

# Modélisation micro-macro de la conductivité thermique effective de composites polymères conducteurs.

Thomas PARENTEAU<sup>1\*</sup>, Patrick GLOUANNEC<sup>1</sup>, Jean-François FELLER<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne

Centre de Recherche – rue de Saint Maudé – BP92116 – 56321 LORIENT CEDEX

\*thomas.parenteau@univ-ubs.fr

## Résumé

L'objectif de cette étude est de développer un outil numérique permettant de prédire les conductivités thermiques et électriques effectives de composites polymères conducteurs (CPC). L'approche utilisée est de type micro-macro. Le comportement macroscopique du composite est déterminé à partir du comportement de ces constituants et d'une démarche d'homogénéisation périodique. On s'intéresse dans un premier temps à la conductivité thermique des CPC.

## Nomenclature

$T$	température, $K$	<i>Symboles grecs</i>	
$L$	dimension macroscopique, $m$	$\Omega$	domaine d'étude
$l$	dimension caractéristique du VER, $m$	$\partial\Omega_{mc}$	interface matrice/charge
<i>Indices et exposants</i>		$\lambda$	conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
$m$	matrice		
$c$	charge		
$^{eff}$	propriété effective		
$\alpha$	phase		

## 1. Introduction

Les composites polymères conducteurs s'avèrent intéressants pour la réalisation d'échangeur de chaleur. Ces matériaux présentent de nombreux avantages tels qu'une faible densité, une bonne résistance à la corrosion chimique ou encore une mise en œuvre aisée. Pour les applications visées, l'enjeu majeur est de réussir à obtenir une conductivité thermique élevée sans pour autant pénaliser les autres propriétés thermophysiques et leur mise en œuvre.

L'objectif de nos travaux est de quantifier l'influence de différentes matrices et types de charges sur les phénomènes de conduction thermique et électrique [1], et de disposer d'une description macroscopique nécessaire à la simulation du comportement thermophysique des matériaux en usage. Étant donnée la complexité des architectures conductrices constituées par l'association de différents types de charge dispersée dans des matrices polymères, les modèles prédictifs disponibles dans la littérature ne permettent pas de décrire convenablement les comportements observés des matériaux de l'étude [2].

Déterminé par la méthode de la plaque chaude gardée [3], il a été montré que la conductivité thermique des particules n'explique pas à elle seule les propriétés macroscopiques des CPC. En effet, on constate que pour deux des quatre composites étudiés à matrice PSs, leur conductivité  $\lambda^{eff}$  est similaire pour un taux de charge identique, alors que dans le premier cas le rapport  $\lambda_c/\lambda_m$  est d'environ 50 et dans l'autre cas de 1050 [2]. Il apparaît donc que le facteur de forme des particules est également important ainsi que la capacité de

ces dernières à former un réseau percolant. Différents modèles disponibles dans la littérature ont été utilisés afin de prédire les propriétés effectives des CPC. Le modèle empirique d'Agari et Uno [4-5] donne les meilleurs résultats, à condition d'ajuster les paramètres du modèle aux données expérimentales. Il est alors difficile de prédire les propriétés des CPC lors de la démarche de conception de ces matériaux. On voit ainsi tout l'intérêt de pouvoir disposer d'un outil numérique de description des structures multi-échelles permettant de prédire la conductivité thermique effective à partir d'une description à l'échelle micro. C'est dans ce contexte qu'une approche numérique par homogénéisation périodique est mise en place.

## 2. L'homogénéisation périodique

Si la morphologie du matériau hétérogène le permet, il est possible de déterminer ces propriétés macroscopiques par une méthode d'homogénéisation périodique. Il est ainsi possible de n'étudier qu'une cellule de base  $Y$  de l'arrangement périodique. On dit alors que le matériau constitutif est  $Y$ -périodique (figure 1). Cette approche, utilisée dans divers domaines [6-10], est intéressante car la morphologie du matériau est directement modélisée, en limitant ainsi le nombre d'hypothèses simplificatrices. La démocratisation de cette technique dans le domaine de la recherche est liée aux avancées technologiques permettant de définir la morphologie des hétérogénéités et également à l'outil informatique. En effet, pour des matériaux hétérogènes à structure complexe dans lequel la cellule de base comprend un nombre important d'hétérogénéités, le nombre de degré de liberté associée à la discrétisation géométrique devient élevé et nécessite l'emploi d'outils informatiques performants [11].

