

Propriétés thermophysiques de composites polymère/charges isolantes métallisées.

Boudjemaa AGOUDJIL¹, Abderrahim BOUDENNE¹, Igor KRUPA², Laurent IBOS^{1*}, Jean-Charles MAJESTE³

¹Centre d'Etude et de Recherche en Thermique, Environnement et Systèmes (CERTES) – EA 3481 Université Paris XII Val de Marne – 61, avenue du Général De Gaulle – 94010 Créteil Cedex

²Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Dúbravská cesta 9, 8242 36 Bratislava (Slovaquie)

³Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques (LRMP) – CNRS UMR 5156

Université Jean Monnet – 23, rue du Docteur Paul Michelon – 42023 Saint Etienne Cedex 2

* (auteur correspondant : ibos@univ-paris12.fr)

Résumé - Ce travail concerne l'étude des propriétés thermophysiques de composites EVA/billes de verre argentées et HDPE/particules de polyamide argentées. L'influence de la taille et de la surface des charges a été étudiée. Une corrélation entre les conductivités thermique et électrique a été observée. L'utilisation de charges métallisées permet de réduire le taux de charges nécessaire à l'obtention d'un composite conducteur, donc de maintenir une densité proche de celle de la matrice.

Nomenclature

k conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
 a diffusivité thermique, $m^2.s^{-1}$
 T température, K
 C_p capacité thermique massique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
 d diamètre moyen des particules, μm

Symboles grecs

φ fraction volumique en charges
 σ conductivité électrique, $S.m^{-1}$
 ρ masse volumique, $kg.m^{-3}$

Indices et exposants

c valeur au seuil de percolation

1. Introduction

Les matériaux composites conducteurs possèdent de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique ou des transports. Ces matériaux se caractérisent par une conductivité électrique proche de celle des métaux, tout en ayant une masse volumique plus faible, et des propriétés de transport de chaleur améliorées par rapport à celles des matières plastiques. Les charges classiquement utilisées sont constituées de fibres ou de poudres métalliques de formes variées (billes, agrégats, etc.) et de dimensions micrométriques. Ces composites ne deviennent conducteurs que pour des concentrations en charges supérieures à une concentration particulière, appelée seuil de percolation. La valeur de ce seuil de percolation dépend en particulier de la taille et de la géométrie des charges mais également parfois du procédé de mise en œuvre. Classiquement, il varie de quelques pourcents à quelques dizaines de pourcent en volume. L'apparition des nanoparticules conductrices (nanotubes de carbone par exemple) a permis récemment d'obtenir des composites conducteurs à partir de seuils de percolation très faibles (inférieurs à 1% en volume), permettant ainsi d'obtenir des gains de masse importants. En effet, pour des applications d'électronique embarquée par exemple, l'obtention de composites conducteurs possédant une masse volumique la plus faible possible est un enjeu industriel important. D'autres voies peuvent être envisagées pour obtenir des composites conducteurs avec une quantité minimale de métal, c'est-à-dire une masse volumique proche de celle de la matrice polymère. Parmi ces

différentes voies, nous explorons la possibilité d'obtenir des composites conducteurs à l'aide de charges isolantes (minérales ou organiques), recouvertes d'une très fine couche métallique (d'épaisseur inférieure au μm).

2. Préparation des matériaux composites étudiés

2.1. Composites Polyéthylène / particules de polyamide argentées

La première série de composites réalisée, dénommée par la suite COMP1 est préparée par dispersion de particules de polyamide (PA) argentées dans une matrice polyéthylène haute densité (HDPE). Les échantillons ont été préparés en mélangeant dans un malaxeur les deux composants pendant 10min à 170°C et avec une vitesse de rotation de 35tours/min. Des plaques de dimensions 44mm \times 44mm \times 5mm ont été obtenues par pressage à 170°C pendant 3min. Quelques propriétés des particules utilisées sont présentées dans le tableau 1. Une observation par microscopie électronique à balayage (MEB) des particules de PA métallisées est présentée sur la figure 1.

