

Caractérisation thermophysique de matériaux polymères en fonction de la température en utilisant une méthode périodique

Laurent IBOS*, Radhouan TLILI, Abderrahim BOUDENNE, Magali FOIS, Nicolas DUJARDIN, Yves CANDAU

Université Paris-Est, CERTES, 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

* (auteur correspondant : ibos@u-pec.fr)

Résumé - Dans ce travail, nous développons une méthode de mesure de propriétés thermophysiques de matériaux en fonction de la température, en utilisant une excitation thermique en régime périodique. Cette méthode est testée sur trois polymères (PVDF, HDPE, PA6). La comparaison des valeurs de capacité thermique massique obtenues par cette méthode avec celles de la littérature et celles obtenues par calorimétrie différentielle à balayage permet de valider cette méthode de mesure pour ce type de matériau.

Nomenclature

T	température, K
k	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
a	diffusivité thermique, $m^2.s^{-1}$
c_p	capacité thermique massique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
b	effusivité thermique, $W.s^{1/2}.m^{-2}.K^{-1}$
f	fréquence, Hz
H	fonction de transfert thermique
h	coefficient d'échange, $W.m^{-2}.K^{-1}$
R	résistance thermique, $m^2.K.W^{-1}$

Symboles grecs

α	coefficient de dilatation, K^{-1}
ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$
Φ	phase de la fonction de transfert, rad

Indices et exposants

l	linéique
v	volumique
1	face-avant de l'échantillon
2	face-arrière de l'échantillon

1. Introduction

Les polymères sont des matériaux que l'on peut classer d'un point de vue thermique dans la famille des isolants. Sous forme solide, leur conductivité thermique varie entre 0.1 et 0.5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à température ambiante [1]. Cette conductivité dépend principalement de la composition du polymère, de l'organisation des chaînes macromoléculaires (polymère amorphe ou semi-cristallin) et de son état (vitreux ou caoutchoutique). Le transfert de chaleur peut être amélioré par mélange avec des matériaux plus conducteurs (métaux, céramiques par exemple). Au contraire, une mise en forme sous forme de mousse permet de réduire encore le transfert de chaleur et d'obtenir une conductivité thermique s'approchant de celle de l'air. Enfin, comme pour la plupart des propriétés physiques des polymères, la température a une grande influence sur les valeurs de la conductivité thermique.

Il existe différentes méthodes permettant de caractériser les propriétés thermophysiques de matériaux en fonction de la température [2-4]. Ce travail concerne la mise au point d'une méthode de mesure de propriétés thermophysiques en fonction de la température utilisant une excitation thermique en régime périodique. Elle constitue une extension de la méthode DICO présentée dans la référence [5].

L'article présentera tout d'abord le principe de mesure (banc expérimental et protocole de mesure), puis des résultats obtenus sur trois polymères.

2. Protocole expérimental

2.1. Présentation du banc de mesure

La méthode est basée sur une excitation thermique en régime périodique [5]. La figure 1 présente un synoptique du banc expérimental. L'échantillon sous forme de plaque de 44 mm de côté et de quelques millimètres d'épaisseur est positionné entre deux plaques métalliques dans une enceinte sous vide. Deux thermocouples insérés dans ces plaques permettent de mesurer l'évolution de la température sur les faces avant et arrière de l'échantillon. L'excitation est de forme sinusoïdale (superposition de la somme de cinq harmoniques) et imposée par un module à effet Peltier positionné sous le porte-échantillon. Deux porte-échantillons sont placés dans l'enceinte. Un serpentin dans lequel circule un fluide caloporteur supporte l'ensemble. Une rampe de température peut ainsi être superposée au signal d'excitation périodique. Un exemple de signal brut est présenté sur la figure 2.