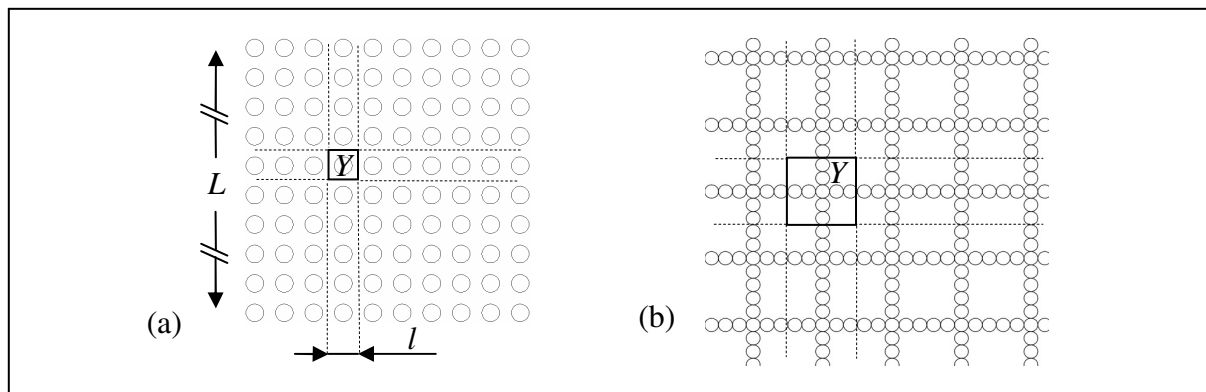


Figure 1 : Exemples de matériaux composites à morphologie périodique avec cellule de base  $Y$  et dimensions caractéristiques. Existence d'un réseau percolant de charge dans le cas (b).

### 2.1. Mise en équation du problème

La première étape consiste à déterminer le volume élémentaire représentatif (VER) de la microstructure. Dans le cas d'un matériau à morphologie périodique, la définition de ce volume est aisée puisqu'il s'agit d'identifier le motif qui permet de représenter la morphologie globale par répétition périodique. Il faut toutefois que la dimension caractéristique  $l$  de la cellule de base  $Y$  soit suffisamment petite devant la dimension  $L$  de la structure macroscopique. Dans notre cas, le matériau hétérogène est biphasé avec une matrice isolante et des particules conductrices. Dans le cas stationnaire sans source de chaleur, le problème de conduction de la chaleur appliqué à ces matériaux peut ainsi s'exprimer par :

$$\lambda_{\alpha} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (1)$$

avec  $\lambda$  la conductivité thermique qui dépend de la nature des constituants du composite :

$$\lambda_\alpha = \begin{cases} \lambda_c & \text{si } x \in \Omega_c \text{ (conductivité thermique des particules)} \\ \lambda_m & \text{si } x \in \Omega_m \text{ (conductivité thermique de la matrice)} \end{cases}$$

Dans la gamme de température étudiée, on peut supposer la conductivité thermique effective indépendante de la température [2]. On considère alors la conductivité des constituants également constante. Le vecteur de densité de flux thermique  $q$  est défini par :

$$\vec{q} = -\lambda_\alpha \overrightarrow{\text{grad}}(T) \quad (2)$$

L'interface matrice/charge  $\partial\Omega_{mc}$  est supposée parfaite. La création de porosité et l'existence de phénomènes convectif et radiatif entre les phases ne sont pas prises en compte. La densité de flux de chaleur est ainsi conservée lors du passage d'un matériau à l'autre :

$$-\lambda_c \frac{\partial T_c}{\partial x} \vec{n} = -\lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial x} \vec{n} \quad \text{sur } \partial\Omega_{mc} \quad (3)$$

