

# Caractérisation photothermique de nanocomposites à base de carbone graphite expansé

N. Horny<sup>1\*</sup>, M. Chirtoc<sup>1</sup>, Y. Kanaké<sup>1,2</sup>, L. Tighzert<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Groupe de Recherche en Sciences Pour l'Ingénieur (GRESPI),  
Moulin de la Housse, BP 1039, 51687 Reims, Cedex 2, France

<sup>2</sup>Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux  
Moulin de la Housse, BP 1039, 51687 Reims, Cedex 2, France

\* (auteur correspondant : [nicolas.horny@univ-reims.fr](mailto:nicolas.horny@univ-reims.fr))

**Résumé** - Cette étude porte sur la caractérisation thermophysique de nanocomposites à base de carbone graphite expansé par radiométrie photothermique infrarouge (PTR). Les résultats présentés montrent l'importance de la taille des particules et plus précisément du facteur de forme sur les propriétés thermiques des nanocomposites. La comparaison des résultats expérimentaux avec un modèle de conductivité thermique effective permet de remonter à la résistance thermique d'interface. Pour finir, une étude théorique sur l'influence de l'orientation des particules dans la matrice montre qu'il est possible d'obtenir un gain jusqu'à un facteur cinq sur les propriétés thermiques des nanocomposites en orientant ces particules.

## Nomenclature

|              |  |          |  |
|--------------|--|----------|--|
| $a$          | diffusivité thermique, $m^2s^{-1}$           | $\sigma$ | vecteur d'onde thermique, $m^{-1}$             |
| $k$          | conductivité thermique, $Wm^{-1}K^{-1}$      | $\alpha$ | coefficient d'absorption optique, $m^{-1}$     |
| $d$          | épaisseur, $m$                               | $\rho$   | densité, $kg\ m^{-3}$                          |
| $z$          | impédance thermique spécifique, $m^2KW^{-1}$ | $c_p$    | capacité calorifique spécifique                |
| $\phi_{vol}$ | fraction volumique de carbone                |          | massique, $J\ kg^{-1}K^{-1}$                   |
| $\mu$        | longueur de diffusion thermique, $m$         | $R_{TI}$ | résistance thermique d'interface, $m^2KW^{-1}$ |

## 1. Introduction

En raison de leurs applications potentielles dans les technologies de pointe, comme dans les domaines de l'automobile, de l'électronique ou de l'électrotechnique, les nanocomposites à matrices polymères sont l'objet d'une attention particulière. L'introduction de charge électriquement et thermiquement conductrices telles que le graphite ou les poudres d'oxydes métalliques dans la matrice polymère à l'état fondu est une approche prometteuse pour fabriquer des conducteurs électriques et thermiques à base de polymères. Récemment, les nanocomposites à base de polymère renforcés de graphite expansé (EG) ont montré des améliorations notables au niveau des propriétés mécaniques, électriques et thermiques par rapport à ceux contenant des particules sphériques. La raison de cette amélioration est la structure en forme de feuille du graphite expansé où les atomes sont fortement liés sur un plan hexagonal, mais faiblement liés normalement à ce plan. Lorsque ces feuilles sont séparées jusqu'à atteindre une épaisseur nanométrique, elles permettent d'obtenir des facteurs de forme élevés (de 200 à 1500).

Cependant, le transport d'énergie thermique dans les nanostructures diffère significativement par rapport au transport dans les macrostructures. En raison des effets de taille classiques et quantiques sur les porteurs d'énergie, les phonons vont se disperser sur les nanoparticules qui apparaissent comme des impuretés dans la matrice. L'influence des interfaces entre matrice et particule devient de plus en plus importante aux petites échelles. La

gamme observée autour de la température ambiante pour la conductance thermique d'interface ( $2 - 200 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ) étant beaucoup plus faible que prévu selon la théorie, il est nécessaire d'approfondir l'étude de ces propriétés de manière à améliorer le transfert d'énergie aux interfaces.

