



HAL
open science

Performances mécaniques de matériaux composites à matrice thermoplastique PEKK liées aux paramètres de mise en oeuvre

Tanguy Choupin

► To cite this version:

Tanguy Choupin. Performances mécaniques de matériaux composites à matrice thermoplastique PEKK liées aux paramètres de mise en oeuvre. Journées Nationales sur les Composites 2017, École des Ponts ParisTech (ENPC), Jun 2017, 77455 Champs-sur-Marne, France. hal-01623242

HAL Id: hal-01623242

<https://hal.science/hal-01623242>

Submitted on 25 Oct 2017

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.

Performances mécaniques de matériaux composites à matrice thermoplastique PEKK liées aux paramètres de mise en œuvre

Mechanical performances of composite materials with PEKK thermoplastic matrix linked to the processing parameters

Tanguy Choupin^{1,2}, Bruno Fayolle¹, Gilles Régner¹, Christophe Paris², Jacques Cinquin² et Benoît Brulé³

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

2 : Airbus Group Innovations, Département Matériaux Composites
12 rue Pasteur, 92150 Suresnes, France
e-mail : christophe.c.paris@airbus.com

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

Résumé

La cristallisation isotherme de matrices copolymères poly(ethercétonecétone) (PEKK) préparées à partir de diphényle éther (DPE), d'acide téréphthalique (T) et isophthalique (I) a été étudiée par calorimétrie. Les cinétiques de cristallisation ont été modélisées avec un modèle d'Avrami modifié en deux étapes qui permet de prendre en compte la cristallisation complexe de la matrice PEKK. L'influence des fibres de carbone sur les cinétiques de cristallisation du PEKK a également été étudiée à partir de tapes pré-impregnés PEKK. A partir de ces modélisations, des diagrammes Temps-Température-Transition (TTT) de la cristallisation ont été établis qui fournissent un outil indispensable pour la mise en œuvre de composites à matrice PEKK. Enfin, les propriétés mécaniques d'éprouvettes de résine PEKK non chargées ayant subi différents traitements thermiques ont été mesurées pour conclure quant à l'influence de la cristallinité sur les performances mécaniques finales.

Abstract

Isothermal crystallizations of a poly(etherketoneketone) (PEKK) copolymer matrix prepared from diphenyl ether (DPE), terephthalic acid (T) and isophthalic acid (I) have been investigated by differential scanning calorimetry. Crystallization kinetics have been modeled by using a two stage modified Avrami model which takes into the complex crystallization of PEKK matrix. The influence of carbon fibers on PEKK crystallization kinetics has also been investigated for PEKK prepreg tapes. Based on those modeling, Time-Temperature-Transformation (TTT) diagrams of the crystallization have been established providing an indispensable tool for PEKK composite processing. Finally, mechanical properties of neat PEKK resin samples having undergone different heat treatments have been measured to draw conclusions as the influence of crystallinity on the final mechanical performances.

Mots Clés: Composites à matrice thermoplastique, Poly(ethercétonecétone), Analyse thermique, Modélisation de cinétique de cristallisation, Propriétés mécaniques

Keywords: Thermoplastics composites, Poly(etherketoneketone), Thermal analysis, Crystallization kinetics modeling, Mechanical properties

1. Introduction

Les thermoplastiques hautes performances PAEK suscitent actuellement un grand intérêt dans l'industrie aéronautique comme matrice pour la fabrication de pièces de structure composites. En effet, les PAEK comportent des hautes performances thermomécaniques, de bonnes propriétés à l'impact, des résistances élevées aux attaques chimiques et à l'oxydation et ils sont recyclables et soudables. Ils sont également consolidables hors autoclave, ce qui permettrait aux constructeurs aéronautiques de diminuer les temps de mise en œuvre et donc d'augmenter les cadences de production. Nous pouvons donner comme exemple d'application le plancher du cockpit de l'avion militaire A400M qui est fabriqué en composite PEEK et consolidé sous étuve. L'inconvénient majeur de ce matériau est que sa température de mise en œuvre est élevée (400°C) ce qui implique des temps et coûts de mise en œuvre élevés ainsi qu'un potentiel dégradation du polymère durant la mise en œuvre. Le PEKK qui appartient également à la famille des PAEK possède des performances mécaniques équivalentes au PEEK avec une température de fusion plus faible ce qui en fait un matériau très intéressant comme matrice pour la mise en œuvre de composites structuraux.