Dans le cas d'une approche par homogénéisation périodique, les conditions aux limites requièrent une formulation particulière. Elles sont appliquées sur les bords extérieurs du domaine  $Y$  et impliquent que le champ solution prenne des valeurs identiques aux nœuds en vis-à-vis sur les faces opposées de  $Y$ . Dans ce formalisme, nous utilisons des conditions de Dirichlet :

$$T = \langle \nabla T \rangle \cdot x + T' \quad (4)$$

avec  $T$  la température imposée,  $\langle \nabla T \rangle = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \nabla T \, d\Omega$  et  $T'$  une fluctuation périodique de  $T$ , prenant la même valeur en deux points homologues de faces opposées. Ces conditions limites (CL) sont imposées en pratique par l'intermédiaire de multiplicateurs de Lagrange, en ajoutant un inconnu à chaque degré de liberté sur les bords de la cellule  $Y$ . Pour que le champ calculé aux nœuds en vis-à-vis sur les surfaces de la cellule de base soit exact, il est nécessaire que la discrétisation géométrique en éléments finis du matériau hétérogène soit également identique en vis-à-vis. Avec cette approche, la conductivité thermique effective du CPC étudié est définie par :

$$\lambda^{eff} = \frac{1}{|\Omega|} \left( \int_{\Omega_c} \lambda_c \, d\Omega + \int_{\Omega_m} \lambda_m \, d\Omega \right) \quad (5)$$

En pratique, cette grandeur macroscopique est déterminée en exploitant une approche similaire à la plaque chaude gardée, par intégration de la loi de Fourier le long du VER :

$$\lambda^{eff} = \frac{Q_0 \, l}{S \, \Delta T} \quad (6)$$

avec  $Q_0$  le flux de chaleur déterminé par le calcul élément fini sur la surface orientée  $S$  et  $\Delta T$  la différence de température imposée entre les faces opposées de la cellule de base  $Y$ . Avec cette méthode, seule la conductivité thermique effective normale à la surface  $S$  est analysée.

## 2.2. Intérêt de l'approche

Considérons un matériau hétérogène à structure périodique, dont les charges sont des fibres cylindriques de longueur infinie et parallèle entre elles, noyées dans une matrice continue. Il est alors possible de définir des cellules de base de longueur  $l$  telles que  $Y_i$  et  $Y_j$  (figure 2a).

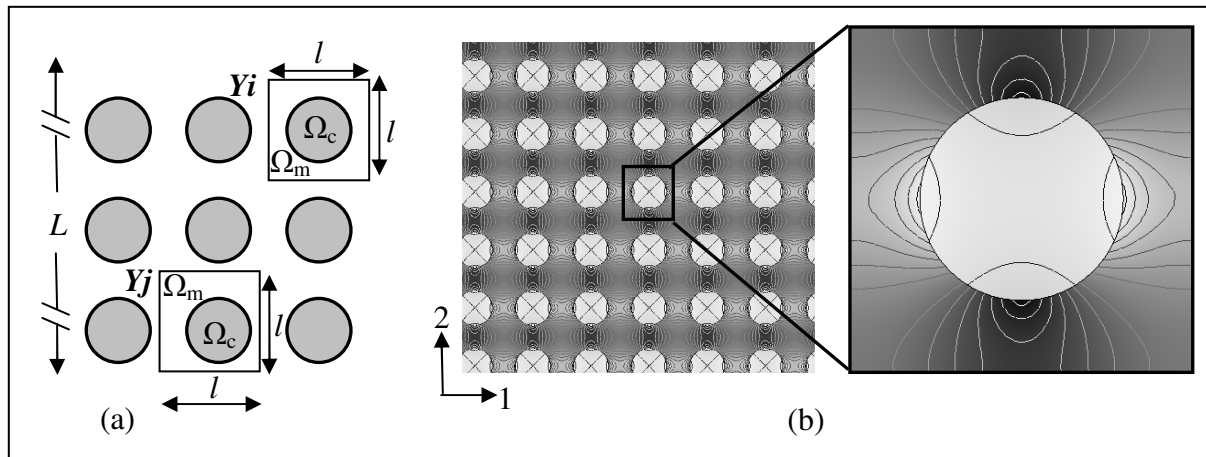


Figure 2 : Fibres noyées dans une matrice et cellules de base Y associées (a), visualisation de la densité du flux thermique loin des CL pour un  $\Delta T$  imposé dans la direction 1 (b)

