orientation et du nombre de plis sur l'absorption de Skydrol

Des échantillons de composites 24 plis unidirectionnels (UD) et croisés ([0/90] et [45/135]) consolidés sous bâche (VBO) sont immergés dans le Skydrol à 70°C (Figure V-5). Pour chaque condition, deux carrés suiveurs sont immergés ; les données de prise en masse sont présentées pour chacun d'entre eux.



**Figure V-5** Prise en masse de composites 24 plis UD et croisés consolidés en VBO immergés dans le Skydrol à 70°C jusqu'à 3500h a) en fonction du temps et b) en fonction de la racine du temps divisée par l'épaisseur de l'échantillon. Deux traits orange rappellent la quantité de Skydrol absorbée par le PEKK pur (corrigé pour le taux de PEKK du composite) à 1000h et 7000h d'immersion.

Les résultats de prise en masse montrent une différence nette d'absorption de Skydrol entre le composite UD et les composites croisés immergés 3500 heures. Il existe un facteur proche de 10 entre la quantité de Skydrol absorbée par l'UD et celle absorbée par les empilements croisés (0,05% pour l'UD, 0,34% pour le [45/135] et 0,40% pour le [0/90]). Aucune étude portant sur l'absorption de Skydrol par les composites PAEK/FC n'a été trouvée. Néanmoins, deux études de Horn *et al.* [194] et Ma *et al.* [195] dans lesquelles un composite PEEK/FC est immergé dans des fluides hydrauliques (de compositions différentes de celle du Skydrol, sans esters de phosphate) indiquent une faible prise en masse. Horn *et al.* mesurent une prise en masse d'un composite d'empilement quasi-isotrope de PEEK/FC de 0,25%. Néanmoins, la diffusion n'atteint pas de plateau dans le temps d'immersion indiqué et aucune mention de l'épaisseur de l'échantillon n'est faite (Figure V-6).



**Figure V-6** Prise en masse d'un composite PEEK/FC d'empilement quasi-isotrope de 16 plis (échantillon "T") immergé dans un fluide hydraulique à température ambiante [194]

La cinétique d'absorption de Skydrol dans l'UD est relativement lente avec une vitesse d'absorption comparable à celle du Skydrol dans le PEKK à 70°C (cf Tableau V-2). Pour l'UD, la vitesse d'absorption est déterminée par la pente comprenant la totalité des points expérimentaux puisque la relation entre la prise en masse et la racine du temps est quasiment linéaire sur le temps de l'exposition.

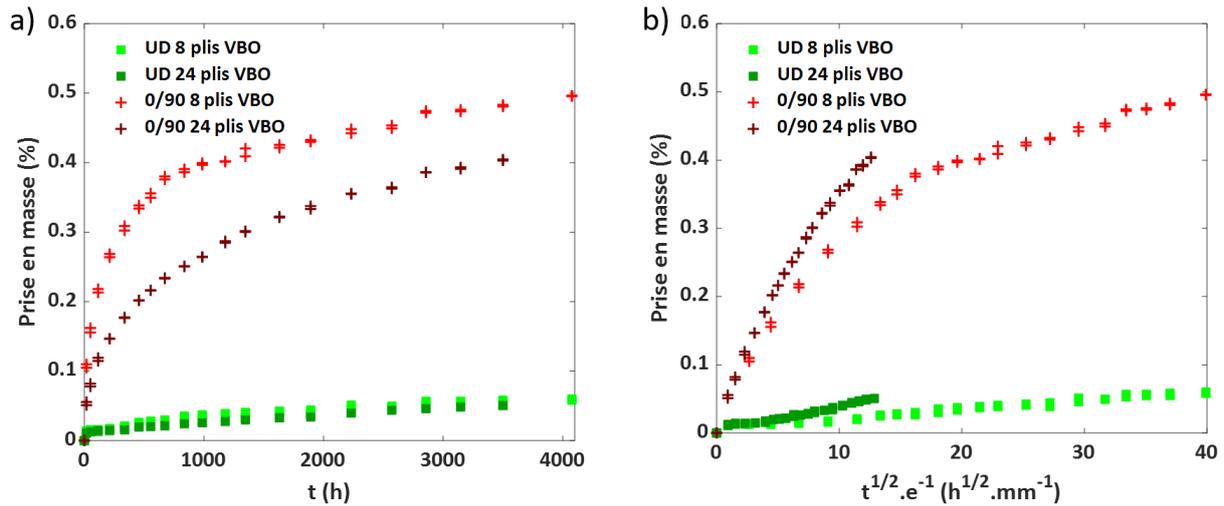
**Tableau V-2 Vitesse d'absorption de Skydrol dans le PEKK et les différents empilements de composite PEKK/FC**

	Vitesse d'absorption (mm.h <sup>-1/2</sup> )
PEKK pur	0,006
[0] <sub>8</sub>	0,002
[0] <sub>24</sub>	0,004
[0/90] <sub>2s</sub>	0,032
[0/90] <sub>6s</sub>	0,045
[45/135] <sub>6s</sub>	0,038

La quantité de Skydrol absorbée par le composite UD ainsi que la vitesse d'absorption correspondent à ce qui a été mesuré pour la matrice PEKK seule. Les mécanismes d'absorption dans ces deux matériaux semblent donc similaires.

Concernant ces composites croisés 24 plis ([45/135] et [0/90]), la vitesse d'absorption mesurée est du même ordre de grandeur et environ 10 fois supérieure à celle observée dans l'UD (et dans le PEKK). La vitesse de sorption est mesurée sur les premiers points expérimentaux, compris entre 0 et 50% du pourcentage massique maximal mesuré, formant une pente quasiment linéaire. L'hypothèse selon laquelle la présence de porosité dans les composites croisés semble plausible pour expliquer cette différence de quantité de Skydrol absorbé.

L'absorption de Skydrol dans les composites ralentit mais n'atteint pas de plateau dans le temps d'exposition actuel (3500h). Afin d'accélérer le processus d'absorption, des composites UD et 0/90 de 8 plis seulement sont immergés dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire dans le Skydrol à 70°C, durant 4100 heures (Figure V-7).



**Figure V-7** *Prise en masse de composites 8 plis et 24 plis UD et [0/90] consolidés en VBO immergés dans le Skydrol à 70°C a) en fonction du temps et b) en fonction de la racine du temps divisée par l'épaisseur de l'échantillon*

La cinétique d'absorption de Skydrol est similaire dans les composites 8 plis en comparaison avec les 24 plis, laissant penser à un effet négligeable des bords sur l'absorption de fluides. Pour rappel, les composites 8 plis ont une épaisseur de 1,6 mm tandis que les 24 plis sont épais d'environ 4,7 mm, pour une surface de 50x50 mm<sup>2</sup> dans les deux cas.

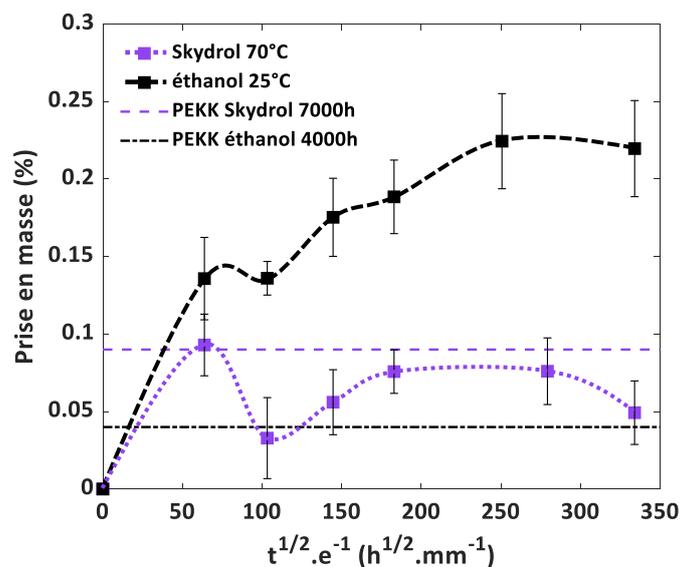
Par ailleurs, la différence d'absorption entre le composite UD et les composites croisés est retrouvée pour les 8 plis. L'absorption dans le composite 0/90 8 plis semble ralentir tandis que celle du composite UD 8 plis ne ralentit pas. Il n'y a pas de plateau de saturation atteint malgré l'accélération de l'absorption par la diminution de l'épaisseur des échantillons et les 600 heures de vieillissement additionnelles par rapport aux 24 plis.

Finalement, outre l'absence de plateau de saturation, la prise en masse n'est pas linéaire avec la racine du temps aux temps courts. La diffusion est alors non-fickienne. Au vu des précédentes conclusions, cette diffusion du Skydrol dans le composite ne semble pas régie par la diffusion dans la matrice mais par d'autres phénomènes tels que la présence de porosité, la diffusion par capillarité, etc.

### III.1.2. Effet de la tension de surface du fluide : cas de l'éthanol

Afin de mieux évaluer l'effet de la tension de surface des fluides sur l'absorption par le composite PEKK/FC, des échantillons de composite UD 1 pli (monopli consolidé) et de [0/90]

8 plis sont immergés dans l'éthanol (à 25°C pour les raisons expliquées précédemment). L'objectif est de comparer les cinétiques d'absorption entre ces deux fluides pour un composite unidirectionnel et un composite croisé (0/90). L'absorption de Skydrol dans le composite UD étant particulièrement lente, la comparaison est réalisée sur un seul pli afin d'espérer atteindre un « plateau » de saturation dans des temps raisonnables. Par ailleurs, le composite 0/90 de 8 plis est le plus fin disponible pour les composites croisés. La Figure V-8 présente la prise en masse mesurée pour un monopli UD immergé dans le Skydrol (70°C) et dans l'éthanol (25°C). Il est important de préciser que l'aspect « gras » du Skydrol rend difficile le séchage de l'échantillon (200 µm d'épaisseur) et augmente ainsi les intervalles de confiance à 95% indiqués par les barres d'erreur. En parallèle, l'éthanol ne semble pas désorber de l'échantillon pendant la durée de la mesure de la masse (30 secondes maximum par échantillon).

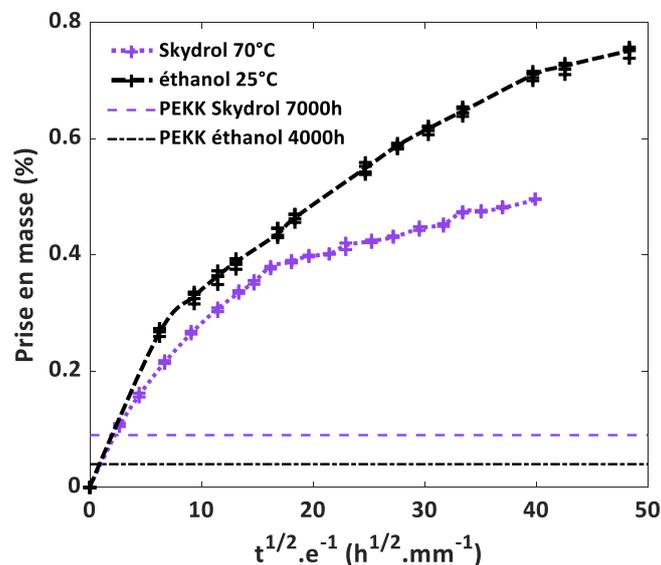


**Figure V-8** *Prise en masse d'un pli consolidé sous presse immergé dans le Skydrol à 70°C et dans l'éthanol à 25°C. Les lignes pointillées tracées entre les points expérimentaux sont un visuel.*

Contrairement à ce qui a été observé pour le PEKK seul, le monopli de composite absorbe plus d'éthanol que de Skydrol pour un temps d'immersion donné et ce, en dépit de la différence de température d'immersion (25°C contre 70°C). A 2500h d'immersion, le monopli absorbe 0,22% d'éthanol contre 0,08% de Skydrol. Cette différence peut être liée à la taille des molécules d'éthanol, bien plus petites que celles des esters de phosphate composant le Skydrol. Ces molécules ont plus de facilité à pénétrer de petites cavités de taille méso ou

microscopiques. Par ailleurs, la tension superficielle de l'éthanol est légèrement inférieure à celle du phosphate de tributyle (TBP) :  $22,3 \text{ mN.m}^{-1}$  contre  $27,6 \text{ mN.m}^{-1}$ . Pour rappel, le phénomène d'imbibition permet de déterminer la taille minimale d'un capillaire pouvant être mouillé par un fluide (Eq. IV-9). A pression atmosphérique ( $P_c = 1,01325 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ ), le diamètre minimum d'un capillaire pouvant être pénétré par l'éthanol est de  $0,9 \text{ }\mu\text{m}$ . Il est de  $1,1 \text{ }\mu\text{m}$  pour le Skydrol et  $2,8 \text{ }\mu\text{m}$  pour l'eau.

La Figure V-9 présente l'absorption de Skydrol et d'éthanol par le composite [0/90] 8 plis consolidé en VBO. De la même façon que pour le monopli, le composite d'empilement croisé absorbe plus d'éthanol que de Skydrol pour un temps d'immersion similaire :  $w_{4100\text{h}} = 0,50\%$  pour le Skydrol et  $w_{4000\text{h}} = 0,71\%$  pour l'éthanol.



**Figure V-9** *Prise en masse de composites 8 plis [0/90] consolidés en VBO immergés dans le Skydrol à 70°C et dans l'éthanol à 25°C. Les lignes pointillées tracées entre les points expérimentaux sont un guide visuel.*

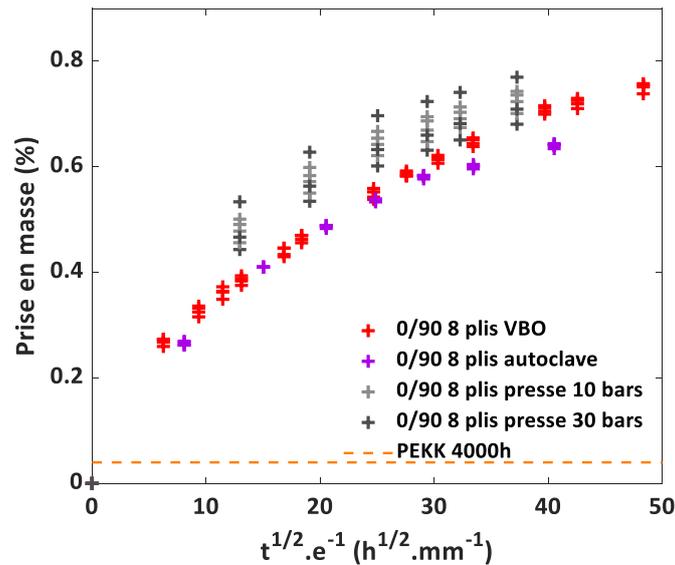
Contrairement à ce qui est vu pour le PEKK en immersion, l'éthanol a cette fois plus de facilité à pénétrer le composite d'orientation croisée. La vitesse d'absorption aux temps courts semble similaire pour les deux fluides. Néanmoins, la diffusion du Skydrol ralentit fortement à partir de 0,4% de fluide absorbé tandis que celle de l'éthanol ralentit peu. Cette différence peut s'expliquer par la plus faible tension de surface de l'éthanol qui, s'il existe des porosités de petite taille, invisibles via les méthodes d'observation utilisées jusqu'alors, peut pénétrer dans ces micro ou nano cavités, inaccessibles aux fluides de tension de surface plus élevée.

Pritchard et Randles [122] réalisent une étude du transport de fluide dans un composite PEEK/FC quasi-isotrope (QI) de 8 plis à 23°C dans le Skydrol et l'isopropanol, un fluide pouvant être considéré équivalent à l'éthanol utilisé ici ( $M = 60,1 \text{ g.mol}^{-1}$  et tension de surface de  $23,0 \text{ mN.m}^{-1}$  à 20°C). Les auteurs observent des vitesses de diffusion proches pour les deux fluides, aux temps courts, puis une divergence pour enfin atteindre la même valeur de  $w_{\infty}$  à l'équilibre (0,7%). Il est important de préciser que la figure présentant ces résultats (et qui aurait permis une analyse plus approfondie) n'est pas disponible dans l'article.

Des lignes pointillées dans la Figure V-9 indiquent la quantité maximale absorbée de chaque fluide, mesurée pour le PEKK seul. Elles montrent que les quantités absorbées par le composite croisé sont bien supérieures. Le mécanisme d'absorption de l'éthanol par le composite PEKK/FC est donc similaire à celui du Skydrol.

### III.1.3. Influence de la pression appliquée

Au vu de la différence de quantité de fluide (Skydrol et éthanol) absorbée par le composite selon le type d'empilement, l'hypothèse de l'existence de cavités de taille inférieure au micromètre, présentes uniquement dans le composite croisé et qui n'ont pas pu être mises en évidence par microscopie ni par microtomographie, est soulevée. Les conditions de mise en œuvre, en particulier la pression appliquée, peuvent modifier l'absorption de fluide. Il est en effet possible que si les cavités sont formées en début de refroidissement, une pression extérieure pourra sans doute les refermer. Pour cela, des composites croisés à 0/90 consolidés en VBO, en autoclave et sous presse à 10 bars et 30 bars sont immergés dans l'éthanol à 25°C. Les fluides de faible tension de surface permettant de mettre en exergue les cavités, les résultats de prise en masse peuvent montrer l'effet de la pression appliquée pendant la phase de refroidissement sur la porosité de la pièce. Pour rappel, la pression appliquée en VBO est d'1 bar, de 6 bars en autoclave (1 bar lié au vide et 5 bars appliqués par l'autoclave) et 10 ou 30 bars sous presse. Les résultats de prise en masse de ces composites 0/90 8 plis sont indiqués dans la Figure V-10.



**Figure V-10** Prise en masse de composites 8 plis [0/90] consolidés en VBO, en autoclave ou sous presse à 10 ou 30 bars, immergés dans l'éthanol à 25°C

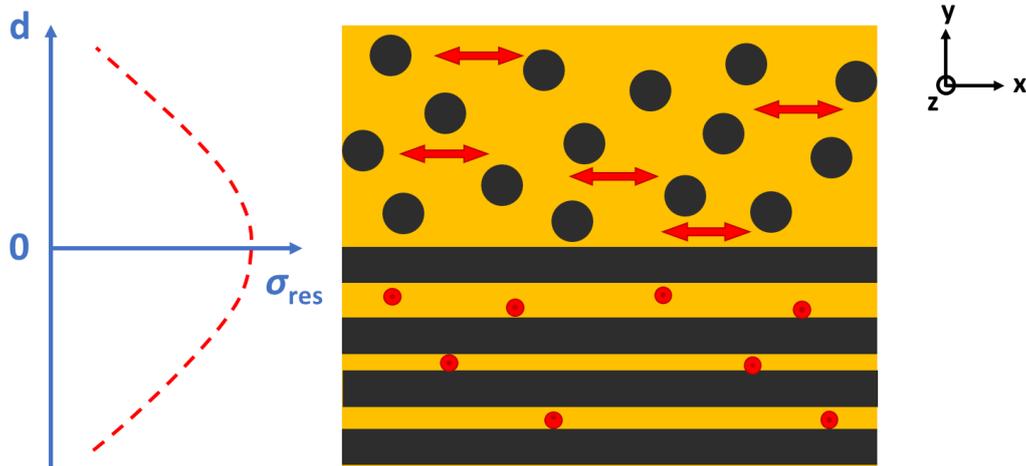
Les échantillons consolidés en VBO et en autoclave présentent une cinétique de diffusion équivalente. En revanche, les composites 0/90 consolidés sous presse absorbent plus d'éthanol que ceux issus des autres types de consolidation. L'ampleur des cavités dans la plaque de composite croisé semble donc liée à la pression appliquée lors du refroidissement.

#### III.1.4. Présence de contraintes internes

Le gradient de contraintes résiduelles dans l'épaisseur des composites a été mis en évidence par différents auteurs. Tsukada *et al.* [196] montrent l'aspect parabolique de ces contraintes dans un composite UD de PPS/FC. Le refroidissement plus rapide des surfaces de la plaque composite entraîne la formation de contraintes en compression tandis que le cœur subit des contraintes en traction. Ce phénomène est amplifié avec une épaisseur croissante de la plaque.

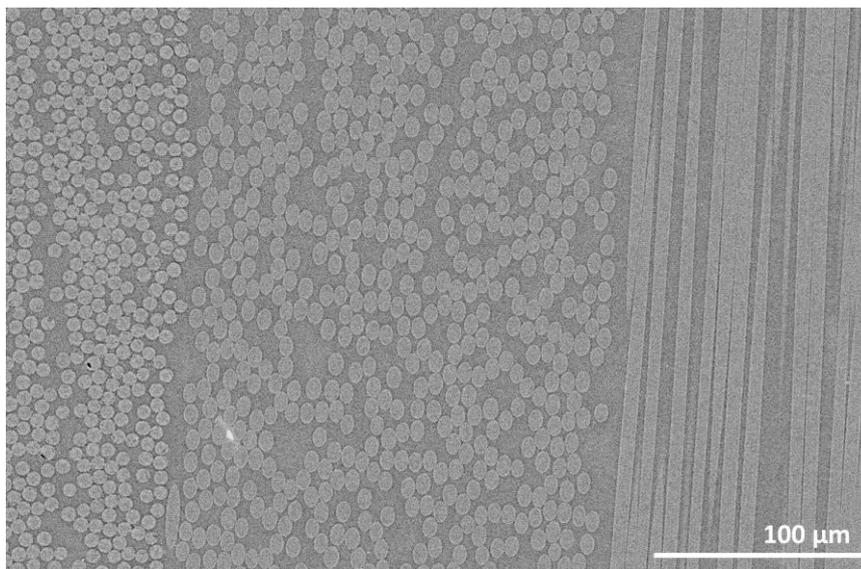
Par ailleurs, la différence morphologique entre un empilement unidirectionnel et un empilement croisé peut induire des contraintes internes dans ce dernier. Lors du refroidissement, des contraintes internes de traction peuvent en effet se former dans l'interpli du fait du différentiel de retrait de la matrice par rapport à celui -quasi nul- des fibres [197]. L'ampleur du retrait est particulièrement lié à la vitesse de refroidissement dans le cas de matrices semicristallines [198]. Les contraintes résiduelles sont plus importantes aux interplis

du fait de la différence d'orientation des fibres qui emmagasinent les contraintes (en compression) sans se déformer (Figure V-11) [199]. Le coefficient de dilatation thermique des fibres de carbone ( $\alpha_T = 7 \text{ à } 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour des fibres de haute résistance à la traction) est négligeable devant celui du PEKK ( $\alpha = 230 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à  $T > T_g$ ) [16,200,201]. Les contraintes sont donc retransmises à la matrice PEKK, bien plus ductile que les fibres.



**Figure V-11** Schéma représentatif des contraintes résiduelles à l'interpli entre deux plis croisés à  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . Les flèches et points rouges indiquent la direction des contraintes. Le graphique représente l'amplitude de ces contraintes en fonction de la distance à l'interpli.

Néanmoins, aucune porosité n'est observée aux interplis par microscopie électronique à balayage (Figure V-12).

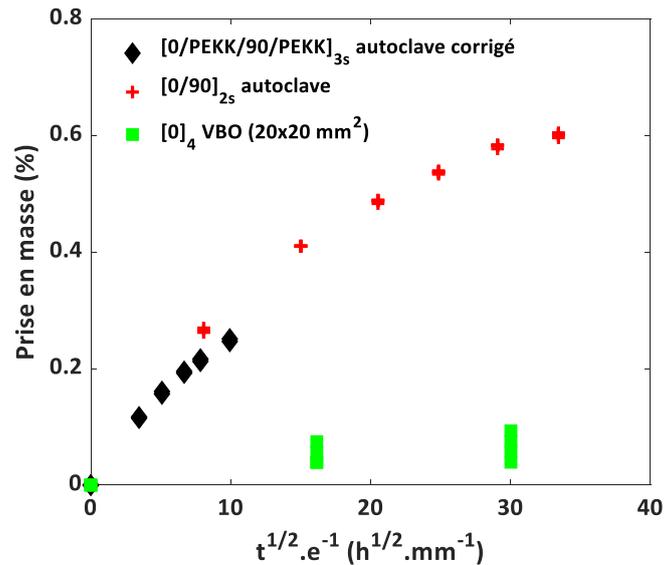


**Figure V-12** Image MEB d'un composite QI consolidé en autoclave préparé par polissage mécanique

Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer les différences de quantité d'éthanol absorbée par les différents composites. Selon Pritchard et Randles [122], les contraintes résiduelles en traction sont susceptibles d'augmenter le volume libre dans la matrice et donc d'augmenter le coefficient de diffusion du fluide. Dans l'étude actuelle, les contraintes seraient donc plus importantes dans les composites consolidés sous presse. En revanche, d'après Pritchard et Randles, les contraintes en compression ont l'effet inverse avec une diminution de la vitesse d'absorption. Néanmoins, l'augmentation du volume libre devrait aussi augmenter la quantité de fluide absorbée à saturation, ce qui ne semble pas être le cas au vu des résultats présentés dans la Figure V-10, dont les prises en masse semblent approcher une asymptote. Cette hypothèse ne semble pas plausible. D'autre part, les composites refroidis sous une pression élevée (ici sous presse) peuvent contenir des cavités méso ou microscopiques plus importantes en nombre et/ou en taille, liées aux contraintes résiduelles. De nouvelles méthodes d'observation sont mises en œuvre par la suite afin de rechercher ces porosités non observables par tomographie et microscopie optique.

Une autre méthode est utilisée afin de tester l'hypothèse des contraintes internes résiduelles aux interplis. Une plaque de composite 0/90 24 plis est consolidée (en autoclave) en ajoutant des films de PEKK de 50  $\mu\text{m}$  entre les plis. Ces films créent une couche riche en résine aux interplis dans le but de diminuer les effets de contraintes liées aux fibres rapprochées ayant différentes orientations. Les micrographies présentées dans le chapitre 4 confirment la présence d'interplis riches en PEKK.

Des carrés suiveurs de ce type d'échantillons sont immergés dans l'éthanol afin d'observer l'effet de l'ajout des films aux interplis sur l'absorption d'éthanol donc sur la porosité résiduelle (Figure V-13). Les prises en masse de ce composite  $[0/\text{PEKK}/90/\text{PEKK}]_{3s}$  sont corrigées du taux de matrice qui a été augmenté par l'ajout des films (39% massique contre 34% massique pour les composites PEKK/FC étudiés jusqu'ici). Les données pour le 0/90 8 plis consolidé en autoclave ainsi que pour l'UD 4 plis consolidé en VBO sont également indiquées à titre de comparaison.



**Figure V-13** Prise en masse de composite 24 plis [0/90] avec films de PEKK (50  $\mu$ m) entre plis consolidé en autoclave, immergé dans l'éthanol à 25°C. Les résultats sont présentés tels quels et avec correction du taux de PEKK. Les données obtenues pour le composite [0/90] 8 plis consolidé en autoclave et l'UD 4 plis sont donnés à titre de comparaison.

L'absorption d'éthanol demande plus de temps au vu de l'épaisseur du composite avec films (6 mm contre 4,7 pour le composite 0/90 24 plis sans film). Malgré la correction du taux de PEKK, les premiers points semblent indiquer une tendance en absorption proche de celle des composites croisés plutôt que de celle des UD.

