

Etude expérimentale des propriétés thermo-optiques de matériaux polymères composites pour la réalisation d'absorbeurs solaires

Hervé NOEL*, Abdelkader SADOU, Patrick GLOUANNEC, Jean-François FELLER, Zied ANTAR

Laboratoire d'Ingénierie des MATériaux de Bretagne (LimatB), Rue Saint Maudé, 56321 LORIENT

* (auteur correspondant : herve.noel@univ-ubs.fr)

Résumé - L'étude présentée a pour objectif la caractérisation des propriétés thermo-optiques de composés polymères bio-sourcés. La première partie est consacrée à la présentation du banc expérimental développé pour la détermination de ces propriétés. Une méthode calorimétrique permettant d'estimer les propriétés totales hémisphériques des échantillons en mode stationnaire ou transitoire est retenue. Un essai sur un matériau de référence est réalisé afin d'évaluer la pertinence du dispositif expérimental. Les premiers résultats expérimentaux sur des échantillons basés sur des matrices en PA12 et PLA et chargés à 5% de nano-tubes de carbone sont présentés.

Nomenclature

c	chaleur spécifique, $J.kg^{-1}.K^{-1}$	ρ	masse volumique, $kg.m^{-3}$
E_s	éclairage, $W.m^{-2}$	φ	densité de flux, $W.m^{-2}$
h	coef. d'échange surfacique, $W.m^{-2}.K^{-1}$	σ	constante de Stefan Boltzmann
S	surface d'échange, m^2		
T	température, K		
			<i>Indices et exposants</i>
		cpc	échantillon polymère
		$enc.$	enceinte à vide
		sim	simulé
		RAD	radiatif

1. Introduction

Les capteurs solaires plans actuels, basés sur un absorbeur d'âme métallique (Cu, Al) recouverts de traitements sélectifs technologiquement très pointus, sont coûteux à produire et gourmands en matière première fossile. Le laboratoire a choisi d'explorer les potentialités de la filière bio-polymère pour la réalisation d'absorbeurs. Cette famille de matériau ne présente pas, de prime abord, de qualités intrinsèques capables de rivaliser avec les absorbeurs de capteurs plans existants en terme de performances. Il est par contre possible de modifier les propriétés thermo-physiques de la matrice de base par l'adjonction de charges telles que le noir de carbone ou les nano-tubes de carbone. Dans le cadre du captage solaire, l'étude porte sur la détermination des propriétés thermo physiques totales hémisphériques des échantillons réalisés par l'équipe E2PIC du laboratoire.

De nombreuses mesures pouvant être nécessaires, le laboratoire s'est résolu à mettre en œuvre un banc expérimental de détermination des propriétés radiatives d'échantillons de CPC. Comme nous nous intéressons exclusivement aux grandeurs totales hémisphériques, une méthode calorimétrique a été retenue.

Le dispositif expérimental est présenté dans une première partie alors que les méthodes d'exploitation des relevés font l'objet de la seconde. Par la suite les essais portant sur des matériaux polymères bio-sourcés chargés de nano-tubes de carbone sont présentés et comparés à un polymère plus classique chargé de noir de carbone déjà étudié par notre

laboratoire [1]. Nous concluons sur l'intérêt du dispositif expérimental ainsi que sur les potentialités des matériaux testés.

2. Présentation du banc expérimental

Une enceinte sous vide a été réalisée dans un cylindre en aluminium. L'évidement est suffisant pour pouvoir introduire axialement un pyranomètre. L'enceinte est maintenue en température par un serpentin de cuivre bobiné autour d'elle alimenté par de l'eau dont la température est régulée par un bain thermostaté. Le contact thermique entre le serpentin et l'enceinte est amélioré par la présence d'une colle de bonne conductivité thermique.

L'enceinte se décompose en trois parties :

- le corps cylindrique de longueur 22 cm, de diamètre 16 cm, d'épaisseur 11 mm,
- une vitre transparente ($\alpha + \rho = 0.05$) aux courtes longueurs d'ondes, plaquée par un disque d'aluminium sur un joint torique qui assure l'étanchéité au vide,
- la face arrière par laquelle passe la connectique nécessaire aux mesures internes.