Composite / Charge	d μm	ρ kg.m^{-3}	k $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	σ S.m^{-1}
COMP1 / particules PA argentées	6 - 12	4400	-	-
COMP2 / S-5000-S3	14	2700	-	38×10^3
COMP3 / S-3000-S2M	47	2600	-	53×10^3
COMP4 / SiO ₂	36	2530	1.2	$10^{-12} - 10^{-9}$

Tableau 1 : Propriétés des charges utilisées

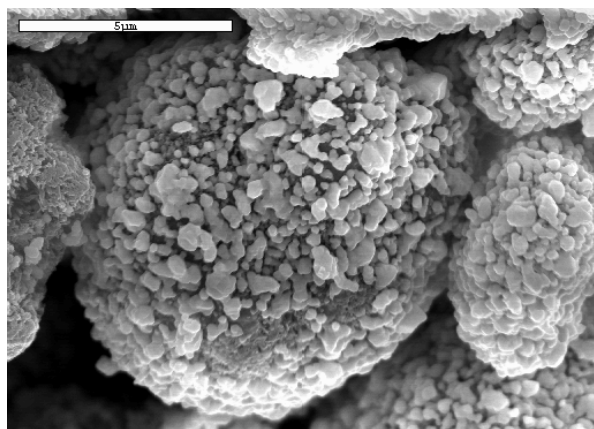


Figure 1 : Observation MEB de particules de PA argentées

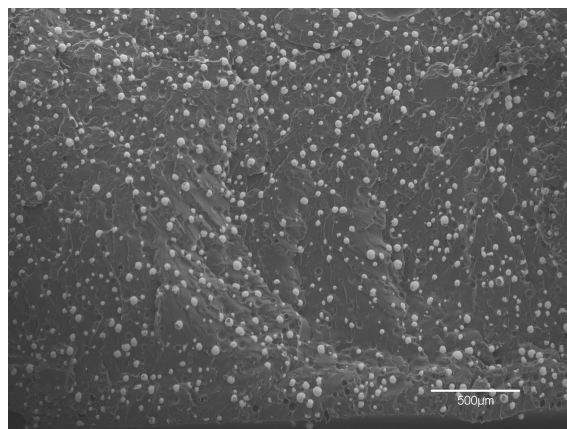


Figure 2 : Observation MEB d'un composite COMP3 ($\phi_{\text{vol.}} = 17\%$)

2.2. Composites EVA / billes de verre argentées

Ces composites ont été préparés par dispersion de billes de verre argentées dans une matrice copolymère Ethylène-Acétate de Vinyle (EVA). La préparation consiste tout d'abord à mélanger les deux composants à l'aide d'un malaxeur pendant 700s à une température de 100°C et en utilisant une vitesse de rotation de 20tours/min. Par la suite, les mélanges sont pressés dans un moule de dimensions 100mm \times 100mm \times 3mm à 130°C pendant 10min sous une pression de 200bars. Trois séries de composites ont été réalisées :

- série COMP2 : EVA + billes de verre argentées de diamètre moyen égal à 14 μm ;
- série COMP3 : EVA + billes de verre argentées de diamètre moyen égal à 47 μm ;
- série COMP4 : EVA + billes de verre non argentées de diamètre moyen égal à 36 μm .

Les propriétés des différentes charges sont regroupées dans le tableau 1. Une observation par MEB d'un composite COMP3 possédant 17% en volume de billes de verre argentées est présentée sur la figure 2. On peut noter ici l'excellente dispersion des charges dans la matrice et la forme parfaitement sphérique des charges.