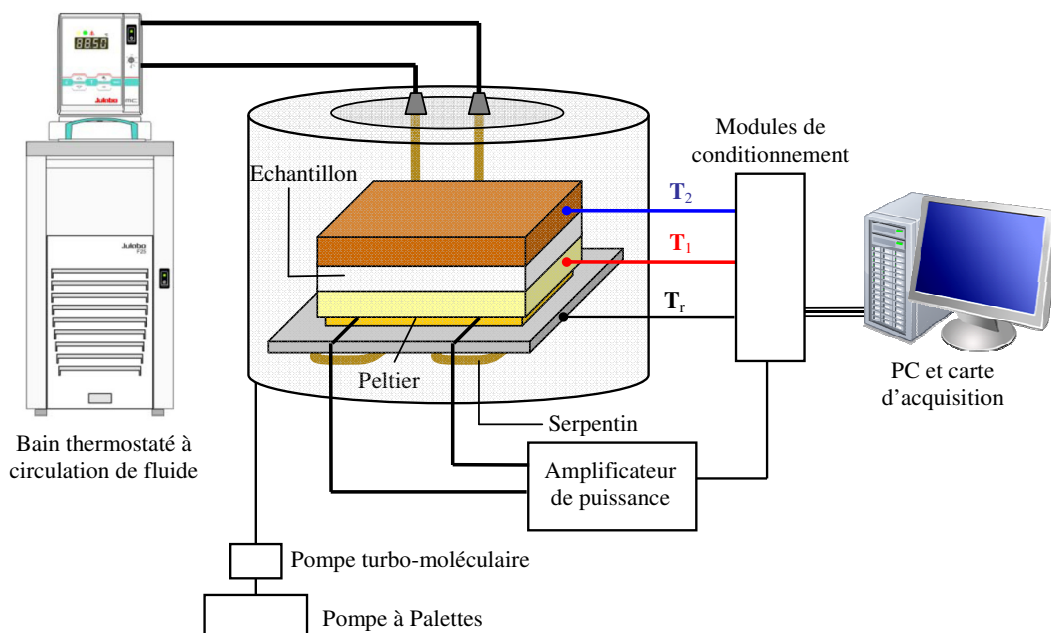


Figure 1 : Synoptique du banc expérimental DICO modifié pour la caractérisation thermophysique de matériaux en fonction de la température [6]