#### IV. Etude de la porosité à l'échelle submicronique

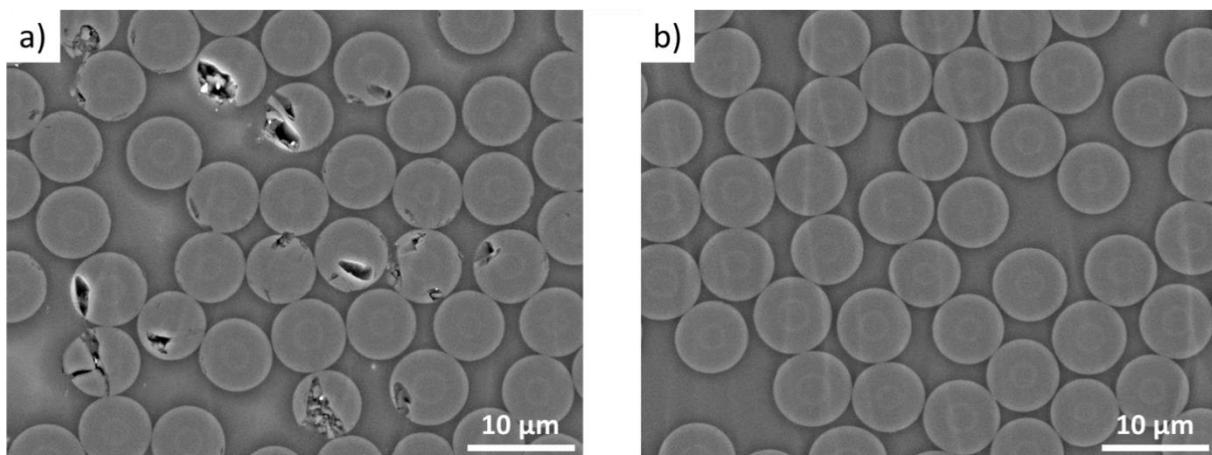
Jusqu'alors, les micrographies réalisées par microscopie optique, les images de microtomographie aux rayons X et les C-scans ont permis d'observer les porosités de taille supérieure à 1  $\mu$ m environ. La nanotomographie n'a pas pu confirmer ou infirmer la présence de décohésions fibre/matrice du fait des artefacts aux interfaces liés à la différence de contraste entre les deux phases.

Dans cette partie, une nouvelle méthode de préparation des échantillons est proposée. L'objectif est d'observer d'éventuelles cavités aux interplis et de réaliser par la suite, des cartographies du phosphore (présent dans le Skydrol) au MEB-EDX afin d'observer les zones préférentielles de pénétration de ce fluide hydraulique.

#### IV.1. Choix de la technique de polissage

Jusqu'à maintenant, les surfaces des coupes des échantillons de composites pour les observations en microscopie sont préparées par polissage mécanique à l'aide de papiers abrasifs et de solutions diamantées de granulométries fines. Les images réalisées en microscopie optique montrent que les fibres découpées à 90° sont mal polies et abîmées par le polissage mécanique. Par conséquent, les micrographies présentées dans le chapitre 4 ont été réalisées sur des échantillons découpés à 45° des fibres.

Néanmoins, les cartographies du phosphore effectuées à l'aide du MEB-EDX ont pour objectif l'observation des interplis. Or la découpe des composites à 45° (cf chapitre 4 Figure IV-20c) masque la différence d'orientation des fibres et rend impossible la délimitation entre les plis. Par conséquent, le polissage ionique est proposé comme autre technique de préparation des surfaces des composites. Ce polissage permet de préparer une surface de dimensions limitées (forme gaussienne de 2 mm de large pour 200 µm de hauteur maximale) contrairement au polissage mécanique. La Figure V-14 présente des images MEB d'un composite UD découpé à 90° des fibres et préparé par polissage mécanique et polissage ionique.



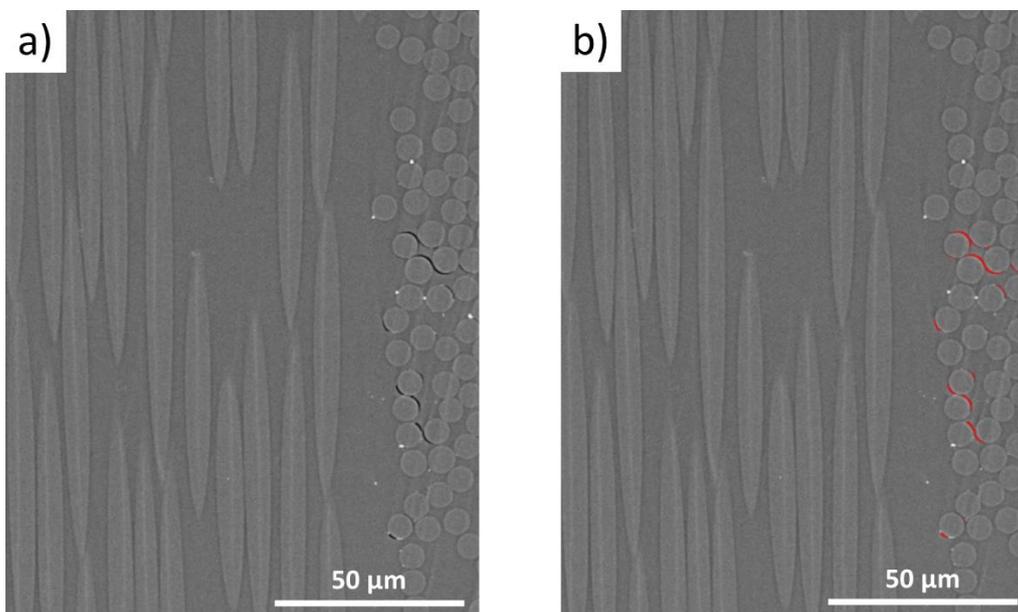
**Figure V-14 Images MEB (Cerdato) d'un composite  $[0]_8$  consolidé en VBO préparé par a) polissage mécanique et b) polissage ionique**

La surface de l'échantillon de composite préparée par polissage mécanique est abîmée : les fibres sont partiellement cassées en surface. L'image du composite préparé par polissage ionique montre des fibres rondes qui ne sont pas altérées par la méthode de préparation. Par ailleurs, les zones de matrice blanchies sur la Figure V-14a confirment que la topographie de

l'échantillon préparé par polissage mécanique n'est pas plane. La matrice, bien plus ductile que les fibres, semble plus érodée que ces dernières. Ce phénomène est probablement à l'origine de la dégradation des fibres. Le relief d'un échantillon préparé par polissage ionique semble moins rugueux. Cette technique de préparation est donc sélectionnée pour l'observation au MEB et pour la cartographie du phosphore.

#### IV.2. Composite unidirectionnel vs d'orientation croisée

En amont des cartographies EDX, les échantillons sont observés au MEB à l'état neuf (non vieilli). L'échantillon de composite unidirectionnel 8 plis consolidé en VBO ne présente pas de porosité visible (Figure V-14b). A contrario, les images MEB révèlent des décohésions entre la fibre et la matrice dans le composite 8 plis croisé à 0/90 et consolidé en VBO. La Figure V-15a présente la zone d'interpli entre des fibres orientées à 0° (côté gauche de l'image) et des fibres orientées à 90° (côté droit de l'image). Ces décohésions sont mises en exergue par un traitement d'images (seuillage) et colorisées en rouge sur la Figure V-15b pour faciliter l'observation.



**Figure V-15 Image MEB de l'interpli d'un composite [0/90] 8 plis consolidé en VBO a) non traitée b) avec colorisation des décohésions fibres/matrice en rouge**

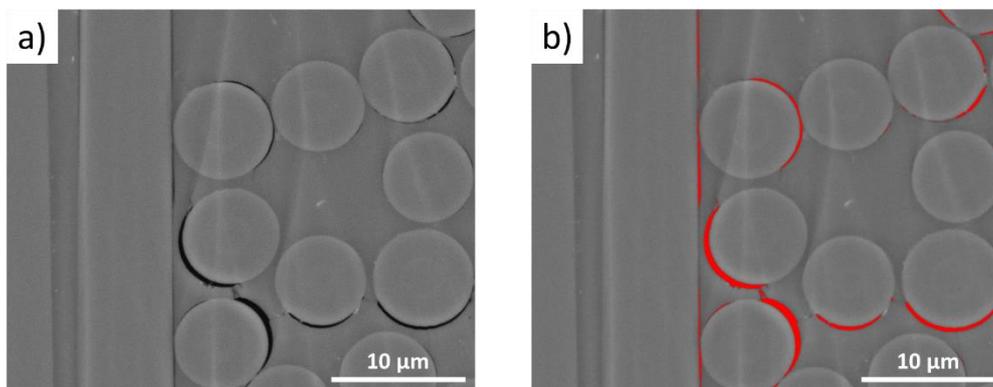
Ces décohésions sont présentes aux interplis sur une zone d'environ 25 µm à la surface des plis. Elles pourraient provenir de l'effet des contraintes résiduelles liées à la différence

d'orientation des fibres aux interplis (Figure V-11). La matrice du pli supérieur subit un retrait contrarié par la première fibre du pli inférieur dont l'orientation est différente.

Ces contraintes résiduelles ont pour origine la vitesse de refroidissement de la matrice qui joue sur sa cristallisation. Plus le taux de cristallisation est élevé, plus le retrait est important. A l'échelle de l'interface fibre/matrice, la matrice tend à se contracter, contrainte par les fibres [199]. De fait, des décohésions apparaissent au niveau de l'interface fibre/matrice, en particulier lorsque l'adhésion n'est pas optimale. De la même façon, des décohésions fibre/matrice ont été observées pour des composites croisés de PPS/FC, PEI/FC et PEEK/FC dont l'adhésion entre fibre et matrice n'est pas suffisante pour absorber les contraintes formées au refroidissement [197].

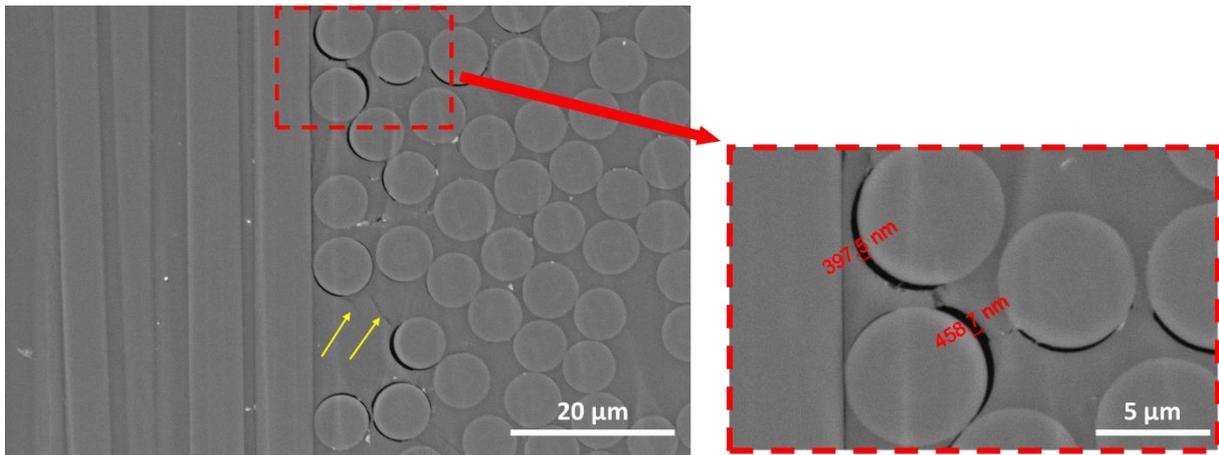
### IV.3. Composite [0/90] consolidé sous presse

Afin d'évaluer l'effet de la pression appliquée pendant la mise en œuvre sur ces décohésions, un composite 0/90 de 8 plis consolidé sous presse à 30 bars est également observé au MEB. Des décohésions fibre/matrice sont à nouveau visibles aux interplis, à la fois sur les fibres coupées à 90° mais aussi sur les fibres à 0° (Figure V-16).



**Figure V-16 Image MEB de l'interpli d'un composite [0/90] 8 plis consolidé sous presse à 30 bars a) non traitée b) avec colorisation des décohésions fibres/matrice en rouge**

Par ailleurs, des fissures sont observées au sein même de la matrice dans des régions proches des interplis (Figure V-17). Les contraintes résiduelles générées pendant le refroidissement au niveau des interplis sont probablement à l'origine de ces endommagements.



**Figure V-17 Image MEB d'un composite [0/90] 8 plis consolidé sous presse à 30 bars. Les dimensions des décohésions sont indiquées en rouge sur le « zoom » à droite. Des fissures au sein de la matrice sont indiquées par des flèches jaunes.**

La taille des décohésions est mesurée sur la plus grande largeur. Elle est comprise entre 150 et 500 nm environ. Le nombre et la taille des décohésions observées dans le composite consolidé sous presse à 30 bars semble plus important que dans le composite 0/90 consolidé en VBO. Arhant *et al.* [202] confirment l'augmentation des contraintes transverses aux fibres avec la pression du moule dans la mise en œuvre de composite unidirectionnel PA6/FC par moulage en compression. Dans le cas de la mise en œuvre sous presse, une partie de ces contraintes doit relaxer après relâchement de la pression appliquée par la presse. Cette différence observée entre une consolidation VBO et sous presse à haute pression sera à confirmer par d'autres observations.

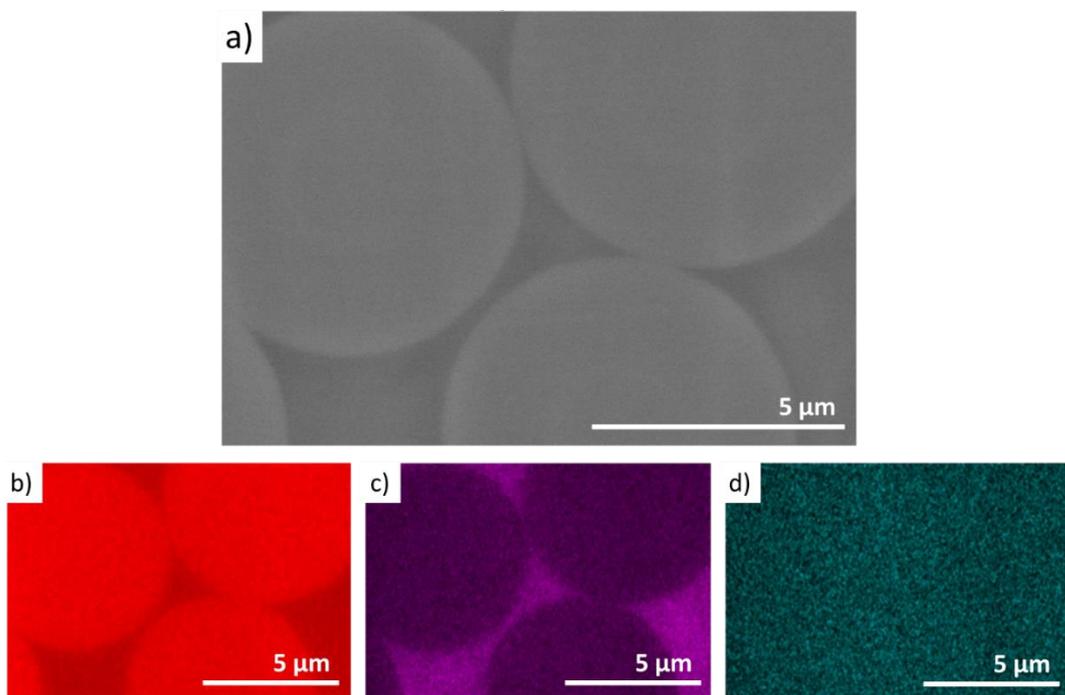
## V. Cartographie du phosphore dans le composite

Le Skydrol est composé en grande majorité d'esters de phosphate dont l'atome de phosphore peut servir de marqueur pour cartographier la présence et la répartition du fluide dans le composite. Ces cartographies sont réalisées au MEB-EDX, sur des échantillons de composite 8 plis, témoins (neufs) et exposés environ 17h au Skydrol à 70°C.

### V.1. Composite unidirectionnel (UD)

Bien que les expositions de composites unidirectionnels montrent une très faible absorption de Skydrol ( $w = 0,06\%$  à 3500h d'immersion pour le  $[0]_8$ , cf Figure V-7), des cartographies du phosphore sont réalisées. La Figure V-18 présente l'image MEB de l'une des zones

cartographiées (a) ainsi que les cartographies du carbone (b), de l'oxygène (c) et du phosphore (d) d'un composite UD exposé 17 heures dans le Skydrol à 70°C. Cette durée est suffisante pour que l'échantillon absorbe du Skydrol au moins en surface sur une épaisseur de quelques microns. L'analyse EDX permet de retranscrire la composition de la surface de l'échantillon, jusqu'à 1 µm de profondeur environ. Le composite UD ne présente pas de porosité visible ni de décohésions fibre/matrice. Les zones observées sont suffisamment petites pour conserver une bonne résolution pour l'analyse des éléments les constituant. La Figure V-18b et la Figure V-18c présentent les cartographies du carbone et de l'oxygène respectivement. Plus la couleur choisie (rouge et violet) est claire, plus la concentration de l'élément recherché est grande.



**Figure V-18 a) Image MEB d'un composite  $[0]_3$  consolidé en VBO et cartographies EDX b) du carbone, c) de l'oxygène et d) du phosphore**

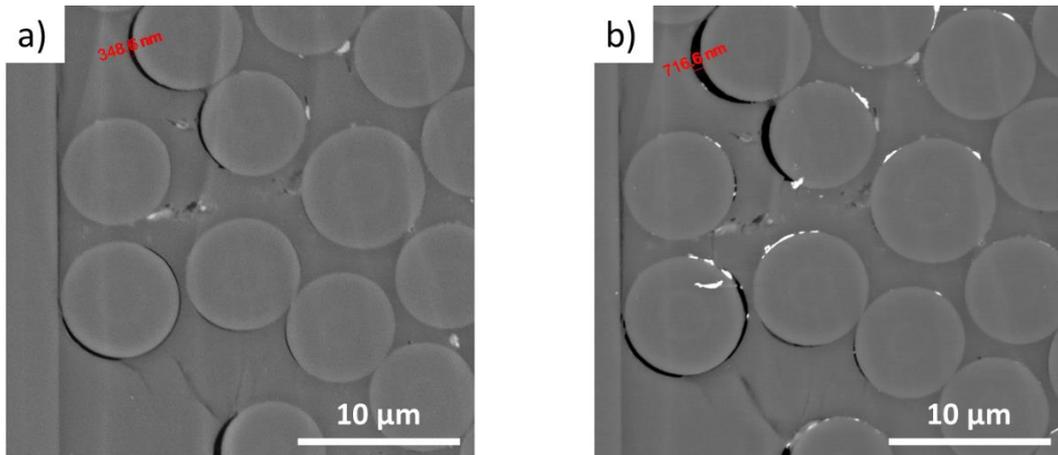
La cartographie du carbone montre une forte concentration en carbone au niveau des fibres et une plus faible concentration dans la phase matricielle. Dans le cas de l'oxygène, une forte concentration est détectée dans la matrice, le reste (phase des fibres) correspond au bruit de fond. Ces cartographies correspondent à ce qui est attendu en connaissant la composition du composite PEKK/FC. Finalement, la cartographie du phosphore (Figure V-18d) ne présente pas de zone de couleur claire (ici le bleu est la couleur sélectionnée pour représenter le phosphore). Seuls quelques points sont visibles, correspondant au bruit de fond de l'analyse.

La concentration en phosphore à la surface de l'échantillon est en dessous du seuil de détection de l'appareil (0,5% en masse de l'élément étudié). Ce résultat est cohérent avec la très faible quantité de Skydrol absorbée par l'UD, mesurée par gravimétrie.

## V.2. Composite d'orientation croisée

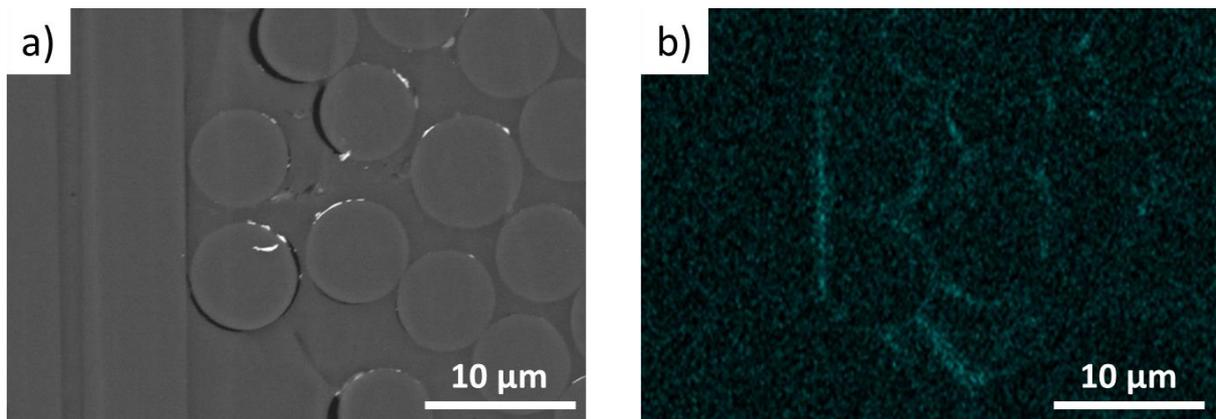
De la même façon que pour le composite UD, deux composites croisés à 0/90 de 8 plis sont analysés en EDX. Le premier échantillon est consolidé en VBO, le second sous presse à 30 bars. Les images MEB décrites précédemment (Section IV.3) montrent la présence de décohésions fibre/matrice, en particulier aux interplis, plus présentes dans le composite consolidé sous presse à 30 bars. Seules les images MEB et les cartographies EDX obtenues pour le composite consolidé sous presse sont présentées dans ce paragraphe. En effet, cet échantillon semble plus sensible à l'absorption de Skydrol du fait des décohésions présentes en plus grand nombre à l'état initial, par rapport au composite consolidé en VBO. Néanmoins, il est important de préciser que les observations présentées ici sont aussi valables pour le composite consolidé en VBO.

L'échantillon observé à l'état de témoin, c'est-à-dire avant toute exposition au Skydrol, présente des décohésions fibre/matrice aux interplis ainsi que des fissures au sein même de la matrice. Ces endommagements sont probablement la conséquence d'une forte pression appliquée lors du refroidissement qui peut fortement contraindre le matériau en plus du retrait thermique de la matrice. La Figure V-19a présente une image MEB d'une zone d'interpli de cet échantillon témoin. Ce même échantillon a ensuite été exposé au Skydrol à 70°C pour une durée d'environ 17 heures. Cette manipulation permet donc d'observer les mêmes zones qu'à l'état neuf. La Figure V-19b présente l'image MEB de cette même zone d'interpli après exposition. Les taches blanches correspondent à des éléments lourds, ici une pollution par l'argent de la laque utilisée pour fixer les échantillons au support.



**Figure V-19** Image MEB d'un composite [0/90] 8 plis consolidé sous presse à 30 bars a) avant exposition au Skydrol et b) après 15h d'immersion dans le Skydrol à 70°C.

Les décohésions sont élargies suite à l'exposition au Skydrol. Une même décohésion passe de 350 nm sur la plus grande largeur à 720 nm après exposition. Ce phénomène est retrouvé sur la plupart des décohésions observées, en particulier celles qui sont les plus larges à l'état initial. La Figure V-20 présente l'image MEB (a) et la cartographie du phosphore associée (b).



**Figure V-20** a) Image MEB d'un composite [0/90] 8 plis consolidé sous presse à 30 bars et b) cartographie EDX du phosphore

La zone cartographiée est la même que celle présentée à l'état initial et après exposition dans la Figure V-19. La cartographie du phosphore montre cette fois-ci des zones bleu clair, correspondant à des concentrations de phosphore détectables (de concentration massique supérieure à 0,5%). Ces zones correspondent aux décohésions fibre/matrice visibles sur l'image MEB, dans lesquelles se loge le Skydrol. Par ailleurs, du phosphore est également

déecté au niveau de la fissure dans la matrice, laissant penser à une infiltration de Skydrol dans cette dernière.

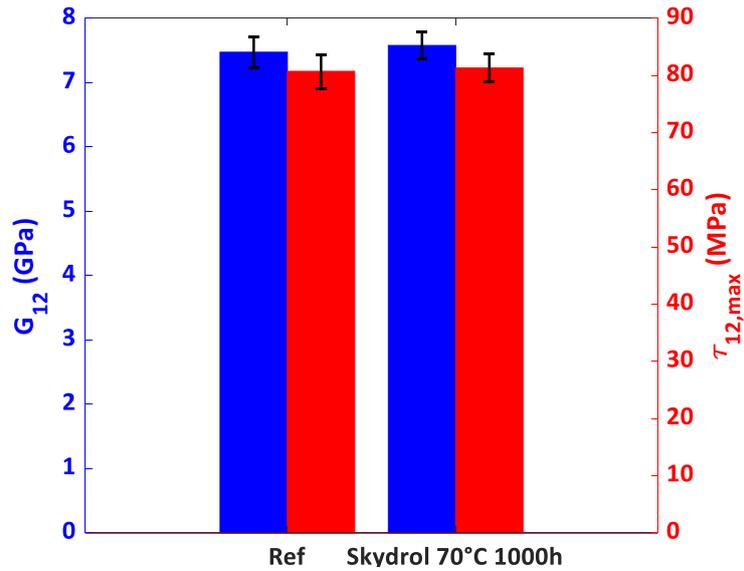
Les observations au MEB ont permis de visualiser des endommagements dans les composites croisés (consolidés en VBO ou sous presse), sous forme de décohésions fibre/matrice mais aussi de fissures dans la matrice. Par ailleurs, l'exposition au Skydrol semble aggraver ces endommagements par un élargissement des décohésions, phénomène inexplicé à ce jour. Les cartographies du phosphore confirment la présence de Skydrol dans ces porosités, lieux préférentiels d'absorption. L'agrandissement des décohésions par le Skydrol pourrait expliquer l'absence de plateau de saturation lorsque les composites sont immergés dans ce fluide.

## VI. Comportement mécanique du PEKK/FC exposé au Skydrol

La dernière partie de ce chapitre a pour objectif de mettre en exergue les phénomènes décrits jusqu'à maintenant à l'échelle macroscopique par des essais mécaniques. L'essai de traction hors axe permet de solliciter l'interface fibre/matrice d'un composite unidirectionnel tandis que la flexion trois points rapprochés sollicite l'interpli. Ce dernier essai est réalisé sur des composites 24 plis de toutes les orientations étudiées (UD, 0/90,  $\pm 45^\circ$  et QI).