3. Méthodes de caractérisation

3.1. Conductivité et diffusivité thermique

La conductivité thermique et la diffusivité thermique des composites a été obtenue en utilisant une méthode de mesure périodique, décrite en détail dans la référence [1]. L'échantillon, sous forme de plaque de dimensions 44mm × 44mm × 3mm, est inséré entre deux plaques métalliques et soumis sur une de ses faces à un flux thermique modulé à différentes fréquences. La mesure des températures de part et d'autre de l'échantillon permet le calcul de la fonction de transfert thermique expérimentale. La fonction de transfert thermique théorique, écrite à partir d'un modèle 1D en utilisant la méthode des quadripôles [2], possède deux paramètres inconnus (k et a). Ces propriétés sont identifiées par minimisation de l'écart quadratique entre les deux fonctions de transfert thermique en utilisant la méthode de Levenberg-Marquardt. Les incertitudes statistiques sont obtenues à partir du calcul de la matrice de variance-covariance.

3.2. Masse volumique et capacité thermique massique

Les mesures de la masse volumique des différents composites ont été réalisées à l'aide de la méthode du pycnomètre. Les échantillons utilisés (de quelques grammes) ont été prélevés dans les différentes plaques de composites réalisées. L'obtention de la masse volumique des échantillons permet ensuite le calcul de la capacité thermique massique C_p :

$$C_p = \frac{k}{\rho a} \quad (1)$$

3.3. Conductivité électrique

La mesure de la conductivité électrique a été réalisée sur les mêmes échantillons que ceux ayant servi à l'étude des propriétés thermophysiques. Ces échantillons sont placés entre deux plaques de cuivre. Pour les échantillons isolants (en dessous du seuil de percolation), une méthode classique (dite à 2 fils) a été utilisée [3]. Celle-ci est basée sur l'application d'une tension continue aux bornes de l'échantillon et la mesure du courant qui le traverse. Pour les échantillons conducteurs (au dessus du seuil de percolation), nous avons opté pour une méthode dite à 4 fils [3]. Deux fils sont utilisés pour alimenter l'échantillon en courant et les deux autres fils permettent la mesure de la faible tension aux bornes de l'échantillon (grâce à l'utilisation d'un nanovoltmètre). La résistance de l'échantillon est ainsi déterminée directement à partir de la loi d'Ohm, ce qui permet ensuite le calcul de la conductivité σ .

4. Résultats et Discussion

4.1. Conductivité et diffusivité thermique

Les variations de la conductivité et de la diffusivité thermique des composites COMP1 sont présentées dans les figures 3 et 4 en fonction de la concentration volumique en charges

de polyamide argentées. On note une augmentation de k et a en fonction du taux de charges. Ceci montre qu'une mince couche métallique déposée sur des charges isolantes permet d'accroître significativement le transfert de chaleur. En effet, l'utilisation de particules de polyamide non métallisées aurait conduit à une diminution de k et a car ces deux propriétés ont des valeurs plus faibles pour le PA que pour le HDPE [4].

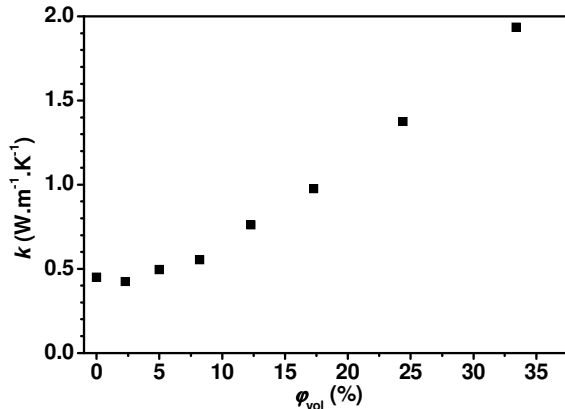


Figure 3 : Conductivité thermique des composites HDPE + PA argenté (COMP1)