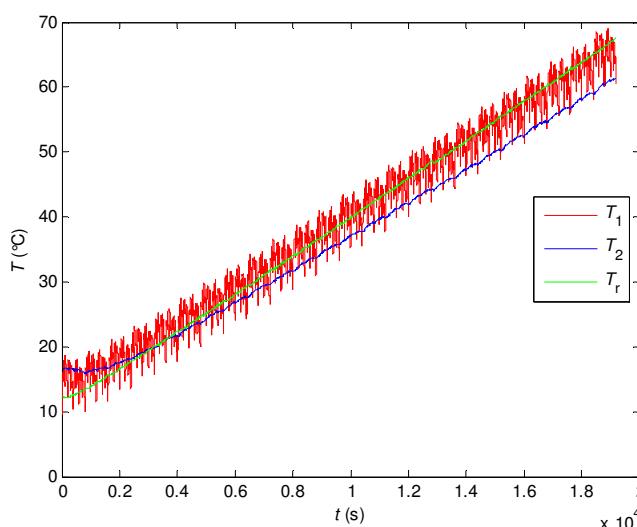


Figure 2 : Exemple de signal brut obtenu

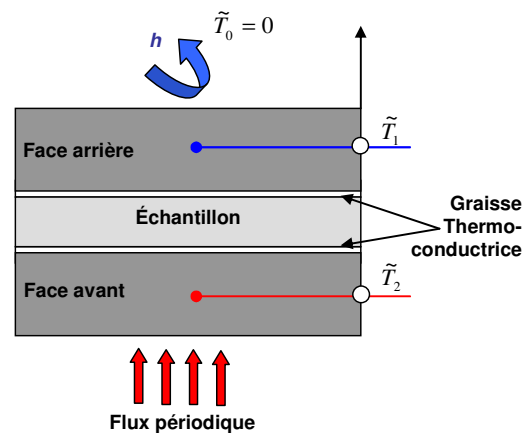


Figure 3 : Schématisation des échanges dans le porte-échantillon

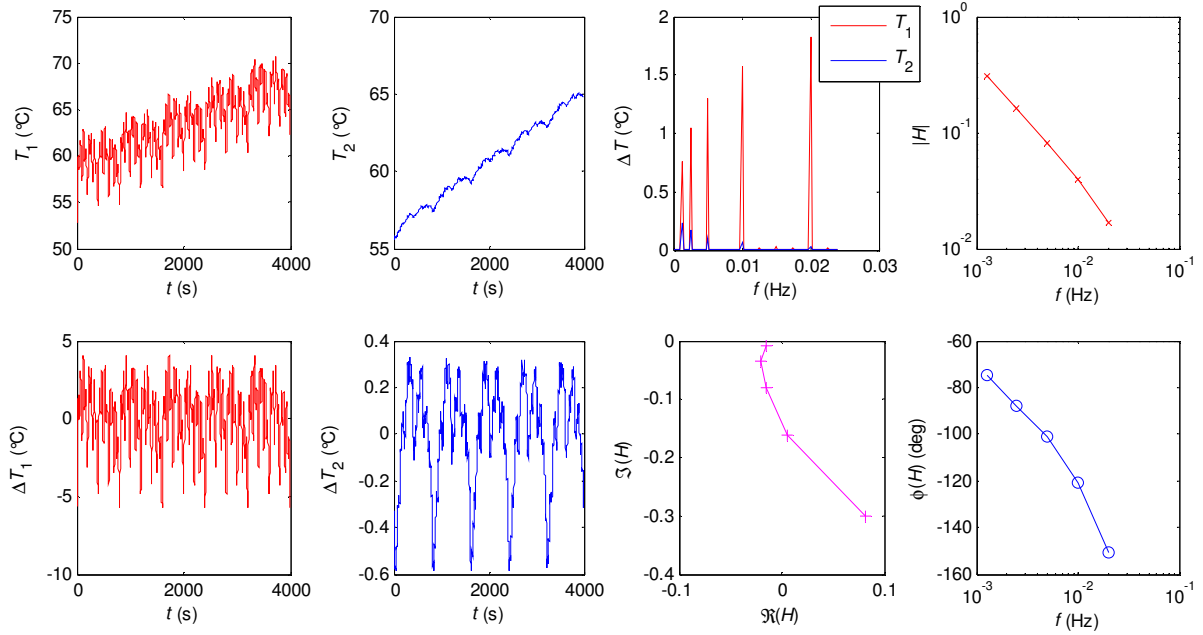


Figure 4 : Exemple d'analyse d'un bloc de 5 périodes du signal d'excitation DICO ; T_1 : température entrée non corrigée, ΔT_1 : température entrée corrigée (sans dérive), T_2 : température sortie non corrigée, ΔT_2 : température sortie corrigée (sans dérive), ΔT : spectres de T_1 et T_2 après FFT, diagramme de Nyquist, tracé du module et de la phase de la fonction de transfert H

2.2. Estimation de la conductivité et de la diffusivité thermique

La modélisation des transferts est réalisée par la méthode des quadripôles thermiques [7] en considérant un transfert de chaleur unidirectionnel à travers l'échantillon et son support (voir figure 3). Une fonction de transfert thermique théorique est ainsi obtenue [5,6] :

$$\tilde{H}(f, \beta) = \tilde{T}_2(f) / \tilde{T}_1(f) \quad (1)$$

Le vecteur de paramètres β inclut deux paramètres inconnus, la conductivité et la diffusivité thermique de l'échantillon. Les paramètres supposés connus du modèle thermique sont les propriétés des plaques métalliques du porte-échantillon, la résistance thermique de la graisse thermoconductrice utilisée (résistance de contact R_C), et le coefficient d'échange h en face-arrière.

Le principe général du traitement des données acquises consiste à découper le signal en blocs de longueur fixe, choisie égale à un nombre entier de périodes du signal d'excitation périodique. Le décalage entre deux blocs successifs est d'une période du signal d'excitation. Il y a donc chevauchement des blocs successifs. On pourrait tout aussi bien choisir une autre valeur pour ce décalage : d'un échantillon jusqu'à atteindre des blocs disjoints. Les traitements postérieurs sont identiques à ceux utilisés pour le traitement des données du banc DICO, à savoir : soustraction de la dérive du signal ; calcul de la FFT des signaux d'entrée (T_1) et de sortie (T_2) ; extraction de l'amplitude et de la phase de ces deux signaux à chaque fréquence d'excitation ; calcul de la fonction de transfert expérimentale (module, phase, parties réelle et imaginaire) à l'aide de la relation suivante [5,6] :