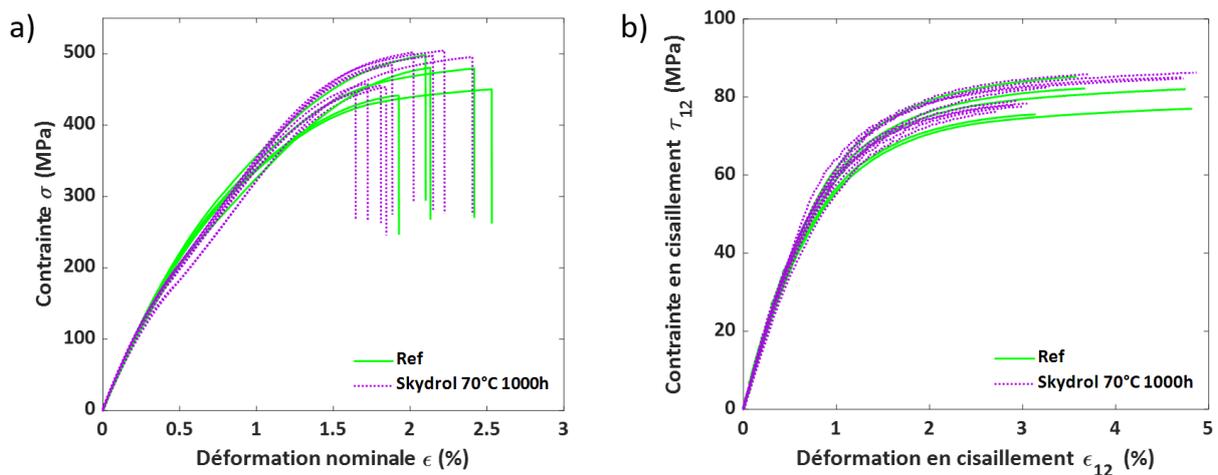
### VI.1. Sollicitation de l'interface fibre/matrice

La traction hors axe à  $10^\circ$  des fibres permet de solliciter en particulier l'interface fibre/matrice. Il est effectué sur un composite UD de 4 plis. La Figure V-21 présente le module de cisaillement ( $G_{12}$ ) ainsi que la contrainte en cisaillement maximale ( $\tau_{12}$ ) pour un composite neuf et sec (Ref) et après immersion 1000h dans le Skydrol à  $70^\circ\text{C}$ .



**Figure V-21** Module de cisaillement et contrainte de cisaillement déterminés par traction hors axe à l'état sec (Ref) et après 1000h d'immersion dans le Skydrol à 70°C, mesurés à 23°C

L'exposition du composite UD au Skydrol n'a pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques de l'interface fibre/matrice selon cet essai. Le module de cisaillement et la contrainte en cisaillement augmentent chacun d'1% après exposition. Ce résultat est en adéquation avec la très faible prise en masse du composite UD dans le Skydrol (jusqu'à 0,06% d'absorption pour un UD 8 plis immergé 4100h dans les mêmes conditions). Il est également cohérent avec l'absence de décohésions observées dans le composite UD, qui auraient pu provoquer une dégradation des propriétés de l'interface fibre/matrice. La Figure V-22a présente les courbes de traction hors axe dans le repère de la direction de sollicitation.



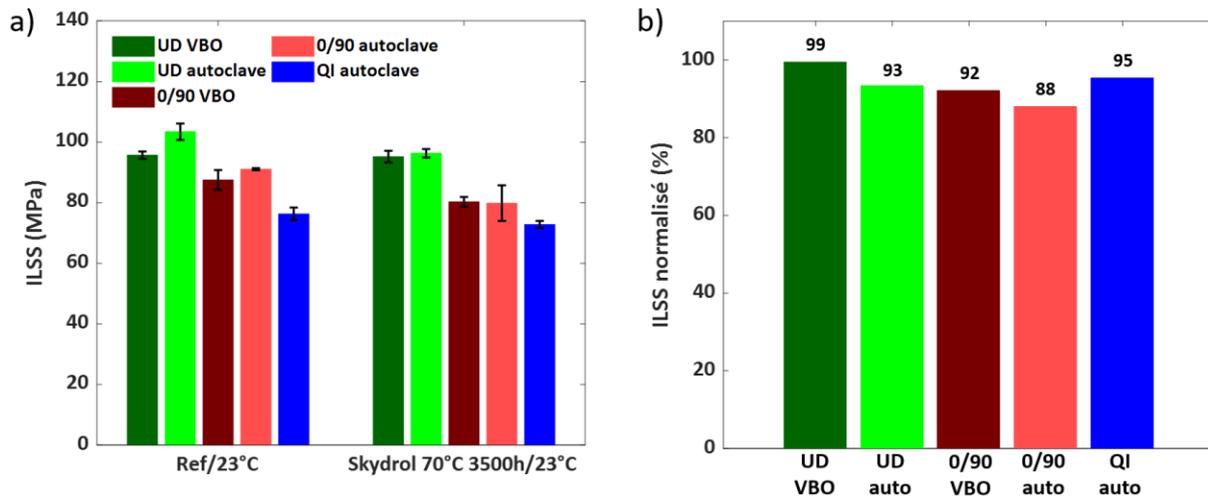
**Figure V-22** Courbes de traction hors axe du composite  $[0]_4$  testé à 23°C a) dans le repère de la sollicitation et b) en cisaillement

Les courbes obtenues pour le composite UD après exposition au Skydrol présentent une baisse de module sécant à environ 0,4% de déformation, attribuée à un léger glissement des éprouvettes dans les mors. En effet, malgré le séchage de la surface des éprouvettes en sortie de vieillissement, le Skydrol peut laisser un léger aspect « gras » en surface, pouvant jouer sur la force de préhension des mors aux extrémités de l'éprouvette. Néanmoins, le glissement est limité du fait de l'utilisation de mors auto-serrants. Finalement, l'exposition au Skydrol ne joue pas non plus sur la déformation en cisaillement maximale.

Dans le cas du Skydrol, l'essai de traction hors axe ne permet pas de mettre en exergue un endommagement des interfaces fibre/matrice puisque le composite unidirectionnel n'absorbe quasiment pas de Skydrol. Par ailleurs, les résultats de gravimétrie ainsi que les observations au MEB ne montrent pas d'endommagement ni à l'état initial ni après exposition au Skydrol.

## VI.2. Sollicitation de l'interpli

La flexion trois points rapprochés permet, cette fois, de solliciter l'interpli. Les observations au MEB présentées dans la section IV.3, ont mis en évidence la formation de décohésions fibre/matrice dans les composites « croisés ». Les composites testés sont des empilements de 24 plis, à l'état sec (Ref) et après une exposition de 3500 heures dans le Skydrol à 70°C. La Figure V-23a présente la résistance en cisaillement à l'interpli (« Interlaminar Shear Strength », ILSS) de composites UD consolidés en VBO et autoclave, de composites 0/90 consolidés en VBO et autoclave et d'un composite QI consolidé en autoclave. La Figure V-23b présente les valeurs d'ILSS normalisées par rapport à celles obtenues pour les mêmes composites à l'état sec, pour faciliter la discussion des résultats.



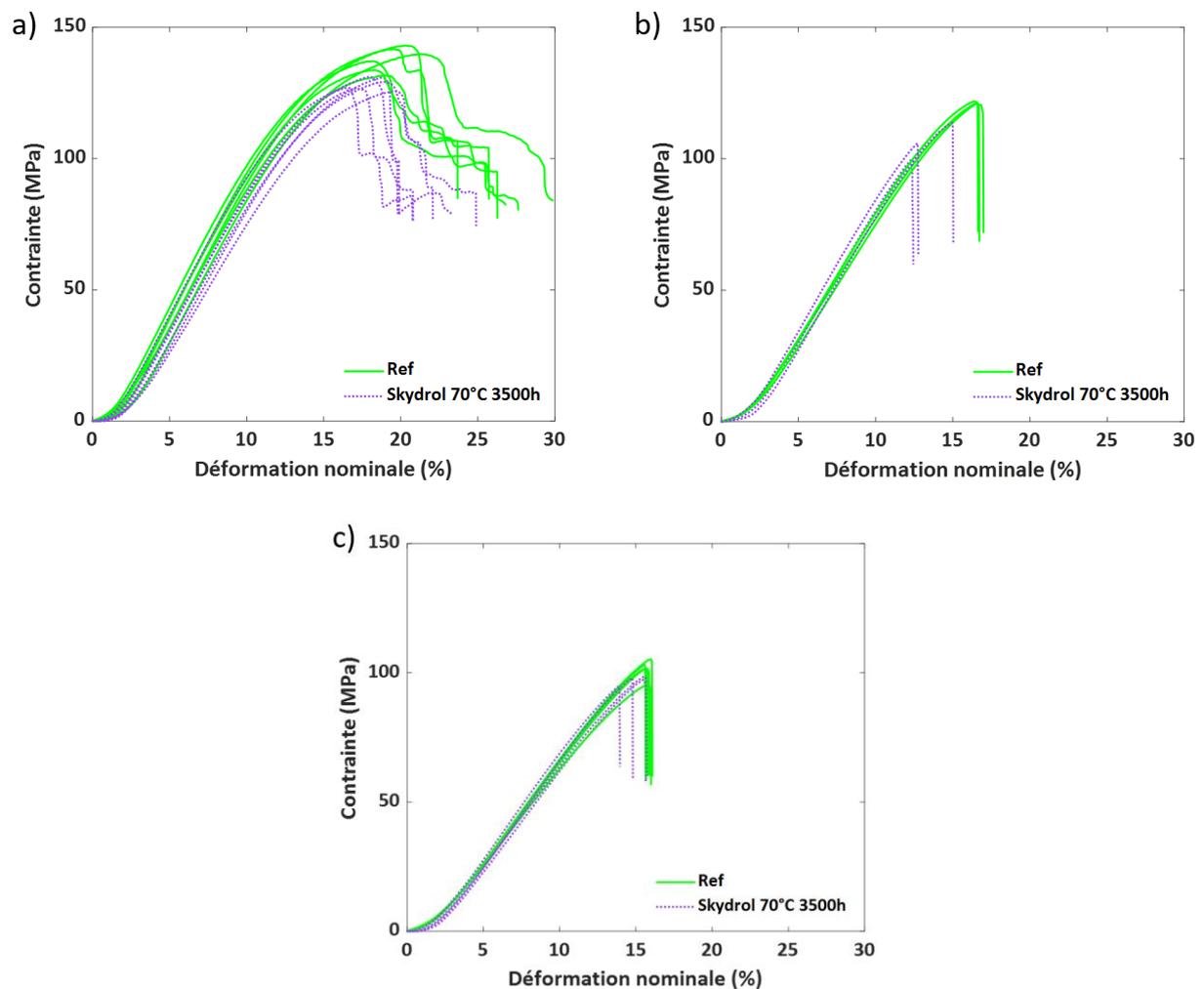
**Figure V-23** Résistance au cisaillement interlaminaire a) réelle et b) normalisée, des composites UD, [0/90] et QI à l'état sec et après 3500h d'immersion dans le Skydrol à 70°C, testés à 23°C

Dans le cas des composites UD, l'ILSS est très peu affecté par l'exposition au Skydrol, ce qui est cohérent avec la faible prise en masse du composite. Néanmoins, le composite consolidé en autoclave apparaît plus affecté que celui consolidé en VBO. Cette même observation avait été faite pour le composite exposé à l'eau (chapitre 4). Bien que les images MEB montrent une meilleure consolidation du composite consolidé en autoclave, les porosités restantes dans le composite consolidé en VBO sont situées à l'intérieur du pli. De fait, la différence en termes de qualité de consolidation ne doit jouer ni sur la quantité de Skydrol absorbée, ni sur l'impact du Skydrol sur l'ILSS. Par ailleurs, l'ILSS à l'état initial du composite UD consolidé en autoclave est plus élevé que celui du composite UD consolidé en VBO. Aucune autre observation ne permet d'expliquer cette différence d'effet du Skydrol sur l'ILSS entre un composite consolidé en VBO et en autoclave.

Une seule hypothèse est émise pour expliquer une telle différence d'effet des fluides sur le composite UD consolidé en autoclave. Les barreaux de flexion testés après exposition sont découpés dans les carrés suiveurs eux-mêmes découpés au centre de la plaque consolidée. En revanche, les barreaux testés à l'état sec (Ref) sont découpés dans la zone entourant celle des carrés suiveurs, donc située plus près des bords de la plaque. Seule une différence de qualité de consolidation entre les bords et le centre de la plaque peut expliquer la baisse d'ILSS mesurée sur les composites exposés aux fluides. Le centre de la plaque serait alors moins bien

consolidé que les bords. Des micrographies seront réalisées par la suite afin d'étudier cette hypothèse.

Concernant les composites d'orientation croisée à 0/90 exposés au Skydrol, la rupture est franche, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de phase de plastification avant la rupture, contrairement au composite UD (cf Figure V-24a et b). L'effet du Skydrol est plus important que pour le composite UD, expliqué par la plus grande quantité de Skydrol absorbée par les composites « croisés ». L'ILSS du composite 0/90 exposé 3500h au Skydrol diminue légèrement (environ 10%) par rapport à l'état sec.

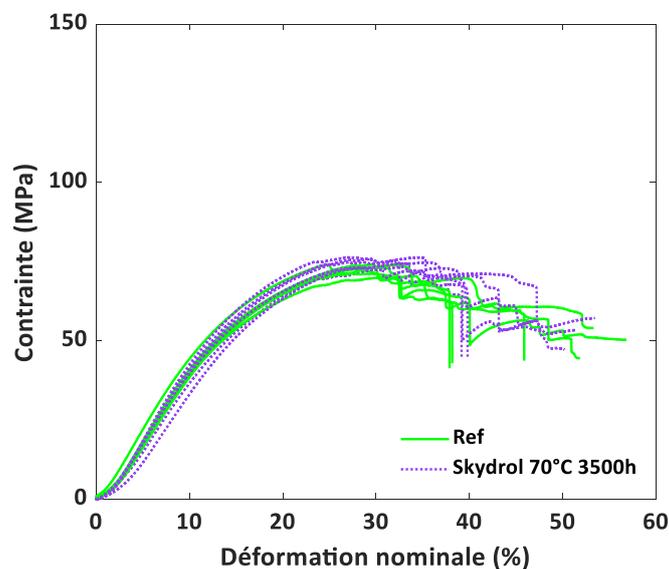


**Figure V-24** Courbes de flexion trois points (ILSS) à l'état sec (Ref) et après immersion 3500h dans le Skydrol à 70°C des composites a) UD, b) [0/90] et c) QI consolidés en autoclave

Finalement, tout comme pour le composite 0/90, l'ILSS du composite QI consolidé en autoclave est peu affecté par l'exposition au Skydrol avec une diminution de l'ILSS de 5% par

rapport à l'état sec. La quantité de fluide hydraulique absorbé n'a pas pu être déterminée par gravimétrie. Néanmoins, des images MEB des interplis d'un composite QI permettront d'observer l'éventuelle présence de décohésions et de déterminer si le comportement en absorption du composite QI dans le Skydrol, se rapproche de celui d'un composite unidirectionnel ou d'un composite croisé.

Le cas du composite empilé à [45/135] est traité à part pour les raisons exposées dans le chapitre précédent. L'absence de fibres dans la direction de la longueur du barreau induit une forte plastification (et déformation) de ce dernier et des propriétés mécaniques principalement régies par celles de la matrice et non par un pur cisaillement aux interplis. Le composite [45/135] ne possède aucune fibre dans la direction de la longueur du barreau. Par conséquent, la sollicitation de la matrice est plus importante que celle des interplis, entraînant une rupture moins nette. Le barreau se déforme dans des proportions bien plus importantes que ceux des orientations présentées précédemment (cf Figure G-4 de l'Annexe G). La Figure V-25 présente les courbes de flexion à l'état sec et après exposition du composite empilé à  $\pm 45^\circ$  dans le Skydrol.

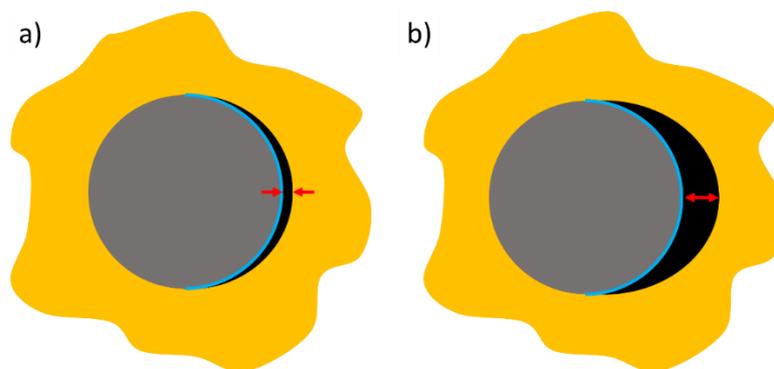


**Figure V-25** Courbes de flexion trois points (ILSS) à l'état sec (Ref) et après immersion 3500h dans le Skydrol à 70°C du composite  $\pm 45^\circ$  consolidé en VBO

Avec une quantité de fluide hydraulique absorbé comparable aux composites croisés à 0/90, le composite [45/135] voit ses valeurs d'ILSS augmenter de 3% après immersion dans le Skydrol. Au vu de la différence de mode de sollicitation, ce résultat semble correspondre à

l'effet du Skydrol sur la matrice PEKK. Les résultats de traction sur la matrice PEKK seule, présentés dans la section II.2, montrent un très faible impact du Skydrol sur cette dernière. Le module élastique diminue de 3% tandis que la contrainte au seuil baisse de 5%. Par ailleurs, la valeur d'ILSS déterminée à l'état initial pour le composite croisé à  $\pm 45^\circ$  est bien plus faible que pour les autres types d'empilement ( $ILSS_{[45/135]} = 55$  MPa). De ce fait, les effets des fluides (eau et Skydrol) sont moins « visibles ». La flexion trois points sur le composite d'empilement  $\pm 45^\circ$  n'est pas une méthode pertinente pour évaluer l'effet du Skydrol sur les interplis.

En résumé, les essais de flexion trois points rapprochés ne révèlent pas de fort endommagement des composites aux interplis. Malgré l'agrandissement des décohésions aux interplis, observé au MEB, pour les composites d'orientation croisée, l'ILSS ne chute pas après une exposition prolongée dans le Skydrol. Ceci peut être expliqué à la fois par la présence de ces décohésions à l'état initial, mais aussi par le fait que malgré leur élargissement, la zone de contact entre la fibre et la matrice ne semble pas changer (Figure V-26). La transmission de la contrainte de la fibre à la matrice se fait donc dans les mêmes conditions à l'état initial et après absorption de Skydrol dans ces décohésions.



**Figure V-26** Schéma d'une décohésion fibre/matrice a) à l'état initial et b) après vieillissement dans le Skydrol. La fibre est représentée en gris, la matrice en jaune, la décohésion en noir. La flèche rouge indique la largeur de la décohésion et la ligne bleue la portion de surface de la fibre qui n'est plus en contact avec la matrice.

## VII. Conclusions

Ce dernier chapitre concerne l'absorption de Skydrol dans le PEKK et le composite PEKK/FC. Les immersions de PEKK pur dans le Skydrol montrent une vitesse d'absorption du fluide particulièrement faible en comparaison avec l'eau pour une même température d'exposition (environ trois fois plus lente dans le Skydrol). La quantité de Skydrol absorbée est très faible : 0,27% à 7000 heures d'immersion à 70°C. L'effet du Skydrol sur les propriétés mécaniques du PEKK en traction est négligeable. Cette faible diffusion du Skydrol dans le PEKK peut être expliquée par la taille des molécules composant ce fluide.

L'éthanol est sélectionné comme autre fluide de tension de surface équivalente à celle du Skydrol mais dont les molécules ont une masse molaire 6 fois inférieure à celle du principal composant du Skydrol (le phosphate de tributyle). Le mécanisme d'absorption de l'éthanol par le PEKK est similaire à celui du Skydrol, faisant de l'éthanol un bon candidat pour l'étude de l'effet de la tension de surface sur la diffusion de fluide dans le composite PEKK/FC.

L'immersion de composite unidirectionnel dans les fluides révèle une diffusion très lente du Skydrol ainsi qu'une très faible quantité de fluide absorbée (environ 0,06% de prise en masse après 4100 heures d'immersion d'un composite UD de 1,6 mm d'épaisseur). En revanche, les composites 0/90 et  $\pm 45^\circ$  absorbent environ dix fois plus de Skydrol que l'UD pour les mêmes conditions d'épaisseur d'échantillon et de temps d'immersion. Le mécanisme de transport d'éthanol dans le composite PEKK/FC est similaire à celui du Skydrol. Néanmoins, la quantité d'éthanol absorbée par le composite lorsque la saturation est approchée est supérieure à celle de Skydrol, probablement du fait de la tension de surface de l'éthanol légèrement inférieure à celle du phosphate de tributyle ainsi que du fait de la taille des molécules, bien plus petites pour l'éthanol.

La différence de vitesse de diffusion (et de quantité absorbée, bien qu'aucun plateau de saturation ne soit atteint) des fluides entre un composite unidirectionnel et croisé provient potentiellement de la présence de contraintes résiduelles aux interplis lorsque les plis sont orientés différemment. Le différentiel de retrait de la matrice PEKK lors du refroidissement induit des contraintes aux interplis des composites croisés qui ont pour conséquence des

décohésions fibre/matrice. Par ailleurs, la pression appliquée pendant la mise en œuvre semble amplifier l'état de contrainte et aggraver ces décohésions.

Afin d'observer ces interplis, un autre mode de préparation des surfaces des échantillons de microscopie est utilisé : en comparaison avec le polissage mécanique, le polissage ionique améliore l'état de surface des échantillons, en particulier ceux dont les fibres sont coupées à 90°. Des décohésions sont observées à l'interface fibre/matrice au niveau des interplis des composites empilés à 0/90, ce qui confirme l'hypothèse d'un effet des contraintes internes. Aucune décohésion n'est observée dans l'unidirectionnel.

Les cartographies du phosphore réalisées au MEB-EDX confirment l'absence de Skydrol dans les composites unidirectionnels et la concentration en Skydrol dans les décohésions des composites croisés.

Finalement, les essais de traction hors axe sollicitant l'interface fibre/matrice ne permettent pas de mettre en lumière un quelconque endommagement de ces interfaces. En effet, les éprouvettes proviennent de composites unidirectionnels dont les résultats de gravimétrie montrent qu'ils absorbent très peu de Skydrol. Les essais de flexion ne révèlent pas d'endommagement des interplis dans l'unidirectionnel. Seuls les composites croisés observent une légère diminution de la résistance de l'interpli au cisaillement (diminution d'environ 5% à 12%).





# Conclusion générale

Ce travail de thèse a pour objectif l'identification des mécanismes pouvant être responsables de pertes de propriétés mécaniques du composite PEKK/FC en contact avec l'eau ou le Skydrol. Afin de répondre à cette problématique, des vieillissements accélérés du PEKK seul et de composite PEKK/FC sont réalisés en présence de ces fluides.

Les immersions et mesures de DVS à différentes humidités relatives (10% à 90% HR) et températures (30°C-70°C) montrent que le PEKK cristallisé absorbe jusqu'à 0,91% d'eau (immersion dans l'eau à 70°C). La comparaison de l'absorption d'eau entre PEKK amorphe et cristallisé mesurée par DVS montre que le PEKK cristallisé absorbe moins d'eau que l'amorphe du fait de la phase cristalline dense et imperméable à l'eau. Par ailleurs, la différence de quantité d'eau absorbée à saturation entre le cristallisé et l'amorphe est plus importante que le taux de cristallinité mesuré. Cette différence peut potentiellement provenir d'un effet d'une phase amorphe rigide dans le cristallisé qui serait, elle aussi, imperméable à l'eau. La solubilité, c'est-à-dire la relation entre la quantité d'eau absorbée à saturation et l'humidité relative, suit une loi d'Henry, linéaire, pour le PEKK à la fois amorphe et cristallisé. La diffusion de l'eau dans le PEKK suit une loi de Fick, les coefficients de diffusion de l'eau ont été déterminés pour une large gamme de température et d'humidité relative. Concernant l'effet de l'eau sur les propriétés mécaniques, le PEKK cristallisé exposé à 85% HR/70°C est légèrement plastifié par l'eau absorbée (environ 0,6%). Le module élastique et la contrainte maximale diminuent de 2% et 10% respectivement après exposition. Le PEKK est donc un polymère thermoplastique particulièrement résistant à l'eau, par comparaison avec les époxy qui ont tendance à absorber entre 2% et 6% d'eau, ce qui en fait un excellent candidat comme matrice thermoplastique pour l'aéronautique.

Une comparaison est réalisée avec le PEEK, polymère de la famille des PAEK contenant 33% de cétones (groupement polaire) contre 67% pour le PEKK. Les mesures de prise en eau sont en accord avec la littérature sur le PEEK et confirment la plus grande affinité pour l'eau du PEKK cristallisé, en comparaison avec le PEEK cristallisé qui absorbe plus rapidement l'eau ( $D = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le PEKK contre  $(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le PEEK à 50°C) mais en plus faible quantité (0,54%, immersion dans l'eau à 70°C).

La seconde partie de ce manuscrit concerne l'étude de l'absorption d'eau par le composite PEKK/FC. Les prises en masse sont mesurées par immersion de composites de différents empilements et modes de consolidation, dans l'eau à 70°C. Dans un premier temps, les composites PEKK/FC d'empilement unidirectionnel (UD) consolidés sous bâche à vide (VBO) absorbent légèrement plus d'eau que ce que la matrice PEKK seule absorbe à la même température. Cette différence s'explique par les quelques porosités résiduelles dans les composites consolidés en VBO, situées à l'intrapli dans les zones sèches (riches en fibres) qui n'ont pas pu être comblées par la matrice durant le cycle de consolidation. Le taux de porosité mesuré sur des micrographies est inférieur à 0,1%. La mesure des coefficients de diffusion apparents montre que la diffusion de l'eau dans le composite unidirectionnel se fait dans la direction transverse aux fibres, dans l'épaisseur de l'échantillon présentant un rapport longueur/épaisseur de 11 (cas des 24 plis). Le coefficient de diffusion apparent ne varie pas avec le nombre de plis. La diffusion de l'eau suit une loi pseudo-fickienne avec une relation linéaire entre la prise en eau et la racine du temps aux temps courts mais dévie de la loi de Fick aux temps longs.

L'impact du mode de consolidation est étudié en comparant des composites UD et croisés consolidés en VBO et en autoclave. Les résultats montrent une absorption d'eau légèrement plus faible dans le composite UD consolidé en autoclave, expliquée par l'absence de porosité observée en microscopie optique et tomographie aux rayons X.

L'exposition de composites PEKK/FC consolidés sous bâche à vide (VBO) croisés (0/90 et  $\pm 45^\circ$ ) montrent un effet de l'orientation des plis sur la cinétique de diffusion ainsi que sur la quantité d'eau absorbée. En effet, les composites dits croisés (0/90 et  $\pm 45^\circ$ ) absorbent jusqu'à 35% d'eau supplémentaire par rapport au PEKK seul. Le taux de porosité mesuré sur les micrographies (inférieur à 0,1%) ne semble pas expliquer entièrement le surplus d'eau absorbée dans les croisés. Les mesures de coefficient de diffusion apparents dans le composite 0/90 de 8 et 24 plis montrent que ce coefficient de diffusion augmente avec le nombre de plis, indiquant un effet des bords de l'échantillon, accélérant la cinétique d'absorption d'eau. Cette dernière semble régie par plusieurs phénomènes parallèles s'apparentant à la diffusion dans la matrice et des effets de capillarité. De ces différents résultats est tirée une hypothèse selon laquelle des porosités existent aux interplis des composites croisés, absentes dans l'UD.

