

Etude comparative de propriétés thermophysiques et diélectriques des composites polymère/céramiques et polymère/fibres naturelles.

Boudjemaa AGOUDJIL¹, Abderrahim BOUDENNE², Laurent IBOS^{2*}, Magali FOIS², Yves CANDAU², Jean-Charles MAJESTE³, Sabu THOMAS⁴

¹Laboratoire de Physique, Energétique Appliquée (LPEA), Université El-Hadj-Lakhdar Batna. 1, rue Chahid Boukhrouf Mohamed El-Hadi, 05000 Batna, Algérie

²Centre d'Etude et de Recherche en Thermique, Environnement et Systèmes (CERTES) – EA 3481 Université Paris 12 Val de Marne – 61, avenue du Général de Gaulle – 94010 Créteil Cedex

³Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, CNRS UMR 5156, Faculté des Sciences et Techniques, Université Jean Monnet, 23 rue du Dr. Paul Michelon, 42023 Saint Etienne Cedex 2

⁴School of Chemical Sciences, Mahatma Gandhi University, Priyadarshini Hills P.O., Kottayam 686 560, Kerala, Inde

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

Résumé - Ce travail porte sur l'étude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques et diélectriques de matériaux composites. Les matériaux étudiés sont constitués de poudres de Titanate de Baryum (BaTiO_3) dispersées dans une matrice d'Ethylène Vinyl Acetate (EVA) et d'une matrice Polyester chargée par diverses fibres naturelles. Une étude de l'influence de concentration, de la taille des charges, de l'hybridation et de traitements chimiques des fibres naturelles a été effectuée.

Nomenclature

k conductivité thermique, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 a diffusivité thermique, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
 d diamètre moyen des particules, μm

Symboles grecs

φ fraction volumique en charges
 ρ masse volumique, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
 ϵ_r permittivité diélectrique relative

1. Introduction

Le développement durable de nos activités industrielles sera l'un des grands enjeux du 21^{ème} siècle. Nous aurons à faire face simultanément à une raréfaction des ressources fossiles et aux risques écologiques, notamment l'effet de serre. L'usage de la biomasse pour la chimie, l'énergie et les matériaux est une des réponses. L'usage des fibres naturelles pour le renforcement des polymères se développe car il permet de diminuer les impacts environnementaux. Les travaux de recherche dans ce domaine concernent principalement les fibres végétales (lin, chanvre, jute, sisal, ramie, coir,...) et permettent la réalisation de biocomposites [1]. En effet, les propriétés mécaniques rapportées aux densités de ces fibres sont comparables, voire supérieures, à celles des fibres de verre par exemple [2]. En plus de leur bonne propriétés spécifiques (dues à leur faible densité), les principaux avantages des fibres naturelles sont leur prix, leur innocuité sanitaire et leur biodégradabilité [3].

Du fait de leur permittivité diélectrique très élevée, les céramiques sont largement utilisées dans la fabrication des capacités, de divers composants électroniques et des appareils à micro-ondes. Par ailleurs, en raison du prix faible des polymères, des composites à base de céramiques et polymères ont été développés pour combiner plusieurs propriétés ; densité faible, pertes diélectriques faibles et permittivité diélectrique élevée. Ces matériaux sont

utilisés par exemple dans les structures des circuits imprimés et dans d'autres domaines de l'électronique [4].

La prévision des propriétés mécaniques, thermiques et diélectrique de ces matériaux devient primordiale. Ceci nécessite la connaissance des lois de comportement de ces matériaux. Or la dispersion des propriétés des constituants et la variabilité de la microstructure due aux procédés de fabrication rendent cette tâche très délicate. D'où la nécessité de réaliser des mesures expérimentales pour caractériser les matériaux hétérogènes.

Dans ce document, nous nous intéressons à l'étude comparative des propriétés thermiques et diélectriques des composites à base de poudres de Titanate de Baryum (BaTiO_3) dispersées dans une matrice d'Ethylene Vinyl Acetate (EVA) d'une part et d'une matrice Polyester renforcée par diverses fibres naturelles (fibres de Sisal) d'autre part. Dans un premier temps, nous présentons les méthodes de préparation et de caractérisation des composites, puis nous étudierons l'effet de divers paramètres tels que la taille des particules de BaTiO_3 , la concentration volumique en charges ou en fibres et l'effet de traitements chimiques des fibres de Sisal sur la conductivité thermique k et la permittivité diélectrique relative ϵ_r . Enfin, nous comparerons les évolutions respectives de ces propriétés afin d'examiner l'existence de corrélations.