$$\tilde{H}_{Exp} = \frac{FFT(T_2) \cdot FFT(T_1)^*}{FFT(T_2)^2} \quad (2)$$

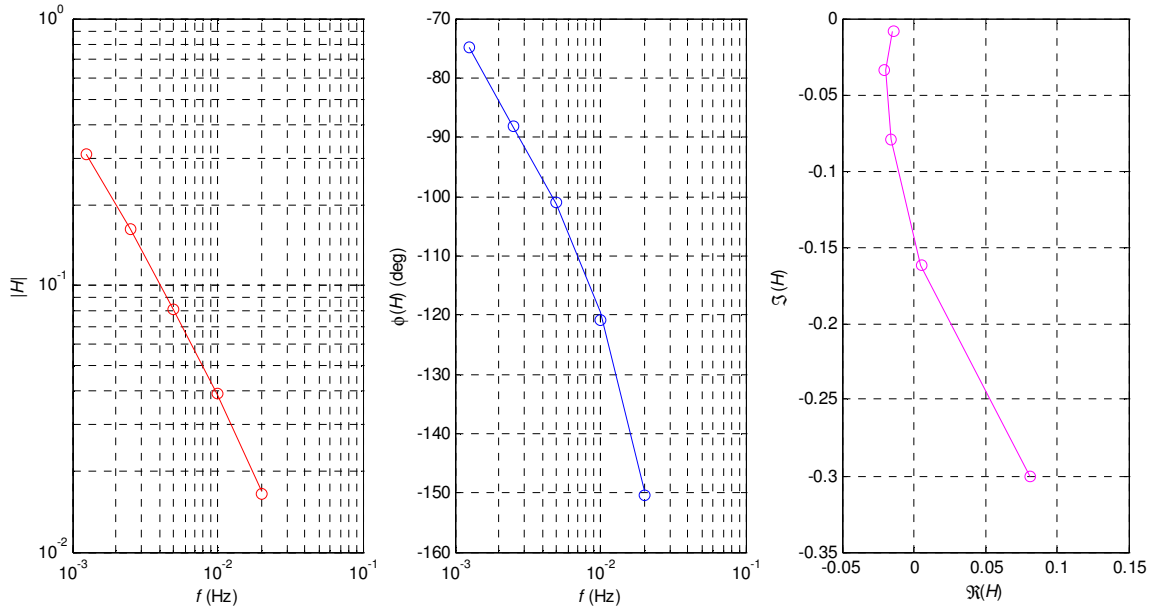


Figure 5 : Exemple de résultat d'analyse d'une fonction de transfert \mathbf{H} ; comparaison mesures (o) modèle (-) pour le module de \mathbf{H} (à gauche), la phase de \mathbf{H} (au centre) et une représentation sous forme de diagramme de Nyquist (à droite)

Ces traitements successifs sont bien entendu appliqués pour chaque bloc. Un exemple d'analyse d'un bloc de cinq périodes est présenté sur la figure 4. Les propriétés thermophysiques sont ensuite estimées par méthode inverse en minimisant l'écart quadratique entre les parties réelles et imaginaires des fonctions de transfert théorique et expérimentale [5,8]. Cette estimation est ici réalisée pour chaque bloc, donc en fonction de la température. Un exemple de résultat pour un bloc est présenté sur la figure 5. Les incertitudes statistiques sur les valeurs identifiées de la conductivité et de la diffusivité thermique sont estimées à partir de la matrice de covariance [5,8].

2.3. Prise en compte de la variation des propriétés thermophysiques des matériaux du porte-échantillon

Une étude précédente a permis de mettre en évidence que les valeurs choisies pour les paramètres supposés connus du modèle thermique ont une influence significative sur les résultats des estimations de paramètres [8]. C'est plus particulièrement le cas pour les propriétés thermiques de la plaque métallique en cuivre située en face arrière de l'échantillon [8]. Ces propriétés évoluant en fonction de la température, il a été décidé de prendre en compte leurs variations. Les plaques métalliques utilisées sont en laiton (alliage composé à 70% en masse de cuivre et à 30% en masse de zinc) et en cuivre pour le premier porte-échantillon et en duralumin (alliage composé à environ 96% en masse d'aluminium et 4% en masse de cuivre) et en cuivre pour le second. Les propriétés de ces deux matériaux sont déterminées à partir des propriétés des constituants et de données de la littérature [9,10]. Les figures 6 à 8 présentent les variations en fonction de la température de la capacité thermique massique, de la masse volumique et de la conductivité thermique pour ces différents matériaux. Les évolutions de ces propriétés ont été paramétrées à l'aide des relations suivantes :

$$c_p(T) = c_0 + c_1 T \quad \text{et} \quad c_{p,Lai} = 0.7 c_{p,Cu} + 0.3 c_{p,Zn} \quad \text{et} \quad c_{p,Dural} = 0.96 c_{p,Al} + 0.04 c_{p,Cu} \quad (3)$$

$$\rho(T) = \frac{m}{V(T_0)[1 + \alpha_v(T - T_0)]} = \frac{\rho(T_0)}{1 + \alpha_v(T - T_0)} \quad \text{et} \quad \alpha_v = 3 \times \alpha_l \quad (4)$$

$$k(T) = k_0 + k_1 T + k_2 T^2 + k_3 T^3 \quad (5)$$

Les relations (3) et (4) sont des relations théoriques. En revanche, la relation (5) est purement empirique, aucune relation théorique simple et générale n'existant pour la conductivité thermique de métaux en fonction de la température. Les valeurs des coefficients utilisés dans les relations (3) à (5) sont reportées dans le tableau 1.