Concernant le mode de consolidation, contrairement à l'UD, les composites croisés absorbent la même quantité d'eau, qu'ils soient consolidés en VBO, en autoclave ou sous presse (10 ou 30 bars). Ce résultat appuie l'hypothèse d'une porosité existant aux interplis, de taille inférieure au micromètre, non visible en microscopie optique. Cette porosité peut provenir de contraintes résiduelles formées pendant la phase de refroidissement du fait du retrait thermique de la matrice PEKK, accentué par sa cristallisation.

Par ailleurs, l'effet de la porosité sur la quantité d'eau absorbée par un composite est évalué sur de nappes de porosité variant entre 0,9% et 7,1%. Ceci permet de mettre en exergue un remplissage partiel de ces porosités. Le taux de remplissage augmente du fait de l'augmentation de la taille des porosités accessibles à l'eau avec le taux de porosité total. La quantité d'eau absorbée à saturation par le composite en fonction de l'humidité relative est modélisée par une loi d'Henry couplée à une loi de puissance dû au phénomène de « clustering » de l'eau dans les microcavités.

Le dernier chapitre du manuscrit concerne l'exposition du PEKK et du composite PEKK/FC au Skydrol, un fluide hydraulique résistant au feu, largement utilisé dans l'aéronautique et composé d'esters de phosphate. Le PEKK immergé jusqu'à 7200 heures dans le Skydrol à 70°C absorbe très peu de fluide (0,27% à 7200h). Par ailleurs, la cinétique d'absorption est 30 fois plus lente que celle de l'eau à 70°C vraisemblablement en raison de la taille des molécules impliquées. La diffusion ne semble pas suivre une loi de Fick. De plus, et d'une façon similaire à l'eau, l'effet du Skydrol est négligeable sur les propriétés en traction d'un PEKK cristallisé immergé jusqu'à 3000 heures. Le module élastique et la contrainte maximale diminuent de 3% et 5% respectivement, probablement du fait de la très faible quantité de fluide absorbé (0,17%).

L'immersion de composites PEKK/FC dans le Skydrol permet de mettre en lumière une différence notable de comportement en absorption entre le composite UD et les croisés. Dans le cas du composite UD, la quantité de Skydrol absorbée semble correspondre à ce que la matrice PEKK absorbe. En revanche, le composite croisé absorbe dix fois plus de fluide que l'UD. Cette observation, déjà faite avec l'eau, semble amplifiée dans le cas de l'immersion dans le Skydrol. Par ailleurs, la diffusion du Skydrol dans le composite PEKK/FC est non

fickienne et la prise en masse ne suit pas une relation linéaire avec la racine du temps aux temps courts. La vitesse d'absorption du Skydrol est, elle aussi, dix fois plus importante dans le composite croisé par rapport au composite UD. La cinétique d'absorption ralentit et aucun plateau de saturation n'est atteint pour les composites 8 plis (1,6 mm d'épaisseur) immergés jusqu'à 4100 heures dans le Skydrol.

La tension de surface du phosphate de tributyle (TBP), composé majoritaire du Skydrol, est bien inférieure à celle de l'eau ( $27,6 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $72,8 \text{ mN.m}^{-1}$  respectivement) et permettrait d'expliquer la différence d'absorption observée entre l'UD et le croisé. En effet, si l'hypothèse de la présence de cavités submicroniques aux interplis du composite croisé se révèle juste, alors un fluide de faible tension de surface aura plus de facilité à pénétrer ces cavités. Afin de vérifier cette hypothèse, les composites PEKK/FC sont immergés dans l'éthanol, un fluide de tension de surface légèrement inférieure à celle du Skydrol ( $22,3 \text{ mN.m}^{-1}$ ) et dont la taille de molécule est environ six fois inférieure à celle du TBP. L'immersion de PEKK et de composites dans l'éthanol montre, en effet, une absorption plus importante d'éthanol en comparaison avec le Skydrol, confirmant un effet de la tension de surface sur la quantité de fluide absorbé. Les fluides de faible tension de surface semblent capables de pénétrer de petites cavités dans le composite croisé. De la même façon que dans le cas de l'eau, des composites croisés consolidés sous presse à 10 et 30 bars sont immergés dans l'éthanol. La cinétique d'absorption est plus rapide et la quantité absorbée plus importante dans le cas des composites croisés consolidés sous presse que pour le composite consolidé en VBO, confirmant la présence persistante de cavités.

Plusieurs techniques sont mises en œuvre afin d'observer les interplis des composites à une échelle inférieure à celle de la microscopie optique et de la tomographie aux rayons X utilisées jusqu'alors. La surface d'échantillons est préparée par polissage ionique et observée au MEB avant de réaliser des cartographies du phosphore. En effet, le MEB-EDX permet de cartographier les éléments, en particulier le phosphore contenu dans le Skydrol, afin de visualiser les zones préférentielles d'absorption dans le composite. Les images MEB révèlent la présence de décohésions fibre/matrice uniquement dans les composites croisés, notamment aux interplis. Ces décohésions semblent plus nombreuses dans le composite consolidé sous presse à 30 bars par comparaison avec celui consolidé en VBO. Le retrait de la

matrice PEKK lors du refroidissement, en partie dû à sa cristallisation, semble contraint par les fibres dont le coefficient de dilatation est négligeable face à celui du PEKK. Ce retrait contrarié est d'autant plus important aux interplis du fait de la différence d'orientation des fibres. La contrainte est alors en partie « relaxée » sous la forme de décohésion entre la fibre et la matrice.

L'effet de l'eau sur l'interface fibre/matrice est évalué par des essais de traction hors axe à  $10^\circ$  des fibres. Néanmoins, seule la légère plastification de la matrice a été mise en exergue par cet essai. L'eau n'endommage pas l'interface fibre/matrice du composite PEKK/FC. L'étude de l'impact du Skydrol sur l'interface fibre/matrice par traction hors axe ne révèle aucun effet du fluide du fait de l'utilisation d'éprouvettes de composite unidirectionnel. Ce composite absorbant très peu de Skydrol et dans lequel aucune décohésion fibre/matrice n'a été observée, il est normal de ne pas mesurer d'effet du Skydrol par cette méthode.

Par ailleurs, l'interpli est sollicité par flexion trois points rapprochés sur différents empilements (UD, 0/90, QI). De la même façon que précédemment, les mesures d'ILSS révèlent l'effet plastifiant de l'eau sur la matrice PEKK mais pas d'endommagement particulier des interplis. D'autre part, la sollicitation de l'interpli après exposition au Skydrol montre, cette fois, une légère diminution de l'ILSS des composites croisés. Cette diminution est de 10% environ pour le composite croisé à 0/90 et de 5% seulement pour le quasi-isotrope. Ce résultat semble montrer que la différence d'orientation de  $45^\circ$  entre plis adjacents dans un composite quasi-isotrope (contre  $90^\circ$  dans un composite 0/90) engendre des contraintes moins importantes et donc moins de décohésions fibre/matrice.

En conclusion, l'absorption de fluides de faible tension de surface comme le Skydrol et l'éthanol par le composite PEKK/FC révèle l'existence de porosités de taille inférieure à ce qui peut être observé par des méthodes classiques comme la microscopie optique. Ainsi, le phénomène de décohésion fibre/matrice dû au retrait de la matrice PEKK pendant le refroidissement est mis en lumière. Néanmoins, les caractérisations mécaniques mises en œuvre au cours de ces travaux ne permettent pas d'établir un effet de l'absorption de Skydrol sur les propriétés mécaniques du composite PEKK/FC.

L'ensemble de ces résultats soulève de nouvelles questions, notamment en ce qui concerne les mécanismes de diffusion des fluides dans le composite et la problématique de matrice contrariée lors de son refroidissement. Un travail de modélisation de la diffusion de l'eau mais aussi d'autres fluides par éléments finis mériterait d'être réalisé afin de mieux comprendre l'effet des différents phénomènes entrant en jeu. En effet, la simple diffusion de l'eau dans la matrice, suivant une loi de Fick, ne semble pas suffisante pour comprendre le transport d'eau dans le composite. Un modèle par éléments finis tenant compte des différents phénomènes impactant la diffusion (diffusion dans la matrice, par capillarité dans les cavités (décohésions et porosités intrapli), etc.) et des paramètres du fluide (tension de surface, polarité, taille des molécules, etc.) permettrait de simuler la diffusion de différents fluides dans le composite.

D'autre part, une problématique de décohésion fibre/matrice aux interplis est mise en évidence en particulier grâce à l'exposition du composite PEKK/FC aux fluides de très faible tension de surface qui se logent dans ces cavités de taille submicronique. La présence de fluide dans ces porosités, bien qu'ayant peu d'impact sur les propriétés mécaniques, peut engendrer des endommagements à long terme. Il est donc nécessaire de mieux comprendre l'origine de leur formation. La modélisation des champs de contraintes se formant pendant la phase de refroidissement du cycle de consolidation permettrait de connaître l'ampleur de ces contraintes et leur nature (tension ou compression). Les décohésions fibre/matrice peuvent également être à l'origine d'une fissuration du matériau donc d'une fragilité mécanique plus importante. L'ensimage des fibres par l'ajout d'une interphase entre la fibre et la matrice permettrait de réduire la concentration des contraintes à cette interface et d'augmenter la résistance de l'interface fibre/matrice dans la direction transverse aux fibres.

Finalement, le cas du composite quasi-isotrope doit être approfondi. La différence d'orientation entre deux plis consécutifs n'étant que de  $45^\circ$  (contre  $90^\circ$  pour les empilements [0/90] et [45/135] étudiés jusqu'alors), les contraintes résiduelles aux interplis peuvent être moins importantes. Des observations MEB des interplis de ces composites QI (préparés par polissage ionique) ainsi que la mesure de prise en masse en immersion dans des fluides de faible tension de surface (l'éthanol par exemple) permettraient de mettre en lumière la proportion des décohésions fibre/matrice.



## Bibliographie

- [1] IPCC, *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2022. 10.1017/9781009157926.
- [2] *Chiffres clés du climat - France, Europe et Monde - Édition 2022, Données et études statistiques pour le changement climatique, l'énergie, l'environnement, le logement, et les transports.* (n.d.). <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/chiffres-cles-du-climat-france-europe-et-monde-edition-2022> (accessed July 11, 2022).
- [3] Bon Pote, *Pourquoi arrêter l'avion ne devrait plus être un débat*, Bon Pote. (2020). <https://bonpote.com/pourquoi-arreter-lavion-ne-devrait-plus-etre-un-debat/> (accessed December 5, 2022).
- [4] J.T. Quinlivan, H.R. Fenbert, *Composite Applications in Commercial Transport Aircraft*, in: P.N. Prasad, J.E. Mark, T.J. Fai (Eds.), *Polymers and Other Advanced Materials: Emerging Technologies and Business Opportunities*, Springer US, Boston, MA, 1995: pp. 1–5. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0502-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0502-4_1).
- [5] The Shift Project, *Pouvoir voler en 2050 : Quelle aviation dans un monde contraint ?*, 2021. [https://theshiftproject.org/wp-content/uploads/2021/12/TSP\\_AVIATION\\_RAPPORT\\_211116.pdf](https://theshiftproject.org/wp-content/uploads/2021/12/TSP_AVIATION_RAPPORT_211116.pdf) (accessed November 24, 2022).
- [6] W.G. Roeseler, B. Sarh, M.U. Kismarton, *Composite structures: the first 100 years*, in: Kyoto, 2007: p. 10.
- [7] M. Norkhairunnisa, T. Chai Hua, S.M. Sapuan, R.A. Ilyas, *Evolution of Aerospace Composite Materials*, in: N. Mazlan, S.M. Sapuan, R.A. Ilyas (Eds.), *Advanced Composites in Aerospace Engineering Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2022: pp. 367–385. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-88192-4\\_18](https://doi.org/10.1007/978-3-030-88192-4_18).
- [8] Skydrol - Specifically formulated to meet the changing needs of the aviation industry, (2014). [https://www.minitectframing.com/application\\_pages/Enclosures\\_2016/ENCLOSURE%20WITH%20COUNTERWEIGHTED%20DOOR/pdf/AF9%20skydrol%20resistant%20materials.pdf](https://www.minitectframing.com/application_pages/Enclosures_2016/ENCLOSURE%20WITH%20COUNTERWEIGHTED%20DOOR/pdf/AF9%20skydrol%20resistant%20materials.pdf).
- [9] J.R. Fried, *Polymers in Aerospace Applications*, Smithers Rapra Publishing, Shawbury, 2010. <https://chemtec.org/products/978-1-84735-093-0> (accessed October 26, 2022).
- [10] T. Liu, L. Zhang, R. Chen, L. Wang, B. Han, Y. Meng, X. Li, *Nitrogen-Free Tetrafunctional Epoxy and Its DDS-Cured High-Performance Matrix for Aerospace Applications*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 7708–7719. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00096>.
- [11] B. Vieille, J. Aucher, L. Taleb, *Comparative study on the behavior of woven-ply reinforced thermoplastic or thermosetting laminates under severe environmental conditions*, *Mater. Des.* 35 (2012) 707–719. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.10.037>.
- [12] Victrex PEEK Polymers | Engineering Thermoplastics, Victrex. (n.d.). <https://www.victrex.com/en/products/polymers/peek-polymers> (accessed July 19, 2022).
- [13] I. Merdas, F. ThomINETTE, J. Verdu, *Humid aging of polyetherimide. I. Water sorption characteristics*, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1439–1444. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000815\)77:7<1439::AID-APP5>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000815)77:7<1439::AID-APP5>3.0.CO;2-F).

- [14] B. Vieille, J. Aucher, L. Taleb, Carbon fiber fabric reinforced PPS laminates: Influence of temperature on mechanical properties and behavior, *Adv. Polym. Technol.* 30 (2011) 80–95. <https://doi.org/10.1002/adv.20239>.
- [15] H. Pérez-Martín, P. Mackenzie, A. Baidak, C.M. Ó Brádaigh, D. Ray, Crystallinity studies of PEKK and carbon fibre/PEKK composites: A review, *Composites, Part B.* 223 (2021) 109127. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109127>.
- [16] Arkema, Kepstan® PEKK Polymer Range, Arkema. (2022). <https://www.extremematerials-arkema.com/en/product-families/kepstan-pekk-polymer-range/> (accessed March 8, 2022).
- [17] Victrex celebrates 40 years of PEEK success, Victrex. (n.d.). <https://www.victrex.com/en/news/2018/11/40-years-of-peek-success> (accessed March 8, 2022).
- [18] P. Alam, C. Robert, C.M. Ó Brádaigh, Tidal turbine blade composites - A review on the effects of hygrothermal aging on the properties of CFRP, *Composites, Part B.* 149 (2018) 248–259. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.05.003>.
- [19] C.-C.M. Ma, C.-L. Lee, M.-J. Chang, N.-H. Tai, Hygrothermal behavior of carbon fiber-reinforced poly(ether ether ketone) and poly(phenylene sulfide) composites. I, *Polym. Compos.* 13 (1992) 448–453. <https://doi.org/10.1002/pc.750130608>.
- [20] D. Veazey, T. Hsu, E.D. Gomez, Next generation high-performance carbon fiber thermoplastic composites based on polyaryletherketones, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017). <https://doi.org/10.1002/app.44441>.
- [21] C.M. Ma, H. Hsia, W. Liu, J. Hu, Thermal and rheological properties of poly(phenylene sulfide) and poly(ether etherketone) resins and composites, *Polym. Compos.* 8 (1987) 256–264. <https://doi.org/10.1002/pc.750080408>.
- [22] M. Charlas, V. Nassiet, J. Habas, S. Vieillard, R. Meuret, Definition of new polymer packaging solutions for airborne power electronic system applications, 2009 IEEE International Conference on Industrial Technology. (2009). <https://doi.org/10.1109/ICIT.2009.4939628>.
- [23] E.R. Long Jr., W.D. Collins, The effects of fluids in the aircraft environment on a polyetherimide, *Polym. Eng. Sci.* 28 (1988) 823–828. <https://doi.org/10.1002/pen.760281208>.
- [24] A. Cherri, I. Iliopoulos, G. Régnier, B. Brulé, G. Lé, S. Tencé-Girault, Thermal and Crystallization Properties of the Alternated Tere/Iso PEKK Copolymer: Importance in High-Temperature Laser Sintering, *ACS Appl. Polym. Mater.* (2022). <https://doi.org/10.1021/acscpm.2c00096>.
- [25] M.G. Zolotukhin, D.R. Rueda, F.J. Balta Calleja, M.E. Cagiao, M. Bruix, E.A. Sedova, N.G. Gileva, Aromatic polymers obtained by precipitation polycondensation: 4. Synthesis of poly(ether ketone ketone)s, *Polymer.* 38 (1997) 1471–1476. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)89719-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)89719-4).
- [26] Victrex, VICTREX™ PEEK 450G™, Victrex. (2019). [https://www.victrex.com/-/media/downloads/datasheets/victrex\\_tds\\_450g.pdf](https://www.victrex.com/-/media/downloads/datasheets/victrex_tds_450g.pdf) (accessed October 31, 2022).
- [27] K.H. Gardner, B.S. Hsiao, R.R. Matheson, B.A. Wood, Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone), *Polymer.* 33 (1992) 2483–2495. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)91128-O](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)91128-O).
- [28] Arkema, Kepstan 7002, Arkema. (2022). <https://www.extremematerials-arkema.com/en/materials-database/products/datasheet/Kepstan%C2%AE%207002> (accessed October 31, 2022).

- [29] Fibre de carbone continue HexTow, Hexcel. (n.d.). <https://fr.hexcel.com/Products/Carbon-Fiber/HexTow-Continuous-Carbon-Fiber> (accessed August 10, 2022).
- [30] HexTow® AS7 Carbon Fiber - Product Data Sheet, (2020).
- [31] P.J. Goodhew, A.J. Clarke, J.E. Bailey, A review of the fabrication and properties of carbon fibres, *Mater. Sci. Eng.* 17 (1975) 3–30. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(75\)90026-9](https://doi.org/10.1016/0025-5416(75)90026-9).
- [32] B.A. Newcomb, Processing, structure, and properties of carbon fibers, *Composites, Part A.* 91 (2016) 262–282. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.018>.
- [33] A.T. Serkov, M.B. Radishevskii, Status and prospects for production of carbon fibres based on polyacrylonitrile, *Fibre Chem.* 40 (2008) 24–31. <https://doi.org/10.1007/s10692-008-9012-y>.
- [34] P. Davies, F. Pomiès, L.A. Carlsson, Influence of water and accelerated aging on the shear fracture properties of glass/epoxy composite, *Appl. Compos. Mater.* 3 (1996) 71–87. <https://doi.org/10.1007/BF00158994>.
- [35] K.-Y. Kim, L. Ye, Interlaminar fracture toughness of CF/PEI composites at elevated temperatures: roles of matrix toughness and fibre/matrix adhesion, *Composites, Part A.* 35 (2004) 477–487. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.10.005>.
- [36] M. Sharma, S. Gao, E. Mäder, H. Sharma, L.Y. Wei, J. Bijwe, Carbon fiber surfaces and composite interphases, *Compos. Sci. Technol.* 102 (2014) 35–50. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.005>.
- [37] J. Chen, K. Wang, Y. Zhao, Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface, *Compos. Sci. Technol.* 154 (2018) 175–186. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.11.005>.
- [38] S.-S. Yao, F.-L. Jin, K.Y. Rhee, D. Hui, S.-J. Park, Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review, *Composites, Part B.* 142 (2018) 241–250. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.007>.
- [39] J. Vinodhini, K. Sudheendra, M. Balachandran, S. Bhowmik, Influence of argon plasma treatment on carbon fibre reinforced high performance thermoplastic composite, *High Perform. Polym.* 33 (2021) 285–294. <https://doi.org/10.1177/0954008320957062>.
- [40] M.A. Alexandre, E. Dantras, C. Lacabanne, E. Perez, S. Franceschi, D. Coudeyre, Effect of PEKK oligomers sizing on the dynamic mechanical behavior of poly(ether ketone ketone)/carbon fiber composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 48818. <https://doi.org/10.1002/app.48818>.
- [41] E.A.M. Hassan, D. Ge, L. Yang, J. Zhou, M. Liu, M. Yu, S. Zhu, Highly boosting the interlaminar shear strength of CF/PEEK composites via introduction of PEKK onto activated CF, *Composites, Part A.* 112 (2018) 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.05.029>.
- [42] T. Yan, F. Yan, S. Li, M. Li, Y. Liu, M. Zhang, L. Jin, L. Shang, L. Liu, Y. Ao, Interfacial enhancement of CF/PEEK composites by modifying water-based PEEK-NH<sub>2</sub> sizing agent, *Composites, Part B.* 199 (2020) 108258. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108258>.
- [43] X. Gao, Z. Huang, H. Zhou, D. Li, Y. Li, Y. Wang, Higher mechanical performances of CF/PEEK composite laminates via reducing interlayer porosity based on the affinity of functional s-PEEK, *Polym. Compos.* 40 (2019) 3749–3757. <https://doi.org/10.1002/pc.25236>.
- [44] I. Giraud, S. Franceschi, E. Perez, C. Lacabanne, E. Dantras, Influence of new thermoplastic sizing agents on the mechanical behavior of poly(ether ketone ketone)/carbon fiber composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015). <https://doi.org/10.1002/app.42550>.

- [45] T. Wang, Y. Jiao, Z. Mi, J. Li, D. Wang, X. Zhao, H. Zhou, C. Chen, PEEK composites with polyimide sizing SCF as reinforcement: Preparation, characterization, and mechanical properties, *High Perform. Polym.* 32 (2020) 383–393. <https://doi.org/10.1177/0954008319867383>.
- [46] H. Jung, K.J. Bae, J. Jin, Y. Oh, H. Hong, S.J. Youn, N.-H. You, J. Yu, The effect of aqueous polyimide sizing agent on PEEK based carbon fiber composites using experimental techniques and molecular dynamics simulations, *Funct. Compos. Struct.* 2 (2020) 025001. <https://doi.org/10.1088/2631-6331/ab8884>.
- [47] H. Liu, Y. Zhao, N. Li, S. Li, X. Li, Z. Liu, S. Cheng, K. Wang, S. Du, Effect of polyetherimide sizing on surface properties of carbon fiber and interfacial strength of carbon fiber/polyetheretherketone composites, *Polym. Compos.* 42 (2021) 931–943. <https://doi.org/10.1002/pc.25876>.
- [48] Thermoplastics in Aerospace Composites Outlook, 2014-2023, *Composites World*. (n.d.). <https://www.compositesworld.com/articles/the-outlook-for-thermoplastics-in-aerospace-composites-2014-2023> (accessed July 20, 2022).
- [49] G. Struzziero, J.J.E. Teuwen, A.A. Skordos, Numerical optimisation of thermoset composites manufacturing processes: A review, *Composites, Part A*. 124 (2019) 105499. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105499>.
- [50] J. Kastner, B. Plank, D. Salaberger, J. Sekelja, Defect and Porosity Determination of Fibre Reinforced Polymers by X-ray Computed Tomography, in: 2nd International Symposium on NDT in Aerospace, Germany, 2010: p. 12. <https://www.ndt.net/article/aero2010/papers/we1a2.pdf>.
- [51] J. Frketic, T. Dickens, S. Ramakrishnan, Automated manufacturing and processing of fiber-reinforced polymer (FRP) composites: An additive review of contemporary and modern techniques for advanced materials manufacturing, *Addit. Manuf.* 14 (2017) 69–86. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.01.003>.
- [52] K. Yassin, M. Hojjati, Processing of thermoplastic matrix composites through automated fiber placement and tape laying methods: A review, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 31 (2018) 1676–1725. <https://doi.org/10.1177/0892705717738305>.
- [53] I. Balbzioui, B. Hasiaoui, G. Barbier, G. L’Hostis, F. Laurent, A. Ibrahim, B. Durand, A combinaison of UV curing technology with ATL process, in: ESAFORM 2017, American Institute of Physics (AIP), Dublin, Ireland, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.5008008>.
- [54] R. Arquier, I. Iliopoulos, G. Régnier, G. Miquelard-Garnier, Consolidation of Continuous Carbon Fiber-Reinforced PAEK composites: A review, *Mater. Today Commun.* (2022) 104036. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104036>.
- [55] S. Van Hoa, M. Duc Hoang, J. Simpson, Manufacturing procedure to make flat thermoplastic composite laminates by automated fibre placement and their mechanical properties, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 30 (2017) 1693–1712. <https://doi.org/10.1177/0892705716662516>.
- [56] A.J. Comer, D. Ray, W.O. Obande, D. Jones, J. Lyons, I. Rosca, R.M. O’ Higgins, M.A. McCarthy, Mechanical characterisation of carbon fibre–PEEK manufactured by laser-assisted automated-tape-placement and autoclave, *Composites, Part A*. 69 (2015) 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.10.003>.

- [57] A. Lystrup, T.L. Andersen, Autoclave consolidation of fibre composites with a high temperature thermoplastic matrix, *J. Mater. Process. Technol.* 77 (1998) 80–85. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(97\)00398-1](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(97)00398-1).
- [58] J.-A.E. Manson, J.C. Seferis, Autoclave Processing of PEEK/Carbon Fiber Composites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2 (1989) 34–49. <https://doi.org/10.1177/089270578900200103>.
- [59] S. Boztepe, P. Šimáček, K. Labastie, M. Chevalier, P. Sandre, J.-M. Des, S.G. Advani, Effect of the initial resin distribution in partially impregnated thermoplastic prepregs on consolidation, *Compos. Sci. Technol.* 225 (2022) 109488. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109488>.
- [60] Hexcel, HexPly® Prepreg Technology, (2013).
- [61] R. Vodicka, Accelerated Environmental Testing of Composite Materials, (1998).
- [62] G. Sala, Composite degradation due to fluid absorption, *Composites, Part B.* 31 (2000) 357–373. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(00\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(00)00025-1).
- [63] B. Dewimille, A. Bunsell, Accelerated ageing of a glass fibre-reinforced epoxy resin in water, (1983). [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(83\)90141-6](https://doi.org/10.1016/0010-4361(83)90141-6).
- [64] N.L. Batista, M.C. Rezende, E. C. Botelho, The Influence of Crystallinity on the Weather Resistance of CF/PEEK Composites, *Appl. Compos. Mater.* 28 (2021) 235–246. <https://doi.org/10.1007/s10443-020-09863-x>.
- [65] S. Alessi, G. Pitarresi, G. Spadaro, Effect of hydrothermal ageing on the thermal and delamination fracture behaviour of CFRP composites, *Composites, Part B.* 67 (2014) 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.06.006>.
- [66] X. Yu, A.R. Schmidt, L.A. Bello-Perez, S.J. Schmidt, Determination of the Bulk Moisture Diffusion Coefficient for Corn Starch Using an Automated Water Sorption Instrument, *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 50–58. <https://doi.org/10.1021/jf071894a>.
- [67] G. Bingol, B. Prakash, Z. Pan, Dynamic vapor sorption isotherms of medium grain rice varieties, *LWT Food Sci. Technol.* 48 (2012) 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.02.026>.
- [68] X. Zhao, H. Zhang, X. Li, W. Fan, Extended dynamic vapor sorption of glutinous rice flour observed in logarithmic time scale and its modeling as a process with varying activation energy, *J. Food Process Eng.* 43 (2020) e13572. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13572>.
- [69] S.V. Glass, C.R. Boardman, S.L. Zelinka, Short hold times in dynamic vapor sorption measurements mischaracterize the equilibrium moisture content of wood, *Wood Sci. Technol.* 51 (2017) 243–260. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0883-4>.
- [70] P.Y. Le Gac, G. Roux, P. Davies, B. Fayolle, J. Verdu, Water clustering in polychloroprene, *Polymer.* 55 (2014) 2861–2866. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.024>.
- [71] D.J. Burnett, A.R. Garcia, F. Thielmann, Measuring moisture sorption and diffusion kinetics on proton exchange membranes using a gravimetric vapor sorption apparatus, *J. Power Sources.* 160 (2006) 426–430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.096>.
- [72] B. Fayolle, J. Verdu, Vieillissement physique des matériaux polymères, *Tech. Ing. Plast. Compos. base documentaire : TIB152DUO.* (2005). <https://doi.org/10.51257/a-v1-am3150>.
- [73] A.-L. Durier, Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères, 2008.

