

Propriétés thermophysiques de composites EVA / fibres de wollastonite argentées.

Radhouan TLILI¹, Abderrahim BOUDENNE¹, Laurent IBOS^{1*}, Volkan CECEN^{2,3}, Igor KRUPA²

¹Centre d'Etudes et de Recherche en Thermique, Environnement et Systèmes (CERTES - EA3481), Université Paris 12 Val de Marne, 61 avenue du Général de Gaulle - 94010 CRETEIL Cedex

²Polymer Institute, Department of special polymers and biopolymers, Slovak Academy of Science, Dúbravská cesta – 824236 BRATISLAVA, Slovakia

³Dokuz Eylul University, Mechanical Engineering Department – 35100 BORNOVA/IZMIR, Turkey

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

Résumé - Ce travail concerne l'étude de composites préparés par mélange de fibres de wollastonite métallisées à l'argent dans une matrice copolymère éthylène-acétate de Vinyle. L'emploi de ce type de fibres permet d'obtenir des composites à propriétés thermophysiques améliorées tout en minimisant la quantité de métal dans le composite. Les mesures de conductivité thermique sont comparées à différents modèles de la littérature et à un modèle simplifié de conductivité équivalente des fibres métallisées. Des caractérisations additionnelles (densité, diffusivité, Cp...) sont également présentées.

Nomenclature

k conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$
 a diffusivité thermique, $m^2.s^{-1}$
 Cp capacité thermique massique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$
 e épaisseur, m
 L longueur des fibres, m
 D diamètre des fibres, m
 w fraction massique
 T_m Température de fusion, $^{\circ}C$
 ΔH_m Enthalpie de fusion, $J.g^{-1}$

Symboles grec

α rapport d'aspect des fibres
 φ fraction volumique
 ρ masse volumique, $kg.m^{-3}$

Indices et exposants

W wollastonite
Ag Argent
m matrice polymère
f charges (fibres métallisées)

1. Introduction

Les polymères sont des matériaux possédant des conductivités thermiques faibles (en général de l'ordre de $0.1 W.m^{-1}.K^{-1}$). De nombreuses applications industrielles, en particulier dans le domaine de l'électronique, nécessitent l'utilisation de plastiques à propriétés thermophysiques améliorées [1]. La méthode la plus couramment utilisée consiste à mélanger à la matrice polymère des inclusions de matériaux conducteurs : métaux, graphite, certaines céramiques... Ces inclusions peuvent se présenter sous forme de billes, de particules irrégulières, de lamelles, de fibres courtes ou longues, ou bien encore de nanoparticules. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des propriétés de ces différents systèmes [1,2].

De manière générale, pour obtenir une augmentation significative de conductivité thermique, il est nécessaire d'inclure une quantité importante de matériau conducteur dans la matrice polymère, ce qui engendre une augmentation importante de masse volumique et du coût de fabrication et minimise ainsi l'avantage de l'utilisation de matériaux polymères ; ceci est particulièrement vrai dans le cas d'utilisation d'inclusions métalliques (Nickel ou Argent par exemple). Une des voies envisagée pour pallier ce problème est l'emploi de charges possédant une masse volumique et une conductivité thermique plus faibles, recouvertes d'une couche de métal. Des résultats prometteurs ont été obtenus en utilisant des billes de

polyamide ou de verre métallisées à l'argent [3,4] dispersées dans des matrices HDPE ou EVA. Nous présentons dans cette communication les résultats obtenus pour des composites préparés par dispersion de fibres courtes de wollastonite métallisées à l'argent dans une matrice éthylène-acétate de vinyle (EVA) [5].

2. Partie expérimentale

2.1. Préparation des échantillons

Les fibres de wollastonite commerciales (CaSiO_3 - Nyglos 4, NYCO, USA) ont été métallisées par voie électro-chimique à température ambiante. Les fibres sont ensuite lavées, filtrées et séchées à 60°C pendant 12 heures. Les échantillons composites ont été préparés par malaxage de granulés d'EVA (Miravithen® D 18000V, Leuna Polymer GmbH, Germany) contenant 18% en masse d'acétate de vinyle, avec les fibres de wollastonite argentées. Le mélange a été réalisé dans un malaxeur à 150°C pendant 10 min avec une vitesse de rotation de 35 tours/min. Les mélanges obtenus sont ensuite mis en forme par pressage à 150°C pendant 3 minutes pour obtenir des plaques de dimensions 45mm x 45mm x 4mm. Différents mélanges ont été réalisés pour des concentrations massiques en charges variant de 0 à 80%.