Cette étude porte sur la caractérisation thermophysique de nanocomposites par radiométrie photothermique infrarouge (PTR) [1, 2]. Le composite est constitué d'une matrice polymère de polyéthylène haute densité (HDPE) renforcée par des particules de carbone graphite expansé. Dans un premier temps les différents matériaux ainsi que le mode de préparation sont présentés. Le dispositif expérimental est ensuite présenté dans ses deux configurations d'utilisation : détection face avant et détection face arrière. Les résultats de conductivité thermique des différents échantillons sont ensuite comparés à un modèle de conductivité effective de manière à donner une estimation de la résistance thermique de contact entre le polymère et de carbone. Pour finir, une étude théorique sur l'influence de l'orientation des particules dans la matrice montre l'influence de l'orientation des particules sur les propriétés thermiques des nanocomposites.

## 2. Préparation des nanocomposites

Les échantillons sont préparé à partir d'une matrice de polyéthylène haute densité fourni par British Petroleum (BP 5740 3 VA, UK). Les renforts sont composés de graphite expansé fourni par SGL Technology GmbH (Thermophit®) de différente taille :  $5 \mu\text{m}$  (EG5) et  $50 \mu\text{m}$  (EG50). La figure 1 montre des images MEB des particules avant mélange. Ces particules ont une forme de feuillet d'une épaisseur d'une cinquantaine de nanomètre, les tailles données précédemment sont donc les dimensions latérales des particules.

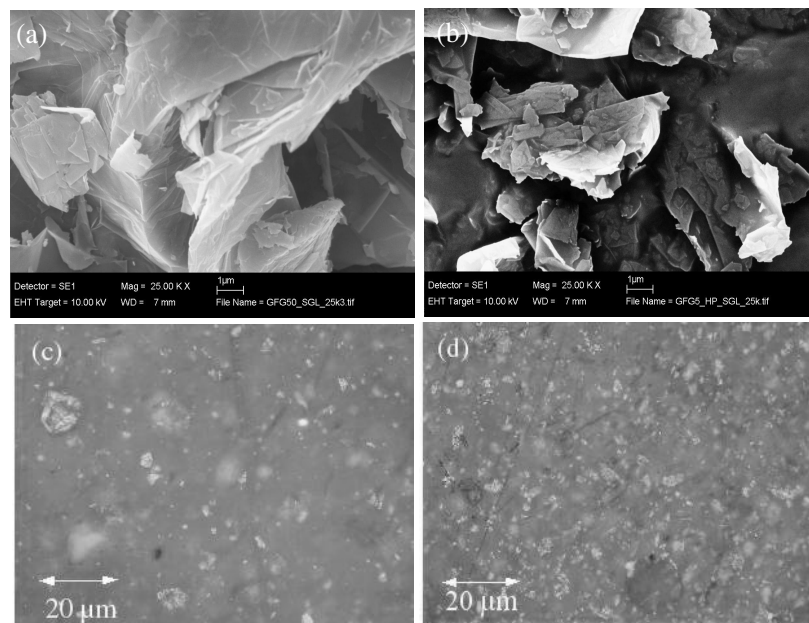


Figure 1 : Images MEB des particules de graphite (a) EG50, (b) EG5 avant mélange ; images optiques par réflexion des nanocomposites contenant 2 % de (c) EG50, (d) EG5

Le mélange est effectué avec différents pourcentages massiques de graphite allant de 2 % à 30 %. Les composites sont préparés par 30 ml dans un mélangeur Brabender® Plasti-Corder® PLE 331 et sont mixés à  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 15 min. Les échantillons sont alors mis sous forme de plaquettes de 0.25 à 0.45 mm d'épaisseur et de quelques  $\text{cm}^2$  de surface par moulage à  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression de 40 kPa pendant 4 min. Les observations sous microscope optique des

échantillons à faible concentration (2 %, Fig. 1,c) montrent que les particules larges sont cassées pendant le mélange et forment des fragments plus petits, c'est-à-dire avec des tailles de l'ordre de la dizaine de micromètres. Concernant les particules EG5, les tailles observées semblent conformes aux données du producteur.