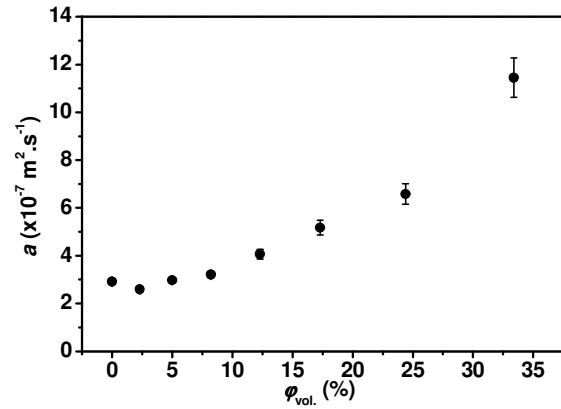


Figure 4 : Diffusivité thermique des composites HDPE + PA argenté (COMP1)

Les figures 5 et 6 présentent la variation de la conductivité et de la diffusivité thermique des composites COMP2, 3 et 4, valeurs normalisées aux propriétés correspondantes de la matrice EVA. On note dans ce cas également une augmentation significative de k et a pour les composites 2 et 3, chargés par des particules de verre argentées. Par contre, l'augmentation de k et a pour le composite COMP4 reste plus faible car les charges utilisées sont isolantes (Verre). Ces résultats confirment ceux observés pour le cas des composites COMP1. Enfin, aucun effet notable de la taille des particules métallisées ne peut être observé.

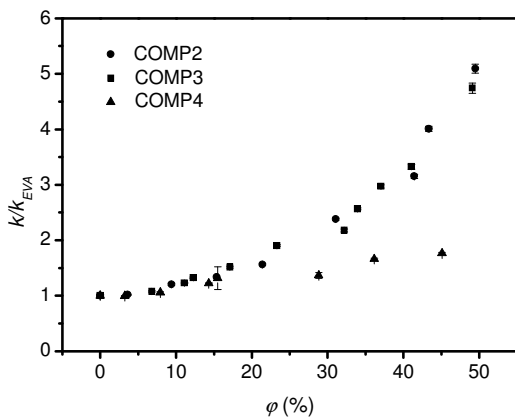


Figure 5 : Conductivité thermique normalisée des composites COMP2, 3 et 4

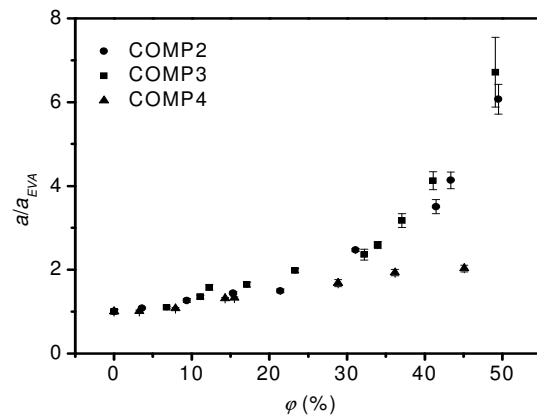


Figure 6 : Diffusivité thermique normalisée des composites COMP2, 3 et 4

4.2. Masse volumique et capacité thermique massique

L'évolution de la masse volumique des différents composites est présentée dans les figures 7 (COMP1) et 8 (COMP2, 3 et 4). Comme prévu, on observe, dans les deux cas, un bon accord entre les mesures et la loi des mélanges, tracée en utilisant les masses volumiques de la matrice polymère et des charges. Ceci indique que les composites ne comprennent pas de défauts de structure tels que des bulles d'air par exemple. La capacité thermique massique des composites COMP2, 3 et 4, calculée en utilisant l'équation 1 et les mesures de k , a et ρ est présentée dans la figure 9 en fonction de la concentration massique en charges. Les valeurs du C_p ont été normalisées à la valeur de l'EVA. Dans ce cas également, on observe un bon

accord avec la loi des mélanges. Des résultats semblables ont été obtenus pour les composites COMP1 (résultats non présentés dans cet article).