Le vide est créé dans l'enceinte à l'aide d'une pompe à palette et d'une pompe à diffusion pour atteindre un vide secondaire. Les échantillons sont placés à l'intérieur de l'enceinte, et maintenus en suspension verticale par deux pics en alumine de diamètre $3/10^{\text{ème}}$ de mm qui viennent pincer de chaque côté l'échantillon. Les éléments de connectique sont solidaires de la face arrière de l'enceinte. Une ailette d'aluminium est fixée sur le support de connectique pour réaliser un masque entre l'échantillon et les éléments de connectique. La surface de l'ailette côté échantillon est peinte en noire comme l'intérieur de l'enceinte.

Afin de limiter les échanges de chaleur de l'enceinte avec l'environnement extérieur, l'enceinte est isolée à l'aide d'un support coffrant en polystyrène expansé. Des thermocouples sont placés sur le système expérimental afin de visualiser et enregistrer les températures en différents points. Le chauffage de l'échantillon est effectué par rayonnement qui permet d'élever la température des échantillons et d'éviter les pertes par conduction inhérentes à un chauffage ohmique [2]. Pour cela, on utilise une source lumineuse reproduisant le spectre solaire, concentrée à l'aide d'un réducteur et d'une lentille convergente. Les rayons lumineux concentrés sont dirigés sur l'échantillon dans l'enceinte au travers de la vitre située sur la face avant. La mesure de l'éclairement s'effectue à l'aide d'un pyranomètre Kipp & Zonen dont la zone sensible est disposée à l'emplacement de l'échantillon. Les mesures se font en conditions atmosphériques avant et après la séquence expérimentale sur l'échantillon.

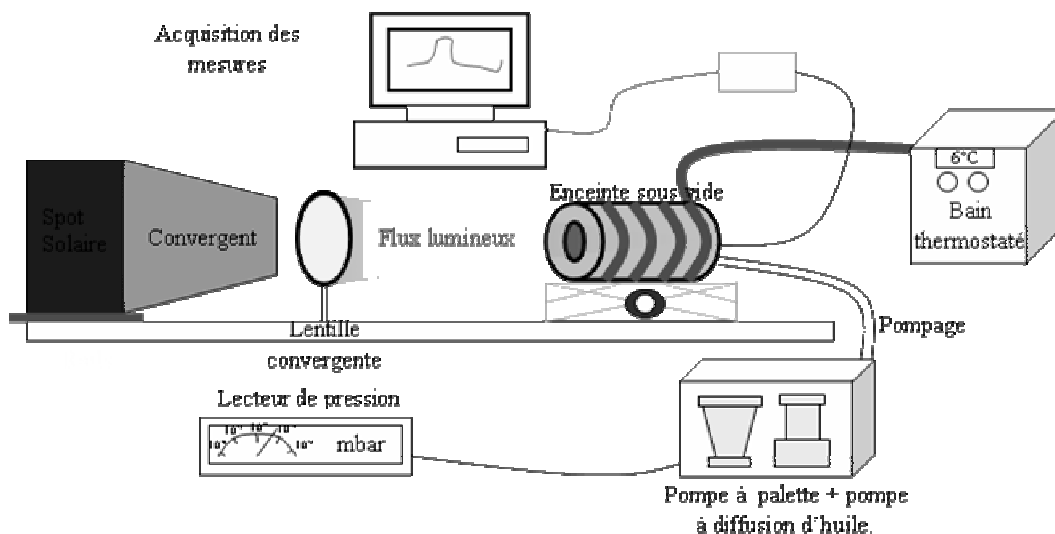


Figure 1 : Représentation schématique du dispositif expérimental

3. Modélisation

L'échantillon CPC étudié de masse volumique ρ et de chaleur spécifique c est de forme parallélépipédique de volume V , il est placé sous vide afin de minimiser les échanges convectifs ; les échanges thermiques de l'échantillon avec son environnement sont alors purement radiatifs. Une des faces de l'échantillon est soumise à un flux constant E_S par une source émettant dans la bande spectrale $0,4 - 2,8\mu\text{m}$.

3.1. Equilibre thermique

A l'équilibre thermique le flux émis par l'échantillon est compensé par le flux absorbé ce qui donne l'expression (1) reliant l'émissivité hémisphérique totale [3] et l'absorptivité solaire.

$$\alpha \cdot E_S = \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T_{cpc}^4 - T_{enc.}^4) \quad (1)$$

avec T_{cpc} et $T_{enc.}$ températures de l'échantillon et des parois de l'enceinte. L'émissivité hémisphérique totale ε est calculée à partir de la courbe de refroidissement de l'échantillon.