En modélisant cette structure constituée d'une grande quantité de particules soumise à une différence de température suivant deux faces opposées (tel que l'essai de la plaque chaude gardée), on obtient localement la répartition du flux de chaleur présentée à la figure 2b. Les isovaleurs qui tendent vers le blanc indiquent des niveaux plus importants que pour les isovaleurs sombres. Ce code couleur est respecté dans la suite de l'exposé et les niveaux atteints sont propres à chaque graphique. Le résultat de cette modélisation est obtenu par l'intermédiaire du logiciel Comsol, en utilisant un rapport de conductivité thermique de 10 entre les particules et la matrice de conductivité moindre. La discrétisation géométrique est réalisée avec des éléments finis triangulaires à interpolation quadratique.

En ne prenant en compte cette fois-ci qu'une cellule de base présentée à la figure 2a, on obtient une répartition de la densité du flux de chaleur différente si l'on impose des conditions limites non périodiques (figure 3a). Sur cette cellule, un flux de chaleur est imposé ; le résultat serait similaire avec des conditions de Dirichlet non périodiques. En revanche, si les conditions limites respectent le formalisme imposé par l'homogénéisation périodique, le flux de chaleur dans une cellule de base est identique avec celle que l'on peut observer à la figure 2b. De plus, ce résultat ne dépend plus de la cellule de base étudiée (figures 3b et 3c).

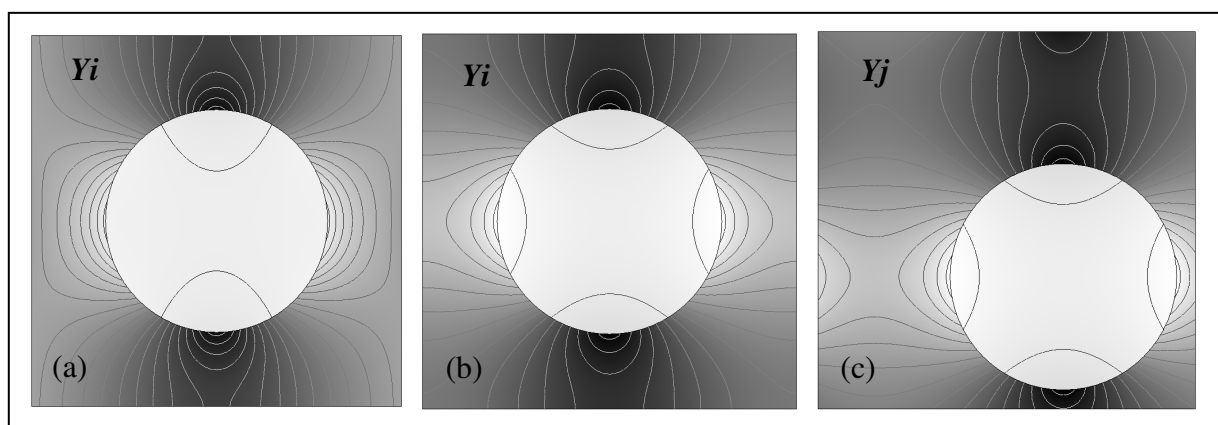


Figure 3 : Visualisation de la densité du flux thermique dans le cas d'une cellule de base  $Y_i$  avec CL non périodiques de type Neumann (a), puis dans les cas de cellules de base  $Y_i$  (b) et  $Y_j$  (c) avec CL périodiques de type Dirichlet.