Les performances finales des pièces composites sont étroitement liées à leur mise en œuvre. En effet, les matrices thermoplastiques cristallisent lors de la mise en œuvre du composite avec différents taux de cristallinité et différentes morphologies cristallines suivant le cycle thermique de mise en œuvre ce qui impact directement les propriétés mécaniques [1–4]. Il faut donc maîtriser ces phénomènes pour pouvoir optimiser les performances mécaniques suivant le cycle de mise en œuvre.

La cristallisation du PEKK a été étudiée par différents auteurs depuis les années 90 [4–6]. Il a été montré que la cristallisation se fait avec une croissance radiale sphérolitique et une nucléation instantanée. Comme c'est le cas pour d'autres thermoplastiques [7–12], le PEKK cristallise avec deux cristallisations distinctes. Une cristallisation primaire qui correspond à la croissance des sphérolites et une cristallisation secondaire associée à la croissance d'une structure cristalline interlamellaire [5]. Cette cristallisation supplémentaire rend plus difficile la modélisation de la cinétique de cristallisation. Différents modèles isothermes ont été développés pour la prendre en compte comme le modèle de Velisaris et Seferis [13] ou celui de Hillier [14]. Le modèle d'Hillier semble physiquement le plus satisfaisant car il prend en compte le fait que la cristallisation secondaire a lieu à partir de la cristallisation primaire ce qui n'est pas le cas pour le modèle de Velisaris et Seferis qui postule que les deux cristallisations ont lieu indépendamment. Cependant, le modèle d'Hillier est réduit pour la cristallisation secondaire à un mécanisme de croissance en 1D. Nous avons proposé dans un article précédent une modification du modèle d'Hillier permettant de prendre en compte n'importe quel type de croissance cristalline pour la cristallisation secondaire [6]. Dans ce modèle, l'évolution de la cristallinité relative volumique $\alpha(t)$ en fonction du temps est exprimée par :

$$\alpha(t) = w_1 \left[1 - \exp(-K_1 t^{n_1}) \right] + w_2 K_2 n_2 \int_0^t \left[1 - \exp(-K_1 \theta^{n_1}) \right] (t - \theta)^{n_2 - 1} \exp[-K_2 (t - \theta)^{n_2}] d\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

où w_1 et w_2 correspondent aux proportions de cristallisation primaire et secondaire (avec $w_1 + w_2 = 1$), K_1 et K_2 aux constantes de vitesse pour la cristallisation primaire et secondaire et n_1 et n_2 aux exposants d'Avrami pour la cristallisation primaire et secondaire. A partir de l'identification des paramètres de ce modèle en fonction de la température, il est possible de prédire le taux de cristallinité en fonction du cycle thermique imposé.

Nous avons étudié dans cet article la cinétique de cristallisation de la matrice PEKK seul ainsi qu'en présence de fibres de carbone puis mis en évidence l'impact de la cristallinité sur les propriétés mécaniques pour proposer des cycles de mise en œuvre optimaux pour la fabrication de pièces composites à matrice PEKK.

2. Experimental

3.1. Matériaux

Les matériaux d'étude sont des copolymères PEKK fournis par la société Arkema. Ils sont synthétisés à partir de diphényle éther (DPE), d'acide téréphthalique (T) et isophthalique (I) et diffèrent entre eux par leur ratio d'entités T/I. Notre étude porte sur trois grades différents, les PEKK 8002, 7002 et 6002 qui ont des taux T/I respectifs de 80/20, 70/30 et 60/40. Ils possèdent une température de transition vitreuse (T_g) égale à 155°C et des températures de fusion (T_f) égale à 360°C, 330°C et 300°C respectivement. Les composites étudiés sont des tapes pré-imprégnés fibres de carbone et matrice PEKK 6002 avec 60% en volume de fibre.

3.2. Differential Scanning Calorimetry

Les essais isothermes visant à mesurer les évolutions de cristallinité des échantillons ont été réalisés avec une DSC TA Instrument Q2000 sur des granulés entre 7 et 8 mg pour la matrice seule et sur un empilement de disques découpés à partir des tapes pré-imprégnés d'une masse totale entre 21 et 22 mg. Les échantillons ont d'abord été fondus à 360°C pendant 5 min pour effacer l'historique thermique puis refroidis à 60°C/min jusqu'à la température de cristallisation. Cette vitesse de refroidissement est assez rapide pour que le polymère ne cristallise pas avant la cristallisation isotherme. Les échantillons sont ensuite refroidis à température ambiante puis chauffés à 10°C/min jusqu'à 360°C pour mesurer l'enthalpie de fusion.