### 3. Dispositif expérimental de radiométrie photothermique infrarouge

Le dispositif expérimental de radiométrie photothermique infrarouge [3, 4] utilise un laser pompé par diode qui émet 80 mW à 532 nm. Le laser est modulé sinusoïdalement par un modulateur acousto-optique. L'échauffement provoqué par le laser induit un flux infrarouge sinusoïdal qui est collecté par deux miroirs paraboliques hors d'axe et envoyé sur un détecteur HgCdTe d'une surface active de 1mm<sup>2</sup>. Un amplificateur à détection synchrone permet d'obtenir un signal d'amplitude et de phase proportionnel à l'augmentation de température de l'échantillon jusqu'à des fréquences de 100 kHz.

Le dispositif de radiométrie photothermique infrarouge peut être utilisé en détection face arrière (Fig. 2) ou en détection face avant (Fig. 3). Chaque configuration possédant ses avantages et inconvénients qui seront discutés au paragraphe suivant.

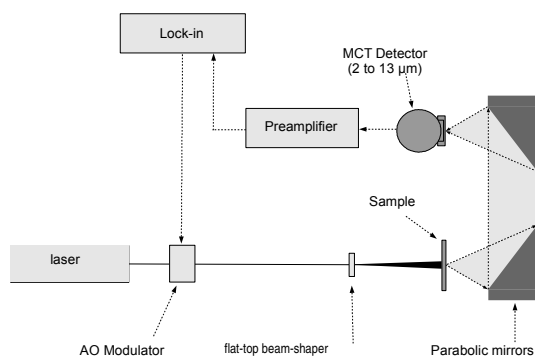


Figure 2 : Dispositif PTR face arrière (BD)

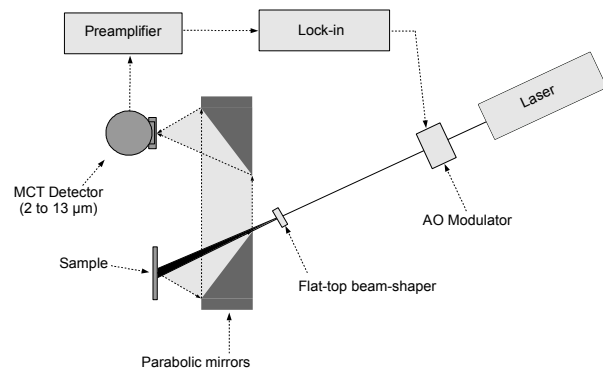


Figure 3 : Dispositif PTR face avant (FD)

Pour éviter les effets de pertes latérales d'énergies ou pour éviter de prendre en compte une modélisation en trois dimensions, la forme gaussienne du faisceau laser est modifiée à l'aide d'une matrice de microlentilles (Flat top beam shaper) de manière à obtenir un éclairage uniforme sur une zone circulaire de diamètre de 9 mm. Le transfert conductif se fait donc dans la direction perpendiculaire au plan de l'échantillon.

La gamme de fréquence utilisé pour cette série d'échantillons va de 0.1 Hz à 100 kHz. Seule la gamme des basses fréquences (0.1 à 100 Hz) est nécessaire à l'identification de la diffusivité thermique  $a$ . A haute fréquence, on identifie le coefficient d'absorption optique  $\alpha$ , c'est-à-dire à la longueur d'onde du laser excitateur.

## 4. Mesure de la diffusivité thermique

### 4.1. Modélisation

Si on considère un échantillon adiabatique (perte de chaleur négligeable dans l'air), uniformément irradié par un faisceau laser modulé périodiquement à la fréquence angulaire  $\omega = 2\pi f$ , il y a trois longueurs caractéristiques régissant la diffusion de la chaleur à une dimension (1D) à travers une plaque semi-transparente: l'épaisseur  $d$ , la longueur de diffusion