2. Préparation des matériaux composites étudiés

2.1. Composites Polyester / fibres naturelles

Pour les biocomposites, deux séries d'échantillons constitués d'une matrice polyester et de fibres de sisal ont été réalisées. Les échantillons ont été fabriqués en disposant les fibres dans un moule ($150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) et en versant par la suite une résine polyester. Le moule est ensuite porté à une température de 30°C et pressé pendant 12 heures. La première série de composites comprend une matrice polyester avec des concentrations de 20, 30, 40 et 50% en volume de fibres de sisal non traitées. Une image par MEB pour un composite comprenant 40% de fibres naturelles non traitées est présentée en figure 1. La deuxième série contient 5 composites réalisés en utilisant des fibres de sisal qui ont préalablement subi un traitement thermique (séchage) ou chimique (Permanganate de Potassium, Silane, Soude (NaOH) ou benzoylchloride). Pour cette série de composites, la concentration volumique en fibres est de 40% quel que soit le traitement effectué.

2.2. Composites EVA / BaTiO_3

Ces composites ont été préparés par dispersion de poudres de titanate de baryum 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 700 s à une température de 100°C et en utilisant une vitesse de rotation de 20 tours/min. Par la suite, les mélanges sont pressés dans un moule de dimensions $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ à 130°C pendant 10min sous une pression de 200bars. Deux séries de composites ont été réalisées :

- série BT_9 : EVA + poudres de titanate de baryum de diamètre moyen égal à $9 \mu\text{m}$;
- série BT_{105} : EVA + poudres de titanate de baryum de diamètre moyen égal à $105 \mu\text{m}$;

Les propriétés des différentes charges sont regroupées dans le tableau 1. Une observation par MEB d'un composite BT_9 possédant 10% en volume de titanate de baryum est présentée sur la figure 2. On peut noter ici l'excellente dispersion des charges dans la matrice et la forme irrégulière des charges.

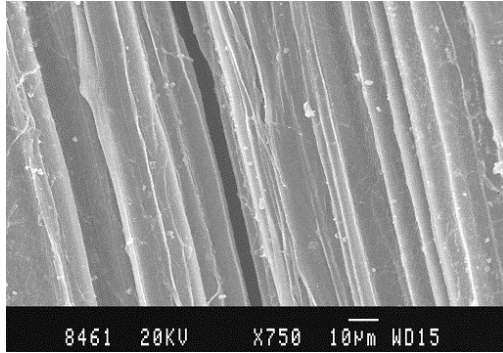


Figure 1 : Image MEB du composite Polyester et de 40% de fibres de sisal non traitée.

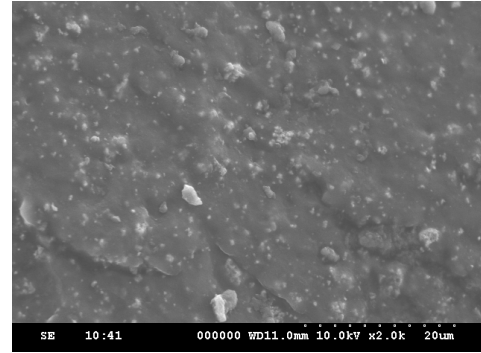


Figure 2 : Observation MEB d'un composite BT₉ ($\varphi_{vol.} = 10\%$)

Composite / Charge	d μm	ρ kg.m^{-3}	k $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	ϵ_r
BT ₉ /BaTiO ₃	9	6000	2.7	1700
BT ₁₀₅ /BaTiO ₃	105	6000	2.7	1700

Tableau 1 : Propriétés des charges utilisées

3. Méthodes de caractérisation

3.1. Conductivité thermique

La conductivité et la diffusivité thermique des composites ont été mesurées en utilisant une méthode de mesure périodique, décrite en détail dans la référence [5]. L'échantillon, de dimensions 44mm × 44mm × 3 mm, 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 [6], 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. La conductivité thermique obtenue correspond à la conductivité dans le sens transverse au plan du composite. La conductivité effective dans le plan du composite peut être légèrement différente compte tenu d'une orientation préférentielle des fibres dans le plan de l'échantillon. Néanmoins, la comparaison entre échantillons est possible car tous ont été préparés par le même procédé hormis le traitement chimique appliqué.