3.3. Essais mécaniques

Les essais mécaniques ont été réalisés avec une machine de traction Instron 5966 équipé d'un four. Une cellule de 10kN a été utilisée pour réaliser nos essais. Les échantillons testés sont des éprouvettes de traction normalisées 1BA (norme ISO 527-2) de longueur 75 mm, de largeur 5 mm sur la longueur utile et d'épaisseur 2 mm usinées à partir de plaques cristallisées à 230°C à partir de l'état vitreux. Les essais ont été réalisés à température ambiante avec une vitesse de sollicitation de 1 mm/min et à 180°C avec une vitesse de sollicitation de 100 mm/min. A 180°C le polymère est à l'état caoutchoutique, il faut donc imposer une vitesse de sollicitation assez élevée pour mesurer les propriétés mécaniques des chaînes macromoléculaires et non l'écoulement du polymère.

3. Résultats et discussion

3.1. Cinétique de cristallisation isotherme

Pour chaque isotherme, l'évolution de la cristallinité relative $\alpha(t)$ a été calculée à partir du pic exothermique de cristallisation mesurée par DSC avec l'équation suivante :

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t Q(t) dt}{\int_0^{t_\infty} Q(t) dt} \quad (\text{Eq. 2})$$

où $Q(t)$ est le flux de chaleur mesurée à l'instant t et t_∞ le temps pour lequel le polymère a totalement cristallisé. Le modèle cinétique de cristallisation d'Hillier présenté précédemment (Eq. 1) a été ajusté avec l'évolution de la cristallinité relative $\alpha(t)$ calculée à partir des essais DSC (Eq. 2) pour identifier les paramètres du modèle en fonction de la température cristallisation (Fig. 1 et Fig. 2) pour le PEKK 6002 seul et en présence de fibres de carbone. Les exposants d'Avrami n_1 et n_2 ont été fixés à 3 et 1 qui correspondent à une croissance sphérolitique avec une nucléation instantanée

pour la cristallisation primaire et une croissance en 1D avec une nucléation instantanée pour la cristallisation secondaire. Les constantes K_1 et K_2 ont été modélisées à partir d'un modèle de Hoffman et Lauritzen [15–17] qui prend en compte la nucléation et la croissance cristalline exprimé par :

$$K_i(T) = K_{0i} \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_{gi}}{T\Delta T f}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

où K_{0i} correspond à un facteur pré-exponentiel indépendant de la température, U^* à l'énergie d'activation du mécanisme de cristallisation, T_∞ à la température où il n'y a plus de mobilité macromoléculaire ($T_\infty = T_g - 30$), R à la constante des gaz parfaits, K_{gi} à l'énergie d'activation du mécanismes de nucléation, ΔT au degré de surfusion ($\Delta T = T_{f0} - T$) avec $T_{f0} = 340\text{K}$ pour le PEKK 6002 et f à un facteur correctif qui prend en compte la dépendance de l'enthalpie de fusion avec la température ($f = 2T / (T_{f0} + T)$).