thermique  $\mu$ , et la profondeur de pénétration optique  $1/\alpha$ . La concurrence entre ces échelles de longueur dans l'échantillon est décrite par les quantités suivantes sans dimension: l'épaisseur thermique  $d/\mu$ , l'épaisseur optique  $\alpha d$ , et leur rapport, l'épaisseur thermo-optique  $1/(\alpha\mu)$ . La modélisation en 1D de l'équation de diffusion de chaleur contient le vecteur d'onde thermique complexe  $\sigma = (i\omega/a)^{1/2} = (1+i)/\mu$ , avec  $\mu = (a / (\pi f))^{1/2}$  et  $a$  la diffusivité thermique. Par conséquent, les échelles de longueur ci-dessus apparaissent dans les solutions de température comme une épaisseur thermique complexe  $\sigma d$  et comme une épaisseur thermo-optique complexe  $\sigma/\alpha$ . L'impédance thermique spécifique  $z$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ] est le rapport de la température alternative sur la densité de puissance moyenne de chauffage. Les expressions de ces impédances thermiques spécifiques en face avant (FD) et en face arrière (BD) sont donnés par [5] :

$$z_{FD} = z_0 \frac{-2 e^{-(\sigma+\alpha)d} + (1 - \frac{\sigma}{\alpha}) + (1 + \frac{\sigma}{\alpha}) e^{-2\sigma d}}{(1 - (\frac{\sigma}{\alpha})^2)(1 - e^{-2\sigma d})} \quad (1)$$

$$z_{BD} = z_0 \frac{2 e^{-\sigma d} - (1 + \frac{\sigma}{\alpha}) e^{-\alpha d} - (1 - \frac{\sigma}{\alpha}) e^{-(2\sigma+\alpha)d}}{(1 - (\frac{\sigma}{\alpha})^2)(1 - e^{-2\sigma d})} \quad (2)$$

Le facteur  $z_0 = (1-i)/(e \sqrt{2\omega})$  est l'impédance spécifique de surface d'un matériau opaque et semi-infini ayant la même effusivité thermique  $e$  de l'échantillon.

## 4.2. Détection face arrière

Pour la détection face arrière, les grandeurs représentées sont le logarithme de l'amplitude multipliée par la racine carré de la fréquence et la phase en radian, l'axe des abscisses étant gradué en racine carrée de la fréquence. Pour des fortes concentrations de carbone le matériau absorbe l'énergie du faisceau laser en surface et les courbes d'amplitude et de phase sont des droites parallèles (Fig. 4). La pente de ces droites donne la diffusivité thermique du matériau. Les écarts entre la théorie et l'expérience aux basses fréquences sont dus à des pertes latérales de chaleur dans l'échantillon. En effet, à ces fréquences le transfert de chaleur ne peut plus être considéré comme étant 1D. Pour des faibles concentrations de carbone (Fig. 5), l'énergie du faisceau laser est absorbé en volume. Dans ce cas, les basses fréquences (de 1 à 4 Hz) donnent la diffusivité thermique du matériau et les hautes fréquences ( $> 4$  Hz) donnent le coefficient d'absorption optique  $\alpha$  du faisceau laser.