3.2. Permittivité diélectrique relative ϵ_r

Les valeurs expérimentales de ϵ_r ont été obtenues à partir des mesures de la capacité des échantillons parallélépipédiques (44 mm × 44 mm × 3 mm) à température ambiante et dans une plage de fréquence allant de 10³ Hz jusqu'à 10⁶ Hz, en considérant que l'échantillon forme un condensateur plan. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un pont d'impédances et d'un montage 4 fils permettant de minimiser l'influence de l'impédance du câblage. La dépendance en fréquence de ϵ_r étant faible pour tous les échantillons, les valeurs retenues correspondent à la valeur moyenne (sur 10 mesures) mesurée à 10⁴ Hz. Les incertitudes indiquées sont obtenues à partir de l'écart-type sur les 10 mesures réalisées.

4. Résultats et Discussion

4.1. Conductivité thermique

Les variations de la conductivité thermique des composites BT₉ et BT₁₀₅ sont présentées dans la figure 3 en fonction de la concentration volumique en BaTiO₃. On observe une augmentation classique de la conductivité thermique des deux composites en fonction de la concentration en charges. Cette augmentation est légèrement plus importante pour les échantillons chargés avec des grosses particules que pour ceux chargés avec des petites particules à concentration volumique égale. Cette différence s'accroît aux fortes concentrations en charges. Les résultats expérimentaux ont été comparés à différents modèles théoriques de la littérature (modèles de Bruggeman, de Hatta & Taya et de Lewis & Nielsen) [7]. Globalement, ces différents modèles fournissent un ordre de grandeur correct de l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la concentration volumique en charges. Ceci est en partie dû au faible rapport des conductivités thermiques des charges et de la matrice ($k_{\text{BaTiO}_3} / k_{\text{EVA}} \sim 10$). Néanmoins, nous rappelons ici que ces modèles ne prennent pas en compte la taille des inclusions.

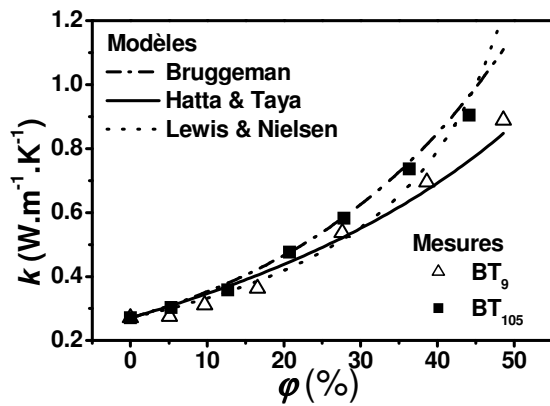


Figure 3 : Conductivité thermique des composites BT₉ et BT₁₀₅

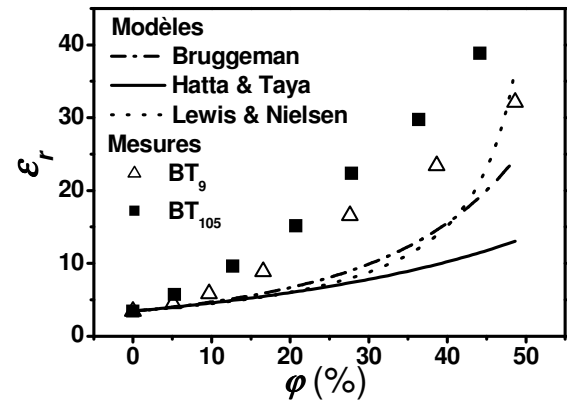


Figure 4 : Permittivité diélectrique normalisée des composites BT₉, BT₁₀₅

	N°	k $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	a $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\times 10^{-7}$	ϵ_r -
Polyester seul	{1}	$0,181 \pm 0,003$	$1,08 \pm 0,09$	$3,60 \pm 0,04$
+ 20% fibres non traitées	{2}	$0,198 \pm 0,004$	$1,34 \pm 0,06$	$5,27 \pm 0,04$
+ 30% fibres non traitées	{3}	$0,203 \pm 0,003$	$1,40 \pm 0,05$	$5,67 \pm 0,04$
+ 40% fibres non traitées	{4}	$0,190 \pm 0,004$	$1,35 \pm 0,06$	$4,86 \pm 0,03$
+ 50% fibres non traitées	{5}	$0,205 \pm 0,003$	$1,41 \pm 0,04$	$5,95 \pm 0,07$
+ 40% fibres (traitement thermique)	{6}	$0,201 \pm 0,003$	$1,42 \pm 0,05$	$6,31 \pm 0,03$
+ 40% fibres (traitement permanganate)	{7}	$0,214 \pm 0,007$	$1,36 \pm 0,12$	$7,38 \pm 0,04$
+ 40% fibres (traitement NaOH)	{8}	$0,151 \pm 0,003$	$1,21 \pm 0,07$	$9,22 \pm 0,06$
+ 40% fibres (traitement silane)	{9}	$0,176 \pm 0,003$	$1,27 \pm 0,03$	$5,46 \pm 0,03$
+ 40% fibres (traitement benzoylchloride)	{10}	$0,234 \pm 0,003$	$1,45 \pm 0,04$	$6,12 \pm 0,04$