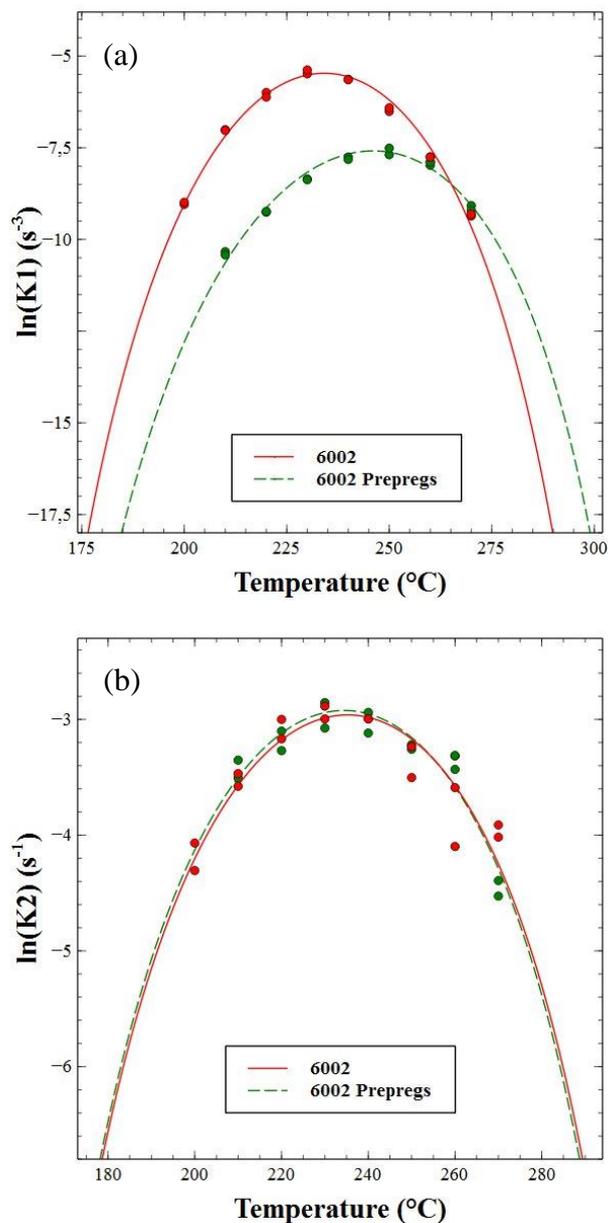


Fig. 1 : Evolution des constantes de vitesses K_1 (a) et K_2 (b) pour le PEKK 6002 seul (rouge) et avec des fibres de carbone (vert) avec le modèle d'Hoffman Lauritzen

Nous pouvons observer que l'évolution des constantes de vitesses K_1 et K_2 en fonction de la température suit la forme d'une cloche. Pour la constante K_1 (Fig. 1 a), cette cloche à un maximal vers 240°C pour le 6002 seul et 250°C pour le prepreg. Pour des températures inférieures à 270°C, la cinétique du PEKK 6002 pur est plus importante que celle du prepreg, ce qui devient l'inverse au-dessus de 270°C. Pour des températures élevées, la germination homogène, c'est-à-dire la germination au sein de la phase liquide du polymère est très faible. Les fibres de carbone jouent le rôle d'agent nucléant qui facilitent la cristallisation ce qui explique des cinétiques de cristallisation plus importantes pour les prepreg que pour le PEKK pur cristallisés au-dessus de 270°C. En dessous de cette température, la germination homogène augmente et les fibres de carbone ont donc un rôle moins important pour la nucléation. De plus, l'architecture du composite lui-même impose un confinement de la matrice par les fibres qui gênent la mobilité des chaînes macromoléculaires. Cela a pour effet de diminuer les cinétiques de cristallisation ce qui explique que les cinétiques de cristallisation en dessous de 270°C sont plus importantes pour le PEKK pur que pour le prepreg.

Pour la constante K_2 (Fig. 1 b), les vitesses maximales ont été observées pour des températures vers 240°C pour les deux matériaux. Les cinétique de la cristallisation secondaire du PEKK pur et du prepreg sont les mêmes. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la présence de fibres de carbone n'influe pas la cristallisation secondaire.

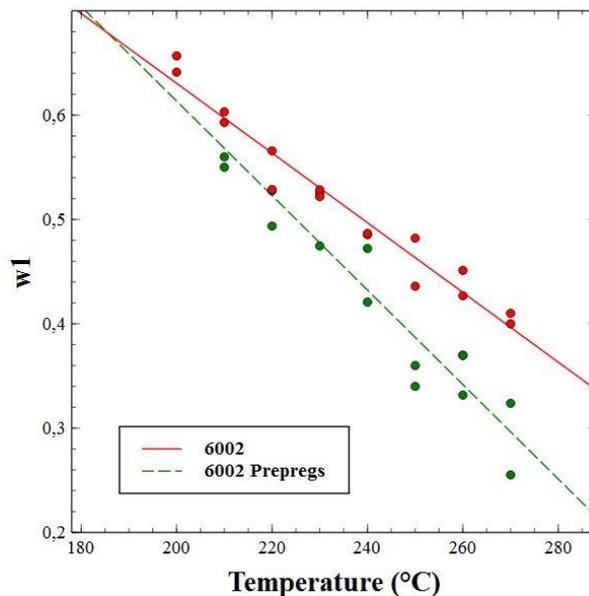


Fig. 2 : Evolution de w_1 en fonction de la température pour le PEKK 6002 seul (rouge) et en présence de fibres de carbone (vert) avec le modèle linéaire