2.2. Méthodes de mesure et caractérisations préliminaires

Différentes caractérisations préliminaires ont été réalisées préalablement à l'étude thermique. L'étude granulométrique des fibres de wollastonite (voir figure 1) a permis de montrer que la plupart des fibres ont une longueur variant entre 10 et $100\mu\text{m}$, avec un maximum autour de $45\mu\text{m}$. Le rapport d'aspect des fibres est égal à 11. Une étude par MEB a permis de vérifier la bonne dispersion des fibres dans la matrice polymère (voir figure 2). Quelques agglomérats sont néanmoins présents, mais en faible quantité. Compte tenu de la faible longueur des fibres, il ne semble pas y avoir d'orientation privilégiée des fibres par rapport au plan des plaques de composites. Une étude par DSC a permis de vérifier que la présence des fibres ne modifiait pas la température de fusion, la température de cristallisation, ni le taux de cristallinité de la matrice. Les résultats sont présentés dans le tableau 1 pour la matrice EVA et le composite 20/80, c'est-à-dire comprenant 80% en masse de charges.

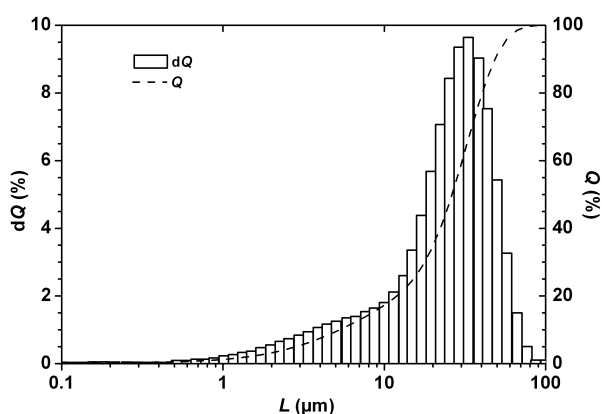


Figure 1 : Etude granulométrique des fibres de wollastonite

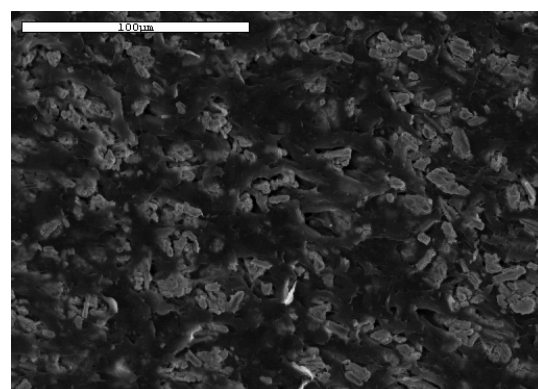


Figure 2 : Observation MEB d'un composite contenant 30% en masse de fibres (image en électrons secondaires)

Des mesures de densité ρ ont été réalisées en utilisant un pycnomètre. Les résultats sont présentés sur la figure 3. On constate un bon accord entre les données expérimentales et la loi des mélanges, traduisant une bonne qualité des mélanges réalisés, avec en particulier l'absence de bulles d'air dans les échantillons.

Echantillons	T_m °C	ΔH_m J.g ⁻¹	χ_c %	T_c °C	ΔH_c J.g ⁻¹
EVA	89.0	83	28	72.5	101
20/80	88.5	77	26	73.3	102

Tableau 1 : Résultats DSC pour la matrice EVA et le composite 20/80 ; température et enthalpie de fusion, taux de cristallinité (χ_c), température (T_c) et enthalpie (ΔH_c) de cristallisation.