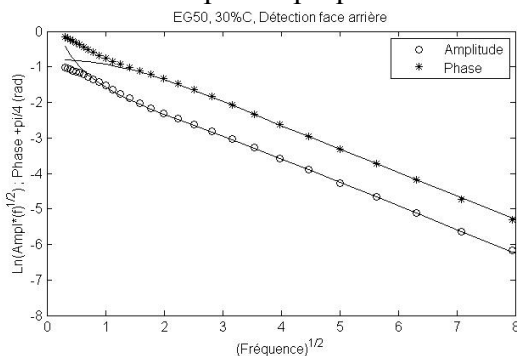


Figure 4 : EG50, 30%C, détection face arrière

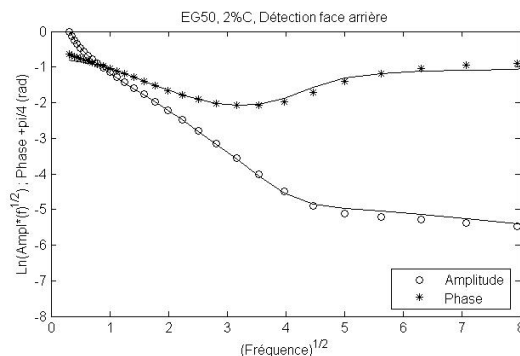
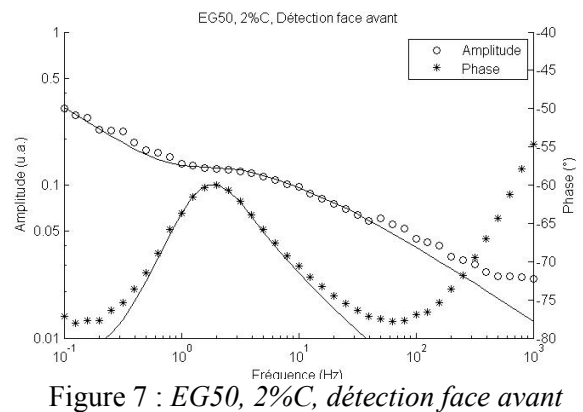
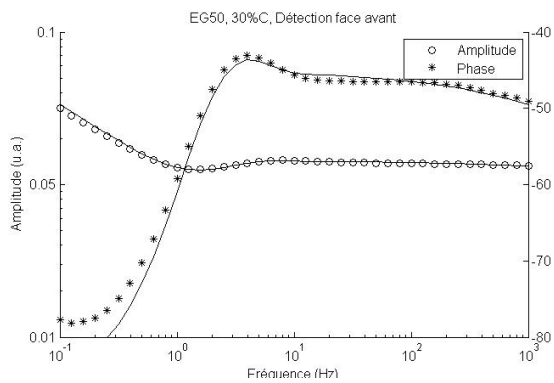


Figure 5 : EG50, 2%C, détection face arrière

### 4.3. Détection face avant

Concernant la détection face avant, les grandeurs représentées sont l'amplitude multipliée par la racine carré de la fréquence et la phase en degré. De la même manière que pour la détection face avant, à des fortes concentrations de carbone (Fig. 6) correspondent des échantillons opaques. C'est donc la transition entre le régime thermiquement mince à basse fréquence et thermiquement épais à haute fréquence autour de la fréquence telle que la longueur de diffusion thermique est égale à l'épaisseur de l'échantillon qui donne la diffusivité thermique. Les hautes fréquences ( $> 100$  Hz) donnent le coefficient d'absorption optique  $\alpha$  du faisceau laser. Pour les faibles concentrations de carbone (fig. 7), les plages de sensibilité à la diffusivité thermique et au coefficient d'absorption optique se superposent (entre 0.8 et 8 Hz) mais ces paramètres n'étant pas corrélés, il est possible de les identifier simultanément.



Les écarts entre la phase théorique et expérimentale à haute fréquence de la figure 7 sont dus au caractère inhomogène du matériau. En effet, le modèle considère un matériau homogène alors qu'à faible concentration, le matériau est fortement inhomogène.

### 4.4. Avantages et inconvénients

La détection face arrière a l'avantage de donner une réponse intégrée sur l'ensemble de l'épaisseur de l'échantillon et est indépendante de l'état de surface ou est déposée l'énergie. Pour les échantillons absorbants, le parallélisme des droites donne une indication de la pertinence de la mesure. Pour les faibles concentrations, les plages de sensibilités à la diffusivité thermique et au coefficient d'absorption optique ne sont pas tout à fait superposées, permettant ainsi l'identification précise de ces deux paramètres. Pour ce type de mesure, la détection face arrière est donc plus appropriée.

## 5. Conductivité thermique

La même procédure a été appliquée pour l'ensemble des échantillons, c'est-à-dire pour les deux types de carbone et pour des fractions de carbone différentes. Cependant, les expériences de radiométrie photothermique infrarouge sont sensibles à la diffusivité thermique des échantillons. De manière à déterminer la conductivité thermique, des mesures de densité et de chaleur spécifiques ont été réalisées sur les mêmes échantillons [1].