3.2. Phase de refroidissement

Une fois le flux émis par la source arrêté, l'échantillon à l'intérieur de l'enceinte se refroidit pour revenir à son état initial en cédant de la chaleur par rayonnement.

Dans ce contexte le problème thermique est régi par l'équation classique suivante [4] :

$$\rho \cdot V \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot S \cdot (T_{cpc}^4 - T_{enc.}^4) \quad (2)$$

L'équation (2) est non linéaire, elle est aisément résolue par méthode itérative.

L'émissivité hémisphérique est identifiée par la méthode des moindres carrés en minimisant la somme (Sum) des carrés des différences entre les températures mesurées T_M au cours du refroidissement et calculées $T_{sim.}$ à partir de l'éq. 2. On définit la fonction erreur

$$e(p) : \begin{cases} e(p) = T_M - T_{sim.}(t, p) \\ Sum = \sum |e(p)|^2 \end{cases} \quad (3)$$

Pour la minimisation, nous avons utilisé l'algorithme de Levenberg-Marquardt [5]. A partir du vecteur initial $P_0 = (\varepsilon_0)$ et la Jacobienne J de la fonction d'erreur par rapport au vecteur initial, on calcule un nouvel estimé du vecteur P par l'expression (éq.4). La valeur de vecteur estimé va servir de vecteur initial pour le pas de calcul suivant jusqu'à satisfaire le critère de convergence.

$$P = P_0 - ([J^T * J + \lambda * I]^{-1} * J^T * e(P_0)) \quad (4)$$

Une fois que l'émissivité hémisphérique est obtenue nous déterminons l'absorptivité solaire en utilisant l'expression (1).

3.3. Estimation de l'erreur

Le calcul d'erreur sur l'émissivité se fait à partir de l'équation (2) lors du refroidissement de l'échantillon de la façon suivante :

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dc}{c} + |\Delta T_{cpc}| \cdot \frac{4 \cdot T_{cpc}^3}{(T_{cpc}^4 - T_{enc}^4)} + |\Delta T_A| \cdot \frac{4 \cdot T_{enc}^3}{(T_{cpc}^4 - T_{enc}^4)} \quad (5)$$

De cette expression, on peut constater la sensibilité de l'émissivité à la différence entre la température de la surface de l'échantillon et celle des parois de l'enceinte. De la même façon nous utilisons l'équation (1) pour quantifier l'erreur induite sur l'absorptivité on trouve :

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} + \frac{|\Delta E_s|}{E_s} \quad (6)$$

La mesure de température à été faite par des thermocouples de type K avec une incertitude de mesure évaluée à $\pm 0,5K$. Les incertitudes de mesure de la masse volumique (ρ) et de la capacité thermique massique (c) sont données à 2% et 4%. Les erreurs induites sur l'émissivité et l'absorptivité liées aux incertitudes de mesures sur les températures et l'éclairement sont données dans le tableau de synthèse.

4. Essais réalisés

4.1. Conditions expérimentales

Les échantillons sont testés sous un vide de $5 \cdot 10^{-5}$ mbar, le bain thermostaté alimente le serpentin entourant l'enceinte avec une eau à 6°C . Le spot solaire produit au niveau de l'échantillon un éclairement de $700 \pm 20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Le pas d'acquisition des données est de 5s.

4.2. Essai sur le PP30NC

Le premier échantillon testé est une pièce en polypropylène chargé avec 30% de particules de noir de carbone qui a fait l'objet de plusieurs études et dont les propriétés sont bien connues. Les dimensions de l'échantillon sont $25.9 \times 25.9 \times 2.13 \text{ mm}$, il est muni d'un thermocouple au centre d'une des faces. Les propriétés thermo-physiques utiles ont été définies préalablement lors de la conception des échantillons, la masse volumique par picnométrie et la chaleur massique par analyse calorimétrique à balayage.

La figure 2 montre l'évolution des températures mesurées et simulées de l'échantillon ainsi que la température d'enceinte. L'augmentation de celle-ci au cours de la phase d'éclairement n'excède pas 0.6°C . Les températures simulée et mesurée sont très proches notamment lors du refroidissement.