Tableau 2 : Propriétés thermophysiques mesurées pour les différents composites polyester + fibres de sisal

Les valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique des composites à matrice polyester renforcée par des fibres de sisal traitées ou non traitées sont présentées dans le

tableau 2 avec les incertitudes statistiques associées. Les variations de propriétés thermophysiques sont assez faibles, compte tenu du peu de différence entre les propriétés thermophysiques de la matrice et des fibres de Sisal. Néanmoins, ces variations sont significatives vis-à-vis des incertitudes de mesure, notamment pour la conductivité thermique.

4.2. Permittivité diélectrique

La figure 4 présente la variation de la permittivité diélectrique relative des composites BT₉ et BT₁₀₅ en fonction de la concentration volumique en BaTiO₃. On observe une augmentation non linéaire de ϵ_r . On constate également que les valeurs de la permittivité diélectrique sont plus importantes pour les échantillons chargés par les grosses particules que pour ceux chargés par les petites particules, résultat similaire à celui observé pour la conductivité thermique. Les données expérimentales ont été comparées aux mêmes modèles que pour la conductivité thermique. On observe ici un écart très important entre les prédictions et les données expérimentales, mis à part pour les faibles concentrations en charges de BaTiO₃ ($\varphi < 10\%$). Ce résultat s'explique en partie par le rapport très important entre les permittivités diélectriques relatives des charges et de la matrice ($\epsilon_{r,BaTiO_3} / \epsilon_{r,EVA} \sim 500$). La variation de la permittivité diélectrique relative des biocomposites en fonction de la concentration volumique des fibres et des différents traitements est donnée dans le tableau 2. On observe ici des différences plus importantes que dans le cas de la conductivité et de la diffusivité thermique.

5. Comparaison entre k et ϵ_r

La figure 5 présente la variation relative des valeurs expérimentales de la permittivité diélectrique des composites BT₉ et BT₁₀₅ en fonction de la variation relative de leur conductivité thermique. On remarque une relation linéaire entre les variations relatives de ces deux propriétés. Des droites de régression linéaire, correspondant à l'équation 1, ont été ajustées sur les points expérimentaux.

$$\left(\frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r,EVA}} - 1 \right) = \beta \left(\frac{k}{k_{EVA}} - 1 \right) \quad (1)$$

Composite	$\beta \pm \Delta\beta$	Facteur de régression R^2
BT ₉	$3,727 \pm 0,067$	0,996
BT ₁₀₅	$4,502 \pm 0,070$	0,996
Polyester / Sisal	$5,54 \pm 0,30$	0,964

Tableau 3 : Paramètres d'ajustement linéaire en utilisant l'équation (1).