Matériaux	Aluminium	Cuivre	Zinc	Laiton	Duralumin
c_0 (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	765	356	342	-	-
c_1 (J.kg ⁻¹ .K ⁻²)	0.459	0.0987	0.153	-	-
c_p à 25°C (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	899	385	388	386	881
α_l (× 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	23.6	17.7	39.7	20.3	22
ρ à 25°C (kg.m ⁻³)	2700	8930	7130	8470	2786
k_0 (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	-	387.4	-	106.7	158.8
k_1 (W.m ⁻¹ .K ⁻²)	-	-0.1313	-	0.2129	0.2821
k_2 (W.m ⁻¹ .K ⁻³)	-	5.338×10^{-4}	-	1.278×10^{-4}	-4.812×10^{-4}
k_3 (W.m ⁻¹ .K ⁻⁴)	-	-1.004×10^{-6}	-	-1.300×10^{-6}	-2.452×10^{-7}

Tableau 1 : Valeurs des coefficients des équations (3) à (5) ; voir réf. [9,10]

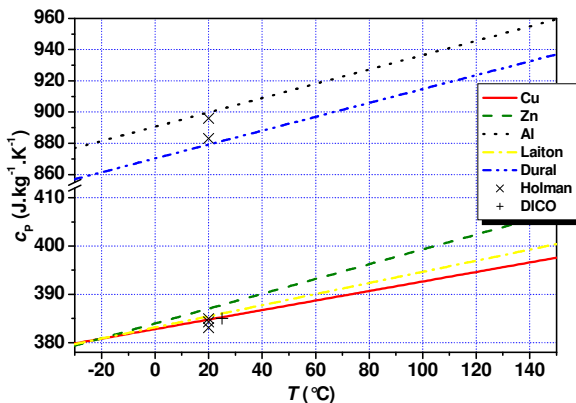


Figure 6 : Valeurs calculées de la capacité thermique massique de différents métaux

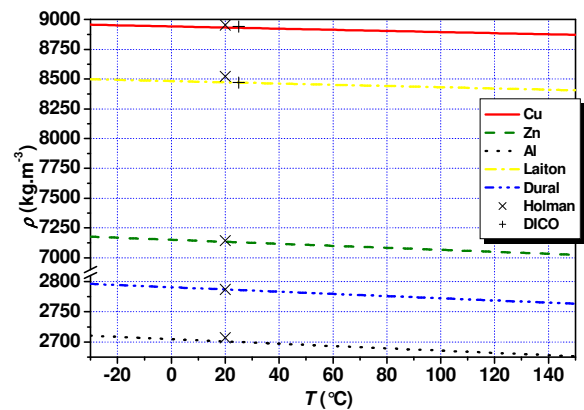


Figure 7 : Valeurs calculées de la masse volumique de différents métaux

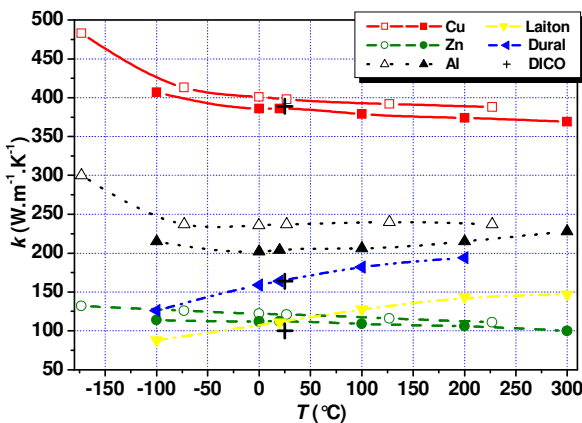


Figure 8 : Valeurs calculées de la conductivité thermique massique de différents métaux