- 
- [74] I. Merdas, A. Tcharkhtchi, F. Thominette, J. Verdu, K. Dean, W. Cook, Water absorption by uncrosslinked polymers, networks and IPNs having medium to high polarity, *Polymer*. 43 (2002) 4619–4625. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00267-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00267-7).
- [75] I. Merdas, F. Thominette, A. Tcharkhtchi, J. Verdu, Factors governing water absorption by composite matrices, *Compos. Sci. Technol.* 62 (2002) 487–492. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00138-5](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00138-5).
- [76] X. Colin, J. Verdu, Humid Ageing of Organic Matrix Composites, in: *Solid Mechanics and Its Applications*, Springer, 2014: pp. 47–114. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-7417-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7417-9_3).
- [77] H.B. Hopfenberg, V. Stannett, The Diffusion and Sorption of Gases and Vapours in Glassy Polymers, in: R.N. Haward (Ed.), *The Physics of Glassy Polymers*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1973: pp. 504–547. [https://doi.org/10.1007/978-94-010-2355-9\\_10](https://doi.org/10.1007/978-94-010-2355-9_10).
- [78] J.U. Keller, R. Staudt, *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, Springer Science & Business Media, New York, 2005.
- [79] R.M. Barrer, J.A. Barrie, J. Slater, Sorption and diffusion in ethyl cellulose. Part III. Comparison between ethyl cellulose and rubber, *J. Polym. Sci.* 27 (1958) 177–197. <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202711515>.
- [80] D.W. van Krevelen, K. Te Nijenhuis, Chapter 7 - Cohesive Properties and Solubility, in: D.W. van Krevelen, K. Te Nijenhuis (Eds.), *Properties of Polymers (Fourth Edition)*, 4th ed., Elsevier, Amsterdam, 2009: pp. 189–227. DOI: 10.1016/B978-0-08-054819-7.00007-8.
- [81] C.M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, Second Edition, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2007. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>.
- [82] P.A. Small, Some factors affecting the solubility of polymers, *J. Appl. Chem.* 3 (1953) 71–80. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010030205>.
- [83] L. Zhang, *Hygrothermal resistance of the interface in high performance polymer composites*, Thesis, University of Toronto, 1998. <https://hdl.handle.net/1807/15439>.
- [84] X. Colin, Nonempirical Kinetic Modeling of Non-fickian Water Absorption Induced by a Chemical Reaction in Epoxy-Amine Networks, in: *Solid Mechanics and Its Applications*, Springer, 2018: pp. 1–18.
- [85] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1976.
- [86] Y.J. Weitsman, *Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites*, Springer US, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1059-1>.
- [87] C.M. Hansen, The significance of the surface condition in solutions to the diffusion equation: explaining “anomalous” sigmoidal, Case II, and Super Case II absorption behavior, *Eur. Polym. J.* 46 (2010) 651–662. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.12.008>.
- [88] N.L. Thomas, A.H. Windle, A theory of case II diffusion, *Polymer*. 23 (1982) 529–542. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(82\)90093-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(82)90093-3).
- [89] M.A. Grayson, P.S. Pao, C.J. Wolf, Transport of methylene chloride in poly(aryl-ether-etherketone) (PEEK), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 25 (1987) 935–945. <https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250416>.
- [90] H.G. Carter, K.G. Kibler, Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins, *J. Compos. Mater.* 12 (1978) 118–131. <https://doi.org/10.1177/002199837801200201>.
-

- [91] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, M. Shanahan, Free/bound water absorption in an epoxy adhesive, *Polymer*. 46 (2005) 10733–10740. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.008>.
- [92] M.J. Adamson, Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 1736–1745. <https://doi.org/10.1007/BF00550593>.
- [93] C.L. Soles, F.T. Chang, B.A. Bolan, H.A. Hristov, D.W. Gidley, A.F. Yee, Contributions of the nanovoid structure to the moisture absorption properties of epoxy resins, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 36 (1998) 3035–3048. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199812\)36:17<3035::AID-POLB4>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199812)36:17<3035::AID-POLB4>3.0.CO;2-Y).
- [94] V. Bellenger, J. Verdu, E. Morel, Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 63–68. <https://doi.org/10.1007/BF00660933>.
- [95] A.I. Panou, K.G. Papadokostaki, P.A. Tarantili, M. Sanopoulou, Effect of hydrophilic inclusions on PDMS crosslinking reaction and its interrelation with mechanical and water sorption properties of cured films, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 1803–1810. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.04.004>.
- [96] Y.J. Weitsman, Anomalous fluid sorption in polymeric composites and its relation to fluid-induced damage, *Composites, Part A*. 37 (2006) 617–623. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.022>.
- [97] G. Pritchard, *Anti-corrosion Polymers: PEEK, PEKK and Other Polyaryls*, iSmithers Rapra Publishing, 1994.
- [98] E. Gaudichet-Maurin, F. ThomINETTE, J. Verdu, Water sorption characteristics in moderately hydrophilic polymers, Part 1: Effect of polar groups concentration and temperature in water sorption in aromatic polysulfones, *Journal of Applied Polymer Science*. 109 (2008) 3279–3285. <https://doi.org/10.1002/app.24873>.
- [99] C. Humeau, P. Davies, F. Jacquemin, Moisture diffusion under hydrostatic pressure in composites, *Mater. Des.* 96 (2016) 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.012>.
- [100] J. Zhou, J.P. Lucas, Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy, *Polymer*. 40 (1999) 5505–5512. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00790-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00790-3).
- [101] P. Zinck, J.-F. Gérard, Polyepoxide–water interactions: Influence of the chemical structure of the network, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1231–1237. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.013>.
- [102] P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, L. Barral, Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system, *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 71–80. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010404\)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010404)80:1<71::AID-APP1077>3.0.CO;2-H).
- [103] A. Apicella, L. Nicolais, Effect of water on the properties of epoxy matrix and composite, in: *Epoxy Resins and Composites I*, Springer, Springer, Berlin, Heidelberg, 1985: pp. 69–77.
- [104] J.A. Barrie, P.S. Sahoo, P. Johncock, The sorption and diffusion of water in epoxy resins, *J. Membr. Sci.* 18 (1984) 197–210. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)85034-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)85034-6).
- [105] P. Moy, F.E. Karasz, Epoxy-water interactions, *Polym. Eng. Sci.* 20 (1980) 315–319. <https://doi.org/10.1002/pen.760200417>.

- [106] G. Baschek, G. Hartwig, F. Zahradnik, Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures, *Polymer*. 40 (1999) 3433–3441. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00560-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00560-6).
- [107] E. Courvoisier, Y. Bicaba, X. Colin, Water absorption in PEEK and PEI matrices. Contribution to the understanding of water-polar group interactions, *AIP Conf. Proc.* 1736 (2016) 020036. <https://doi.org/10.1063/1.4949611>.
- [108] E.J. Stober, J.C. Seferis, J.D. Keenan, Characterization and exposure of polyetheretherketone (PEEK) to fluid environments, *Polymer*. 25 (1984) 1845–1852. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90260-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90260-X).
- [109] L. (Alex) Zhang, M.R. Piggott, Water Absorption and Fiber-Matrix Interface Durability in Carbon-PEEK, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 13 (2000) 162–172. <https://doi.org/10.1177/089270570001300205>.
- [110] Q. Wang, G.S. Springer, Moisture Absorption and Fracture Toughness of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK, *J. Compos. Mater.* 23 (1989) 434–447. <https://doi.org/10.1177/002199838902300501>.
- [111] M.A. Grayson, C.J. Wolf, The solubility and diffusion of water in poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 25 (1987) 31–41. <https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250103>.
- [112] E. Boinard, R.A. Pethrick, C.J. MacFarlane, The influence of thermal history on the dynamic mechanical and dielectric studies of polyetheretherketone exposed to water and brine, *Polymer*. 41 (2000) 1063–1076. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00259-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00259-1).
- [113] M.A. Del Nobile, G. Mensitieri, P.A. Netti, L. Nicolais, Anomalous diffusion in poly-ether-ether-ketone, *Chemical Engineering Science*. 49 (1994) 633–644. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)85009-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)85009-7).
- [114] T. Choupin, B. Fayolle, G. Régnier, C. Paris, J. Cinquin, B. Brulé, Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer, *Polymer*. 111 (2017) 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.033>.
- [115] T. Choupin, B. Fayolle, G. Régnier, C. Paris, J. Cinquin, B. Brulé, Macromolecular modifications of poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer at the melting state, *Polym. Degrad. Stab.* 155 (2018) 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.07.005>.
- [116] M. Coulson, L. Quiroga Cortés, E. Dantras, A. Lonjon, C. Lacabanne, Dynamic rheological behavior of poly(ether ketone ketone) from solid state to melt state, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 46456. <https://doi.org/10.1002/app.46456>.
- [117] C.-H. Shen, G.S. Springer, Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials, *J. Compos. Mater.* 10 (1976) 2–20. <https://doi.org/10.1177/002199837601000101>.
- [118] M. Todo, T. Nakamura, K. Takahashi, Effects of Moisture Absorption on the Dynamic Interlaminar Fracture Toughness of Carbon/Epoxy Composites, *J. Compos. Mater.* 34 (2000) 630–648. <https://doi.org/10.1177/002199830003400801>.
- [119] S. Heckner, M. Geistbeck, C.U. Große, S. Eibl, A. Helwig, FTIR Spectroscopy as a Nondestructive Testing Method for CFRP Surfaces in Aerospace, in: 7th International Symposium on NDT in Aerospace, Germany, 2015: p. 9.
- [120] D.N. Markatos, K.I. Tserpes, E. Rau, S. Markus, B. Ehrhart, Sp. Pantelakis, The effects of manufacturing-induced and in-service related bonding quality reduction on the mode-I fracture

- toughness of composite bonded joints for aeronautical use, *Composites, Part B.* 45 (2013) 556–564. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.052>.
- [121] B. Landry, G. LaPlante, L.R. LeBlanc, Environmental effects on mode II fatigue delamination growth in an aerospace grade carbon/epoxy composite, *Composites, Part A.* 43 (2012) 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.015>.
- [122] G. Pritchard, S.J. Randles, The interaction of liquids with polyaryl ether ether ketone composites, *Plast. Rubber Compos.* 24 (1995) 175–180.
- [123] M. Blikstad, P.O.W. Sjöblom, T.R. Johannesson, Long-Term Moisture Absorption in Graphite/Epoxy Angle-Ply Laminates, *J. Compos. Mater.* 18 (1984) 32–46. <https://doi.org/10.1177/002199838401800103>.
- [124] B.D. Harper, G.H. Staab, R.S. Chen, A Note on the Effects of Voids Upon the Hygral and Mechanical Properties of AS4/3502 Graphite/Epoxy, *J. Compos. Mater.* 21 (1987) 280–289. <https://doi.org/10.1177/002199838702100306>.
- [125] P. Davies, D. Choqueuse, F. Mazéas, Composites underwater, in: *Progress in Durability Analysis of Composites Systems*, Balkema, Rotterdam, 1997: pp. 19–24.
- [126] M. Arhant, P.-Y. Le Gac, M. Le Gall, C. Burtin, C. Briançon, P. Davies, Effect of sea water and humidity on the tensile and compressive properties of carbon-polyamide 6 laminates, *Composites, Part A.* 91 (2016) 250–261. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.012>.
- [127] D.-W. Suh, M.-K. Ku, J.-D. Nam, B.-S. Kim, S.-C. Yoon, Equilibrium Water Uptake of Epoxy/Carbon Fiber Composites in Hygrothermal Environmental Conditions, *J. Compos. Mater.* 35 (2001) 264–278. <https://doi.org/10.1177/002199801772662253>.
- [128] N.L. Batista, M.C. Rezende, E.C. Botelho, Effect of crystallinity on CF/PPS performance under weather exposure: Moisture, salt fog and UV radiation, *Polym. Degrad. Stab.* 153 (2018) 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.03.008>.
- [129] D. Blond, B. Vieille, M. Gomina, L. Taleb, Correlation between physical properties, microstructure and thermo-mechanical behavior of PPS-based composites processed by stamping, *J. Reinf. Plast. Compos.* 33 (2014) 1656–1668. <https://doi.org/10.1177/0731684414541846>.
- [130] T.S. Plagianakos, K. Muñoz, D. Saenz-Castillo, M.M. Mendias, M. Jiménez, V. Prentzas, Effect of Hot-Wet Storage Aging on Mechanical Response of a Woven Thermoplastic Composite, *Aerospace.* 7 (2020) 18. <https://doi.org/10.3390/aerospace7020018>.
- [131] L.C. Bank, T.R. Gentry, A. Barkatt, Accelerated Test Methods to Determine the Long-Term Behavior of FRP Composite Structures: Environmental Effects, *J. Reinf. Plast. Compos.* 14 (1995) 559–587. <https://doi.org/10.1177/073168449501400602>.
- [132] H.S. Choi, K.J. Ahn, J.-D. Nam, H.J. Chun, Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments, *Composites, Part A.* 32 (2001) 709–720. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00145-7](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00145-7).
- [133] K. Kondo, T. Taki, Moisture Diffusivity of Unidirectional Composites, *J. Compos. Mater.* 16 (1982) 82–93. <https://doi.org/10.1177/002199838201600201>.
- [134] D.A. Bond, Moisture Diffusion in a Fiber-reinforced Composite: Part I – Non-Fickian Transport and the Effect of Fiber Spatial Distribution, *J. Compos. Mater.* 39 (2005) 2113–2141. <https://doi.org/10.1177/0021998305052030>.

- [135] H.R. Dana, A. Perronnet, S. Fréour, P. Casari, F. Jacquemin, Identification of moisture diffusion parameters in organic matrix composites, *J. Compos. Mater.* 47 (2013) 1081–1092. <https://doi.org/10.1177/0021998313477963>.
- [136] G.S. Springer, S.W. Tsai, Thermal Conductivities of Unidirectional Materials, *J. Compos. Mater.* 1 (1967) 166–173. <https://doi.org/10.1177/002199836700100206>.
- [137] M. Arhant, Thermoplastic Composites for Underwater Applications, Theses, Ecole Centrale de Nantes (ECN); Université Bretagne Loire, 2016. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01668495> (accessed December 10, 2020).
- [138] L.-R. Bao, A.F. Yee, Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites—part I: uni-weave composites, *Compos. Sci. Technol.* 62 (2002) 2099–2110. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00161-6](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00161-6).
- [139] J.C.H. Afdl, J.L. Kardos, The Halpin-Tsai equations: A review, *Polymer Engineering & Science.* 16 (1976) 344–352. <https://doi.org/10.1002/pen.760160512>.
- [140] M. Woo, M.R. Piggott, Water Absorption of Resins and Composites: IV. Water Transport in Fiber Reinforced Plastics, *J. Compos. Technol. Res.* 10 (1988) 20–24. <https://doi.org/10.1520/CTR10271J>.
- [141] Lord Rayleigh, LVI. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium, *Philos. Mag.* 34 (1892) 481–502. <https://doi.org/10.1080/14786449208620364>.
- [142] J.P. Lucas, J. Zhou, The effects of sorbed moisture on resin-matrix composites, *JOM.* 45 (1993) 37–40. <https://doi.org/10.1007/BF03222513>.
- [143] J. Zhou, J.P. Lucas, The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.* 53 (1995) 57–64. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(94\)00078-6](https://doi.org/10.1016/0266-3538(94)00078-6).
- [144] V.M. Karbhari, G. Xian, Hygrothermal effects on high VF pultruded unidirectional carbon/epoxy composites: Moisture uptake, *Composites, Part B.* 40 (2009) 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.07.003>.
- [145] A.J. Brunner, B.R.K. Blackman, P. Davies, A status report on delamination resistance testing of polymer–matrix composites, *Eng. Fract. Mech.* 75 (2008) 2779–2794. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2007.03.012>.
- [146] A.K. Bandaru, G. Clancy, D.M.J. Peeters, R.M. O’Higgins, P.M. Weaver, Properties of a thermoplastic composite skin-stiffener interface in a stiffened structure manufactured by laser-assisted tape placement with in situ consolidation, *Compos. Struct.* 214 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.02.011>.
- [147] E. Oterkus, C. Diyaroglu, D. De Meo, G. Allegri, 4 - Fracture modes, damage tolerance and failure mitigation in marine composites, in: J. Graham-Jones, J. Summerscales (Eds.), *Marine Applications of Advanced Fibre-Reinforced Composites*, Woodhead Publishing, 2016: pp. 79–102. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-250-1.00004-1>.
- [148] C.C. Chamis, J.H. Sinclair, 10 off-axis tensile test for intralaminar shear characterization of fiber composites, (1976).
- [149] H. Wang, H. Wang, W. Li, D. Ren, Y. Yu, An improved microbond test method for determination of the interfacial shear strength between carbon fibers and epoxy resin, *Polym. Test.* 32 (2013) 1460–1465. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.09.017>.

- [150] M. Yekani Fard, B. Raji, H. Pankretz, Correlation of nanoscale interface debonding and multimode fracture in polymer carbon composites with long-term hygrothermal effects, *Mech. Mater.* 150 (2020) 103601. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2020.103601>.
- [151] S. Paul, W. Legner, A. Krenkow, G. Müller, T. Lemettais, F. Pradat, D. Hertens, Chemical Contamination Sensor for Phosphate Ester Hydraulic Fluids, *Int. J. Aerosp. Eng.* 2010 (2010) e156281. <https://doi.org/10.1155/2010/156281>.
- [152] M. Buggy, K. O'Byrne, Effects of skydrol (a hydraulic fluid) on the network structure of TGDDM/DDS-based resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) 2025–2030. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970906\)65:10<2025::AID-APP20>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970906)65:10<2025::AID-APP20>3.0.CO;2-3).
- [153] V. La Saponara, Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy and structural adhesive for aerospace applications: Fickian and anomalous diffusion, Arrhenius kinetics, *Compos. Struct.* 93 (2011) 2180–2195. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2011.03.005>.
- [154] Y. Sugita, C. Winkelmann, V. La Saponara, Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy lap joints for aerospace applications, and effects on their mechanical performance, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 829–839. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.01.021>.
- [155] J. Tracy, Y. Yin, J. Yang, J.C. Osborne, K.Y. Blohowiak, R. Dauskardt, Environmentally assisted crack growth in adhesively bonded composite joints, *Composites, Part A.* 102 (2017) 368–377. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.08.018>.
- [156] S. Dominguez, Relation structure/propriétés de polymères et mélanges thermoplastiques thermostables - Applications Aéronautiques Hautes Températures, These de doctorat, Pau, 2013. <http://www.theses.fr/2013PAUU3031> (accessed December 14, 2020).
- [157] T. Bley, J. Steffensky, H. Mannebach, A. Helwig, G. Müller, Degradation monitoring of aviation hydraulic fluids using non-dispersive infrared sensor systems, *Sens. Actuators, B.* 224 (2016) 539–546. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.049>.
- [158] A. Helwig, K. Maier, G. Müller, T. Bley, J. Steffensky, H. Mannebach, An Optoelectronic Monitoring System for Aviation Hydraulic Fluids, *Procedia Eng.* 120 (2015) 233–236. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.585>.
- [159] S.M. Aberathy, J.W. Laurent, Hydrolysis of phosphate-based aviation hydraulic fluids, *J. Synth. Lubr.* 10 (1993) 107–118. <https://doi.org/10.1002/jsl.3000100202>.
- [160] Yu.E. Raskin, E.M. Vizhankov, Prediction of Service Life of Aviation Hydraulic Fluids Based on Phosphate Esters, *Chem. Technol. Fuels Oils.* 51 (2016) 593–597. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0644-y>.
- [161] K.I. Tserpes, D.N. Markatos, K. Brune, M. Hoffmann, E. Rau, Sp. Pantelakis, A detailed experimental study of the effects of pre-bond contamination with a hydraulic fluid, thermal degradation, and poor curing on fracture toughness of composite-bonded joints, *J. Adhes. Sci. Technol.* 28 (2014) 1865–1880. <https://doi.org/10.1080/01694243.2014.925387>.
- [162] S. Tencé-Girault, J. Quibel, A. Cherri, S. Roland, B. Fayolle, S. Bizet, I. Iliopoulos, Quantitative Structural Study of Cold-Crystallized PEKK, *ACS Appl. Polym. Mater.* 3 (2021) 1795–1808. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01380>.
- [163] T. Choupin, B. Fayolle, G. Régnier, C. Paris, J. Cinquin, B. Brulé, A more reliable DSC-based methodology to study crystallization kinetics: Application to poly(ether ketone ketone) (PEKK) copolymers, *Polymer.* 155 (2018) 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.060>.

- [164] H. Haddadi, S. Belhabib, Use of rigid-body motion for the investigation and estimation of the measurement errors related to digital image correlation technique, *Opt. Lasers Eng.* 46 (2008) 185–196. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2007.05.008>.
- [165] E. Jones, M. Iadicola, *A Good Practices Guide for Digital Image Correlation*, 1st ed., International Digital Image Correlation Society, 2018. <https://doi.org/10.32720/idics/gpg.ed1/print.format>.
- [166] Correlated Solutions, *Vic-2d Software Manual Version 6.2*, (2021). <https://correlated.kayako.com/api/v1/articles/58/attachments/3856/download>.
- [167] C.C. Chamis, J.H. Sinclair, Ten-deg off-axis test for shear properties in fiber composites, *Exp. Mech.* 17 (1977) 339–346. <https://doi.org/10.1007/BF02326320>.
- [168] M.-J. Pindera, C.T. Herakovich, Shear characterization of unidirectional composites with the off-axis tension test, *Exp. Mech.* 26 (1986) 103–112. <https://doi.org/10.1007/BF02319962>.
- [169] M. Merzkirch, T. Foecke, 10° Off-Axis Tensile Testing of Carbon Fiber Reinforced Polymers Using Digital Image Correlation, in: *Mechanics of Composite and Multi-Functional Materials*, Springer, 2020: pp. 55–62. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-30028-9\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-030-30028-9_8).
- [170] ASTM D2344. Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates, ASTM International, 2020.
- [171] T. Weitkamp, M. Scheel, J.L. Giorgetta, V. Joyet, V.L. Roux, G. Cauchon, T. Moreno, F. Polack, A. Thompson, J.P. Samama, The tomography beamline ANATOMIX at Synchrotron SOLEIL, *J. Phys.: Conf. Ser.* 849 (2017) 012037. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/849/1/012037>.
- [172] E. Courvoisier, *Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l'absorption d'eau*, These de doctorat, Paris, ENSAM, 2017. <http://www.theses.fr/2017ENAM0005> (accessed December 10, 2020).
- [173] G. Mensitieri, A. Apicella, J.M. Kenny, L. Nicolais, Water sorption kinetics in poly(aryl ether ether ketone), *J. Appl. Polym. Sci.* 37 (1989) 381–392. <https://doi.org/10.1002/app.1989.070370207>.
- [174] P. Davies, A. Boisseau, D. Choqueuse, F. Thiebaud, D. Perreux, Durabilité des composites pour énergie marine renouvelable, in: *17èmes Journées Nationales Sur Les Composites (JNC17)*, Poitiers-Futuroscope, France, 2011: p. 34. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00597897>.
- [175] R.K. Krishnaswamy, D.S. Kalika, Glass transition characteristics of poly(aryl ether ketone ketone) and its copolymers, *Polymer.* 37 (1996) 1915–1923. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)87309-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)87309-5).
- [176] M. Lacuve, X. Colin, L. Perrin, F. Lionel, P. Notingher, C. Tourcher, M. Ben-Hassine, H. Tanzeghti, Investigation and modelling of the water transport properties in unfilled EPDM elastomers, *Polym. Degrad. Stab.* 168 (2019) 108949. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108949>.
- [177] S.K. Burgess, G.B. Wenz, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Penetrant transport in semicrystalline poly(ethylene furanoate), *Polymer.* 98 (2016) 305–310. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.06.046>.
- [178] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 147–154. <https://doi.org/10.1002/pen.760140211>.
- [179] S. Abbott, C.M. Hansen, H. Yamamoto, *Hansen Solubility Parameters in Practice Complete with eBook, Software and Data*, 4th ed., CRC Press, Boca Raton FL, 2013.
- [180] B.A.C. Horta, P.F.J. Fuchs, W.F. van Gunsteren, P.H. Hünenberger, *New Interaction Parameters for Oxygen Compounds in the GROMOS Force Field: Improved Pure-Liquid and Solvation*

- Properties for Alcohols, Ethers, Aldehydes, Ketones, Carboxylic Acids, and Esters, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 1016–1031. <https://doi.org/10.1021/ct1006407>.
- [181] D. NguyenHuynh, J.-P. Passarello, J.-C. de Hemptinne, P. Tobaly, Extension of polar GC-SAFT to systems containing some oxygenated compounds: Application to ethers, aldehydes and ketones, *Fluid Phase Equilib.* 307 (2011) 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.04.009>.
- [182] E. Gaudichet-Maurin, F. ThomINETTE, J. Verdu, Water sorption characteristics in moderately hydrophilic polymers, Part 1: Effect of polar groups concentration and temperature in water sorption in aromatic polysulfones, *J. Appl. Polym. Sci.* 109 (2008) 3279–3285. <https://doi.org/10.1002/app.24873>.
- [183] G. Mensitieri, M.A.D. Nobile, A. Apicella, L. Nicolais, Moisture-Matrix Interactions in Polymer Based Composite Materials, *Rev. Inst. Fr. Pét.* 50 (1995) 551–571. <https://doi.org/10.2516/ogst:1995034>.
- [184] A. Buchman, A.I. Isayev, Water absorption of some thermoplastic composites, *SAMPE Journal.* 27 (1991) 30–36.
- [185] J. Cocard, Vieillessement humide de matériaux composites de pales d'hélicoptères : caractérisations et modélisations, de l'échelle de la résine à celle d'assemblages multi-matériaux, Thèse de doctorat, Nantes, 2019. <https://www.theses.fr/2019NANT4065> (accessed October 6, 2022).
- [186] E. Linde, N.H. Giron, M.C. Celina, Water diffusion with temperature enabling predictions for sorption and transport behavior in thermoset materials, *Polymer.* 153 (2018) 653–667. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.024>.
- [187] B. Levaché, Dynamiques d'imbibition en milieu confiné, phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00966910> (accessed November 30, 2022).
- [188] G.S. Park, Transport Principles—Solution, Diffusion and Permeation in Polymer Membranes, in: P.M. Bungay, H.K. Lonsdale, M.N. de Pinho (Eds.), *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1986: pp. 57–107. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-4712-2\\_3](https://doi.org/10.1007/978-94-009-4712-2_3).
- [189] A. Azzam, W. Li, An experimental investigation on the three-point bending behavior of composite laminate, in: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Ningbo, China, 2014: p. 012016. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/62/1/012016>.
- [190] A.I. Selmy, A.R. Elsesi, N.A. Azab, M.A. Abd El-baky, Interlaminar shear behavior of unidirectional glass fiber (U)/random glass fiber (R)/epoxy hybrid and non-hybrid composite laminates, *Composites, Part B.* 43 (2012) 1714–1719. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.01.031>.
- [191] S. Sattar, D. Kellogg, The Effect of Geometry on the Mode of Failure of Composites in Short-Beam Shear Test, in: *ASTM International*, n.d.: pp. 62–71. <https://doi.org/10.1520/STP49806S>.
- [192] K.T. Kedward, On the short beam test method, *Fibre Sci. Technol.* 5 (1972) 85–95. [https://doi.org/10.1016/0015-0568\(72\)90001-2](https://doi.org/10.1016/0015-0568(72)90001-2).
- [193] Eastman, Safety Data Sheet - Skydrol® LD4 Fire Resistant Hydraulic Fluid, (2019). [https://cdn11.bigcommerce.com/s-jifykode7m/product\\_images/uploaded\\_images/msds/SGP122503.pdf](https://cdn11.bigcommerce.com/s-jifykode7m/product_images/uploaded_images/msds/SGP122503.pdf) (accessed November 7, 2022).