La constante w_1 qui correspond à la proportion de cristallisation primaire a été modélisée à partir d'un modèle linéaire exprimé par :

$$w_i(T) = a_i T + b_i \quad (\text{Eq. 4})$$

où a_i et b_i sont des constantes indépendantes de la température. Nous pouvons observer que w_1 diminue avec la température de cristallisation (Fig. 2) ce qui montre que la cristallisation secondaire est facilitée pour des températures de cristallisation élevées. Ce phénomène a déjà été observé par différents auteurs [4,18] avec l'augmentation d'un pic exothermique qui apparaît 10°C après la température de cristallisation qui correspond à la fusion de la cristallisation secondaire. En effet, pour des températures de cristallisation élevées la mobilité des chaînes macromoléculaires est très importante ce qui facilite la réorganisation des chaînes situées entre les lamelles cristallines et donc la croissance de la cristallisation secondaire. Deuxièmement, nous pouvons voir que w_1 est plus importante pour la cristallisation du PEKK pur qu'en présence de fibres. Ceci pourrait être dû au

fait qu'à température élevée la cristallisation du prepreg est principalement initiée par les fibres de carbone ce qui induit une croissance cristalline perpendiculaire aux fibres appelée phase transcristalline [2,19]. Cette phase moins parfaite que la cristallisation sphérolitique qui a lieu dans la phase liquide possède plus de chaînes bloquées entre les lamelles cristalline qui sont capables de se réorganiser pour former la cristallisation secondaire.

3.2. Diagrammes Temps Température Transition (TTT)

A partir de la modélisation des paramètres du modèle d'Hillier (K_1 , K_2 et w_1) en fonction de la température, il a été possible de tracer l'évolution de la cristallinité en fonction du temps et de la température de cristallisation dans un diagramme Temps-Température-Transition (TTT) pour le PEKK 6002 seul (Fig. 3 a) et en présence de fibres (Fig. 3 b). Ces diagrammes permettent de déterminer suivant le cycle thermique de mise en œuvre du matériau la cristallinité associée. Nous pouvons observer que malgré des mécanismes de cristallisation différents et des cinétiques différentes pour la cristallisation primaire et secondaire, les diagrammes TTT du PEKK 6002 pur et du prepreg sont similaires. Ceci est cohérent avec un article de Hsiao et al. [20] sur l'étude de la cristallisation de composites PEKK où il est conclu que la présence des fibres de carbone à un effet faible sur les cinétiques de cristallisation de la matrice.