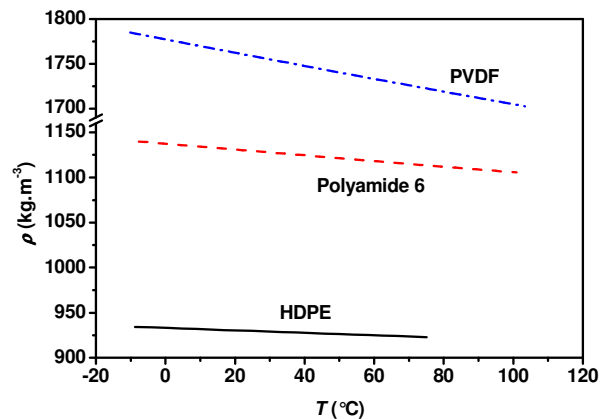


Figure 9 : Valeurs calculées de la masse volumique des différents polymères

3. Résultats et discussion

3.1. Matériaux

Trois polymères ont été étudiés : PVDF, HDPE et PA6 (Cf. Tableau 2). Ces trois polymères sont des thermoplastiques semi-cristallins dont les applications sont nombreuses (emballage, isolation électrique, automobile...). Leur masse volumique a été mesurée à température ambiante à l'aide d'un pycnomètre (Cf. Tableau 2).

Matériau	Nom complet	Formule chimique	ρ à 23°C (kg.m ⁻³)	α_l ($\times 10^{-6}$ K ⁻¹)
HDPE	Polyéthylène Haute Densité	-[CH ₂ -CH ₂] _n -	930	49
PA6	Polyamide 6	-[(CH ₂) ₅ -CO-NH] _n -	1190	95
PVDF	Polyfluorure de vinylidène	-[CH ₂ -CF ₂] _n -	1790	140

Tableau 2 : Matériaux polymères utilisés

Polymères	T_g (°C)	Δc_p (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)
HDPE	89	0.06	129	208	119	1862
PA6	25	0.15	213	67	190	1840
PVDF	-41	0.057	163	55	145	963

Tableau 3 : Températures et enthalpies de changement de phase des différents polymères

3.2. DSC

Une étude en DSC a tout d'abord permis d'identifier les transitions de phase dans les polymères considérés, puis de calculer la capacité thermique massique des échantillons. Une DSC Diamond de Perkin Elmer a été utilisée. Les mesures effectuées ont été réalisées après avoir calibré la DSC à 10°C/min. La calibration en température et en énergie a été réalisée avec de l'indium, de l'étain et du benzil ; la calibration en c_p a été réalisée avec un échantillon de saphir pur. Les échantillons ont été sertis dans des coupelles à solides en aluminium pour faire l'étude des changements de phase ; les coupelles n'ont pas été serties pour les mesures de capacité thermique massique

Chaque polymère a été étudié lors d'une chauffe et d'un refroidissement. Les températures de transition vitreuse (T_g), de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) pour chaque polymère sont présentées dans le Tableau 3. Une légère variation de la masse de l'échantillon de PA6 avant et après mesure montre que cet échantillon était hydraté (taux d'hydratation de 2% environ). La connaissance de la température de fusion permet de choisir la gamme de température de mesure des propriétés thermophysiques pour chaque polymère.

Pour valider les mesures de capacité thermique volumiques (ρc_p) obtenues lors de rampes en température avec le dispositif DICO, des mesures de capacité thermique massique (c_p) ont été réalisées en DSC. La comparaison de ces résultats nécessite la connaissance de la masse volumique des échantillons en fonction de la température. A ce stade de l'étude, ce type de mesure n'a pu être effectué. Le tracé des courbes $\rho(T)$ de la figure 9 a été effectué à partir des valeurs de masse volumique mesurées à température ambiante et de valeurs de coefficients de dilatation fournies dans les fiches techniques des matériaux (Cf. Tableau 2). La figure 10 présente l'évolution de la capacité thermique massique mesurée par DSC en fonction de la température entre -30 et 130°C. Sur ces courbes, les valeurs de c_p pour chaque polymère, relevées à 20°C (Cf. Tableau 4), sont compatibles avec des données de la littérature [11].