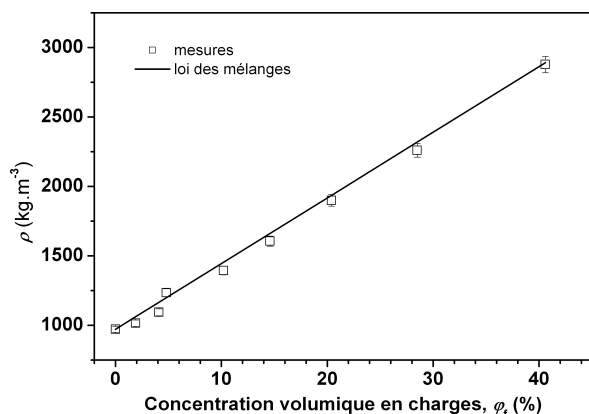


Figure 3 : Masse volumique des composites en fonction de la fraction volumique en charges

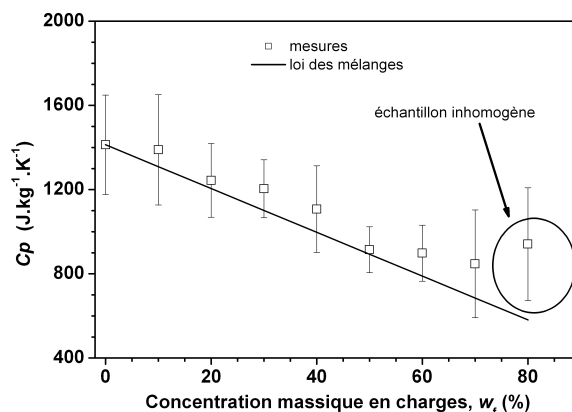


Figure 4 : Capacité thermique massique en fonction de la concentration massique en charges)

Le banc de mesure DICO permettant la caractérisation simultanée de la conductivité k et de la diffusivité thermique a des composites a été utilisé. Ce banc de mesure, basé sur une excitation thermique en régime périodique est présenté en détail dans la référence [6]. La connaissance de k , a et ρ permet le calcul de la capacité thermique massique $Cp = k/(\rho a)$.

3. Résultats et discussion

3.1. Mesures de propriétés thermophysiques

Les valeurs de conductivité et diffusivité thermique mesurées sont reportées dans le tableau 2 pour les différents échantillons. Ce tableau présente également la nomenclature des échantillons ainsi que les fractions volumiques et massiques en charges et en argent. k et a augmentent continûment lorsque l'on augmente la quantité de fibres métallisées dans le matériau. Ce résultat attendu montre qu'il est possible d'accroître significativement les propriétés thermophysiques d'un polymère en utilisant des charges isolantes métallisées. Dans le cas présent, une augmentation d'un facteur 10 de la conductivité thermique est obtenue avec une fraction volumique en argent de seulement 15%. Ces résultats viennent confirmer nos études précédentes. Les valeurs de capacité thermique massique obtenues sont tracées sur la figure 4 et comparées à la loi des mélanges calculée en considérant le cas d'un matériau à trois phases, soit :

$$Cp = Cp_m w_m + Cp_W w_W + Cp_{Ag} w_{Ag} \quad (1)$$

où Cp_m , Cp_W et Cp_{Ag} ont pour valeurs respectives 1413, 720 et 209 J.kg⁻¹.K⁻¹. Un bon accord est obtenu entre les données expérimentales et la loi des mélanges. Pour l'échantillon 20/80, une inhomogénéité de composition, provoquée lors de la fabrication, explique la valeur anormalement faible de la diffusivité thermique mesurée et plus élevée de la capacité thermique massique [5].

Nomenclature	w_f	Φ_f	$w_{f,Ag}$	$\Phi_{f,Ag}$	k	a
	%	%	%	%	$W.m^{-1}.K^{-1}$	$\times 10^{-7} m^2.s^{-1}$
EVA	0	0	0	0	0.13 (0.01)	0.96 (0.07)
90/10	10	1.9	6.8	0.7	0.14 (0.01)	0.98 (0.08)
80/20	20	4.1	13.6	1.5	0.16 (0.01)	1.21 (0.08)
70/30	30	6.8	20.4	2.5	0.19 (0.01)	1.28 (0.07)
60/40	40	10.2	27.2	3.8	0.29 (0.01)	1.90 (0.16)
50/50	50	14.6	34	5.4	0.42 (0.01)	2.83 (0.15)
40/60	60	20.4	40.8	7.5	0.73 (0.02)	4.27 (0.27)
30/70	70	28.5	47.6	10.5	1.14 (0.06)	5.67 (0.75)
20/80	80	40.6	54.4	15.0	1.32 (0.06)	4.86 (0.65)