Les valeurs de l'émissivité et de l'absorptivité, calculées par la méthode d'optimisation, sont données dans le tableau de synthèse. La valeur de l'émissivité totale hémisphérique obtenue est conforme aux résultats donnés par analyse thermique infrarouge.

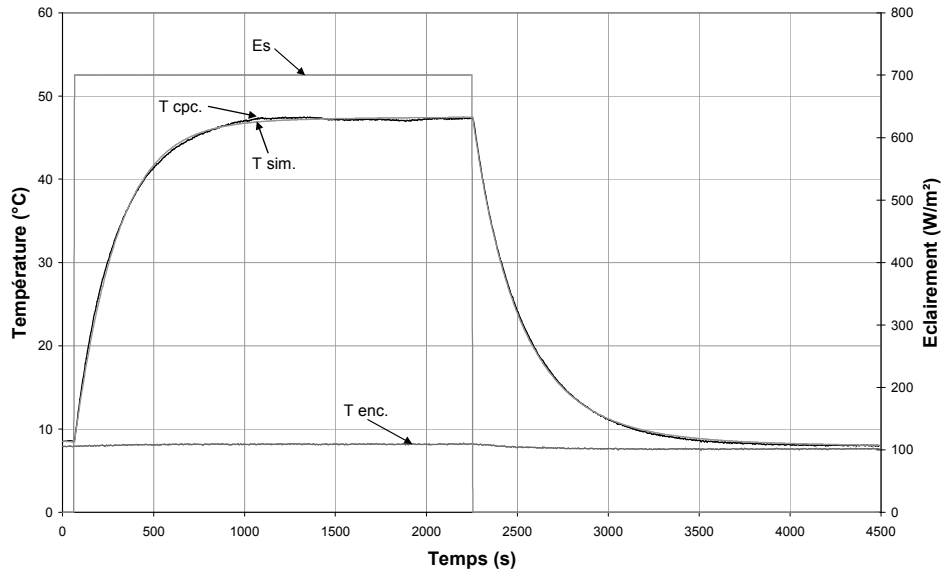


Figure 2 :essai du PP 30NC, températures relevées et simulées

4.3. Essais sur le PLA 5NTC et le PA12 5NTC

Le PLA est un bio-polymère de haute masse moléculaire issu de ressources renouvelables, il est généralement extrait du maïs, des betteraves ou d'autres produits de l'agriculture contenant des sucres végétaux. La matrice est chargée de 5% en masse de nano-tubes de carbone, l'échantillon est produit par compression. Les propriétés mesurées de cet échantillon sont regroupées dans le tableau de synthèse. Le PA12 est un polyamide partiellement issu de l'huile de ricin et à ce titre bio-sourcé. Notre échantillon, additivé de 5% en masse de nano-tubes de carbone, est lui aussi produit par compression. Ses principales propriétés thermo-physiques sont données dans le tableau de synthèse. Les tracés relatifs à ces essais sont donnés sur la figure 3.