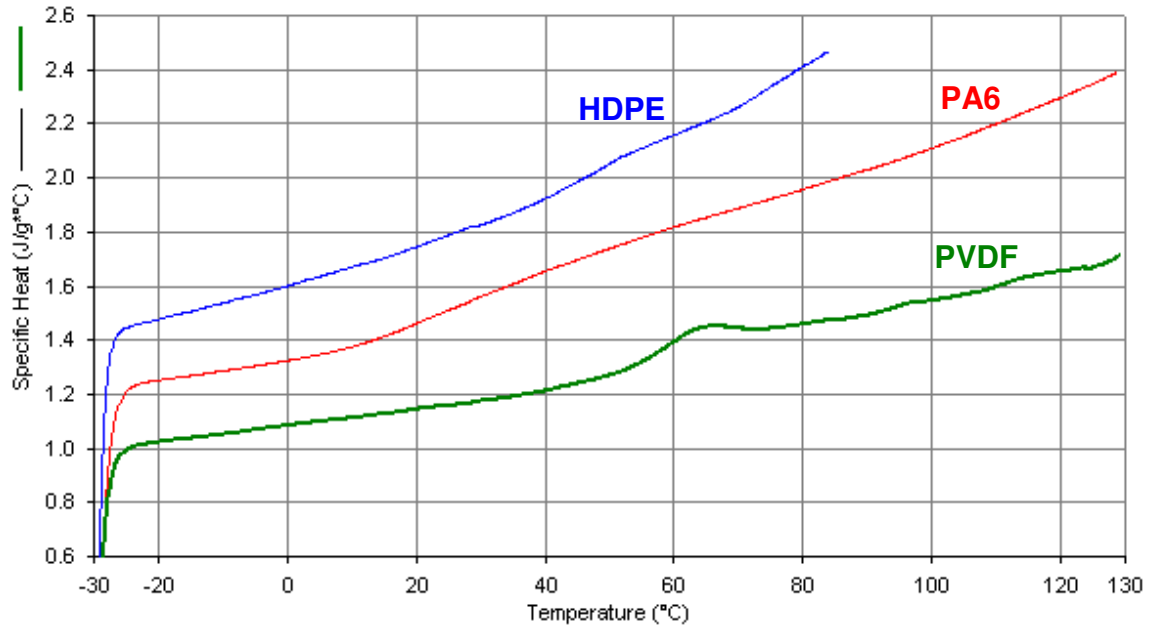


Figure 10 : Capacité thermique massique des trois polymères étudiés ; mesures effectuées en DSC

Polymères	T = 20°C			T = 75°C		T = 100°C	
	Réf. [11]	DSC	DICO	DSC	DICO	DSC	DICO
HDPE	1800 à 2700	1740	1630	2300	2060	-	-
PA6	1590	1460	1650	1930	2020	2110	2160
PVDF	960 à 1400	1160	1180	1440	1340	1550	1400

Tableau 4 : Comparaison des valeurs de c_p (en $J.kg^{-1}.K^{-1}$) mesurées par DSC et calculées à partir des résultats obtenus par méthode périodique (DICO)

Polymères	U(k)/k	U(a)/a	U(b)/b	U(c_p)/ c_p
	%	%	%	%
HDPE	1.6	5.2	2.5	5.9
PA 6	2.1	9.1	5.0	9.2
PVDF	2.5	8.7	4.9	8.9

Tableau 5 : Valeurs des incertitudes statistiques relatives sur les propriétés thermophysiques identifiées pour les trois polymères