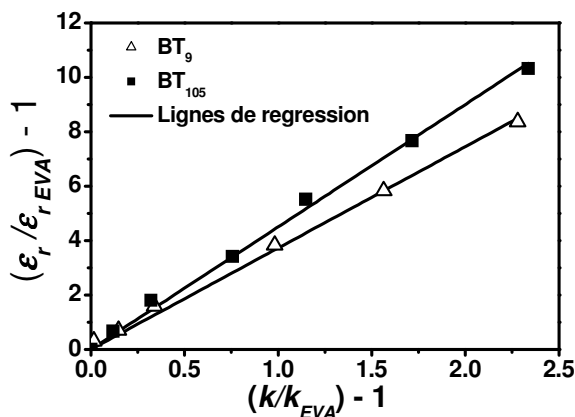


Figure 5 : Variations relatives de ϵ_r et de k des composites BT₉ et BT₁₀₅

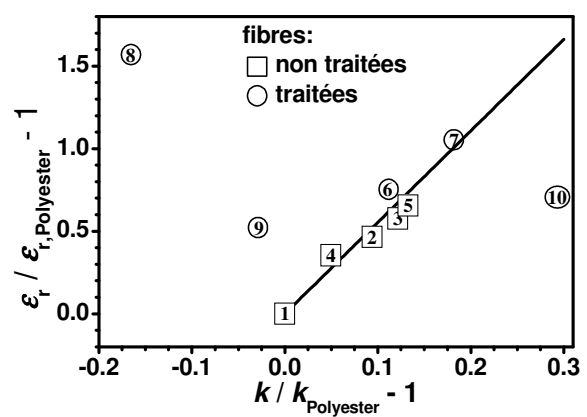


Figure 6 : Variations relatives de ϵ_r et de k des composites Polyester / Sisal

Les résultats de cet ajustement sont présentés dans le tableau 3. Cette linéarité est confirmée par les valeurs du facteur de régression qui sont très proches de 1 (Cf. Tableau 3). On note toutefois une légère différence entre les pentes des deux droites ; ceci est dû au fait que l'influence de la taille des charges est plus significative sur la permittivité diélectrique que sur la conductivité thermique.

La figure 6 présente une analyse similaire pour les composites Polyester / fibres de Sisal. On constate ici également une relation linéaire entre les variations relatives de la permittivité diélectrique et de la conductivité thermique pour certains des composites testés (numérotés de 1 à 7 dans le tableau 2), c'est-à-dire ceux incluant des fibres non traitées et des fibres ayant subi un traitement thermique ou un traitement au permanganate de potassium. Les traitements à la soude et au silane (N° 8 et 9 respectivement) permettent d'obtenir une permittivité diélectrique plus élevée alors que la conductivité thermique diminue. En revanche, le dernier traitement (N° 10 – benzoylchloride) permet d'obtenir la conductivité thermique la plus élevée, tandis que la permittivité diélectrique augmente peu. Des mesures mécaniques complémentaires sont en cours afin de tenter d'expliquer plus en détail ces résultats.

6. Conclusion

Les résultats présentés dans cet article ont permis de montrer l'influence de charges de Titanate de Baryum et de fibres de Sisal sur les propriétés thermophysiques et diélectriques de matériaux composites à matrice polymère. Pour les composites EVA/BaTiO₃, Les mesures de conductivité thermique sont en accord avec les prédictions de modèles de la littérature du fait du faible rapport entre les conductivités thermiques du BaTiO₃ et de la matrice EVA. Ces mêmes modèles ne permettent pas d'obtenir une prédiction correcte de la permittivité diélectrique, malgré le fait qu'une relation linéaire entre les variations relatives de la permittivité et de la conductivité thermique ait été mise en évidence expérimentalement. Ceci signifie que des modèles similaires peuvent être utilisés pour prédire ces propriétés. Néanmoins, ce modèle, pour le moment inexistant dans la littérature, doit prendre en compte certains paramètres tels que la taille des inclusions et le rapport entre les propriétés de la charge (ou du renfort) et de la matrice. La corrélation expérimentale mise en évidence a été vérifiée pour des composites Polyester / fibres de Sisal pour des fibres non traitées et pour certains traitements thermique ou chimiques.

Références

- [1] C. Baley, Y. Grohens, I. Pillin, Etat de l'art sur les matériaux composites biodégradables, *Revue des composites et des matériaux avancés*, 14 (2004), 135-166.
- [2] K. Oksman, M. Skrifvars, J.F. Selin, Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 1317-1324.
- [3] A. Stamboulis, C.A. Baillie, S.K. Garkhail, H.G.H. Melick, T. Peijs, Environmental durability of flax fibres and their composites based on polypropylene matrix, *Appl. Compos. Mater*, 7 (2000), 273-294.
- [4] R. Popielarz, C.K. Chiang, Polymer composites with the dielectric constant comparable to the of barium titanate ceramics, *Materials Science Engineering B*, 139 (2007) 48-54.
- [5] 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.
- [6] D. Mailet, A. Degiovanni, J.C. Batsale, C. Moyne, S. André, *Thermal Quadrupoles : Solving the Heat Equation through Integral Transforms*, John Wiley & Sons (2000).
- [7] J. T. Mottram and R. Taylor, *Thermal transport Properties*, International Encyclopedia of composites, Ed. S. M. Lee, Vol. 5, Vch Publishers New York (1991).