La densité  $\rho$  a été déterminée par pesée des échantillons dans l'air et dans l'eau avec une balance Mettler H15 ayant une résolution de  $10^{-4}$  g. La différence représente la force d'Archimède et a permis de déterminer le volume des échantillons. Les valeurs de capacité calorifique spécifique massique  $c_p$  ont été déterminées par calorimétrie différentielle à

balayage (PerkinElmer DSC Diamant). La capacité thermique volumique  $C = \rho c_p$  peut ensuite être déduite par une loi de mélange linéaire en fonction de  $\phi_{vol}$ :

$$C = [1.549 \phi_{vol} + 1.724(1 - \phi_{vol})] \cdot 10^6 \text{ J.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1} \quad (3)$$

L'équation précédente est valable pour EG50 et EG5. Les valeurs de  $C$  sont plutôt constantes et dans la plage étudiée de  $\phi_{vol} = 0$  à 0.16, les variations sont inférieures à 2%. En conséquence, la conductivité thermique  $k$  et la diffusivité thermique  $a$  ont des évolutions très similaires en fonction de la fraction de graphite.

Les conductivités thermiques sont déduites à partir à partir de la moyenne des valeurs de diffusivité thermique obtenues en face avant et en face arrière. La conductivité thermique normalisée à la valeur du polymère non chargé est représentée sur la figure 8.

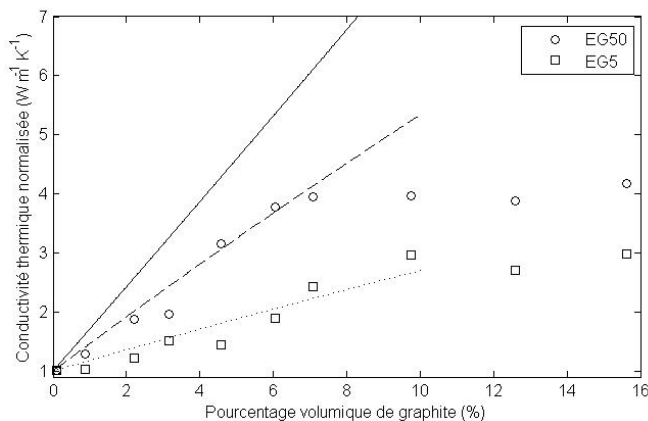


Figure 8 : *Conductivité thermique normalisée*

Les conductivités thermiques de ces nanocomposites à base de carbone graphite expansé augmente jusqu'à un facteur 4 pour une concentration de 6 % de carbone EG50. L'augmentation est moindre pour le carbone EG5 (facteur 2).

L'augmentation de conductivité thermique semble linéaire en fonction de la charge de carbone jusqu'à une certaine limite (environ 7 à 8%) avant de saturer à une valeur constante. Cette saturation qui apparaît plus rapidement pour les grandes particules peut s'expliquer par une interaction entre particules lorsque le pourcentage de graphite augmente. Le mode de fabrication peut également être à l'origine de cette saturation. En effet, le pressage peut avoir tendance à orienter les particules et ce d'autant plus que la concentration est élevée.

## 6. Conductivité thermique effective

Un des modèles le plus complet pour les conductivités thermiques effectives est donné par Nan et al. [6]. Ce modèle prend en compte la taille des particules, leur forme, leur distribution d'orientation ainsi que la résistance thermique d'interface entre la matrice et les particules. Il est basé sur l'approximation des milieux effectifs de type Maxwell-Garnett (MG-EMA) et suppose une faible concentration des particules dispersées de manière homogène dans une matrice. Dans le cas d'une dispersion aléatoire de particules de forme lamellaire, la solution donnée par [6] est de la forme :

$$k_{eff} = \frac{k}{k_m} = 1 + \frac{\phi_{vol}(2\beta_{11} + \beta_{33})}{3 - \phi_{vol}(2\beta_{11}L_{11} + \beta_{33}L_{33})} \quad (4)$$

Où  $\beta_{11}$  et  $\beta_{33}$ , sont des facteurs de forme et  $L_{11}$  et  $L_{33}$  sont des paramètres contenant les propriétés thermiques de la matrice et du carbone et les différents facteurs de forme.