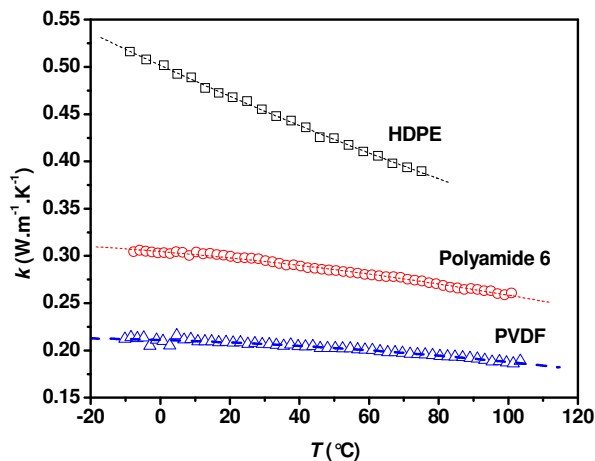


Figure 11 : Mesures de conductivité thermique en fonction de la température

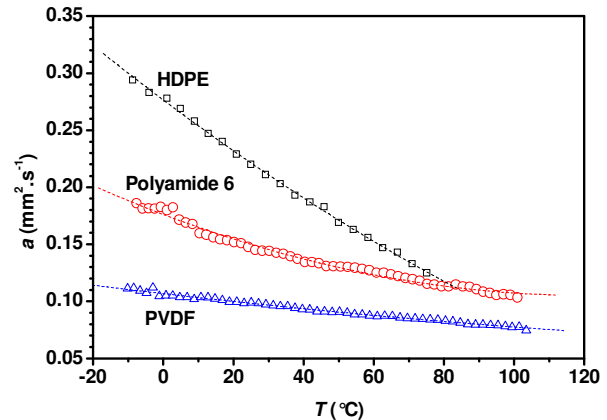


Figure 12 : Mesures de diffusivité thermique en fonction de la température

3.3. Résultats des estimations de conductivité et diffusivité thermique en fonction de la température

Les estimations de conductivité et diffusivité thermique en fonction de la température sont présentées sur les figures 11 et 12 pour les trois polymères étudiés. Les valeurs et évolutions obtenues pour ces matériaux sont conformes aux données de la littérature [1,12]. Les incertitudes relatives sur les valeurs des propriétés thermophysiques estimées sont présentées dans le tableau 5. Les valeurs de c_p calculées à 20°C à partir de ces mesures sont reportées dans le tableau 4. Compte tenu des niveaux d'incertitude, l'écart entre les mesures par DSC et par méthode périodique est acceptable. A 70°C, un écart beaucoup plus important est noté pour le HDPE. Pour le PA6 et le PVDF, l'écart entre les valeurs obtenues par les deux méthodes tend à croître, mais reste compatible avec les incertitudes. Pour le PA6, l'écart constaté peut en partie s'expliquer par une cinétique de perte d'eau différente lors des deux études. Pour le PVDF, un pic endothermique autour de 65°C est observé en DSC. Ce pic est lié à un phénomène de cristallisation secondaire lors d'un stockage à température ambiante. La fusion des cristallites correspond au pic, elle tend à accroître la valeur de c_p sur la première rampe en température [13]. Le pic disparaît au second passage.

4. Conclusion

L'utilisation d'une excitation en régime périodique permet de déterminer les propriétés thermophysiques d'un matériau (conductivité et diffusivité thermique) en fonction de la température. La géométrie de ces échantillons ainsi que la gamme de température utilisable rend la méthode particulièrement bien adaptée pour la caractérisation thermophysique de matériaux polymères et de composites à matrice polymère. Les tests doivent se poursuivre pour d'autres polymères (thermoplastiques amorphes, élastomères, thermodurcissables) et pour une gamme de température plus large.

Références

- [1] A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, *Handbook of multiphase polymer systems*, Chapitre 10, John Wiley and Sons Ltd, 2011
- [2] A. Degiovanni, *Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle*, R 2850 (1994)
- [3] J-C. Krapez, *Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle*, R 2958 et R 2959 (2007)
- [4] S-E. Gustaffson, *Rev. Sci. Instrum.*, 62, 797-804, 1991
- [5] A. Boudenne, L. Ibos, E. Géhin, Y. Candau, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37, 132-139, 2004
- [6] R. Tlili, Thèse Université Paris-Est, 2010
- [7] D. Maillot, A. Degiovanni, J.C. Batsale, C. Moyne and S. Andre, *Thermal Quadrupoles: Solving the Heat Equation through Integral Transforms*, John Wiley & Sons, 2000
- [8] A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, *Meas. Sci. Technol.*, 17, 1870-1876, 2005
- [9] J-F. Shackelford, W. Alexander, "*Materials science and engineering handbook*", 3rd Ed., CRC Press, USA, 2001
- [10] J-P. Holman, "*Heat Transfer*", 8th Ed., McGraw Hill, USA, 1997
- [11] NETZSCH, Thermal Properties of polymers; Disponible sur http://www.netzsch-thermal-analysis.com/data/uploads/File/Poster_TPFPolymers_H560_0511_mLUPE.pdf
- [12] W-N. Dos Santos, C-Y Iguchi, Jr-R. Gregorio, *Polymer Testing*, 27, 204-208, 2008
- [13] M. Neidhöfer, F. Beaume, L. Ibos, A. Bernès, C. Lacabanne, *Polymer*, 45, 1679-1688, 2004

Remerciements

Les auteurs remercient Madame Rajaa MOUZOURI, étudiante en stage de DUT de Chimie de l'IUT de Créteil-Vitry, pour sa participation à ces travaux.