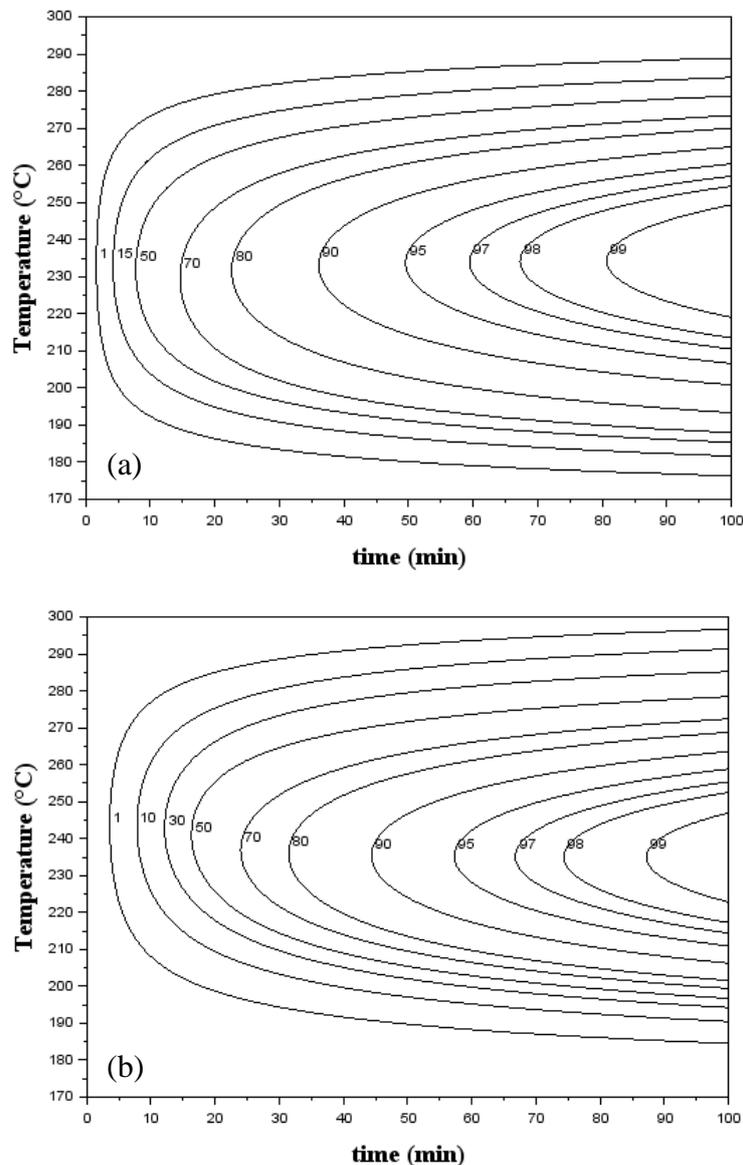


Fig. 3 : Diagramme TTT pour le PEKK 6002 pure (a) et en présence de fibres de carbone (b)

3.3. Influence de la cristallinité sur les propriétés mécaniques

3.3.1. Essais à température ambiante

L'évolution du module d'Young et de la déformation à la rupture en fonction de la cristallinité pour le PEKK 8002, 7002 et 6002 est tracé Fig. 4 a et b. Nous pouvons observer une augmentation du module d'Young avec la cristallinité d'environ 1 GPa pour les PEKK totalement cristallisés. Les PEKK 7002 et 8002 cristallisés ont des modules d'Young plus importants que le PEKK 6002 car ils cristallisent intrinsèquement plus. Pour la déformation à la rupture c'est l'inverse que pour le module d'Young, elle diminue avec le taux de cristallinité. On observe une chute de la déformation à la rupture d'environ 150% entre le matériau amorphe et totalement cristallisé. L'augmentation de la cristallinité rend donc le matériau plus résistant mais également plus fragile.

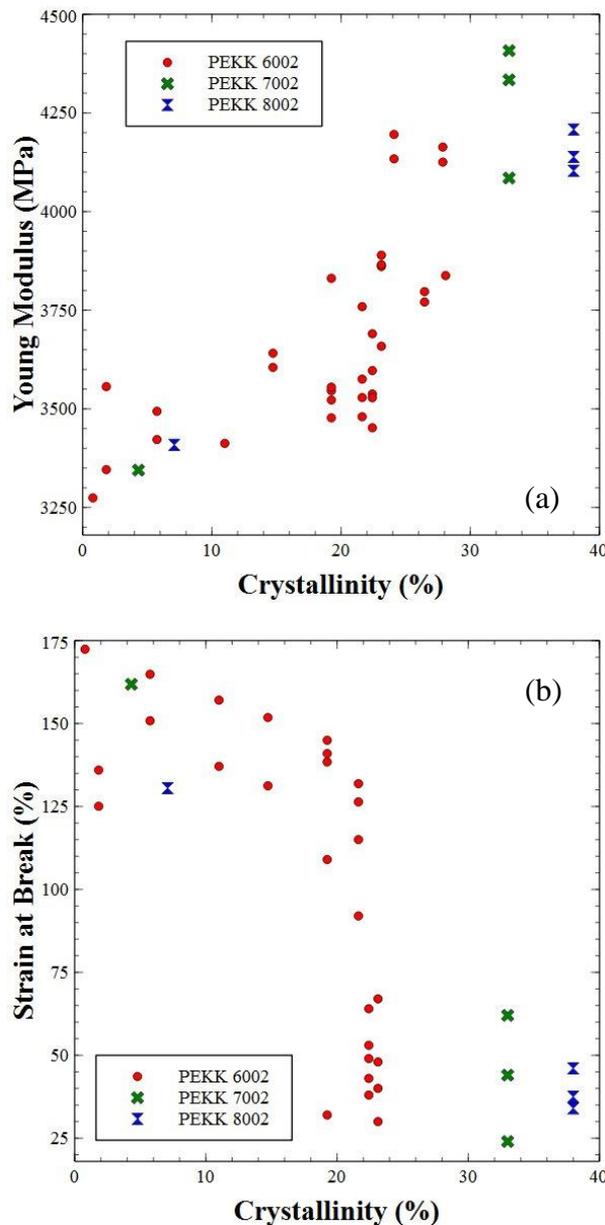


Fig. 4 : Evolution du Module d'Young (a) et de la déformation à la rupture (b) du PEKK 6002, 7002 et 8002 en fonction de la cristallinité pour des essais à température ambiante