- 
- [194] W.J. Horn, F.M. Shaikh, A. Soeganto, Degradation of mechanical properties of advanced composites exposed to aircraft environment, *AIAA Journal*. 27 (1989) 1399–1405. <https://doi.org/10.2514/3.10277>.
- [195] C.-C.M. Ma, C.-L. Lee, N.-H. Tai, Chemical resistance of carbon fiber-reinforced poly(ether ether ketone) and poly(phenylene sulfide) composites, *Polym. Compos.* 13 (1992) 435–440. <https://doi.org/10.1002/pc.750130606>.
- [196] T. Tsukada, S. Minakuchi, N. Takeda, Identification of process-induced residual stress/strain distribution in thick thermoplastic composites based on in situ strain monitoring using optical fiber sensors, *J. Compos. Mater.* 53 (2019) 3445–3458. <https://doi.org/10.1177/0021998319837199>.
- [197] P.P. Parlevliet, H.E.N. Bersee, A. Beukers, Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature. Part III: Effects of thermal residual stresses, *Composites, Part A*. 38 (2007) 1581–1596. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.12.005>.
- [198] W.J. Cantwell, P. Davies, H.H. Kausch, The effect of cooling rate on deformation and fracture in IM6/PEEK composites, *Compos. Struct.* 14 (1990) 151–171. [https://doi.org/10.1016/0263-8223\(90\)90028-D](https://doi.org/10.1016/0263-8223(90)90028-D).
- [199] P.P. Parlevliet, H.E.N. Bersee, A. Beukers, Residual stresses in thermoplastic composites—A study of the literature—Part I: Formation of residual stresses, *Composites, Part A*. 37 (2006) 1847–1857. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.12.025>.
- [200] C. Pradere, C. Sauder, Transverse and longitudinal coefficient of thermal expansion of carbon fibers at high temperatures (300–2500K), *Carbon*. 46 (2008) 1874–1884. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.035>.
- [201] J.-K. Kim, Y.-W. Mai, Y.-W. Mai, Chapter 7 - Improvement of transverse fracture toughness with interface control, in: J.-K. Kim, Y.-W. Mai, Y.-W. Mai (Eds.), *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 1998: pp. 279–327. <https://doi.org/10.1016/B978-008042695-2/50008-7>.
- [202] M. Arhant, N. Meek, D. Penumadu, P. Davies, N. Garg, Residual Strains using Integrated Continuous Fiber Optic Sensing in Thermoplastic Composites and Structural Health Monitoring, *Exp. Mech.* 58 (2018) 167–176. <https://doi.org/10.1007/s11340-017-0339-2>.
-

---

# Annexes

## Annexe A : Barres d'erreur

Les barres d'erreur présentées dans ces travaux correspondent à l'intervalle de confiance à 95% calculé de la façon suivante :

$$\bar{x} \pm 1,96 \left( \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right) \quad \text{Eq. A-1}$$

Avec  $\bar{x}$  la valeur moyenne (ici de  $D$ ),  $\sigma$  l'écart-type de la population et  $n$  le nombre de valeurs de la population.

## Annexe B : Erreur dans les mesures de gravimétrie

Les barres d'erreur présentées correspondent à l'intervalle de confiance à 95% (cf Eq. A-1). La Figure B-1 montre l'erreur mesurée sur la prise en eau du PEKK et du PEEK cristallisés, déterminée par gravimétrie en immersion dans l'eau.

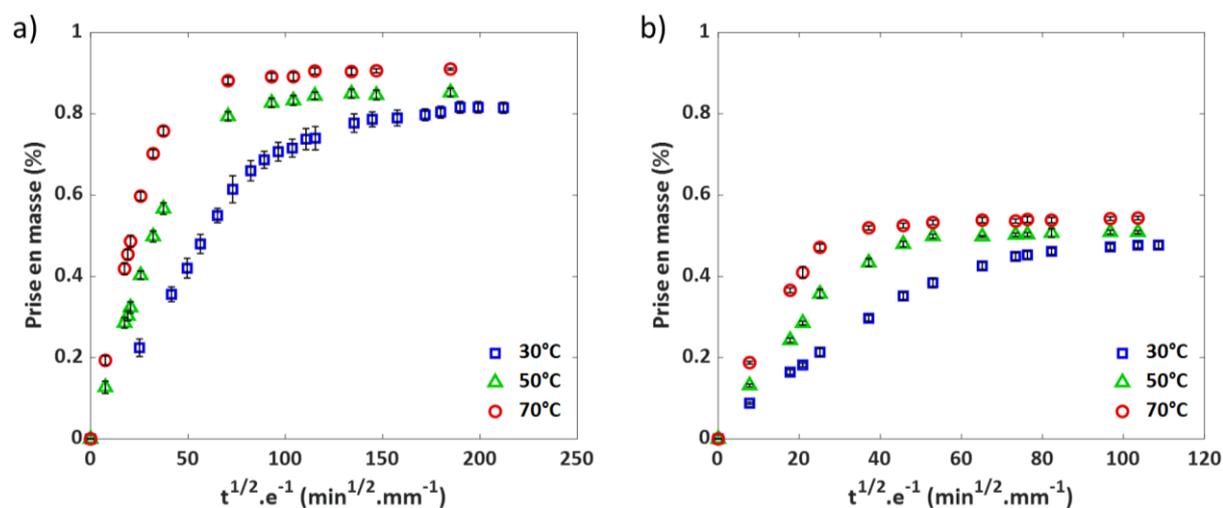


Figure B-1 Prise en eau du a) PEKK et b) PEEK cristallisés, mesurée par immersion dans l'eau

## Annexe C : Mesures SAXS-WAXS sur le PEKK et le PEEK

Le taux de cristallinité massique des échantillons immergés dans l'eau et des films fins exposés en humidité relative sont déterminés par WAXS. Les mesures SAXS permettent de confirmer la morphologie amorphe des films non traités.

### C.1. Mesure du taux de cristallinité par WAXS

En WAXS, les pics provenant de la diffraction de la phase cristalline sont décorrélés de la bosse d'amorphe. Pour rappel, le taux de cristallinité est déterminé par le rapport entre les aires des pics correspondant à la phase cristalline et l'aire du spectre total :

$$\chi_c^w = \frac{A_c}{A_t} \quad \text{Eq. 0-1}$$

Avec  $A_t = A_c + A_a$ ,  $A_c$  est la somme des intensités des pics correspondant à la phase cristalline et  $A_a$  la somme des intensités des pics correspondant à la phase amorphe [162].

Les spectres de diffraction WAXS des plaques de PEKK et de PEEK sont présentés dans la Figure C-1 et la Figure C-3 respectivement. Le PEKK cristallisant sous deux formes de cristaux distinctes (appelées phase I et phase II), les pics correspondants sont distingués sur les spectres (Figure C-1 et Figure C-2).

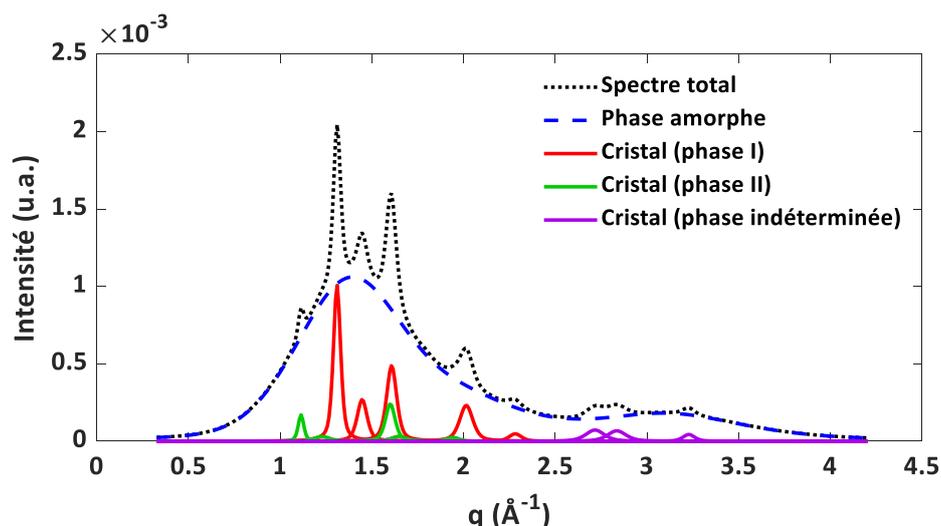
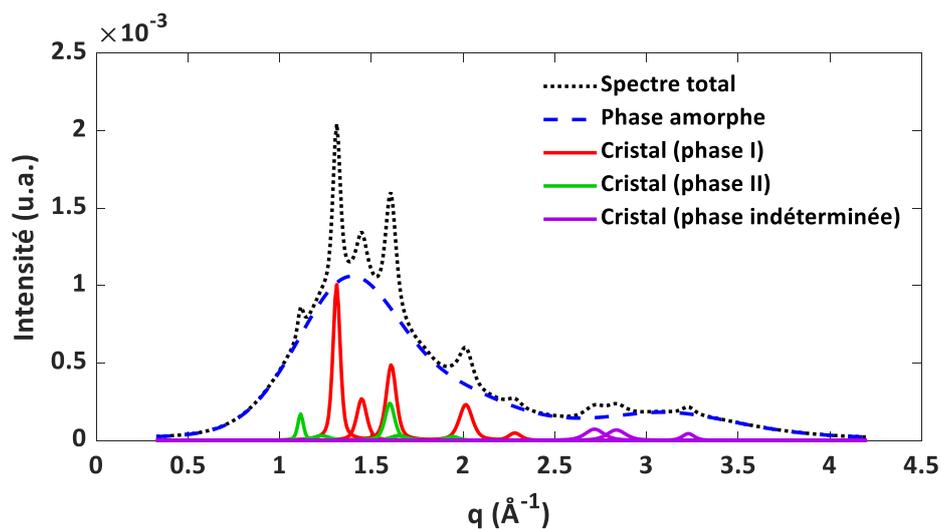
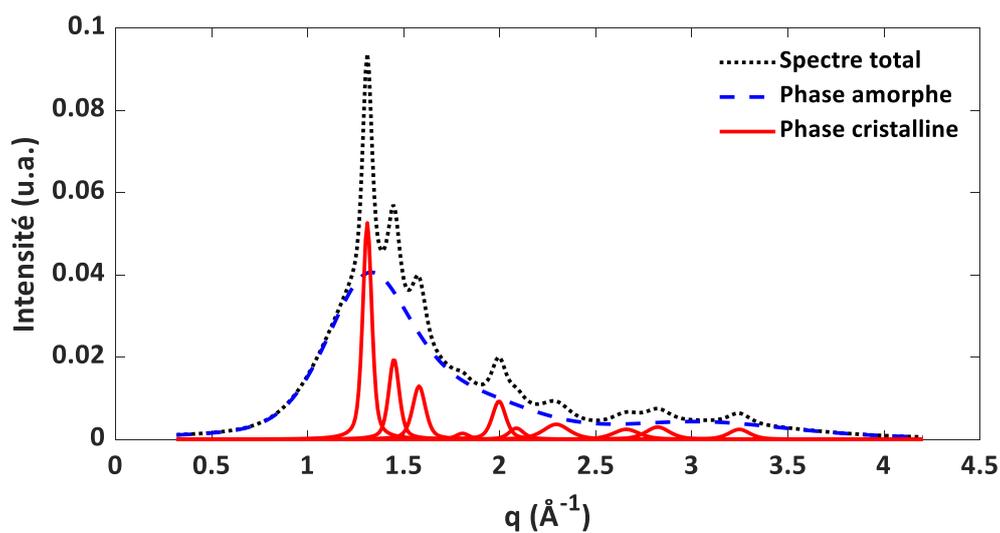


Figure C-1 Spectre de diffraction WAXS d'une plaque de PEKK cristallisé de 2 mm d'épaisseur



**Figure C-2** Spectre de diffraction WAXS d'un film de PEKK cristallisé de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur

Les spectres des plaques de PEEK de 2 mm d'épaisseur et des films cristallisés sont présentés dans la Figure C-3 et la Figure C-4 respectivement.



**Figure C-3** Spectre de diffraction WAXS d'une plaque de PEEK cristallisé de 2 mm d'épaisseur

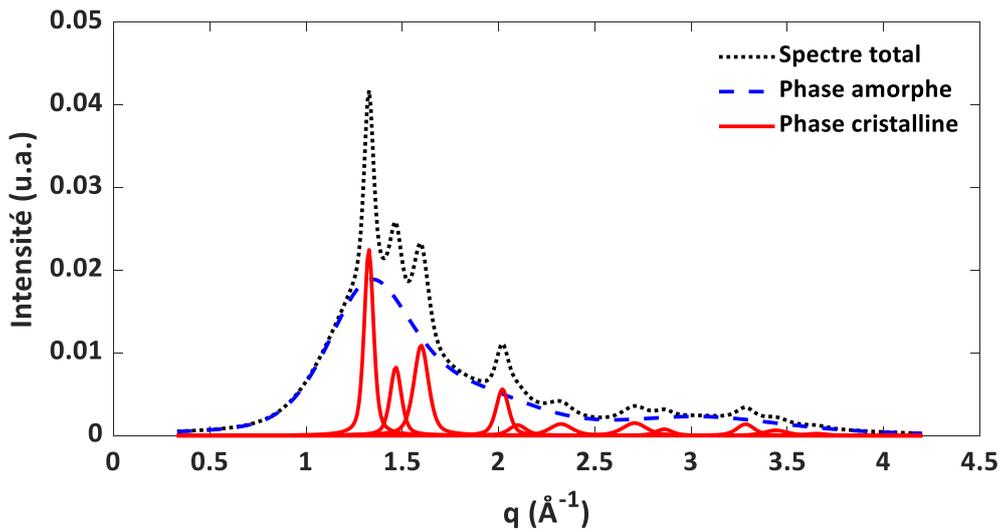


Figure C-4 Spectre de diffraction WAXS d'un film de PEEK cristallisé de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur

## C.2. Spectres SAXS des films de PEKK et PEEK

Les spectres SAXS des films de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur non traités (dits « amorphe ») et des films recuits 4h à 200°C (dits « cristallisé ») sont présentés dans la Figure C-5.

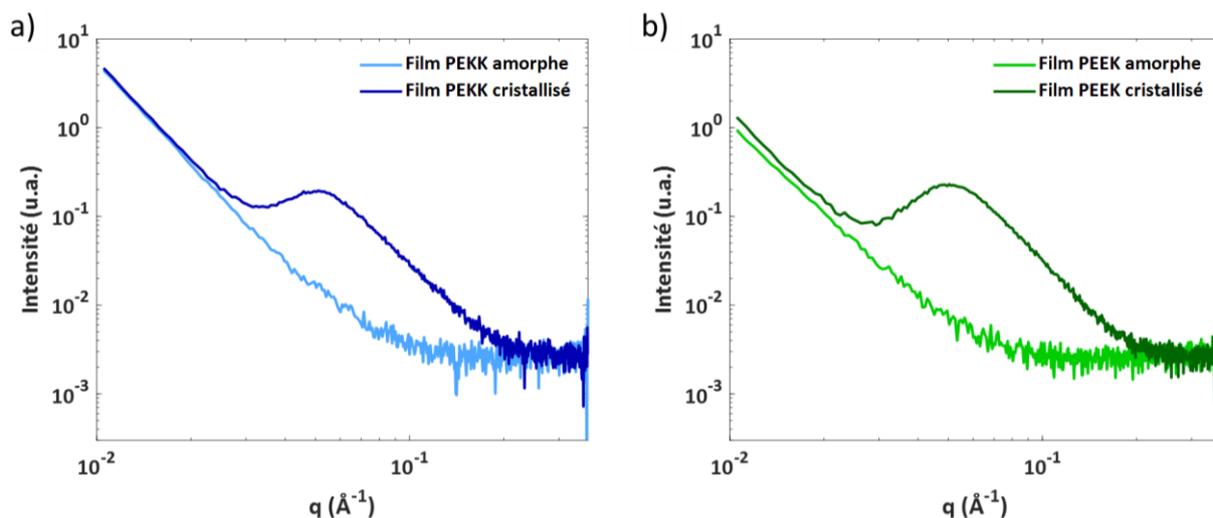


Figure C-5 Spectres SAXS des films 50  $\mu\text{m}$  non traités et recuits a) de PEKK et b) de PEEK

Aucun pic n'est visible dans les spectres des films amorphes tandis qu'un pic à 0,05  $\text{\AA}^{-1}$  est visible dans les spectres des films recuits. Ce pic correspond à la présence d'une phase cristalline de période lamellaire de 110  $\text{\AA}$ . Cette valeur est en adéquation avec celle fournie pour le PEKK 6000 par Tencé-Girault *et al.* [162].

## Annexe D : Calcul du coefficient de diffusion avec humidité relative variable

Le programme ci-dessous permet de calculer le coefficient de diffusion par la méthode des différences finies en tenant compte de l'humidité relative réelle (et donc variable avec le temps) durant l'expérimentation. Le programme est composé du programme principal (OPTIMISATION) et de cinq fonctions :

- `SYSTEME_DIFFERENTIEL_RH` et `SYSTEME_DIFFERENTIEL_CST` : ces fonctions définissent l'équation différentielle de la diffusion,
- `SOLUTION_THEORIQUE_RH` et `SOLUTION_THEORIQUE_CST` : ces fonctions permettent de résoudre l'équation différentielle en tenant compte dans le premier cas d'une valeur d'humidité relative variable et dans le second cas, constante,
- `GRAPHES` : cette fonction permet de tracer les graphiques associés aux deux solutions, l'une avec une humidité relative constante, l'autre avec une humidité relative variable.

### D.1. Programme principal OPTIMISATION

```
%% Notice :
% Définir les différents paramètres (épaisseur, pas d'espace, valeur du
coefficient de diffusion pour chaque modèle) dans OPTIMISATION
% Lecture des données expérimentales (temps, w et HR) dans OPTIMISATION -->
Changer le nom du fichier et la plage de données
% Préciser la valeur de HR pour le calcul de C_infini et du pas de temps
dans le fichier SOLUTION_THEORIQUE_RH
% Préciser la valeur du pas de temps dans le fichier SOLUTION_THEORIQUE_CST
(doit être identique à celle dans SOLUTION_THEORIQUE_RH)
% Pas besoin de modifier les fichier SYSTEME_DIFFERENTIEL_RH et
SYSTEME_DIFFERENTIEL_Cst (identiques)
% Affichage des solutions dans GRAPHES

clear all;
close all;
format long e;
global Dh2o_RH Dh2o_Cst Mh2o rho c_infini m ep dx RH_exp RH_val ;

%% Définition des paramètres nécessaires pour le calcul
Dh2o_RH = 2.0e-12; %Coefficient de diffusion pour le modèle dans lequel
C_infini varie avec la valeur du RH
Dh2o_Cst = 4.0e-12; %Coefficient de diffusion pour le modèle dans lequel
C_infini est constant
Mh2o = 18;
rho = 1.3e-3; %Masse volumique du matériau [g/dm3]
ep = 0.050; %Épaisseur de l'échantillon [mm]
```

```

m = 100; %Nombre de subdivisions en espace
dx = (ep*1e-3)/m; %Pas d'espace

%% Récupération des données Excel
filepath = 'Fichier.xls';
File = xlsread(filepath, 'Feuille', 'Données');
RH_val = 70; %Humidité relative consigne
RH_exp = File(:,1); %Données humidité réelle
t_data = File(:,3)/60; %Temps [h]
t_exp = t_data;
w_data = File(:,6); %Pourcentage massique d'eau absorbée
C_data = w_data*rho/Mh2o; %Concentration en eau en fonction du pourcentage
massique d'eau absorbée
c_infini = C_data(end); %Concentration en eau à saturation

%% Tracé des figures
GRAPHERS

```

## D.2. Fonction SYSTEME\_DIFFERENTIEL\_RH

```

function dy = systeme_differeintiel(t,y,m)
global dx Dh2o_Cst

%% Pré-définition de la matrice dy à chaque pas de temps
dy = zeros((m+1),size(y,2));

%% Résolution du schéma standard
%Première surface
i = 1;
dy(i,:) = 0;

%Dans l'épaisseur
i = 2:1:m;
dy(i,:) = Dh2o_Cst*(y(i+1,:)-2*y(i,:)+y(i-1,:))/dx^2; %Diffusion de l'eau

%Deuxième surface
i = m+1;
dy(i,:) = 0;
t/3600;

```

## D.3. Fonction SYSTEME\_DIFFERENTIEL\_CST

```

function dy = systeme_differeintiel(t,y,m)
global dx Dh2o_RH

%% Pré-définition de la matrice dy à chaque pas de temps
dy = zeros((m+1),size(y,2));

%% Résolution du schéma standard
%Première surface
i = 1;
dy(i,:) = 0;

%Dans l'épaisseur
i = 2:1:m;
dy(i,:) = Dh2o_RH*(y(i+1,:)-2*y(i,:)+y(i-1,:))/dx^2; %Diffusion de l'eau

```

```
%Deuxième surface
i = m+1;
dy(i,:) = 0;
t/3600;
```

## D.4. Fonction SOLUTION\_THEORIQUE\_RH

```
function h2o_c = solution_theorique(t_exp)
global Dh2o_RH c_infini m y_simple dx h2o_ct tspan ep RH_exp RH_val;

%% Définition des constantes et des variables nécessaires pour le calcul
t_exp_sec=t_exp*3600; %Intervalle de temps exploré [s]
nb_pas = 50; %Nombre de pas de temps

y0(1:m+1) = 0;

for i = 1:size(t_exp_sec,1)-1
    if mod(i,10)==0
        end
        tail_pas = mrdivide((t_exp_sec(i+1)-t_exp_sec(i)),nb_pas);
        t_i = t_exp_sec(i):tail_pas:t_exp_sec(i+1)-tail_pas;
        tspan(1+(i-1)*nb_pas:i*nb_pas) = t_exp_sec(i):tail_pas:t_exp_sec(i+1)-
tail_pas;
        if i==size(t_exp_sec,1)-1
            t_i(end+1) = t_exp_sec(end);
            tspan((size(t_exp_sec,1)-1)*nb_pas+1) = t_exp_sec(end);
        end

        %% Conditions initiales à t=ti
        C_inf_loc = RH_exp(i)*c_infini/RH_val;
        y0(1) = C_inf_loc;
        y0(m+1) = C_inf_loc;
        if i>1
            y0(2:m) = y(end,2:m);
        end

        %% Définition de la tolérance et résolution du système d'équations
différentielles primaire
        options = odeset('Vectorized','on','AbsTol',10^(-10),'RelTol',10^(-3));
        [t,y] = ode23s(@SYSTEME_DIFFERENTIEL_RH,t_i,y0,options,m);
        if i==1
            y_all = y;
            y_simple = y(1,:);
        else
            y_all(end+1:end+size(y,1),:) = y;
            y_simple(end+1,:) = y(1,:);
        end
        if i==size(t_exp_sec,1)-1
            y_simple(end+1,:) = y(end,:);
        end
    end
end
h2o_ct = sum(y_all(:,2:m),2)/(m-1);
h2o_c = h2o_ct(1:nb_pas:end);
```

## D.5. Fonction SOLUTION\_THEORIQUE\_CST

```
function h2o_c = solution_theorique(t_exp)
global Dh2o_Cst c_infini m y_simple dx h2o_ct tspan;

%% Définition des constantes et des variables nécessaires pour le calcul
t_exp_sec=t_exp*3600; %Intervalle de temps exploré [s]
nb_pas = 50; %Nombre de pas de temps

for i = 1:size(t_exp_sec,1)-1
    tail_pas = mrdivide((t_exp_sec(i+1)-t_exp_sec(i)),nb_pas);
    tspan(1+(i-1)*nb_pas:i*nb_pas) = t_exp_sec(i):tail_pas:t_exp_sec(i+1)-
tail_pas;
end
tspan((size(t_exp_sec,1)-1)*nb_pas+1) = t_exp_sec(end);

%% Conditions initiales à t=0
y0(2:m) = 0;
y0(1) = c_infini;
y0(m+1) = c_infini;

%% Définition de la tolérance et résolution du système d'équations
différentielles primaire
options = odeset('Vectorized','on','AbsTol',10^(-10),'RelTol',10^(-3));
[t,y] = ode23s(@SYSTEME_DIFFERENTIEL_Cst,tspan,y0,options,m);

%% Recuperation des solutions de toute l'épaisseur
h2o_ct = (sum(y,2)- 2*c_infini)/(m-1);
y_simple = y(1:nb_pas:end,:);
h2o_c = h2o_ct(1:nb_pas:end);
```