En prenant une conductivité thermique  $k_c = 300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour le carbone graphite et  $k_m = 0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour la matrice de polymère, une épaisseur de particule de graphite de 45 nm (calculée à partir de la densité et de la surface spécifique [7]) et un diamètre de 5  $\mu\text{m}$  pour la taille de la particule EG5, l'ajustement de la conductivité thermique effective (courbe en tirets fins sur la figure 8) donne une résistance thermique d'interface  $R_{TI} = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ .

Concernant les particules EG50, la taille des particules est plus petite que celle donnée par le fabricant (voir §2). En utilisant la valeur de résistance thermique trouvée précédemment, l'ajustement de la conductivité thermique effective (courbe en tirets longs sur la figure 8) donne une taille moyenne de particule de 13  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond à peu près aux observations sous microscope optique.

Le modèle de Nan et al. permet également d'observer qu'il est possible de gagner jusqu'à un facteur 1.5 sur la conductivité thermique lorsque les particules sont alignées perpendiculairement au plan de l'échantillon (ligne continue sur la figure 8). Cette configuration permettrait une augmentation de la conductivité thermique d'un facteur 6 pour 6 % de graphite expansé par rapport au polymère pur. Les propriétés mécaniques d'une telle structure seraient cependant dégradées.

## 7. Conclusion

Dans cet article, nous avons présenté des mesures de diffusivité thermique par radiométrie photothermique infrarouge avec détection en face avant et en face arrière. L'utilisation d'un composant optique qui transforme le faisceau laser de profil gaussien en un profil d'éclairement uniforme spatialement a permis d'utiliser un modèle unidimensionnel pour l'identification de la diffusivité thermique. Les deux techniques, FD et BD, donnent toutes les deux des mesures de diffusivité thermique précises, même pour des faibles concentrations de carbone où le matériau absorbe peu le faisceau excitateur.

En parallèle aux mesures de diffusivité thermique, les mesures de capacité thermique volumique sur les échantillons de polyéthylène haute densité chargés par des particules de carbone graphite expansé ont mis en évidence l'influence du facteur de forme des particules sur la conductivité thermique effective du nanocomposite. Une comparaison avec un modèle de conductivité effective nous a permis de trouver une estimation de la résistance thermique de contact entre le polymère et le carbone graphite. Ce même modèle montre également l'influence de l'orientation des particules dans la matrice, orientation qu'il serait nécessaire de maîtriser pour pouvoir améliorer les transferts conductifs dans de tels nanocomposites.

## Références

- [1] M. Chirtoc , N. Horny , I. Tavman , A. Turgut , I. Kökey , M. Omastova, Preparation and photothermal characterization of nanocomposites based on high density polyethylene filled with expanded and unexpanded graphite : Particle size and shape effects, *International Journal of Thermal Sciences* 62 (2012) 50-55.
- [2] M. Chirtoc, N. Horny, J.-F. Henry, A. Turgut, I. Kökey, I. Tavman, M. Omastová, Photothermal characterization of nanocomposites based on high density polyethylene (HDPE) filled with expanded graphite, *Int. J. Thermophysics* 33, 2110-2117 (2012).

- [3] P.E. Nordal, S.O. Kanstad, Photothermal radiometry, *Physica Scripta* 20 (1979), pp. 659-662.
- [4] D.P. Almond, P.M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, Chapman & Hall, London, 1996.
- [5] M. Chirtoc, Investigation of layered systems by photothermal methods with periodic excitation, Chap. 2, in: E. Marín Moares (Ed.), *Thermal Wave Physics and Related Photothermal Techniques: Basic Principles and Recent Developments*, Transworld Research Network, Trivandrum, Kerala, 2009, pp. 29-63 ([www.trnres.com](http://www.trnres.com)).
- [6] C.W. Nan, R. Birringer, D.R. Clarke, H. Gleiter, Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6692-6699.
- [7] A. Sari, A. Karaipekli, Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material, *Appl. Thermal Eng.* 27 (2007) 1271-1277.