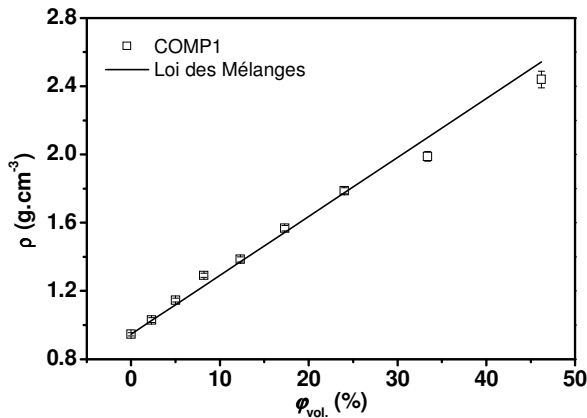


Figure 7 : Masse volumique des composites COMP1

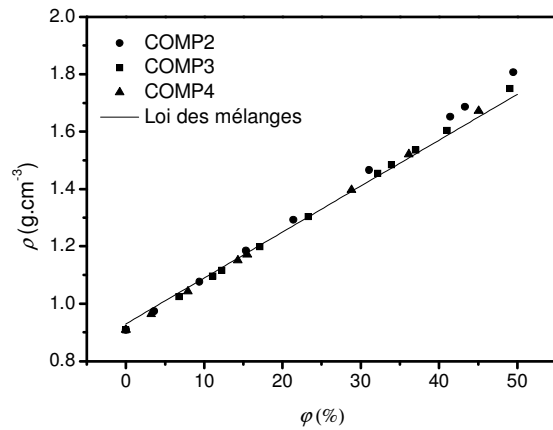


Figure 8 : Masse volumique des composites COMP2, 3 et 4

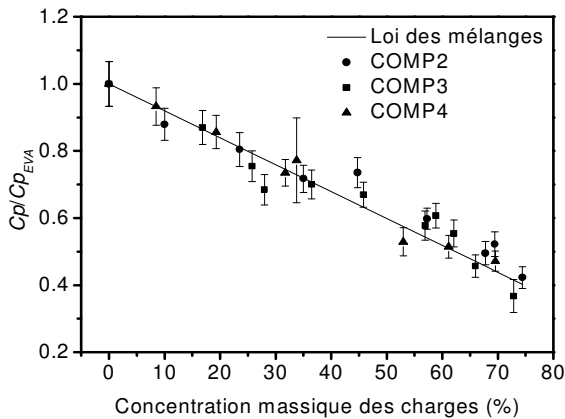


Figure 9 : Capacité thermique massique normalisée des composites COMP2, 3 et 4

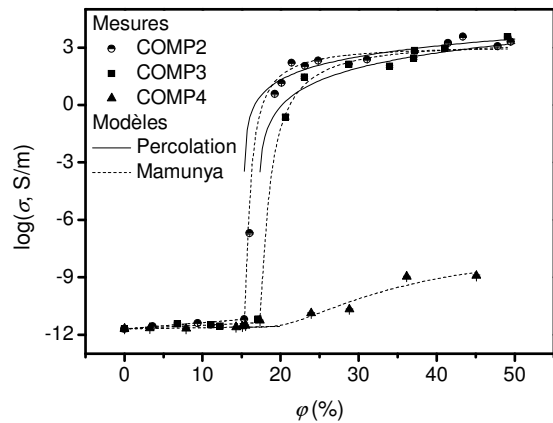


Figure 10 : Conductivité électrique des composites COMP2, 3 et 4

4.3. Conductivité électrique

L'évolution de la conductivité électrique des composites COMP2, 3 et 4 en fonction de la concentration volumique en charges est présentée sur la figure 10. Pour les composites COMP2 et 3 (EVA + billes de verre argentées), on peut remarquer un comportement typique pour ce type de composite, à savoir un état isolant pour les concentrations les plus faibles et une augmentation très importante de conductivité électrique à partir d'une concentration particulière φ_c , appelée seuil de percolation. Au dessus de ce seuil, on obtient un état conducteur électrique. Les mesures ont été par ailleurs comparées à deux modèles de prédiction semi-empiriques classiques pour cette propriété : le modèle de percolation statistique [5] et le modèle de Mamunya [6]. Un bon accord est observé entre les données expérimentales et ces deux modèles. Un comportement identique a été observé pour les composites COMP1.