## D.6. Fonction GRAPHES

```
global Dh2o_RH Dh2o_Cst c_infini m y_simple dx h2o_ct tspan ep RH_exp;

%% Calcul des solutions
t = t_exp/3600; %Temps [h]
dx = (ep*10^(-3))/m;
x = (0:dx*10^(3):ep);

H2O_RH = SOLUTION_THEORIQUE_RH(t_data); %Solution théorique pour le modèle
dans lequel C_infini varie avec la valeur de HR
y_simple_RH = y_simple;
h2o_ct_RH = h2o_ct;

H2O_Cst = SOLUTION_THEORIQUE_Cst(t_data); %Solution théorique pour le
modèle dans lequel C_infini est constant
y_simple_Cst = y_simple;
h2o_ct_Cst = h2o_ct;

%Echantillonnage des données
pas = 2;
ech = 1:pas:size(t_data,1);
```

```
A = 18/(1.3*10^(-3)); %Conversion des concentrations en pourcentages
massiques
```

```
%% Figure 1 : Solution avec humidité relative variable
```

```
figure()
hold on
yyaxis left
plot(sqrt(t_data(ech)),C_data(ech)*A,'or','Linewidth',1);
plot(sqrt(t_data(ech)),H2O_RH(ech)*A,'--k','Linewidth',2);
ylabel('w (%)');

yyaxis right
plot(sqrt(t_data(ech)),RH_exp(ech),':b','Linewidth',2);
ylabel('RH (%)');
ylim([0 80])
hold off

text(0.8 ,40, 'D = 2.0x10^{-12} m^{2}.s^{-1}',
'FontSize',12,'Fontname','Arial','fontweight','bold');

xlabel({'t^{1/2} (h^{1/2})'});
ax = gca;
ax.YAxis(1).Color = 'r';
ax.YAxis(2).Color = 'b';
legend({'Experimental water uptake','Fick - variable boundary
cond.','Relative humidity'},...
'Location','southeast','FontSize',12,'Box','off');
set(gca,'FontSize',14,'Fontname','Arial','fontweight','bold');
set(gcf, 'Position', [100, 100, 600, 500]);
```

```
%% Figure 2 : Solution avec humidité relative constante
```

```
figure()
hold on
yyaxis left
plot(sqrt(t_data(ech)),C_data(ech)*A,'or','Linewidth',1);
plot(sqrt(t_data(ech)),H2O_Cst(ech)*A,'--k','Linewidth',2);
ylabel('w (%)');

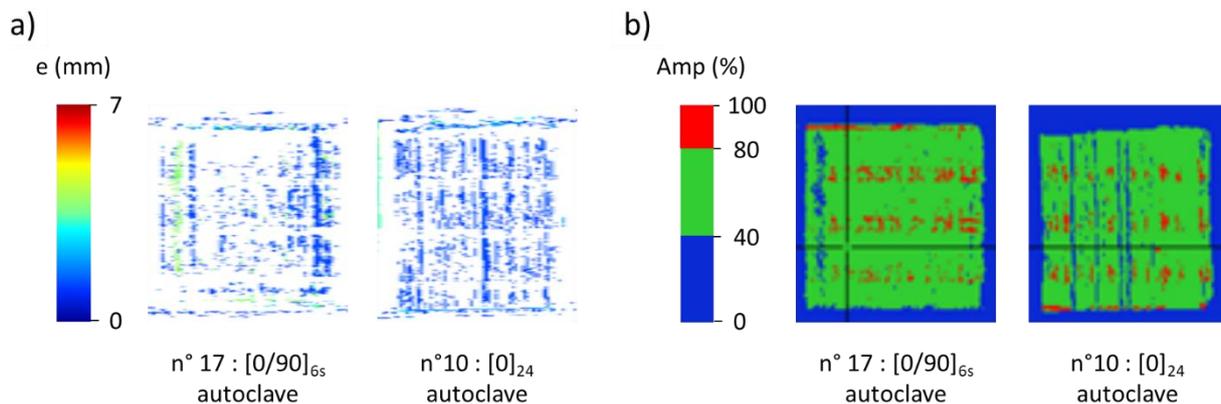
yyaxis right
plot(sqrt(t_data(ech)),RH_exp(ech),':b','Linewidth',2);
ylabel('RH (%)');
ylim([0 80])
hold off

text(0.8 ,40, 'D = 4.0x10^{-12} m^{2}.s^{-1}',
'FontSize',12,'Fontname','Arial','fontweight','bold');

xlabel({'t^{1/2} (h^{1/2})'});
xlim([0 1.6]);
ax = gca;
ax.YAxis(1).Color = 'r';
ax.YAxis(2).Color = 'b';
legend({'Experimental water uptake','Fick - constant boundary
cond.','Relative humidity'},...
'Location','southeast','FontSize',12,'Box','off');
set(gca,'FontSize',14,'Fontname','Arial','fontweight','bold');
set(gcf, 'Position', [100, 100, 600, 500]);
```

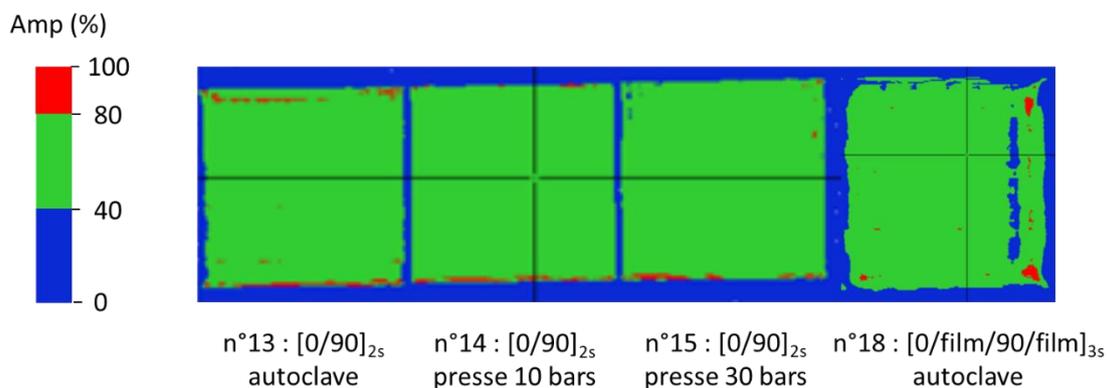
## Annexe E : C-scans des plaques de composites étudiés

La Figure E-1 présente les C-scans des plaques 0/90 et UD de 24 plis consolidées en autoclave. Les images montrent une bonne consolidation de ces plaques excepté dans la zone la plus à gauche de la plaque 0/90 (n°17 dans le Tableau II-2 répertoriant les plaques étudiées dans le chapitre 2) qui a été mise de côté pour la découpe des échantillons.



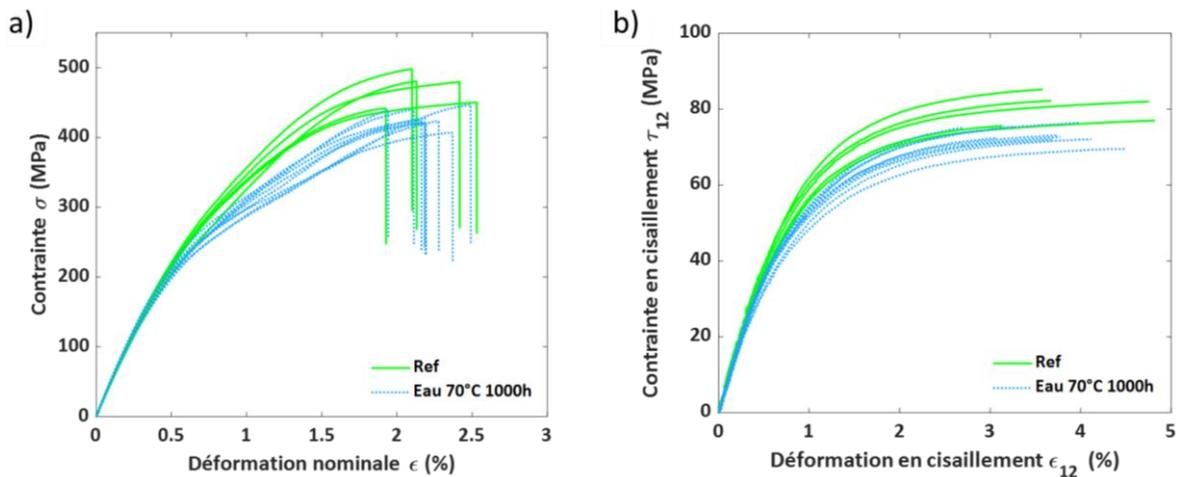
**Figure E-1 C-scans des plaques 0/90 et UD de 24 plis consolidées en autoclave a) en fonction de l'épaisseur et b) en fonction de l'amplitude du signal retour**

La Figure E-2 présente les C-scans des plaques 0/90 de 8 plis consolidées en autoclave et sous presse ainsi que celui de la plaque 0/90 24 plis avec films de PEKK entre plis, consolidée en autoclave. Les C-scans représentant le signal retour en fonction de l'épaisseur n'est pas disponible. Néanmoins, les images présentées dans cette figure suffisent à conclure une bonne qualité de consolidation excepté pour la zone située à l'extrême droite de la plaque 0/90 avec films de PEKK qui n'a pas été utilisée pour le prélèvement des échantillons.



**Figure E-2 C-scans des plaques 0/90 8 plis consolidées en autoclave et sous presse et de la plaque 0/90 24 plis avec films de PEKK entre les plis, en fonction de l'amplitude du signal retour**

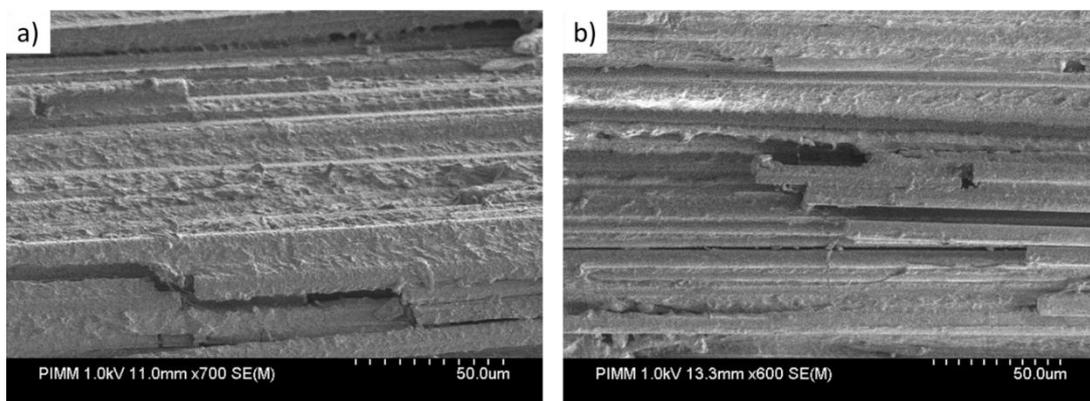
## Annexe F : Traction hors axe à 10°



**Figure F-1** Courbes de traction hors axe du composite  $[0]_4$  testé à 23°C a) dans le repère de la sollicitation et b) en cisaillement

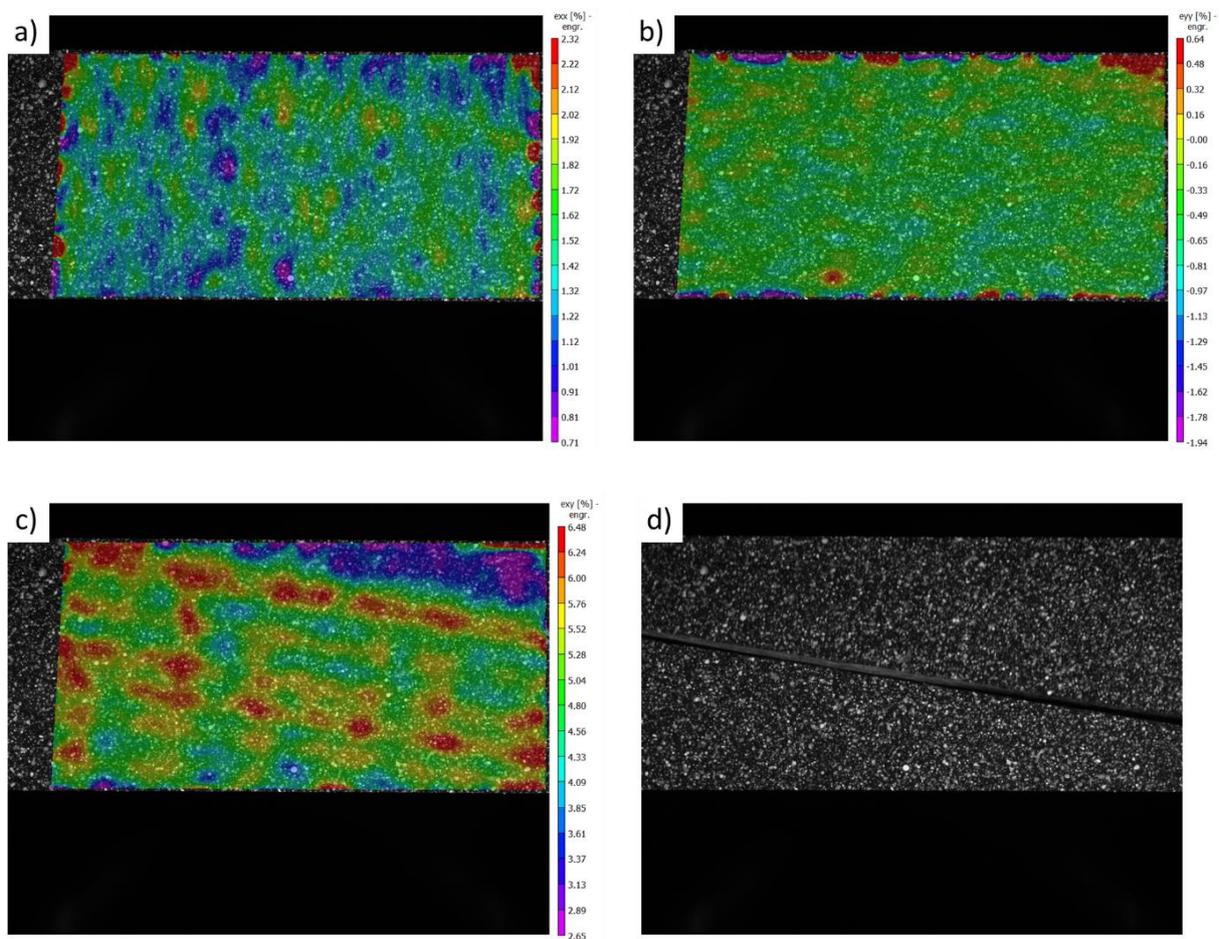
Les courbes de traction dans la direction de sollicitation présentent une rupture de pente à partir de 0,5% de déformation environ, correspondant à la plastification de la matrice par l'eau (Figure F-1a). De ce fait, la contrainte maximale est aussi diminuée en comparaison avec le composite testé à l'état sec. De même, les courbes en cisaillement montrent une diminution du module de cisaillement  $G_{12}$  ainsi que de la contrainte maximale en cisaillement (Figure F-1b).

La Figure F-2 présente les images MEB des faciès de rupture avant et après exposition à l'eau. Aucun effet de l'eau n'est observé sur les interfaces fibre/matrice. La rupture est à la fois cohésive (au sein de la matrice) et adhésive (rupture de l'interface fibre/matrice).



**Figure F-2** Images MEB des faciès de rupture de traction hors axe a) à l'état sec (Ref) avant exposition et b) après exposition 1000h dans l'eau à 70°C

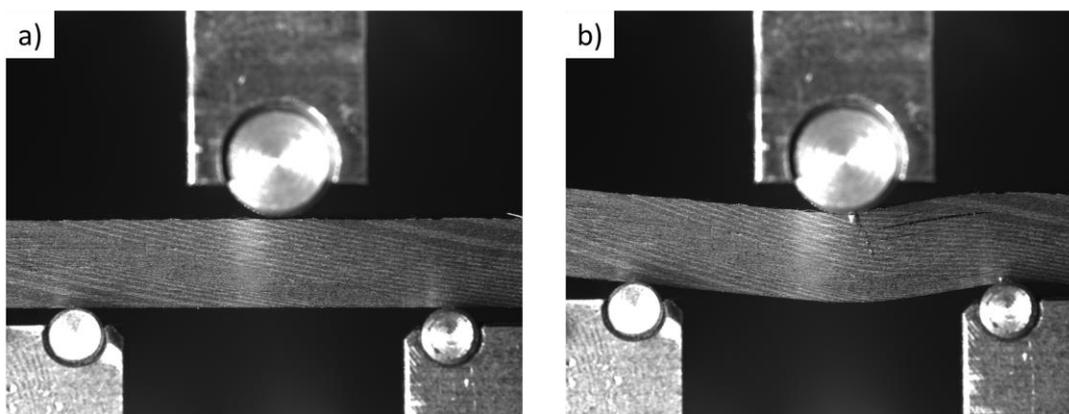
La Figure F-3 présente les champs de déformation dans les trois directions déterminés par corrélation d'images pour une éprouvette testée après immersion 1000 dans l'eau à 70°C.



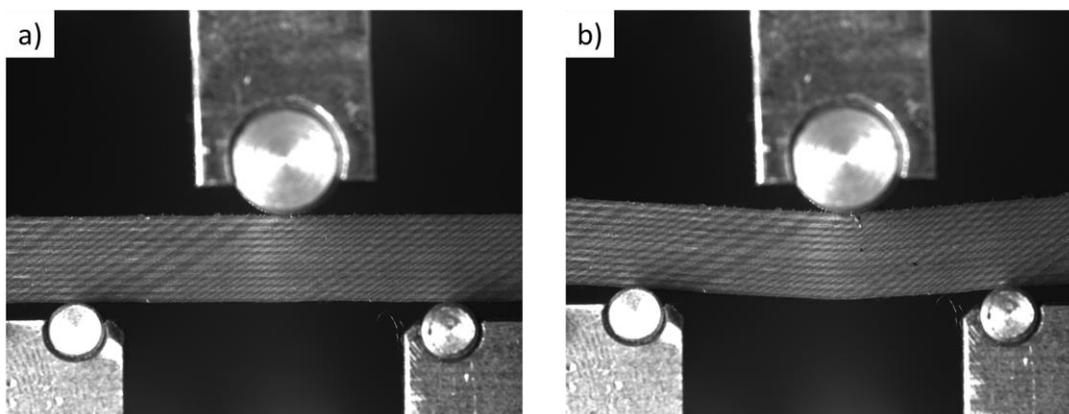
**Figure F-3 Champs de déformation déterminés juste avant la rupture selon a) xx, b) yy et c) xy et d) image après la rupture de l'éprouvette**

## Annexe G : Profil des barreaux de flexion trois points rapprochés (ILSS)

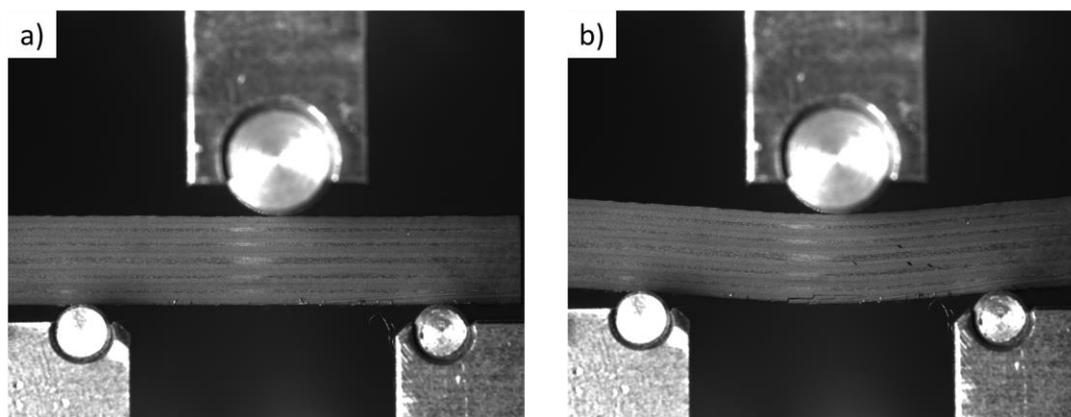
Les figures ci-dessous (Figure G-1 à Figure G-4) présentent les tranches des barreaux d'ILSS avant essai et après rupture pour chaque type d'empilement.



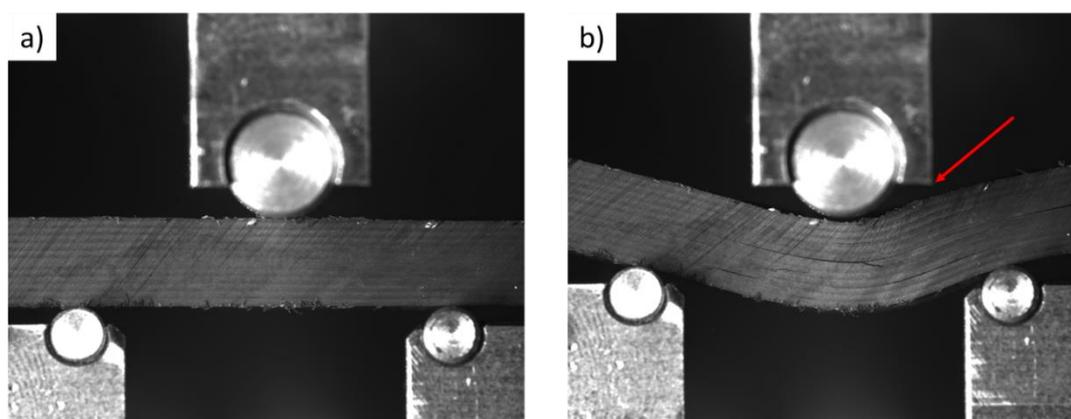
**Figure G-1** Images de la tranche du barreau de composite UD consolidé en VBO pour l'ILSS  
a) à  $t = 0$  et b) à la fin de l'essai



**Figure G-2** Images de la tranche du barreau de composite [0/90] consolidé en VBO pour l'ILSS  
a) à  $t = 0$  et b) à la fin de l'essai



**Figure G-3** Images de la tranche du barreau de composite QI consolidé en autoclave pour l'ILSS  
a) à  $t = 0$  et b) à la fin de l'essai

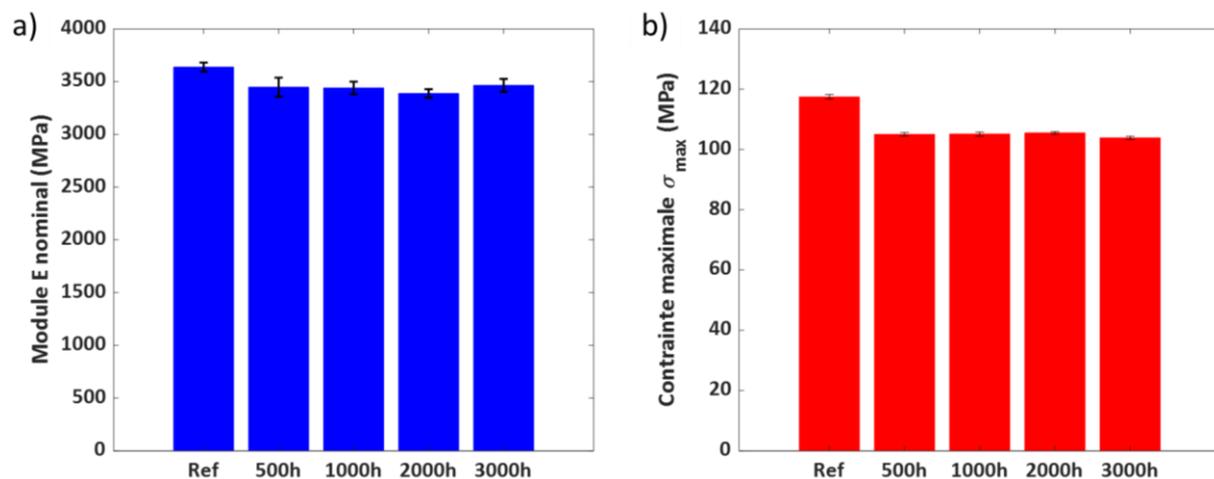


**Figure G-4** Images de la tranche du barreau de composite [45/135] consolidé en VBO pour l'ILSS  
a) à  $t = 0$  et b) à la fin de l'essai

## Annexe H : Effet du mélange Skydrol/eau sur le PEKK

Du fait de l'immiscibilité du mélange Skydrol/eau, il est difficile d'étudier l'effet de ce mélange sur les matériaux (PEKK et composite). En effet, le centre de l'échantillon doit être placé à l'interface entre les deux fluides. Par conséquent, il a été décidé de réaliser des essais de traction sur des éprouvettes de PEKK pur (identiques à celles utilisées pour les essais de traction dans l'eau et dans le Skydrol). Concernant le composite, les essais de flexion trois points rapprochés ne peuvent pas être effectués sur les barreaux, d'épaisseur insuffisante pour être placés à l'interface eau/Skydrol.

La Figure H-1 présente le module élastique ( $E$ ) ainsi que la contrainte au seuil ( $\sigma_{max}$ ) du PEKK neuf et exposé au mélange Skydrol/eau de 500h à 3000h.



**Figure H-1** Module élastique nominal et contrainte maximale du PEKK à l'état sec (Ref) et exposé jusqu'à 3000h dans le mélange Skydrol/eau à 50°C, testé à 23°C

Le module élastique diminue de 5% dès 500 heures d'immersion et n'évolue pas à temps d'exposition plus long. Il en va de même pour la contrainte au seuil qui baisse de 12% environ. Le Tableau H-1 rappelle les abattements des propriétés mécaniques mesurés en traction, déterminés pour le PEKK exposé 240h dans un environnement à 70°C/85% HR, 3000h dans le Skydrol et 3000h dans le mélange Skydrol/eau.

**Tableau H-1 Abattements du module élastique et de la contrainte au seuil mesurés pour le PEKK cristallisé exposé aux différents fluides étudiés**

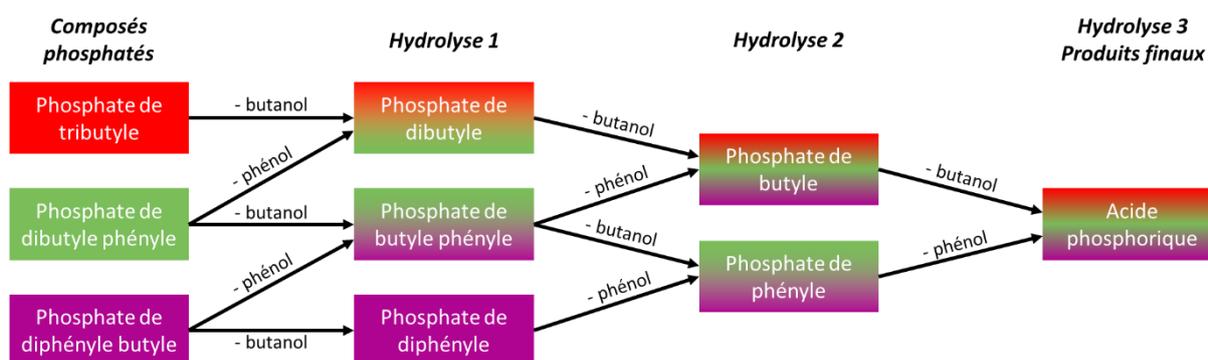
	<b>Skydrol/eau à 50°C - 3000h</b>	<b>Skydrol à 70°C - 3000h</b>	<b>70°C/85% HR - saturation</b>
<b>Abattement du module élastique</b>	-5%	-3%	-2%
<b>Abattement de la contrainte au seuil</b>	-12%	-5%	-10%

L'abattement des propriétés du PEKK exposé au mélange Skydrol/eau semble être le résultat de la somme des effets des deux fluides. Il est important de noter que la zone de rupture semble décorrélée de la zone située à l'interface entre les deux fluides.

## Annexe I : Hydrolyse du Skydrol

L'objectif de cette étude par RMN est d'estimer la stabilité du Skydrol lors de son utilisation en contact avec des composites mais également avec l'eau. L'hydrolyse du Skydrol est un phénomène connu. Les mécanismes d'hydrolyse des esters de phosphate composant le Skydrol sont décrits précisément dans le chapitre 1. Le Skydrol peut être hydrolysé suite à son exposition prolongée à l'humidité ambiante. Les produits de la réaction d'hydrolyse sont des alcools (butanol et phénol) et des acides phosphoreux. Ces produits sont polaires et la question de leur potentiel effet néfaste sur les composites se pose. Un piègeur d'acide (époxyde) est ajouté à la composition afin de limiter l'hydrolyse.