### 3. Application aux composites PSs/AlN

Dans cette première approche, nous nous intéressons à la conductivité thermique des CPC constitués d'une matrice polymère en polystyrène syndiotactique (PSs) associée à des particules de nitrure d'aluminium (AlN). Ces dernières peuvent être assimilées à des particules sphériques avec un diamètre moyen de  $4.2\mu\text{m} \pm 2.5$ . Leur conductivité thermique, estimée à  $190\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , est supérieure à celle du PSs qui est de  $0.18\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [2].

D'après les essais expérimentaux et les modèles empiriques utilisés par [2], il a été mis en évidence que l'apparition d'un réseau percolant de charge au sein des CPC permettait d'améliorer de manière importante leur conductivité thermique. On se propose ici de réaliser une première étude, en 2D, afin de vérifier l'impact d'un réseau percolant sur les propriétés effectives. Ce changement de dimension implique que les charges sont supposées être des fibres de longueur infinie, mais cela permet de limiter le nombre de degrés de liberté. En effet, si l'on souhaite modéliser de manière fiable un réseau percolant, un grand nombre d'éléments finis doivent être utilisés en raison du raffinement nécessaire proche des zones de contact. Cette étude étant une première approche, nous nous limiterons au cas 2D dans cette présentation.

Deux morphologies avec le même taux de charge sont étudiées :

- cas A : les particules sont noyées dans une matrice continue (figure 1a),
- cas B : les particules sont en contact, formant ainsi un réseau percolant (figure 1b).

En déterminant la conductivité thermique effective par l'intermédiaire de l'équation 6, on obtient une très forte augmentation de la conductivité  $\lambda^{eff}$  avec un réseau percolant, qui passe de  $0.32\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  dans le cas A à  $9.5\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  dans le cas B. Les isovaleurs de densité de flux thermique correspondantes sont présentées aux figures 4a et 4b. Il est à noter que si l'on modifie de 10% la conductivité thermique des charges (AlN) cela a peu d'incidence sur la valeur de la conductivité du composite du fait du rapport  $\lambda_c/\lambda_m$  qui reste important.

Lorsqu'il n'existe plus de contact, mais toujours avec des charges cylindriques très proches les unes des autres, la conductivité  $\lambda^{eff}$  décroît rapidement avec la distance qui les sépare (figure 4c). En effet, pour une distance équivalente à 1/200 de la taille d'une particule,  $\lambda^{eff}$  chute à  $1.33\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , puis à  $0.95\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour 1/100 jusqu'à  $0.631\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour 1/35 de la taille d'une particule. Ces résultats montrent que les conditions d'interface peuvent avoir un impact conséquent sur les valeurs de la conductivité thermique effective.

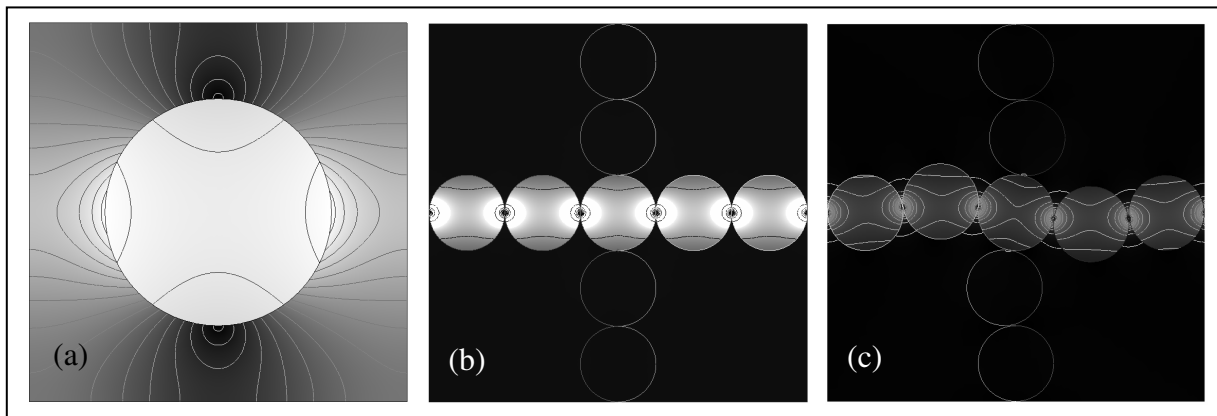


Figure 4 : Milieux fibreux noyés dans une matrice discontinue avec fibres connexes (a) et les allures des flux thermique pour les deux cas étudiés : matrice continue b) et discontinue c)