3.3.2. Essais à 180°C

Pour les essais à 180°C, seul le module d'Young a pu être mesuré. En effet, pour cette température le polymère est à l'état caoutchoutique ce qui implique des déformations à la rupture trop grandes pour pouvoir être mesurées avec la machine de traction. Comme pour les essais à température ambiante, nous pouvons observer une augmentation du module d'Young des matrices PEKK avec le taux de cristallinité. Cette augmentation est beaucoup plus marquée que pour les essais à température ambiante. En effet, le module d'Young est quasi nul pour les matériaux peu cristallisés et augmente jusqu'à environ 200 MPa pour le PEKK 6002, 600 MPa pour le PEKK 7002 et 1600 MPa pour le PEKK 8002. Ces différences sont dues au taux de cristallinité maximal de ces polymères qui est de 28% pour le PEKK 6002, 34% pour le PEKK 7002 et 38% pour le PEKK 8002. Suite à ces résultats, nous pouvons donc conclure qu'au-dessus de la température de transition vitreuse, c'est la phase cristalline qui donne la tenue mécanique au matériau.

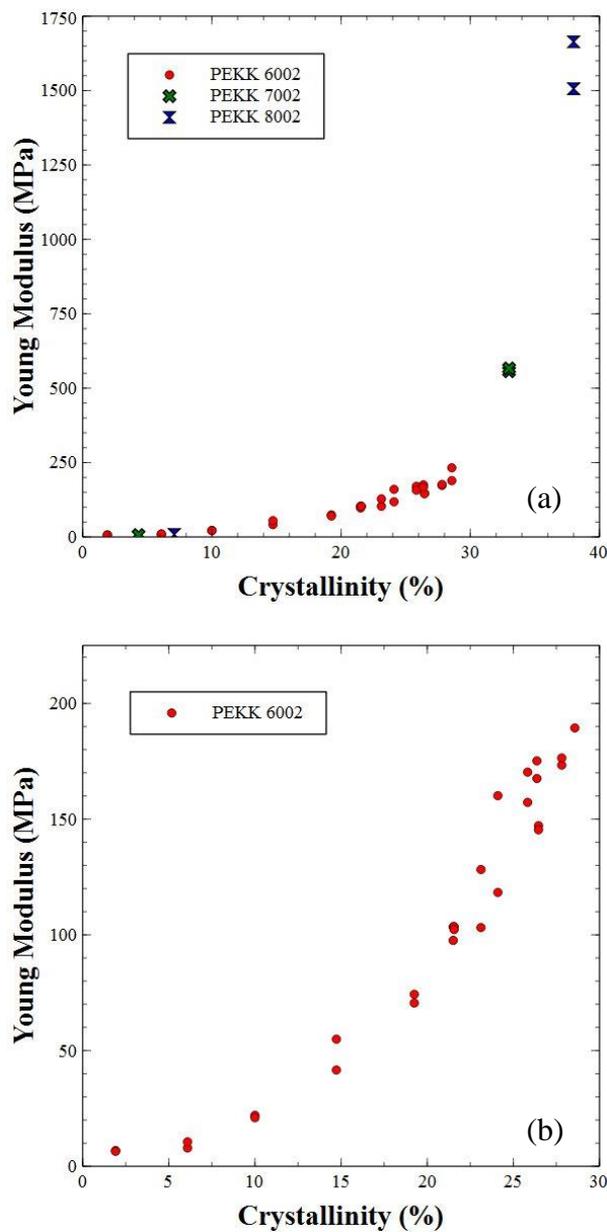


Fig. 5 : Evolution du Module d'Young du PEKK 6002, 7002 et 8002 en fonction de la cristallinité pour des essais à 180°C

4. Conclusions

Les principaux résultats de cet article ont été de développer une méthode complète pour modéliser les cinétiques de cristallisation des matrices PEKK ainsi que la construction de leurs diagrammes TTT (Temps Température Transition) qui sont des outils indispensables pour la mise en œuvre des composites PEKK. Cette méthode est applicable à n'importe quelle matrice thermoplastique. Nous avons pu montrer que la présence de fibres de carbone modifie peu la cinétique de cristallisation de la matrice PEKK même si elles jouent le rôle d'agent nucléant et sont à l'origine d'une phase transcristalline. Il a été établi que les propriétés mécaniques des matrices PEKK sont étroitement liées au taux de cristallinité notamment au-dessus de la température de transition vitreuse. Le module d'Young augmente avec le taux de cristallinité ce qui est l'inverse pour la déformation à la rupture. Des essais mécaniques sur des composites à matrice PEKK seront réalisés pour étudier l'influence de la cristallisation sur les propriétés mécaniques.