La Figure I-1 présente les différents produits d'hydrolyse des trois esters de phosphate composant le Skydrol.

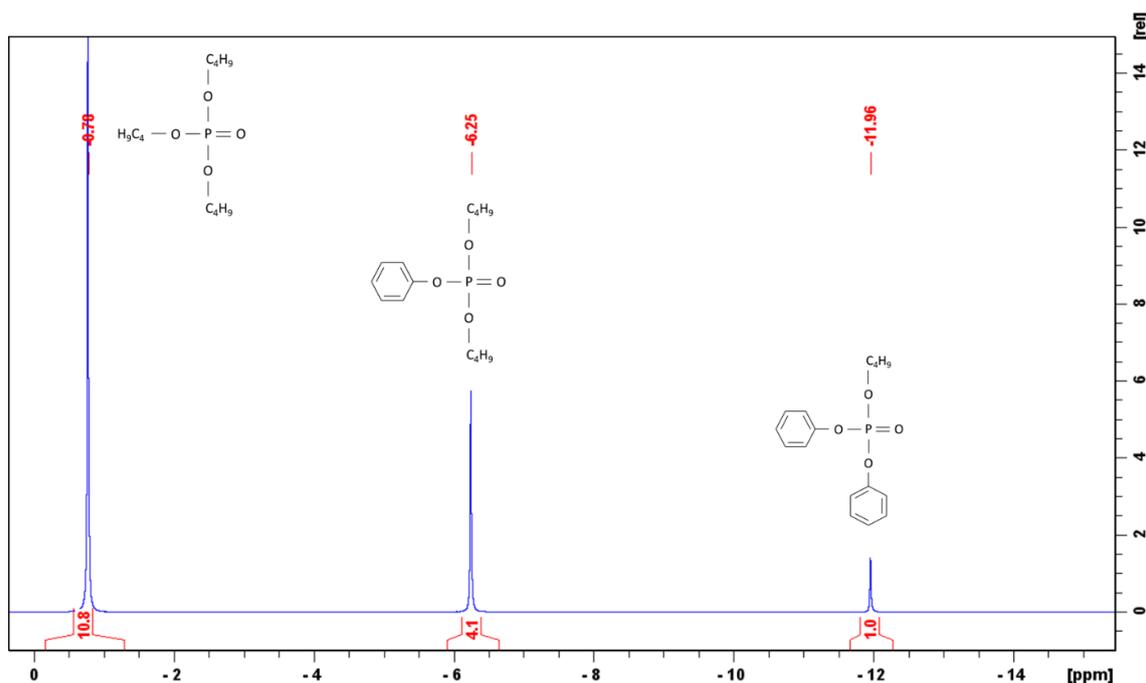


**Figure I-1 Schéma explicatif des différents produits d'hydrolyse issus des trois esters de phosphate composant le Skydrol**

A titre d'exemple, le phosphate de dibutyle phényle peut s'hydrolyser en deux produits différents au premier niveau : le phosphate de butyle phényle (perte d'un butyle) et le phosphate de dibutyle (perte du phényle). Ces deux produits d'hydrolyse peuvent à nouveau être hydrolysés, produisant cette fois du phosphate de butyle et du phosphate de phényle. Finalement, l'hydrolyse de ces derniers donnera de l'acide phosphorique. Les autres produits de ces hydrolyses sont du butanol et du phénol.

### I.1. Effet de la température sur le Skydrol neuf

La Figure I-2 présente le spectre du phosphore ( $^{31}\text{P}$ ) du Skydrol neuf, non traité.



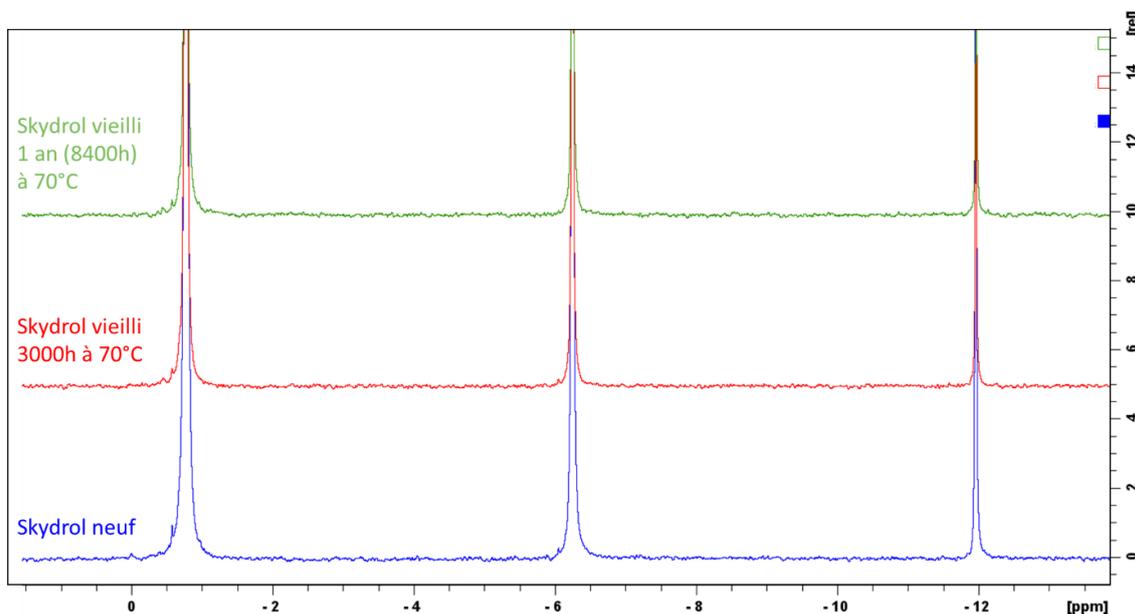
**Figure I-2 Skydrol neuf, spectre  $^{31}\text{P}$  dans le  $\text{CDCl}_3$**

Trois pics se distinguent, correspondant aux trois esters de phosphate : le phosphate de tributyle, le phosphate de dibutyle phényle et le phosphate de diphényle butyle. Les intégrations permettent de quantifier ces trois produits de manière relative.

Le pic de déplacement chimique d'environ -12 ppm correspond au phosphate de diphényle butyle présent en moindre quantité. Le second pic à -6,3 ppm correspond au phosphate de dibutyle phényle et le dernier au phosphate de tributyle (TBP). Les intégrations indiquent que le phosphate de dibutyle phényle est présent en quantité quatre fois plus importante que le phosphate de diphényle butyle et que le TBP est en quantité 11 fois supérieure. Le TBP représente donc 69% des esters de phosphate, le phosphate de dibutyle phényle 25% et le phosphate de diphényle butyle 6%.

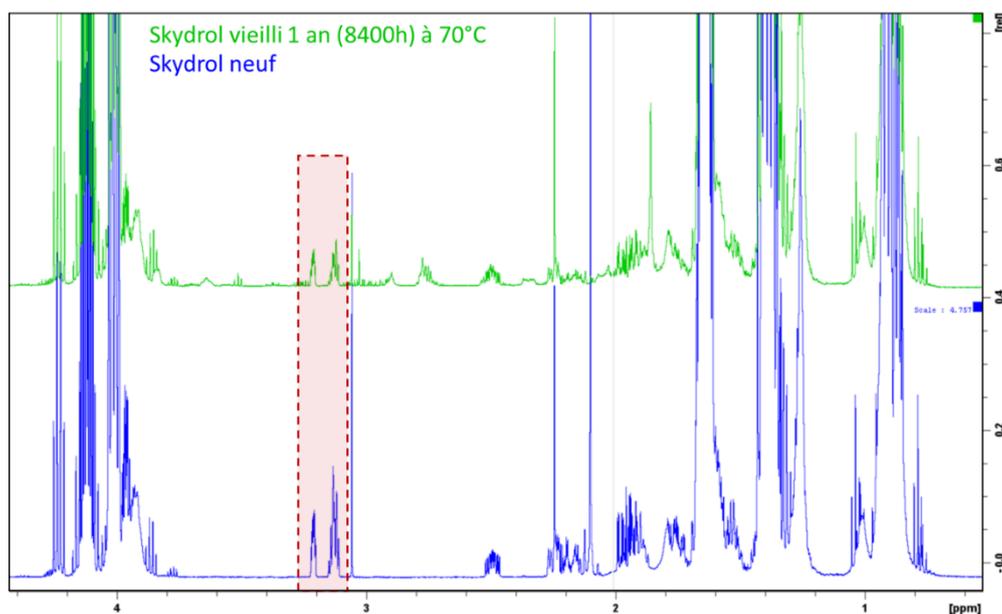
Les expositions au Skydrol réalisées dans cette thèse sont effectuées à 70°C. Le Skydrol est renouvelé tous les 6 mois afin de limiter l'impact de son hydrolyse. Une analyse RMN est effectuée sur un échantillon de Skydrol ayant été utilisé pour l'exposition de PEKK (3000h), afin d'étudier l'effet de la température (70°C) sur ce fluide. Un second échantillon est prélevé dans le même bocal après retrait des échantillons de PEKK (immergés jusqu'à 3000h). Cet échantillon correspond à du Skydrol ayant été chauffé à 70°C pendant 8400h (soit environ 1 an). La Figure I-3 présente les spectres du phosphore de ces deux échantillons ainsi que du

Skydrol neuf. Aucun pic n'apparaît après 1 an d'exposition à 70°C. Cela indique qu'aucun complexe entre l'époxyde et un hydrolysant d'ester de phosphate n'a été formé.



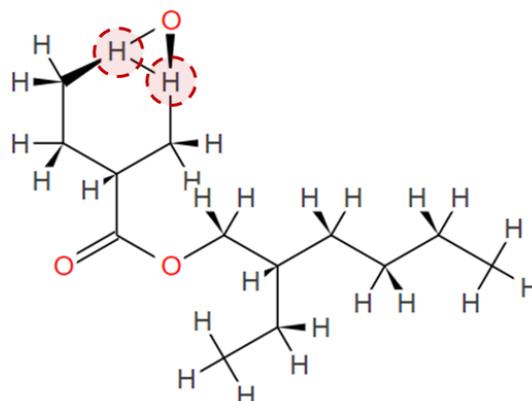
**Figure I-3 Spectres  $^{31}\text{P}$  du Skydrol neuf (bleu), du Skydrol vieilli 3000h à 70°C (rouge) et 1 an (8400h) à 70°C (vert), dans le  $\text{CDCl}_3$**

La Figure I-4 présente une partie du spectre du proton du Skydrol neuf et du Skydrol vieilli 1 an à 70°C. Cette zone du spectre regroupe les pics correspondant à l'époxyde présent dans le Skydrol.



**Figure I-4 Spectre du proton ( $^1\text{H}$ ) du Skydrol neuf (bleu) et du Skydrol vieilli 1 an à 70°C (vert). Zoom sur les pics correspondants à l'époxyde, dans le  $\text{CDCl}_3$**

Les pics encadrés en rouge permettent de mieux visualiser la consommation de l'époxyde. La Figure I-5 présente la formule développée de l'époxyde. Les deux atomes d'hydrogène mis en évidence en rouge correspondent à ceux dont les pics sont suivis par RMN du proton.

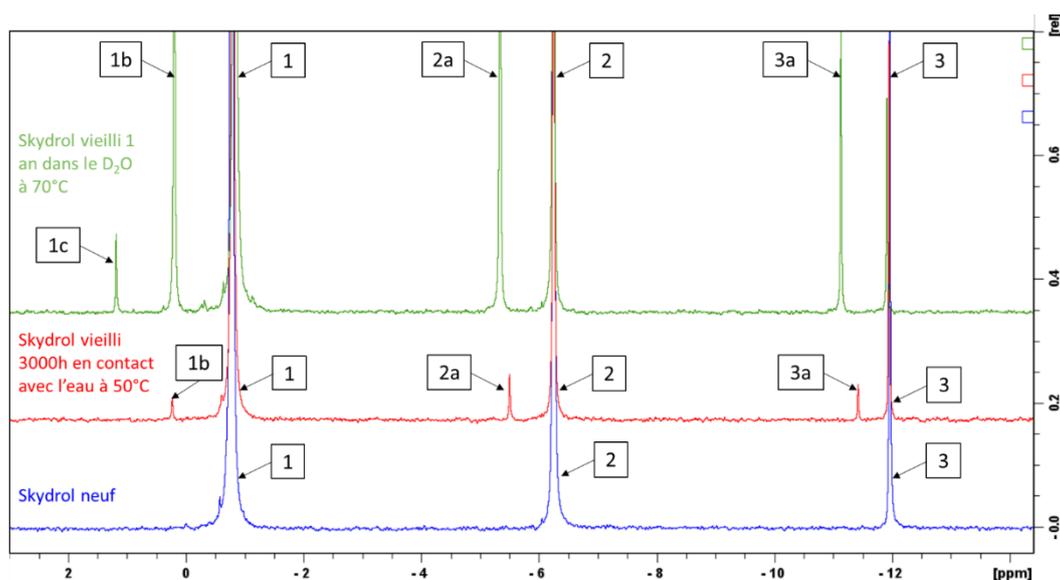


**Figure I-5 Formule développée de l'époxyde présent dans la composition du Skydrol**

L'aire sous ces pics est légèrement diminuée après une exposition d'un an à 70°C, probablement du fait de la présence d'humidité dans l'air contenu dans le bocal de Skydrol. Le spectre du proton met donc en lumière la consommation partielle de l'époxyde piègeur d'acide (pour le Skydrol vieilli 1 an). La température seule n'a donc pas d'effet sur le Skydrol, résultat cohérent avec les travaux de Dominguez [156]. Par ailleurs, ce résultat confirme que le Skydrol dans lequel sont conduites les expositions de PEKK et de composite PEKK/FC n'est pas hydrolysé durant la période d'exposition avant renouvellement du fluide (tous les 6 mois).

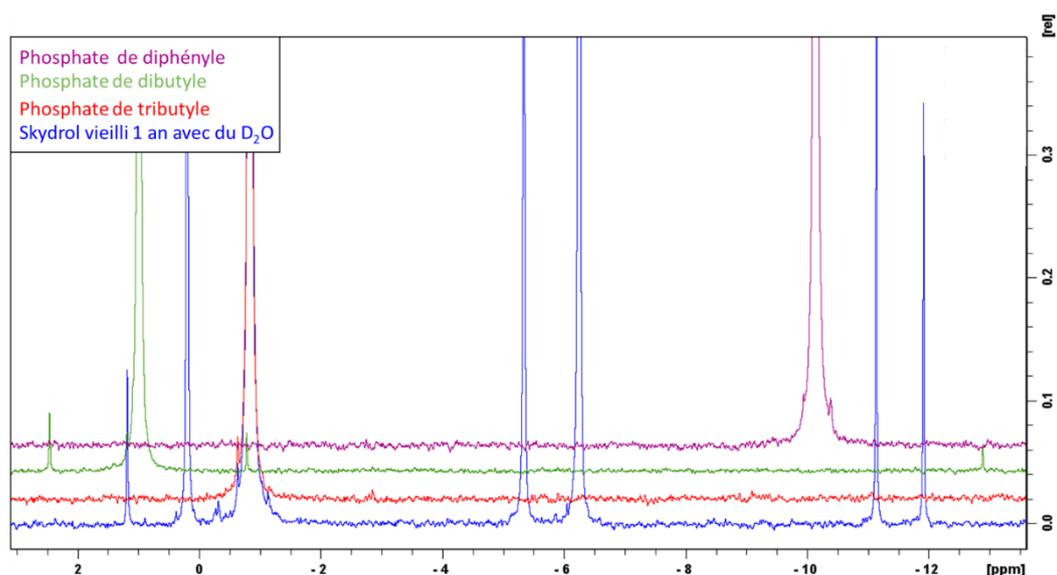
## I.2. Skydrol au contact de l'eau

La phase Skydrol du mélange Skydrol/eau chauffé à 50°C, ayant servi au vieillissement des éprouvettes de PEKK, est étudiée par RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ ). Le spectre  $^{31}\text{P}$  correspondant est comparé à celui du Skydrol neuf ainsi qu'à celui d'un mélange Skydrol/ $\text{D}_2\text{O}$  chauffé à 70°C pendant 1 an (Figure I-6).



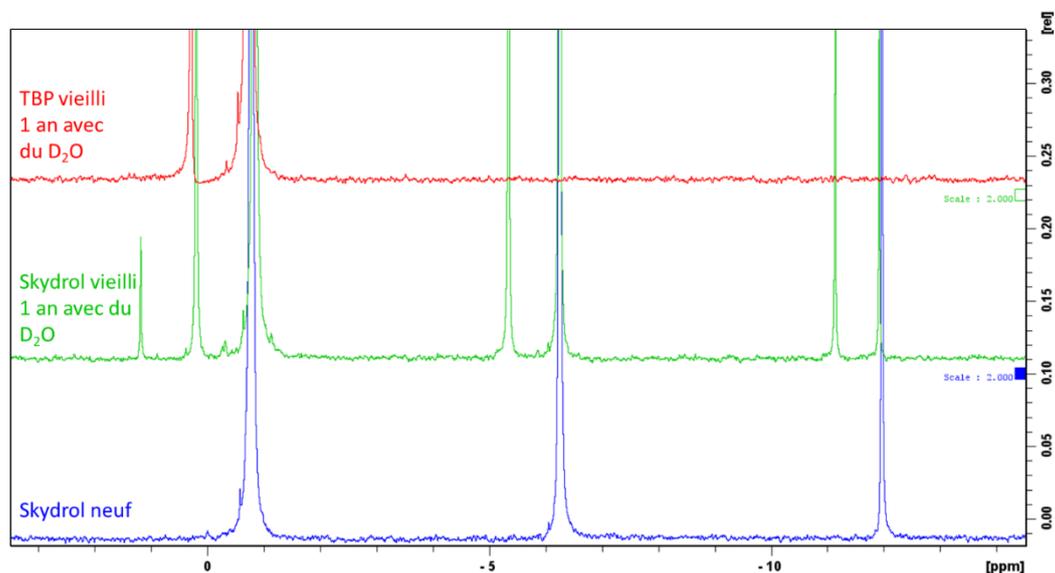
**Figure I-6 Spectres  $^{31}\text{P}$  du Skydrol neuf (bleu), de la phase Skydrol provenant d'un mélange Skydrol/eau vieilli 3000h à 50°C (rouge) et de la phase Skydrol d'un mélange Skydrol/ $\text{D}_2\text{O}$  vieilli 1 an à 70°C (vert), dans le  $\text{CDCl}_3$**

De nouveaux pics apparaissent dès 3000h de contact du Skydrol avec l'eau liquide à 50°C. Ces pics, situés à gauche des pics initiaux, correspondent aux produits de l'hydrolyse des esters de phosphate. La Figure I-7 présente les spectres  $^{31}\text{P}$  de trois produits commerciaux : le phosphate de tributyle (TBP) qui compose la majorité du Skydrol, le phosphate de dibutyle et le phosphate de diphenyle correspondant à deux des hydrolysats possibles, ainsi que le spectre du Skydrol hydrolysé ayant été en contact 1 an avec du  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Figure I-7 Spectre  $^{31}\text{P}$  du Skydrol vieilli 1 an au contact de  $\text{D}_2\text{O}$  à 70°C, du TBP et de deux produits de l'hydrolyse des esters de phosphates composant le Skydrol, dans le  $\text{CDCl}_3$**

Finalement, les spectres de la Figure I-8 correspondent à celui du Skydrol neuf, du Skydrol vieilli 1 an en contact de D<sub>2</sub>O ainsi que du TBP mis en contact 1 an avec du D<sub>2</sub>O dans les mêmes conditions que pour le Skydrol (70°C).

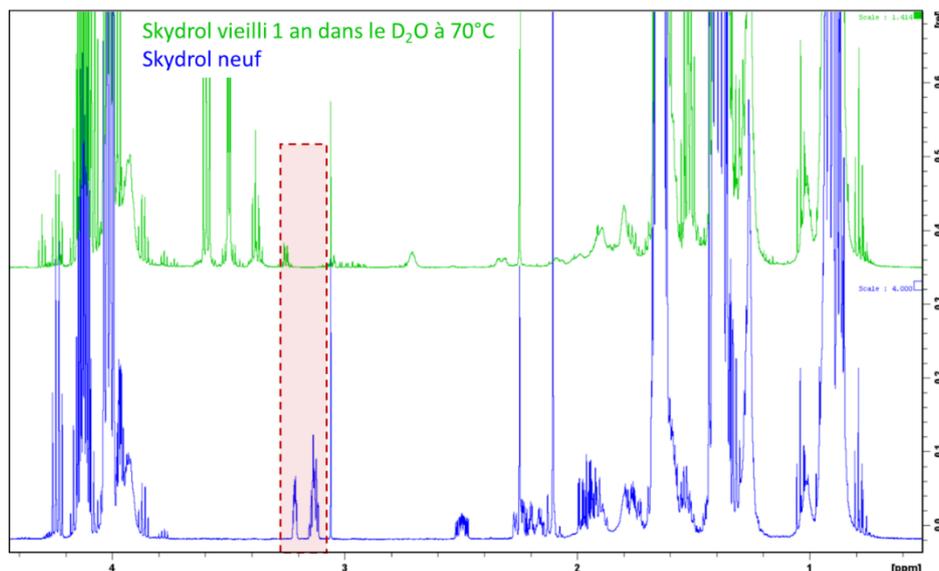


**Figure I-8 Spectre <sup>31</sup>P du Skydrol neuf (bleu), du Skydrol vieilli 1 an au contact du D<sub>2</sub>O à 70°C (vert) et du TBP vieilli 1 an au contact du D<sub>2</sub>O à 70°C (rouge), dans le CDCl<sub>3</sub>**

Ces spectres ainsi que les pics issus de l'hydrolyse du TBP seul permettent d'attribuer les nouveaux pics observés dans la Figure I-6. Ainsi, les pics indiqués par 1, 2 et 3 correspondent aux trois esters de phosphate initiaux. Les pics 1b correspondent donc au phosphate de dibutyle (perte d'un butyle) et le pic 1c au phosphate de mono butyle (perte de deux butyles du TBP). De même, les pics notés 2a correspondent phosphate de butyle phényle (perte d'un butyle) et les pics notés 3a correspondent au phosphate de diphenyle. Les déplacements chimiques des espèces hydrolysées comme le phosphate de dibutyle ne correspondent pas exactement à celui du produit commercial du fait de la différence d'environnement électronique. Le Skydrol hydrolysé par le contact avec l'eau 1 an à 50°C ne comporte pas d'acide phosphorique. Aucun pic correspondant à cette espèce n'a été détecté par RMN <sup>31</sup>P. Par ailleurs, l'intégration des pics des esters de phosphate initiaux montre une diminution de leur quantité, liée à l'augmentation de la concentration en espèces hydrolysées.

Le spectre <sup>1</sup>H du Skydrol vieilli 1 an en contact avec du D<sub>2</sub>O à 70°C est présenté dans la Figure I-9 et comparé avec celui du Skydrol neuf. Comme pour la Figure I-4, la zone présentée est limitée à celle contenant les pics de l'époxyde permettant de vérifier aisément sa

consommation. Les pics encadrés disparaissent du spectre du Skydrol vieilli dans le D<sub>2</sub>O confirmant une consommation complète de l'époxyde.



**Figure I-9 Spectre du proton (<sup>1</sup>H) du Skydrol neuf (bleu) et du Skydrol vieilli 1 an au contact du D<sub>2</sub>O à 70°C (vert). Zoom sur les pics correspondants à l'époxyde, dans le CDCl<sub>3</sub>**

Pour résumer, le Skydrol ne subit pas de modification chimique lorsqu'il est exposé en température (70°C). Néanmoins, un vieillissement chimique a lieu lorsque le fluide est en contact avec de l'eau. Les trois esters de phosphate perdent un groupement butyle. Le phosphate de tributyle s'hydrolyse en phosphate de dibutyle puis en phosphate de mono butyle. Le phényle semble être plus stable. Le phosphate de dibutyle phényle semble plus facilement hydrolysable car cet ester contient plus de groupements phényle que butyle. Le contact avec l'eau consomme l'époxyde qui réagit. Dans les spectres <sup>31</sup>P, aucun pic n'est attribué à un complexe composé d'un ester de phosphate hydrolysé et de l'époxyde laissant penser à la formation d'un complexe entre l'époxyde et les produits d'hydrolyse.

Finalement, les essais mécaniques réalisés sur le PEKK exposé au mélange Skydrol/eau jusqu'à 3000 heures montrent une diminution des propriétés correspondant à la somme des effets d'une part de l'eau et du Skydrol d'autre part. Ces essais ne montrent pas d'effet supplémentaire qui serait lié à l'un des produits d'hydrolyse du Skydrol. Les spectres RMN confirment que l'hydrolyse n'est pas complète au bout de 3000 heures de contact des deux fluides. De fait, il peut être intéressant de vérifier l'effet des produits d'hydrolyse séparément mais aussi après exposition dans un mélange Skydrol/eau vieilli plus d'un an.



## **Interaction du PEKK et des composites PEKK/FC avec l'eau et le Skydrol**

### **Résumé**

Alléger les avions reste une problématique majeure pour l'industrie aéronautique. Le développement de composites à matrices thermoplastiques permet d'obtenir un matériau léger, soudable et recyclable. Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet PSPC HAICoPAS, porté par Hexcel et Arkema, dont le but est de concevoir des nappes de composites à matrices thermoplastiques hautes performances à destination, en particulier, de l'industrie aéronautique. Dans cette thèse nous étudions l'impact de deux fluides, l'eau et le Skydrol (un fluide hydraulique largement utilisé dans l'aéronautique), sur les propriétés de la matrice PEKK et du composite PEKK/FC. Les deux fluides ont un faible impact sur les propriétés mécaniques des composites. L'eau ne joue qu'un rôle de plastifiant de la matrice tandis que le Skydrol est très peu soluble dans le PEKK. L'absorption du Skydrol par les composites d'empilements dits « croisés » révèle la présence de quelques cavités submicroniques proches des interplis sans impact significatif sur les propriétés mécaniques.

**Mots-clés :** PEKK, composite PEKK/FC, eau, Skydrol, absorption, propriétés mécaniques

### **Abstract**

Lightening aircrafts remains a major issue for the aeronautics industry. The development of composites with thermoplastic matrices makes it possible to obtain a light, weldable and recyclable material. This thesis is part of the PSPC HAICoPAS project, led by Hexcel and Arkema, whose goal is to design high-performance thermoplastic matrix composite tapes intended, in particular, for the aeronautics industry. In this thesis we study the impact of two fluids, water and Skydrol (a hydraulic fluid widely used in aeronautics), on the properties of the PEKK matrix and the CF/PEKK composite. Both fluids have a low impact on the mechanical properties of composites. Water only acts as a matrix plasticizer while Skydrol is very slightly soluble in PEKK. The absorption of Skydrol by the cross-ply composites reveals the presence of some submicron cavities close to the interlaminar region without significant impact on the mechanical properties.

**Keywords :** PEKK, CF/PEKK composite, water, Skydrol, absorption, mechanical properties