5. Discussion

Nous donnons dans le tableau 2, les valeurs obtenues pour le seuil de percolation φ_c et la valeur de la concentration en argent $\varphi_{c,Ag}$ dans le composite correspondant à ce seuil de percolation. On remarque que le seuil de percolation dépend de la taille des charges utilisées et que la concentration en argent, nécessaire à l'obtention d'un composite conducteur est très

faible (< 2% en volume). Ceci montre donc qu'il est possible de réduire fortement la quantité de métal nécessaire à l'obtention d'un matériau conducteur électrique et à propriétés thermiques améliorées en substituant des charges métalliques par des charges isolantes métallisées. Ceci permet ainsi de réduire la masse volumique des composites conducteurs obtenus. A titre de comparaison, la masse volumique des composites COMP2 au seuil de percolation est égale à environ 1200kg.m^{-3} , alors que l'utilisation d'une quantité équivalente d'argent engendrerait une masse volumique de 2400kg.m^{-3} .

La comparaison du comportement des composites COMP2 et 3 au composite COMP4 permet de bien mettre en évidence l'effet de la métallisation sur les propriétés thermophysiques. En effet, on peut constater sur les figures 5 et 6, qu'en dessous du seuil de percolation électrique (état isolant électrique), les propriétés thermophysiques de ces trois composites sont identiques. La séparation des courbes correspondant aux composites COMP2 et 3 d'une part et COMP4 d'autre part, se produit à une concentration égale au seuil de percolation électrique, ce qui indique que l'état conducteur électrique permet qu'une partie du transport de la chaleur soit assurée grâce aux électrons libres dans le matériau. Enfin, l'effet du seuil de percolation électrique sur les propriétés thermiques semble bien visible également sur le composite COMP1, car les courbes de conductivité et de diffusivité thermique (figures 3 et 4) commencent même par décroître jusqu'au seuil de percolation du fait que le PA possède une conductivité et une diffusivité thermique plus faibles que la matrice HDPE.

Composite	COMP1	COMP2	COMP3
φ_c (%)	5	15	17
$\varphi_{c,Ag}$ (%)	1.8	0.48	0.35

Tableau 2 : Valeurs du seuil de percolation

6. Conclusion

En conclusion, nous avons montré qu'il est possible, en substituant des charges métalliques par des particules isolantes (organiques et minérales) métallisées, d'obtenir des composites conducteurs électrique et à propriétés thermiques améliorées tout en minimisant l'augmentation de la masse volumique induite par l'ajout des charges. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une corrélation entre le comportement thermophysique et électrique. En effet, une augmentation plus rapide de la conductivité et de la diffusivité thermique est observée dès que le matériau devient conducteur électrique. D'autres systèmes composites sont actuellement à l'étude afin de confirmer ces résultats.

Références

- [1] A. Boudenne, L. Ibos, E. Géhin, Y. Candau, A simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer material by a periodic method, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37 (2004), 132-139.
- [2] D. Maillat, A. Degiovanni, J.C. Batsale, C. Moyne, S. André, *Thermal Quadrupoles : Solving the Heat Equation through Integral Transforms*, John Wiley & Sons (2000).
- [3] B. Agoudjil, *Etude des propriétés thermophysiques et électriques de matériaux hétérogènes*, Thèse, Université Paris XII (2006).
- [4] J.P. Trotignon, M. Piperaud, J. Verdu, A. Dobraczynski, *Précis de matières plastiques*, AFNOR-Nathan (1992).
- [5] S. Kirkpatrick, Percolation and Conduction, *Review of Modern Physics*, 45 (1973), 574-588.
- [6] Ye.P. Mamunya, V.V. Davydenko, E.V. Lebedev, Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black, *Composite Interfaces*, 4 (1997), 169-176.