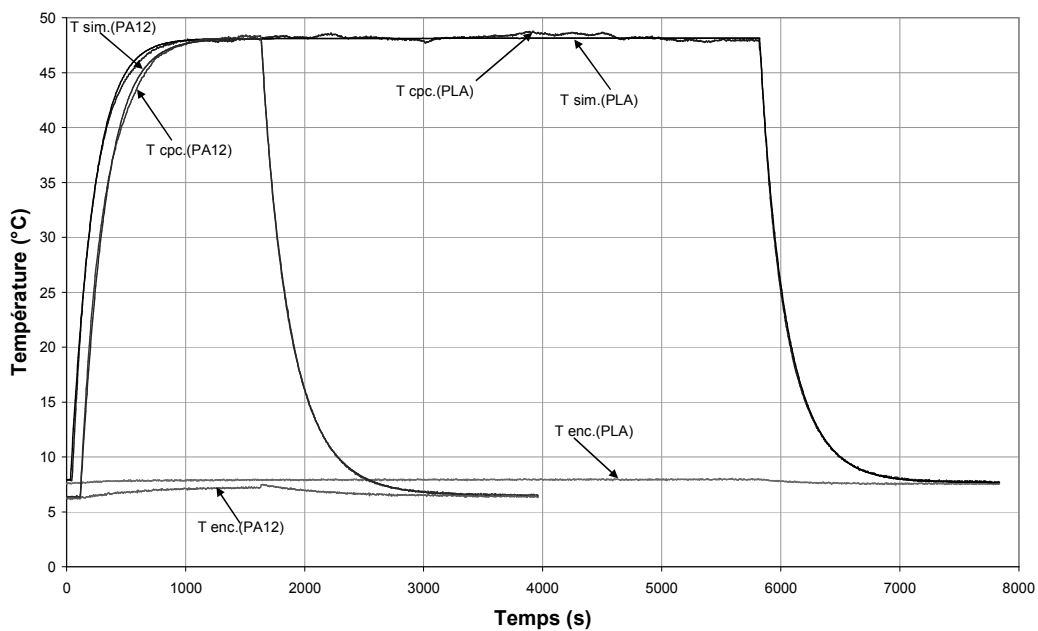


Figure 3: essais du PLA 5NTC et du PA12 5NTC, températures relevées et simulées

4.4. Tableau de synthèse

Tableau : propriétés thermo-physiques et radiatives

Echantillon	Conductivité ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Chaleur spécifique ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Masse volumique (kg.m^{-3})	Emissivité	Absorptivité	$\frac{\alpha}{\varepsilon}$
PP 30NC	0.32	1400	1160	0.97 ± 0.07	0.78 ± 0.07	0.80
PLA 5NTC	0.28	1179	1250	0.89 ± 0.07	0.72 ± 0.06	0.81
PA12 5NTC	0.26	1352	1006	0.78 ± 0.06	0.65 ± 0.06	0.83

5. Discussion et conclusion

Pour ce qui est du banc expérimental, l'essai sur le PP 30NC, matériau bien connu du laboratoire, permet de valider les résultats obtenus pour les valeurs d'émissivité. Pour les expérimentations ultérieures, il importe de disposer d'échantillons de référence de l'absorptivité afin de conforter nos résultats.

La mise en œuvre expérimentale est relativement délicate, notamment le positionnement de l'échantillon ainsi que le remontage de la face arrière qui supporte la connectique. Le protocole d'essai défini, incluant les phases de tirage au vide et de mise en chauffe du spot solaire, implique une durée minimale d'expérimentation d'environ 3 heures. Moyennant quelques améliorations d'ordre ergonomique, nous disposerons au bout du compte d'un banc expérimental permettant de nous comparer les performances de différentes formulations.

En ce qui concerne les matériaux testés, l'adjonction de charges de carbone a été bénéfique à leur absorptivité mais aussi et surtout à leur émissivité. Ce qui se traduit par un rapport absorptivité/émissivité faible pour l'application visée (le tableau de synthèse). Les nano-tubes de carbone utilisés ici ne sont pas écartés pour autant car ils offrent un potentiel important pour l'amélioration de la conductivité thermique, qui est aussi un paramètre d'importance pour les absorbeurs solaires, et de l'absorptivité. Le problème de l'émissivité devra alors être traité par l'intermédiaire d'une couche superficielle complémentaire comme cela se fait pour les capteurs actuellement sur le marché.

Ces premiers essais ne permettent pas de se prononcer en faveur de l'un ou l'autre des deux polymères bio-sourcés étudiés, de nouveau taux de charge et de mode de préparation sont à étudier.

Références

- [1] J.F. Feller, P. Glouannec, P. Salagnac, G. Droval, P. Chauvelon, Simulation of electrical and thermal behavior of Poly(propylene) carbon filler conductive Polymer Composites. *Macromolecular Symposia*, Vol. 222, Issue 1, pp. 187-194, 2005.
- [2] P. F. Paradis and W. K Rhim; Non-contact measurements of thermophysical properties of titanium at high temperature *The Journal of Chemical Thermodynamics* Vol 32, 2000, Pp 123-133
- [3] T. Matsumoto and A. Cezairliyan. A Combined Transient and Brief Steady-State Technique for Measuring Hemispherical Total Emissivity of Electrical Conductors at High Temperatures: Application to Tantalum, *International Journal of Thermophysic.* Vol. 18. No. 6. 1997
- [4] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger. *Conduction of heat in solids* Oxford university press 1959
- [5] Moré, J., *The Levenberg-Marquardt algorithm : implementation and theory*, Numerical Analysis Proceedings, Lecture Notes in Mathematics, 630, Watson, G.A., éd., Springer-Verlag, Dundee, pp.105-116, 1997