Si l'on souhaite obtenir un matériau fortement conducteur de chaleur à taux de charge identique, il faut donc clairement privilégier celui pour lequel les charges forme un réseau

percolant. Dans le cadre de l'approche périodique, cela signifie également que si l'on désire modéliser un matériau existant, il sera nécessaire d'exploiter des dispositifs de caractérisation à faible échelle permettant d'accéder à la morphologie des CPC avec précision, surtout s'il y a contact entre les charges.

## 4. Conclusion

Un outil numérique a été développé à partir du logiciel Comsol, permettant de modéliser les propriétés thermiques de matériaux hétérogènes tels que les CPC, sans avoir à décrire la structure du matériau dans son ensemble. Cette approche par homogénéisation périodique a permis de mettre en évidence l'importance des réseaux percolant sur la conductivité thermique macroscopique et la nécessité d'intégrer les problèmes d'interface. La résistivité électrique des CPC étant également un axe de recherche important [12], un couplage thermo-électrique sera implémenté, puis étendu au 3D.

## Références

- [1] G. Droval, P. Glouannec, P. Salagnac, J. F. Feller, "Electrothermal behaviour of conductive polymer composite heating elements filled with ceramic particles", *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 22-4 (2008), 545-554.
- [2] G. Droval, J. F. Feller, P. Salagnac, P. Glouannec, "Thermal conductivity enhancement of electrically insulating syndiotactic poly(styrene) matrix for diphasic conductive polymer composites", *Polymers for Advanced Technologies*, 17 (2006), 732-745.
- [3] A. W. Pratt, "Heat transmission in low conductivity materials", *In Thermal Conductivity*, Col. 1, R.P. Tye, Ed., Academic Press, London (1969), 301-405.
- [4] Y. Agari, M. Yanaka, S. Nagai, T. Uno, "Thermal conductivity of a polymer composite filled with mixtures of particles", *Journal of Applied Polymer Science*, 34-4 (1987), 1429-1437.
- [5] Y. Agari, A. Ueda, S. Nagai, "Thermal conductivity of a polymer composite", *Journal of Applied Polymer Science*, 49-9 (1993), 1625-1634.
- [6] S. C. Baxter, M. I. Hossain, L. L. Graham, "Micromechanics based random material property fields for particulate reinforced composites", *International Journal of Solids and Structures*, 38-50 (2001), 9209-9220.
- [7] T. Aizawa, Y. Prawoto, F. Tsumori, "Coupled, macro-micro modeling for hot deformation and sintering", *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 149-1 (2002), 307-324.
- [8] T. Kanit, F. N'Guyen, S. Forest, D. Jeulin, M. Reed, S. Singleton, "Apparent and effective physical properties of heterogeneous materials: Representativity of samples of two materials from food industry", *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 195-33 (2006), 3960-3982.
- [9] A. Alzina, E. Toussaint, A. Béakou, B. Skoczen, "Multiscale modelling of thermal conductivity in composite materials for cryogenic structures", *Composite Structures*, 74-2 (2006), 175-185.
- [10] E. Monteiro, J. Yvonnet, Q.C. He, "Computational homogenization for nonlinear conduction in heterogeneous materials using model reduction", *Computational Materials Science*, 42-4 (2008), 704-712.
- [11] S. Forest, "Milieux continus généralisés et matériaux hétérogènes", Mines Paris – presses édition (2006).
- [12] P. Glouannec, P. Chauvelon, J.F. Feller, H. Noël, J.-P. Ploteau, "Current passage tubes in conductive polymer composite for fluid heating", *Energy Conversion and Management*, 49-4 (2008), 493-505.