Tableau 2 : Nomenclature des composites réalisés, fractions massiques et volumiques en fibres métallisées et en argent, résultats de conductivité et de diffusivité thermique

3.2. Comparaison aux modèles de la littérature

3.2.1. Modèles utilisés

De nombreux modèles ont été proposés par le passé pour la prédiction des propriétés thermophysiques de matériaux composites [1]. Nous utiliserons ici trois modèles applicables dans le cas de l'utilisation de fibres. Le modèle de Hatta & Taya permet le calcul de la conductivité thermique de polymères chargés par des fibres suivant la relation [7]:

$$k = k_m \left[1 + \varphi_f \frac{(k_f - k_m)(2S_{33} + S_{11}) + 3k_m}{3(1 - \varphi_f)(k_f - k_m)S_{11}S_{33} + k_m[3(S_{11} + S_{33}) - \varphi_f(2S_{11} + S_{33})] + 3k_m^2/(k_f - k_m)} \right] \quad (2)$$

avec

$$S_{11} = \frac{\alpha}{2(\alpha^2 - 1)^{3/2}} \left[\alpha \sqrt{\alpha^2 - 1} - \cosh^{-1}(\alpha) \right], \quad S_{33} = 1 - 2S_{11} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{L}{D} \quad (3)$$

Le modèle de Lewis & Nielsen inclue un paramètre A dont la valeur dépend de la forme des particules utilisées ainsi que la fraction maximale de compactage des charges φ_{\max} : selon la littérature $\varphi_{\max} = 62\%$ dans le cas de fibres de wollastonite [1] ($\varphi_{\max} = 45\%$ si l'on tient compte de la cristallinité de la matrice EVA [5]) et $A = 5.6$ pour des fibres de rapport d'aspect $\alpha = 11$ [1]. Ce modèle est défini par [8] :

$$k = k_m \frac{1 + AB\varphi_f}{1 - B\psi\varphi_f} \quad \text{avec} \quad \psi = 1 + \frac{(1 - \varphi_{\max})\varphi_f}{\varphi_{\max}^2} \quad \text{et} \quad B = \frac{k_f/k_m - 1}{k_f/k_m + A} \quad (4)$$

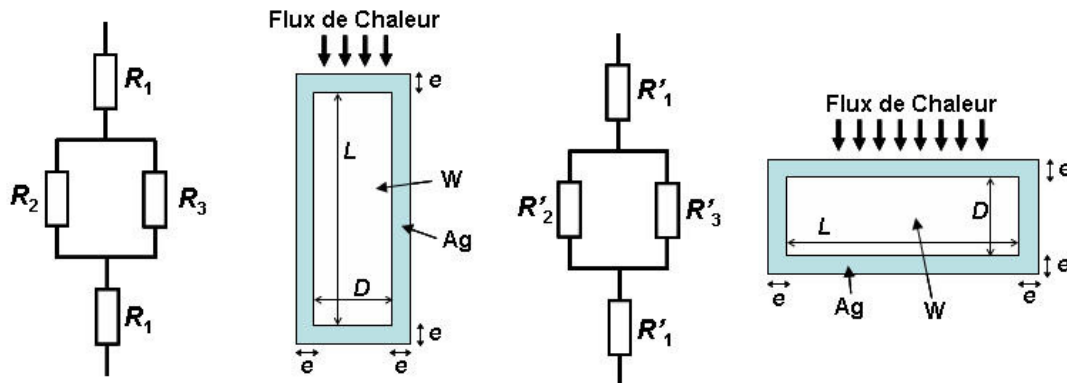


Figure 5 : Modélisation simplifiée de la conductivité thermique des fibres métallisées