Références

- [1] M.F. Talbott, G.S. Springer, L.A. Berglund, The Effects of Crystallinity on the Mechanical Properties of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK, *J. Compos. Mater.* 21 (1987) 1056–1081. doi:10.1177/002199838702101104.
- [2] S.-L. Gao, J.-K. Kim, Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 31 (2000) 517–530. doi:10.1016/S1359-835X(00)00009-9.
- [3] J. Diani, F. Bédoui, G. Régnier, On the relevance of the micromechanics approach for predicting the linear viscoelastic behavior of semi-crystalline poly(ethylene)terephthalates (PET), *Mater. Sci. Eng. A.* 475 (2008) 229–234. doi:10.1016/j.msea.2007.05.002.
- [4] L. Quiroga Cortés, N. Caussé, E. Dantras, A. Lonjon, C. Lacabanne, Morphology and dynamical mechanical properties of poly ether ketone ketone (PEKK) with meta phenyl links, *J. Appl. Polym. Sci.* (2016) n/a-n/a. doi:10.1002/app.43396.
- [5] 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. doi:10.1016/0032-3861(92)91128-O.
- [6] 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. doi:10.1016/j.polymer.2017.01.033.
- [7] D.J. Blundell, B.N. Osborn, The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone), *Polymer.* 24 (1983) 953–958. doi:10.1016/0032-3861(83)90144-1.
- [8] P. Cebe, S.-D. Hong, Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone), *Polymer.* 27 (1986) 1183–1192. doi:10.1016/0032-3861(86)90006-6.
- [9] S.Z.D. Cheng, M.Y. Cao, B. Wunderlich, Glass transition and melting behavior of poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene) (PEEK), *Macromolecules.* 19 (1986) 1868–1876. doi:10.1021/ma00161a015.
- [10] P.J. Holdsworth, A. Turner-Jones, The melting behaviour of heat crystallized poly(ethylene terephthalate), *Polymer.* 12 (1971) 195–208. doi:10.1016/0032-3861(71)90045-0.
- [11] O. Verhoyen, F. Dupret, R. Legras, Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polyethylene terephthalate: Mathematical modeling and experimental measurement, *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998) 1594–1610. doi:10.1002/pen.10330.
- [12] X.F. Lu, J.N. Hay, Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate), *Polymer.* 42 (2001) 9423–9431. doi:10.1016/S0032-3861(01)00502-X.
- [13] C.N. Velisaris, J.C. Seferis, Crystallization kinetics of polyetheretherketone (peek) matrices, *Polym. Eng. Sci.* 26 (1986) 1574–1581. doi:10.1002/pen.760262208.
- [14] I.H. Hillier, Modified avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers, *J. Polym. Sci. A.* 3 (1965) 3067–3078. doi:10.1002/pol.1965.100030902.
- [15] D. Turnbull, J.C. Fisher, Rate of Nucleation in Condensed Systems, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 71–73. doi:10.1063/1.1747055.
- [16] J.D. Hoffman, J.I. Lauritzen, Crystallization of bulk polymers with chain folding: theory of growth of lamellar spherulites, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* 65A (1961) 297. doi:10.6028/jres.065A.035.
- [17] J.D. Hoffman, R.L. Miller, Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment, *Polymer.* 38 (1997) 3151–3212. doi:10.1016/S0032-3861(97)00071-2.
- [18] M. Dasriaux, S. Castagnet, L. Thilly, L. Chocinski-Arnault, S.A.E. Boyer, Evolution of the amorphous fraction of PEEK during annealing at atmospheric and high pressure above the glass transition temperature, *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (2013) 1148–1157. doi:10.1002/app.39297.
- [19] M. Raimo, “Kinematic” analysis of growth and coalescence of spherulites for predictions on spherulitic morphology and on the crystallization mechanism, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 597–622. doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.02.001.

- [20] B.S. Hsiao, I.Y. Chang, B.B. Sauer, Novel crystallization kinetics modeling of advanced polymer composites, in: 1991: pp. 2084–2087.