Le troisième modèle retenu est un des seuls écrit pour le cas spécifique de charges recouvertes d'un revêtement, cas correspondant aux charges utilisées dans notre étude. Ce modèle, développé par Benveniste & Miloh inclue un paramètre d dépendant de la géométrie des charges : $d = 3$ pour des charges sphériques et $d = 2$ pour des charges cylindriques (valeur retenue dans notre cas). Ce modèle est défini par [9] :

$$k = k_m \frac{1+(d-1)(\varphi_{f,W} + \varphi_{f,Ag})\beta}{1-(\varphi_{f,W} + \varphi_{f,Ag})\beta} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{k_f/k_m - 1}{k_f/k_m + (d-1)} \quad (5)$$

$$\text{et} \quad k_f = k_{Ag} \frac{1+(d-1)\frac{\varphi_{f,W}}{\varphi_{f,W} + \varphi_{f,Ag}}\beta_{W,Ag}}{1-\frac{\varphi_{f,W}}{\varphi_{f,W} + \varphi_{f,Ag}}\beta_{W,Ag}} \quad \text{avec} \quad \beta_{W,Ag} = \frac{k_W/k_{Ag} - 1}{k_W/k_{Ag} + (d-1)} \quad (6)$$

3.2.2. Conductivité équivalente des fibres métallisées

Les modèles de Hatta & Taya et Lewis & Nielsen nécessitent la connaissance de la conductivité thermique des charges k_f . Dans notre étude, ce paramètre est inconnu. Une estimation de la valeur de cette conductivité a été réalisée en considérant une modélisation thermique simplifiée, présentée sur la figure 5. Les fibres sont supposées à section carrée. Cette modélisation permet le calcul d'une conductivité équivalente des charges dans le sens longitudinal k_L et transversal k_T [5]:

$$k_L = \frac{\delta + 1}{\delta/k_{Ag} + 1/k_{2//3}} \quad \text{et} \quad k_L = \frac{\varepsilon + 1}{\varepsilon/k_{Ag} + 1/k'_{2//3}} \quad \text{avec} \quad \delta = \frac{2e}{L} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{2e}{D} \quad (7)$$

et

$$k_{2//3} = \left(1 - \frac{1}{(1+\varepsilon)^2}\right)k_{Ag} + \frac{1}{(1+\varepsilon)^2}k_W \quad \text{et} \quad k'_{2//3} = \left(1 - \frac{1}{(1+\varepsilon)(1+\delta)}\right)k_{Ag} + \frac{1}{(1+\varepsilon)(1+\delta)}k_W \quad (8)$$

En supposant une orientation isotrope des fibres dans la matrice, la conductivité équivalente des fibres s'écrit :

$$k_f = \frac{1}{3}k_L + \frac{2}{3}k_T \quad (9)$$

Cette conductivité est tracée en fonction de la masse volumique des charges et de la fraction volumique d'argent dans les charges sur la figure 6. Nous avons considéré des valeurs de masse volumique de l'argent et de la wollastonite égales à 2.9 et 10.5 g.cm⁻³ et des valeurs de conductivité thermique de l'argent et de la wollastonite égales à 2 et 450 W.m⁻¹.K⁻¹ respectivement. Pour le cas précis des fibres utilisées pour la réalisation des échantillons, la masse volumique des fibres métallisées est égale à 5.7 g.cm⁻³, ce qui correspond à une conductivité thermique $k_f = 131$ W.m⁻¹.K⁻¹. Cette valeur est proche de celle calculée grâce au modèle de Benveniste & Miloh (Equation 6) : 128 W.m⁻¹.K⁻¹.

3.2.3. Comparaisons mesures-modèles

La comparaison entre les mesures de conductivité thermique et les modèles présentés précédemment est réalisée sur la figure 7. Le modèle de Benveniste & Miloh sous-estime fortement les valeurs de conductivité thermique pour $\varphi > 10\%$. Le modèle de Lewis & Nielsen sous-estime également les valeurs de conductivité. En ajustant les paramètres de ce modèle aux valeurs $A = 12.3$ et $\varphi_{\max} = 43.3\%$, on obtient un bon accord avec les mesures [5]. Ceci montre une fois encore que ces paramètres doivent donc être déterminés au cas par cas

[2,5]. Enfin, le modèle de Hatta & Taya permet d'obtenir des estimations proches des données expérimentales en utilisant la valeur de k_f obtenue au § 3.2.2 et est donc le mieux adapté à ce type de composite. Cependant, les modèles testés ne prennent pas compte l'existence de résistances de contact entre les différents constituants du matériau (fibres-matrice ou métal-fibres). La problématique est dans ce cas la détermination des valeurs de ces résistances thermiques de contact.

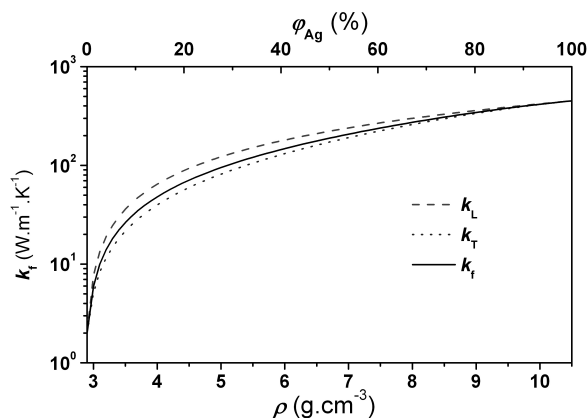


Figure 6 : Prédictions de la conductivité thermique des fibres de wollastonite métallisées

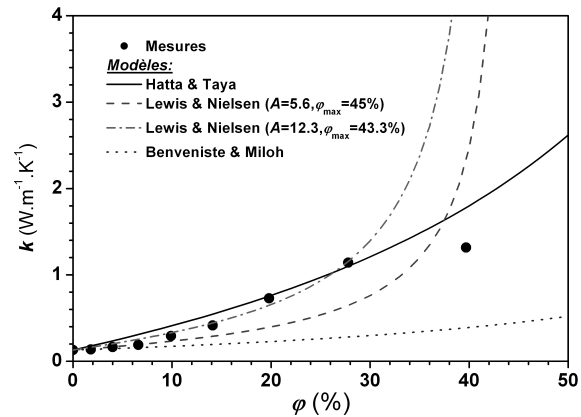


Figure 7 : Comparaison des mesures de conductivité thermique à quelques modèles de prédiction

4. Conclusion

Ce travail a permis de démontrer que l'utilisation de fibres minérales à faible conductivité revêtues d'une couche conductrice d'argent est une voie intéressante permettant un accroissement significatif des propriétés thermophysiques de polymères chargés tout en minimisant la quantité de métal nécessaire. Du point de vue de la modélisation de la conductivité thermique, le modèle de Hatta & Taya permet d'obtenir des prédictions proches des données expérimentales dans ce cas d'étude précis.

Références

- [1] D. M. Bigg, Thermal and electrical conductivity of polymer materials, *Adv. Polym. Sci.*, 119 (1995), 1-30
- [2] R. Pal, On the Lewis-Nielsen model for thermal/electrical conductivity of composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39 (2008), 718-726
- [3] I. Krupa, A. Boudenne, L. Ibos, Thermophysical properties of polyethylene filled with metal coated polyamide particles, *European Polymer Journal*, 43 (2007), 2443-2452
- [4] B. Agoudjil, L. Ibos, J.C. Majesté, Y. Candau, Y. Mamunya, Correlation between transport properties of Ethylene Vinyl Acetate/glass, silver-coated glass spheres composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39 (2008), 342-351
- [5] I. Krupa, V. Cecen, R. Tlili, A. Boudenne, L. Ibos, Thermophysical properties of ethylene-vinylacetate copolymer (EVA) filled with wollastonite fibers coated by silver, *European Polymer Journal*, 44 (2008), 3817-3826.
- [6] A. Boudenne, L. Ibos, E. Géhin, Y. Candau, A simultaneous characterisation of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37 (2004), 132-139.
- [7] H. Hatta, M. Taya, Effective thermal conductivity of a disoriented short fiber composite, *J. Appl. Phys.*, 58 (1985), 2478-2486.
- [8] T.B. Lewis, L.E. Nielsen, Dynamic mechanical properties of particulate filled composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14 (1970), 1449-1471.
- [9] Y Benveniste, T. Miloh, On the effective thermal conductivity of coated short fiber composites, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991), 1337-1344.